

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ. АЦИКЛИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

А. И. Галочкин, И. В. Ананьина



www.e.lanbook.com



**ЭБС
ЛАНЬ**

А. И. ГАЛОЧКИН,
И. В. АНАНЬИНА

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ. АЦИКЛИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

Издание второе, исправленное

ДОПУЩЕНО

*Советом по химии УМО по классическому университетскому образованию
в качестве учебного пособия для студентов вузов,
обучающихся по специальности и направлению «Химия»*



САНКТ-ПЕТЕРБУРГ • МОСКВА • КРАСНОДАР
2019

ББК 24.2я73

Г 16

Галочкин А. И., Ананьина И. В.

Г 16 Органическая химия. Книга 1. Теоретические основы. Ациклические углеводороды: Учебное пособие. — 2-е изд., испр. — СПб.: Издательство «Лань», 2019. — 436 с. — (Учебники для вузов. Специальная литература).

ISBN 978-5-8114-3579-1

В книге изложены теоретические основы органической химии и особенности строения и реакционной способности ациклических углеводородов: алканов, алкенов, алкадиенов с сопряженными и кумулированными двойными связями, алкинов.

Пособие предназначено для студентов вузов, обучающихся по направлению подготовки и специальности «Химия».

ББК 24.2я73

Рецензент

А. К. ГОЛОВКО — доктор химических наук, профессор, директор Томского филиала Института нефтегазовой геологии и геофизики им. А. А. Трофимука СО РАН.

Обложка

Е. А. ВЛАСОВА

© Издательство «Лань», 2019
© А. И. Галочкин, И. В. Ананьина, 2019
© Издательство «Лань»,
художественное оформление, 2019

ПРЕДИСЛОВИЕ

Учебное пособие «Органическая химия», состоящее из четырех книг, соответствует государственному образовательному стандарту высшего профессионального образования по специальности «Химия».

В первой книге рассматриваются теоретические основы органической химии и особенности строения и реакционной способности ациклических углеводородов, во второй книге — карбоциклические и гидроксипроизводные соединения, а также галогенсодержащие и элементоорганические соединения, в третьей книге — азосодержащие и карбонильные соединения, а также карбоновые кислоты и их функциональные производные, в четвертой — гетерофункциональные и гетероциклические соединения, а также соединения со смешанными функциями.

Исходя из многолетнего опыта чтения этой дисциплины по методике, разработанной и апробированной А. И. Галочкиным, в основе которой лежат принципы проблемно-модульной технологии обучения (ПМТО), принят оригинальный план построения пособия. Одной из особенностей ПМТО является возможность управления процессом усвоения знаний на основе четкой систематизации и структуризации учебного материала.

Первая часть книги 1 включает изложение теоретических основ органической химии и является базовой в понимании не только того значительного фактического материала, который составляет содержание дисциплины, но и служит инструментом для прогнозирования результатов синтеза, познания механизмов органических реакций и реакционной способности органических соединений. К этому разделу книги необходимо обращаться постоянно, независимо от темы модульной программы.

Начиная со второй части книги 1 учебный материал включает следующие структурные единицы:

- Классификация. Номенклатура. Изомерия.
- Способы получения.
- Физические свойства.
- Спектральные методы идентификации.
- Электронное и пространственное строение.
- Прогноз направлений химических превращений и реакционной способности.

- Химические свойства.
- Отдельные представители. Применение.

Такой подход позволяет заложить в каждую составную часть учебной программы модуля ее весовой коэффициент и перенести его на систему оценки и самооценки знаний.

Структурные единицы модуля присутствуют во всех составных частях модульной программы — информационных и контролирующих: учебном материале, индивидуальных заданиях и заданиях для самостоятельной работы, задачах и упражнениях текущего тестового контроля, обобщающих и итоговых контрольных работах.

Изложение материала второй части книги I и следующих трех книг отличается от обычно принятого в учебниках по органической химии. В основу построения учебного пособия положена классификация органических соединений по функциональным группам — реакционным центрам, определяющим «лицо» изучаемого класса органических соединений.

Учебное пособие рассчитано как на студентов, обучающихся по традиционной (классической) технологии, так и по новой проблемно-модульной технологии.

Авторы

ЧАСТЬ I

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ГЛАВА I

ОСНОВНЫЕ ЭТАПЫ РАЗВИТИЯ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

1.1. Предмет органической химии

Органическая химия изучает соединения углерода — углеводороды и их производные, которые могут содержать в своем составе практически все элементы периодической системы.

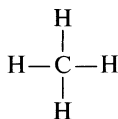
В настоящее время число известных органических соединений превышает уже 10 млн и ежегодно во всех химических лабораториях мира синтезируется более 100 тыс. соединений.

Наличие и потенциальная возможность синтеза неограниченного числа углеродсодержащих соединений по сравнению с относительно небольшим числом соединений других элементов заставляет предположить, что углерод обладает какими-то особыми свойствами, позволяющими ему хорошо соединяться с другими элементами.

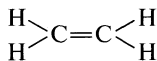
Действительно, углерод уникален. И не просто уникален в своем поведении, он обладает совокупностью свойств, позволяющих образовывать соединения, устойчивые к физико-химическим условиям нашей планеты.

Рассмотрим наиболее характерные.

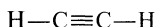
1. *Четырехвалентность атома углерода*, т. е. способность атома углерода образовывать связь с четырьмя группами с помощью одной или нескольких связей:



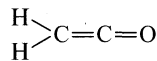
метан



этилен

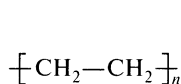


ацетилен

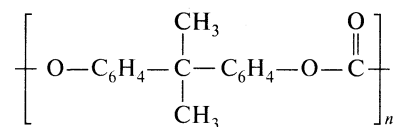
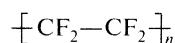
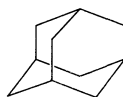


кетен

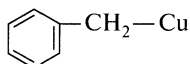
2. Способность атома углерода *образовывать длинные цепи и циклические соединения*, поразительные по своей архитектуре; существующие реально или гипотетически:



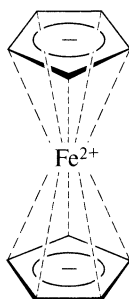
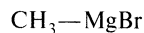
полиэтилен

поли[2,2-бис(4-гидроксифенил)пропан]-
карбонат (дифлон)политетрафторэтилен
(тефлон)тетрацикло[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]-
гептан (квадрициклан)трицикло[3.3.1.1^{3,7}]декан
(адамантан)пентацикло[4.2.0.0^{2,8}.0^{3,8}.0^{4,7}]-
октан (кубан)

3. Способность атома углерода *образовывать различной устойчивости связи* с другими элементами, причем самого широкого круга элементов — от металлов до неметаллов:



бензилмедь

дициклопентадиенил
железа (ферроцен)

метилмагнийбромид

4. *Определяющая роль атома углерода в биологическом мире.* В биохимии и молекулярной биологии исследуются такие соединения, в которых уникальность атома углерода определяет специфические физические и химические свойства и поведение органического вещества, что обеспечивает способность биологических объектов быть «живыми», а если говорить о нас с вами — то мыслить и творить.

Уникальные свойства атома углерода придают его соединениям разнообразие физических и химических свойств. Среди органических соединений встречаются и чрезвычайно инертные соединения, которые выдерживают высокие и сверхвысокие температуры (фталоцианин и некоторые соединения, содержащие в своем составе фосфор и другие элементы), и такие, которые разлагаются уже при комнатной температуре. Среди органических молекул имеется большая группа соединений, без которых не могут обойтись живые организмы, и здесь же присутствуют такие, которые в ничтожной концентрации вызывают их гибель.

Чтобы получить представление о громадной области науки, охватываемой органической химией, достаточно перечислить те виды органических соединений, которые имеют важное значение для человека с точки зрения удовлетворения его потребностей: нефтепродукты, пластмассы, каучук и другие эластомеры, антибиотики и витамины, синтетические волокна и др.

В современном мире органическая химия с ее базовыми отраслями промышленности основного и тонкого синтеза стала той сферой деятельности человека, которая определяет *качество* его жизни.

1.2. Источники органических соединений

Первыми источниками органических соединений, с которыми столкнулся человек и которые стал использовать в своей практической деятельности, а используя, стал их перерабатывать, были соединения растительного и животного происхождения. Каждый живой организм — это уникальная синтетическая лаборатория, в которой происходит синтез самых разнообразных по своему составу и строению органических соединений. При этом в качестве исходных веществ используются в большинстве своем наипростейшие неорганические соединения: CO_2 и H_2O .

Главные источники органических веществ, обеспечивающих все возрастающие потребности человека в современном мире, — это нефть, каменный уголь, природный газ, ежегодно возобновляемое растительное сырье (биомасса однолетних и многолетних растений) и сельскохозяйственные продукты.

Нефть и природный газ. Главным источником природных органических соединений является нефть. Горючая, маслянистая жидкость со специфическим запахом, важнейшее полезное ископаемое, распространенное в осадочной оболочке Земли. Нефть и высокомолекулярные продукты ее естественного выхода на земную поверхность — асфальты и битумы — известны человеку с древнейших времен. Их использовали в Вавилоне и Византии как зажигательные смеси. Во времена Древнего Египта их применяли как лекарственные средства, вяжущие и гидроизоляционные материалы. С конца XVIII в. продукт переработки нефти — керосин — стал использоваться для освещения, а с XIX в., с изобретением двигателя внутреннего сгорания, продукты нефтепереработки становятся основным видом топлива для различных транспортных средств.

Наиболее крупные месторождения расположены в арабских странах Ближнего и Среднего Востока (Саудовская Аравия, Кувейт, Ирак), Северной Африки (Ливия, Алжир), а также в Иране, Индонезии, некоторых районах Северной и Южной Америки.

На территории России наиболее крупные месторождения нефти находятся в Западной Сибири, Поволжье, на Дальнем Востоке, в Прикаспии, Ставропольском и Краснодарском краях.

Практически всю добываемую в мире нефть извлекают из земли с помощью буровых скважин. В последние десятилетия поиск, разведку и разработку скоплений нефти ведут в Мировом океане, на шельфах окраинных и внутренних морей, где открыто около 1700 месторождений. Запасы нефти на шельфах океанов составляют 55 млрд т, добыча около 30% от ее мировой добычи. С начала промышленной добычи нефти (с конца 1850-х гг.) до конца 1990 г. в мире было извлечено около 77 млрд т.

В настоящее время только около 8% добываемой в мире нефти используется для химических целей, причем в основном это низкокипящие фракции нефти — бензин и газы ее переработки.

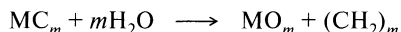
Мировые разведанные запасы природного газа превышают 60 трлн м³, а прогнозные запасы оцениваются в 200 трлн м³. Ежегодная добыча газа во всем мире превышает 1,5 трлн м³.

Природный газ, как и нефть, в первую очередь является энергетическим топливом, и лишь 10% его идет на нужды химической промышленности.

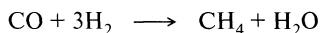
Происхождение нефти. Истоки современных представлений о происхождении нефти возникли в XVIII — начале XIX в. М. В. Ломоносов (1757) заложил основы гипотезы органического происхождения нефти. Идея о минеральном происхождении нефти впервые была высказана А. Гумбольдтом в 1805 г.

Все гипотезы о минеральном происхождении нефти сводятся к синтезу углеводородов, кислород-, серо- и азотсодержащих компонентов нефти из простых исходных веществ — С, Н₂, СО, СО₂, Н₂С, NH₃ — при высоких температурах и взаимодействии первичных продуктов синтеза с минеральной частью глубинных пород.

Д. И. Менделеев (1877) считал, что основой процесса образования углеводородов является взаимодействие карбидов металлов глубинных пород с водой, которая проникает по трещинам с поверхности на большую глубину. В общем виде химизм процесса представлялся следующим образом:

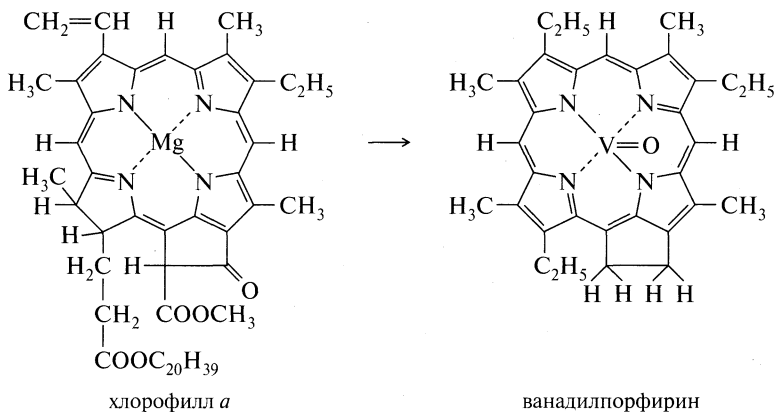


По гипотезе Н. А. Кудрявцева, нефть и газ образуются в глубинных слоях Земли в результате прямого синтеза:

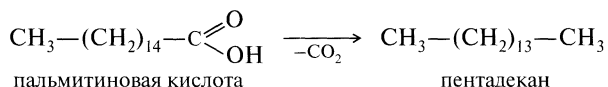


За прошедшее столетие накопилось большое количество химических, геохимических и геологических данных, проливающих свет на проблему происхождения нефти. В настоящее время преобладающая часть ученых считает наиболее обоснованными представления об органическом происхождении нефти.

Одним из веских аргументов в пользу образования нефти из живых организмов, некогда обитающих на Земле, считается оптическая активность нефти и нахождение в нефти таких соединений, которые могли образоваться только из биомолекул, например ванадилпорфирин, найденный в нефти, мог образоваться только из хлорофилла:



Важной «биологической меткой» является химический состав углеводородной части нефти. Свидетельством образования *n*-алканов из биогенных насыщенных кислот является преобладание в малоизмененной нефти *n*-алканов с нечетным числом атомов углерода. В насыщенных кислотах органического происхождения всегда характерно четное число атомов углерода, при декарбоксилировании которых образуются углеводороды с нечетным числом атомов углерода, например:



Химический состав нефти и газа. Нефть представляет собой смесь около 1000 индивидуальных веществ, большая часть которых — жидкие углеводороды (до 500 или 80—90% по массе) и гетероатомные органические соединения (4—5%): серосодержащие (до 250), азотсодержащие (до 30) и кислородсодержащие (~85 веществ), а также металлоорганические соединения. Остальные компоненты — растворенные углеводородные газы $C_1—C_4$ (до 4%), вода (до 10%), минеральные соли и механические примеси. Всего в нефти обнаружено более 50 элементов.

Химический состав нефти различается в зависимости от месторождения и отражается в ее классификации. Различают парафиновые, парафинонафтовые, нафтовые, парафинонафтоароматические, нафтоароматические и ароматические нефти.

В *парафиновой* нефти (месторождения полуострова Мангышлак) преобладают алканы. В *парафинонафтовой* нефти (Волго-Уральский бассейн и месторождения Западной Сибири) наряду с алканами содержатся в заметных количествах циклоалканы, содержание аренов незначительно. Для *нафтовой* нефти характерно высокое (до 60% и более) содержание циклоалканов. К нафтовой относится нефть, добываемая в Баку, на Эльбе, в Майкопе. В *парафинонафтоароматической* нефти содержатся углеводороды всех трех классов примерно в равных количествах. *Нафтоароматические* нефти характеризуются преимущественным содержанием циклоалканов и аренов, особенно в тяжелых фракциях. К *ароматической* относится нефть Бугурусланского месторождения (Поволжье).

Главной составной частью природного газа является метан (93—98%) с небольшой примесью этана, пропана, бутанов, пентанов. В газах имеется небольшая примесь диоксида углерода и азота.

Состав нефтяных попутных газов отличается тем, что в них содержится меньше метана (40—80% по объему), по сравнению с природными газами, и повышенным содержанием этана (до 20%), пропана (до 16%), бутанов (до 4%) и более тяжелых углеводородов. Также наряду с углеводородами в состав попутных нефтяных газов входят азот, углекислый газ, сероводород, пары воды и др.

Переработка нефти. На современных нефтеперерабатывающих комбинатах переработка нефти включает первичные и вторичные процессы. К процессам первичной переработки нефти относят ее обезвоживание и обессоли-

вание, а также атмосферную и вакуумные перегонки. Вторичные процессы переработки включают термические и каталитические процессы.

После обезвоживания и обессоливания нефть подвергается перегонке. Перегонка нефти — это процесс ее термического разделения на составные части или фракции с получением при этом бензина, лигроина, керосина, реактивного и дизельного топлива, топочного мазута и котельного топлива. Остаток — мазут. Мазут используется как сырье для производства смазочных масел, парафина, гудрона, кокса и других нефтепродуктов.

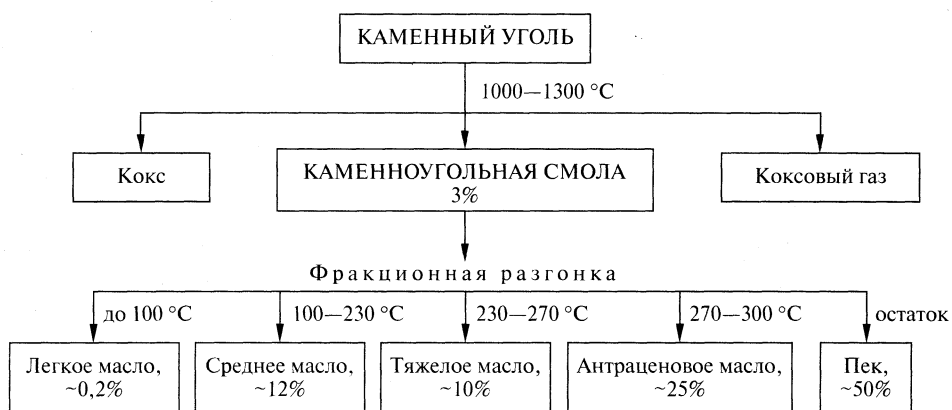
К вторичным процессам переработки нефти, связанным с изменением структуры углеводородов, входящих в ее состав, относятся: крекинг, риформинг, платформинг, алкилирование, циклизация и ароматизация, изомеризация, пиролиз и коксование.

Каменный уголь и продукты его переработки. Наиболее важным источником получения в больших количествах и разнообразного ассортимента органических соединений является каменный уголь. При нагревании каменного угля в коксовых печах без доступа воздуха при температуре 1000—1300 °С образуется кокс, представляющий смесь углерода и золы, каменноугольная смола и коксовый газ.

К настоящему времени идентифицировано 540 веществ, составляющих около 55% (по массе) каменноугольной смолы. Из этого количества соединений около 100 признаны пригодными для промышленного выделения.

Каменноугольная смола, содержащая в подавляющем большинстве ароматические соединения, подвергается фракционной разгонке (схема 1.1). Из отдельных фракций индивидуальные соединения выделяются путем повторной разгонки или кристаллизацией.

Схема 1.1. Переработка каменного угля



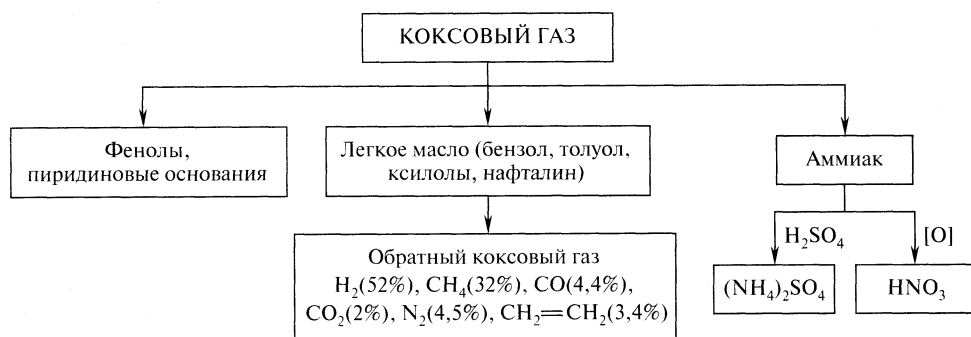
Из легкого масла фракционной разгонкой получают бензол, толуол, ксилолы, пиридин. Из среднего масла фракционной перегонкой и кристаллизацией получают нафталин, фенол, хинолин. Тяжелое масло наряду с нафтали-

ном, фенолом, крезолами, хинолином содержит углеводороды: дифенил, ацетнафтен, флуорен и др. В состав антраценового масла наряду с веществами, содержащимися в тяжелом масле, входят значительные количества антрацена, фенантрена, флуорена и других ароматических углеводородов с конденсированными кольцами.

Из 1 т каменноугольной смолы получают в среднем: бензола — 16 кг, толуола — 2,5 кг, ксилолов — 0,3 кг, фенола и крезолов — 20 кг, нафталина — 20—60 кг, антрацена — 5—10 кг, пека — 500—600 кг.

Из коксового газа выделяют легкое масло, из которого получают основное количество бензола, фенолов, пиридиновых оснований, аммиака (схема 1.2).

Схема 1.2. Переработка коксового газа



В связи с ограниченностью запасов нефти разработана технология получения жидкого топлива из ископаемых углей. Один из методов заключается в том, что суспензия каменного или бурого угля в тяжелых маслах нагревается с водородом в присутствии железного катализатора до 350—400 °С под давлением 20—30 МПа. При этом происходит гидрирование угля с образованием смеси углеводородов.

Карбид кальция получают из угля (антрацит, кокс) и гидроксида кальция, который затем перерабатывается в ацетилен. Наряду с использованием ацетилена для сварки и резки металла, он во все возрастающих масштабах используется в органическом синтезе.

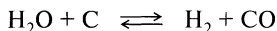
Возобновляемые источники органического сырья. Нефть, природный газ, каменный и бурый угли относятся к невозобновляемым источникам органического сырья, прогрессирующий дефицит которого очевиден. Решение порождаемых этим проблем в значительной мере определяется возможностью эффективного использования колоссальных, практически неограниченных резервов растений и древесины, образующихся в процессе фотосинтеза и состоящих в основном из углеводной части (целлюлоза и более простые углеводы) и лигнина. Общие запасы на земном шаре возобновляемого сырья, представляющего собой растительную биомассу, оценивают в 800 млрд т, в то время, как запасы ископаемого невозобновляемого углеродсодержащего сырья

составляют 900 млрд т, причем ежегодно в результате фиксации $2,5 \cdot 10^{20}$ Дж солнечной энергии образуется примерно 50 млрд т биомассы, а также накапливается 4—5 млрд т отходов или вторичных продуктов промышленной и сельскохозяйственной переработки растений и древесины.

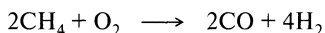
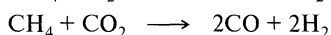
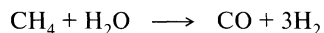
Новые сырьевые источники промышленности органического синтеза.

Нестабильность цен на нефть, истощение ее запасов ставит промышленность основного органического синтеза перед нелегкой задачей — в исторически короткий срок необходимо найти новые пути производства продукции, масштабы выпуска которой измеряются десятками миллионов тонн. Новое сырье и новые методы его переработки должны не только вписываться в существующие технологии получения традиционных продуктов, но и обеспечивать достигнутый уровень рентабельности производства, поскольку от него зависит эффективность других отраслей промышленности, определяющих «качество жизни» человека.

По мнению многих исследователей, промышленность органического синтеза в недалеком будущем будет базироваться на C_1 -химии. Основу C_1 -химии составляют соединения, которые можно синтезировать из любого углеродсодержащего сырья: HCN , CH_4 , CO_2 , $CO + H_2$ и CH_3OH . В этом ряду наибольшее внимание в настоящее время уделяется химии *синтез-газа* (смеси CO и H_2). Эквимоларная смесь CO и H_2 получается при пропускании водяного пара через раскаленный уголь (водяной газ):

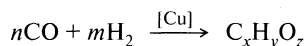


Наиболее экономичный метод получения смеси CO и H_2 основан на каталитическом взаимодействии природного газа с водяным паром, диоксидом углерода или кислородом:



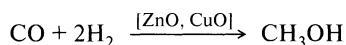
Ниже приведен ряд действующих или разрабатываемых технологических процессов, в которых основными источниками сырья являются простейшие углеродсодержащие соединения.

Синтез Фишера—Тропша можно рассматривать как восстановительную олигомеризацию оксида углерода на гетерогенном катализаторе:



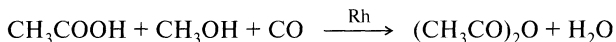
Конечными продуктами реакции являются алканы, алкены и кислородсодержащие соединения — спирты, альдегиды, кетоны, кислоты и эфиры.

Синтез метанола — одно из наиболее развивающихся направлений в использовании синтез-газа, что связано прежде всего с тем, что метанол принадлежит к числу наиболее перспективных химических продуктов состава C_1 :

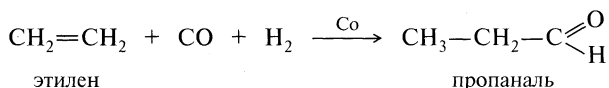


Промышленные катализаторы синтеза метанола в большинстве своем состоят из оксидов цинка и меди.

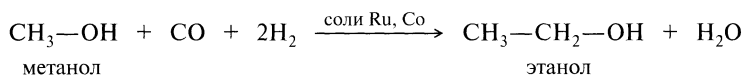
В будущем применение метанола можно предвидеть в таких сферах, как энергетика или синтез белка. В качестве наиболее характерного примера практического применения метанола можно привести получение уксусного ангидрида с использованием родия в качестве катализатора:



Реакция гидроформилирования включает взаимодействие ненасыщенного соединения с оксидом углерода и водородом в присутствии кобальтового катализатора с образованием альдегида:

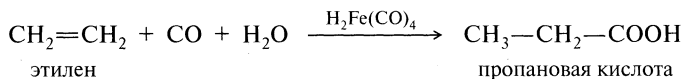
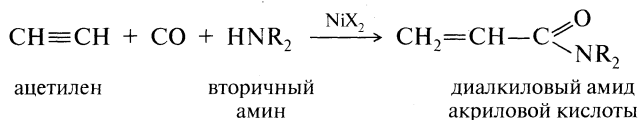
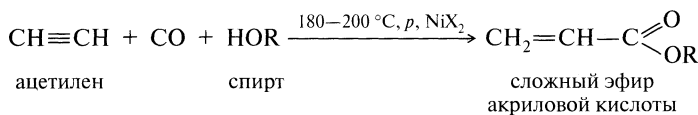


Реакция гомологизации в общем случае может рассматриваться как превращение химического соединения внутри гомологического ряда путем введения новой метиленовой группы, которая берет свое начало от синтез-газа:

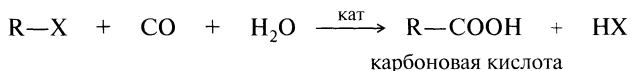


Гомологизации можно подвергать спирты, простые и сложные эфиры, кислоты, альдегиды и кетоны. В качестве катализаторов используют соединения рутения и кобальта.

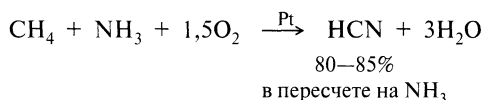
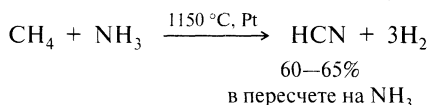
Реакция Ренне включает взаимодействие оксида углерода с ненасыщенными соединениями или соединениями с полярной связью C—X (где X = OH, OR, галоген и т. п.) с последующей атакой нуклеофильного реагента, содержащего подвижный атом H, и приводит к образованию производных карбоновой кислоты. Реакция катализируется галогенидами никеля или кобальта, гидрокарбонилами железа. Существует большое количество модификаций этой реакции. Отметим наиболее важные:



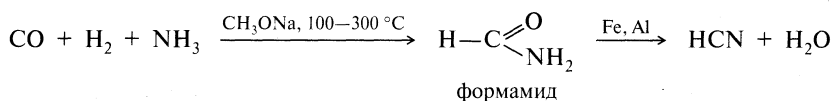
И для соединений R—X (где X = галоген):



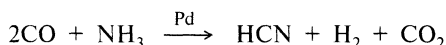
Реакция гидроцианирования привлекает серьезное внимание исследователей и практиков вследствие того, что HCN — дешевое сырье, получаемое непосредственно из природного газа:



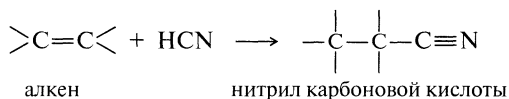
или из синтез-газа и аммиака:



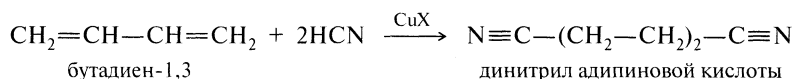
Возможен и прямой синтез из CO и NH₃:



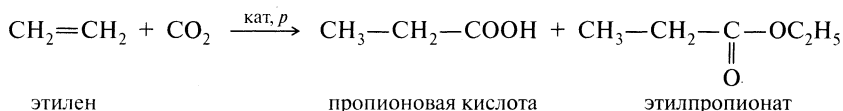
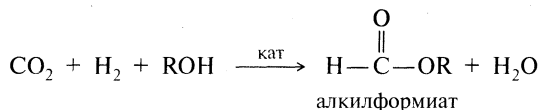
При гидроцианировании алкенов происходит присоединение HCN к двойной связи:



Наибольший интерес гидроцианирование представляет применительно к бутадиену-1,3, так как ведет к получению предшественника нейлона — динитрила адипиновой кислоты:



Синтезы на основе диоксида углерода уже в недалеком будущем также должны привлечь пристальное внимание. Диоксид углерода широко распространен и легко доступен. Очевидно, что применение CO₂ будет направлено на получение кислот, эфиров и лактонов — веществ, представляющих значительный интерес для промышленности:



Наиболее эффективные катализаторы в этих реакциях — родий и палладий.

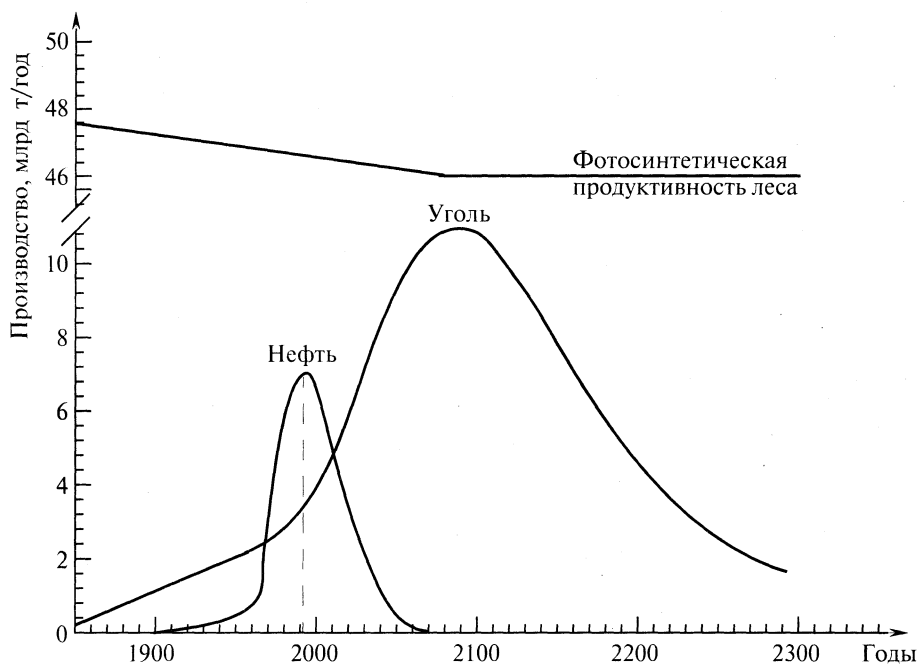


Рис. 1.1. Оценка перспективной добычи нефти и угля (в угольном эквиваленте 28 700 кДж/кг) и фотосинтетической продуктивности леса (в млрд т сухой массы в год)

Сырьевая база и экология. Рис. 1.1 иллюстрирует не только соотношение между источниками органического сырья, но и ту проблему, с которой столкнется человечество в ближайшие десятилетия — проблему сырьевой базы для химической промышленности, и, следовательно, с углублением экологического кризиса на Земле.

Среди большого количества антропогенных факторов, в значительной степени влияющих на состояние окружающей среды, рассмотрим один — выброс в атмосферу диоксида углерода и связанный с ним так называемый парниковый эффект.

Парниковый эффект вследствие повышения концентрации диоксида углерода известен как явление давно, более 100 лет. Однако лишь относительно недавно человечество обратило внимание на то, что деятельность человека может вызвать глобальное потепление климата, ответственность за которое возлагается на конкретное соединение — диоксид углерода.

Источником поступления углекислого газа в атмосферу, помимо сжигаемого ископаемого топлива, служит разрушение органической биомассы (биоты) на воду и углекислый газ. По оценкам специалистов, при этом выделяется в атмосферу 6 Гт диоксида углерода, т. е. столько же, сколько выбрасывается его при сжигании ископаемого топлива («сжигать» — понятие, включающее в себя в совокупности все окислительные процессы). Отсюда следует вывод, что человечество должно научиться уже в ближайшие десятилетия перерабаты-

вать в необходимые продукты ежегодно возобновляемое растительное сырье, сокращая использование ископаемого органического сырья.

Необходимо признать и тот факт, что гармония человека и природы идет именно через глубокие химические знания, знания свойств органических систем.

1.3. Основная проблема органической химии

Природа в соответствии с нашими представлениями не делится на отдельные куски, блоки (физика, химия и т. д.), а проявляется целостно. Однако для удобства познания люди изучают ее фрагментарно с позиций разных наук. Поэтому вполне уместен вопрос: какие же науки наиболее приближены к истинным процессам, протекающим в природе? Это должно нас интересовать прежде всего с позиций возможно наибольшего влияния производственной деятельности человека на состояние окружающей среды, с тем чтобы находить тот оптимум, который будет способствовать мирному сосуществованию человека и природы.

С познавательных позиций также интересно знать место каждой дисциплины в ряду наук, которые мы изучаем или которые нам предстоит изучить. Должен проявиться еще и профессиональный интерес — место органической химии среди других наук и «иерархическая» лестница в ряду дисциплин, тесно связанных с химией.

Сферу элементарных частиц и атомов изучает атомная физика. Более сложный уровень организации материи — атомы и молекулы — изучает неорганическая химия. Следующая ступенька, определяемая более сложным и более своеобразным уровнем организации материи, — органические молекулы. Это сфера деятельности органической химии. И, наконец, наиболее сложный уровень — биологические системы, включающие органические молекулы и их совокупности, способные обеспечивать жизнь и создавать себе подобные структуры. На вершине пирамиды естественнонаучных дисциплин — психология человека (схема 1.3).

Схема 1.3. Иерархия естественнонаучных дисциплин



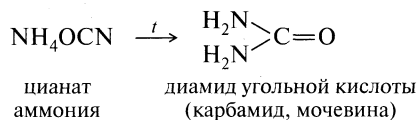
Таким образом, органическая химия — это и связующее звено, которое соединяет живую и неживую материю и фундамент, т. е. почва, на которой успешно развиваются биохимия и биологические системы.

Если говорить обобщенно, то следует отметить, что развитие органической химии осуществляется по двум основным направлениям: с одной стороны — это развитие теоретической и синтетической органической химии, а с другой — развитие промышленности органического синтеза. Синтетическая органическая химия занимается изучением новых органических соединений и разработкой новых методов синтеза. Фактический материал, накопленный синтетической органической химией, систематизирует и объясняет теоретическая органическая химия. В свою очередь, новые теоретические выводы стимулируют поиск новых типов реакций и новых классов соединений. В этом заключается единство синтетической и теоретической органической химии, и на этом прочном фундаменте строится промышленность как основного, так и тонкого органического синтеза.

Сказанное можно проиллюстрировать кратким очерком истории развития органической химии. Это нужно сделать и для того, чтобы ответить на один из узловых вопросов: какова основная проблема органической химии и как эта проблема решалась на разных этапах ее развития?

В истории развития органической химии выделяют несколько периодов.

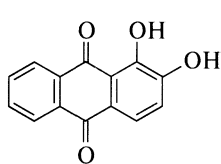
Первый период (1820—1860). До создания теории химического строения характеризуется *выделением из природных объектов индивидуальных соединений*, их анализом, интенсивным поиском в области синтеза органических соединений. Состояние органической химии в этот период очень образно охарактеризовал Ф. Вёлер в письме к Й. Берцелиусу (1835), который писал, что органическая химия может сейчас кого угодно свести с ума; она представляется дремучим лесом, полным удивительных вещей, безграничной чащей, из которой нельзя выбраться, куда не осмелишься проникнуть. Именно Ф. Вёлеру посчастливилось опровергнуть экспериментально основной постулат *виталистов*, которые полагали, что органические вещества возникают только в живом организме под влиянием особой жизненной силы. В 1828 г. Ф. Вёлер синтезировал мочевины, подвергая нагреванию неорганическое вещество:



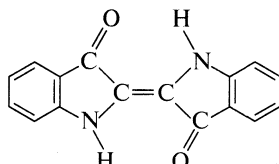
«Дремучий» период в истории органической химии закончился созданием *теории химического строения*. В создании теории химического строения выдающуюся роль сыграли работы трех ученых, имена которых вошли в историю органической химии: А. М. Бутлеров, А. Кекуле, А. Купер. На основе теории химического строения родилось неисчислимое количество новых идей. В этот период были получены анилин (Н. Н. Зинин, 1842), уксусная кислота (А. Кольбе, 1845), синтетическое сахаристое вещество (А. М. Бутлеров, 1861).

Второй период (1860—1910). Для него характерен особенно интенсивный *расцвет органического синтеза*, открытие новых классов органических

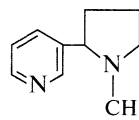
соединений, синтез сложных природных веществ. Удалось синтезировать такие вещества, как ализарин — природный краситель (К. Гребе, К. Либерман, 1869), индиго (А. Байер, 1879), никотин (А. Пикте, 1904):



ализарин



индиго



никотин

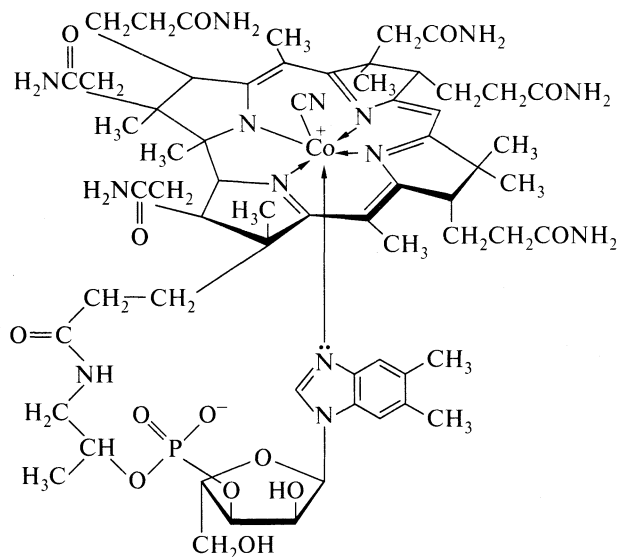
В эти годы интенсивно развивалась химия синтетических красителей, создавались первые синтетические лекарственные вещества, зародились основы стереохимии. В конце этого периода стала зарождаться промышленность органического синтеза. Очевидно, к первым примерам промышленного органического синтеза можно отнести процесс сухой перегонки каменного угля. Получение в этом процессе в значительных количествах бензола и его гомологов способствовало поиску сферы их применения. И опираясь на работы Н. Н. Зинина, на основе бензола была создана анилинокрасочная промышленность.

Третий период (первые десятилетия XX в.). Эти годы отмечены *внедрением в органическую химию физических методов исследования, созданием электронной теории химического строения* органических веществ. В 30-е гг. стала создаваться *квантовая органическая химия*.

Современный период. Этот период отличается от предыдущих широчайшим *применением физических методов*, которые облегчают не только установление строения сложнейших соединений, но и позволяют исследовать механизм органических реакций. А. Байеру потребовалось почти 30 лет непрерывной работы для того, чтобы химическими методами (методами синтеза и анализа) установить структуру природного соединения индиго. В наши дни аналогичная задача может быть решена в считанные часы.

Стабильной теоретической базой современной органической химии является *электронная теория и представления квантовой химии*. В настоящее время органическая химия вооружена множеством специфических приемов для синтеза органических соединений, эффективными методами для разделения смесей и очистки веществ. Это позволяет синтезировать практически любое органическое соединение. Подтверждением этому является синтез природных соединений с очень сложной архитектурой. Достаточно взглянуть на структурные формулы таких природных объектов, как хлорофилл и витамин В₁₂, чтобы восхититься дерзостью исследователя, посягнувшего на святая святых природы — ее биологические объекты. Этим исследователем был американский химик Р. Вудворд, который в 1960 г. синтезировал хлорофилл, а в 1971 г. совместно с А. Эшенмозером — витамин В₁₂. Другой американский исследователь Х. Корана пошел еще дальше и в начале 80-х гг. осуществил

синтез гена — рибонуклеиновой кислоты (т-РНК), состоящей из более 50 нуклеозидов.



витамин B₁₂

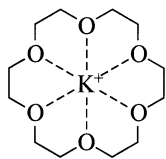
Наконец, необходимо отметить дальнейшее сближение органической химии с биохимией и биологией. Химики-органики не только занимаются расшифровкой строения сложных органических соединений, они вносят большой вклад в «динамическую биохимию» (выяснение действия ферментов, молекулярных основ наследственности и т. д.).

Органический синтез является не только основой органической химии, главной составной частью ее прогресса, но и областью увлекательной научной работы. Привлечение современных физико-химических методов к исследованию органических реакций позволило во многих случаях раскрыть их механизм, что является чрезвычайно важным в управлении реакциями.

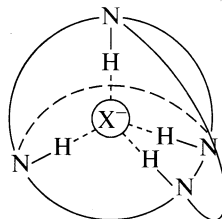
Для органической химии наших дней характерны крупнейшие успехи, достигнутые при изучении сложнейших природных соединений. К ним относятся достижения в расшифровке строения и синтез все более сложных белков — гормонов белковой природы, белков-ферментов, полная расшифровка строения ряда нуклеиновых кислот.

Следующей особенностью современной органической химии является возникновение совсем новых ее разделов, посвященных описанию очень своеобразных классов органических соединений, среди которых следует отметить химию макроциклических полиэфиров — соединений, имеющих в своем составе электронодонорные атомы, такие как кислород, азот и сера, и обладающих способностью включать в свою полость катионы, криптан-ды — со-

единения «клеточного» типа, прочно и избирательно удерживающие в своей полости ионы или молекулы органических соединений:

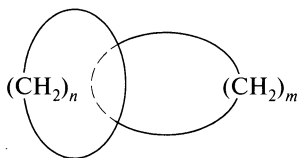


катион-связывающий
краун-эфир

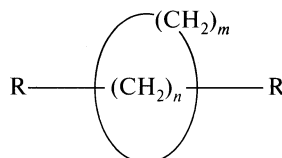


анион-связывающий
криптан

Значительный интерес представляют *катенаны* и *ротаксаны*:

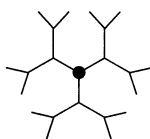


катенан

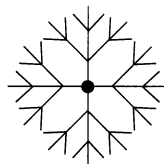


ротаксан

Синтезирован и исследуется целый ряд сфероидных соединений, по архитектуре напоминающих крону дерева. В шарообразной структуре этих соединений выделяется один общий центр n -ветвей, выходящих из центра и m -вторичных ветвей:



$n = 3, m = 2$



$n = 4, m = 3$

древовидные молекулы

Синтез и изучение химии необходимых по строению соединений приведут к получению соединений с управляемыми свойствами.

В последние годы в химии атома углерода было сделано открытие, которое, безусловно, окажет мощное воздействие на органическую химию и разработку новых технологических процессов.

До недавнего времени было хорошо известно, что существует всего две аллотропные модификации углерода, встречающиеся в природе, — твердый прозрачный алмаз и мягкий слоистый графит. В 1968 г. А. М. Сладковым синтезирована третья аллотропная модификация углерода — карбин — белое вещество с плотностью, промежуточной между плотностями алмаза и графита. Синтезировав карбин, ученые полагали, что возможности построения стабильных аллотропных модификаций углерода исчерпаны; поскольку три типа

связей, свойственных ему, уже реализованы в трех существующих аллотропных формах.

Вот почему сообщение в начале 1990 г. о том, что получена молекула C_{60} , стало настоящей сенсацией (свое название новые соединения получили по имени американского инженера и архитектора Р. Б. Фуллера — *фуллерены*). Синтез фуллеренов — устойчивых полициклических кластеров, имеющих структуру замкнутого каркаса, — выдающееся открытие конца XX в. Этим открытием положено начало развитию новой области химической науки, в которой ожидаются результаты огромной важности. В 1997 г. Р. Е. Смайли (США), Р. Ф. Керл (США) и Г. Крото (Англия) получили Нобелевскую премию по химии за изучение молекул C_{60} .

Фуллерен- C_{60} исключительно стабилен и совершенно устойчив на воздухе. Он выдерживает без изменения давление до 20 ГПа. Если же быстро анизотропно сжать фуллерен под давлением ~ 25 ГПа при комнатной температуре, то он немедленно превращается в объемный поликристаллический алмаз (рис. 1.2).

Физики всего мира давно мечтают получить сверхпроводящий материал с критической температурой выше температуры кипения жидкого азота. Он произвел бы настоящую революцию в технике. Появление сверхпроводящих керамических материалов с критическими температурами выше -153°C вызвало настоящий бум. Однако важен еще один параметр сверхпроводимости — величина переменного тока. И как раз этим свойством обладают материалы на основе фуллерена. Сейчас уже ясно, что фуллерен — лишь один из представителей большого класса соединений нового типа.

Если принять во внимание, что у бензола и других ароматических соединений существуют многочисленные «родственники» — гетероциклы, то трудно очертить даже мысленно границы возможных структурных аналогов фуллерена и, следовательно, возможные границы их свойств.

Из всего сказанного вытекает вывод, который на первый взгляд покажется неожиданным.

На различных этапах своего развития органическая химия решала множество вопросов, причем вопросы были различны. В частности, с появлением теории химического строения очень остро встал вопрос об изомерии органических соединений, о природе ненасыщенности химических связей. Пример-

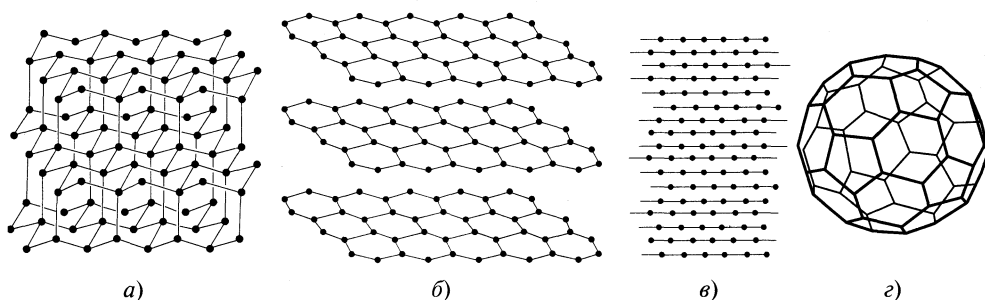


Рис. 1.2. Строение алмаза (а), графита (б), карбина (в) и C_{60} -фуллерена (г)

но в те же годы возникли специфические вопросы, связанные со стереоизомерией органических соединений. А появление разнообразных физических методов исследования, давших возможность глубоко проникать в структуру органических соединений, выдвинуло массу вопросов, относящихся к установлению многих деталей и особенностей строения и поведения промежуточных частиц (так называемых *интермедиатов*) в ходе химических реакций, т. е. возникла масса вопросов, связанных с механизмами протекания органических реакций.

Вместе с тем можно заметить, что кроме вопросов, отражающих особенности только отдельных этапов развития органической химии, существовали еще и другие вопросы, более общие. Они характерны по существу для всех периодов истории химии, в том числе и для современного ее этапа. Эти вопросы являются стержневыми и составляют основную проблему органической химии.

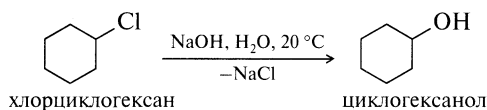
1. Почему одни вещества даже внутри одного класса органических соединений исключительно активны (взрывоопасны, агрессивны или просто в определенных условиях малоустойчивы), а другие в этих же условиях пассивны, проявляют своеобразное «благородство»?

2. Что лежит в основе разделения веществ по их способности вступать или не вступать в химическое взаимодействие?

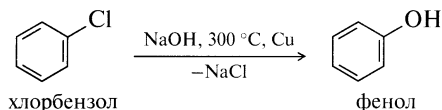
3. Каковы причины, заставляющие идти реакцию преобразования одних и тех же веществ в разных условиях по разным направлениям?

В качестве примера можно вспомнить несколько реакций из курса средней школы.

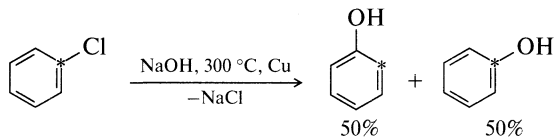
Реакция алкил- или циклоалкилгалогенида с основанием (гидроксидом натрия) проходит весьма успешно при комнатной температуре:



Эта же реакция с хлорбензолом в точно таких же условиях не идет. Ее можно осуществить, если повысить температуру до 300°C и использовать катализатор — медь или соль меди:



Более того, если пометить атом углерода, связанный с галогеном в молекуле хлорбензола, радиоактивной меткой, то окажется, что гидроксильная группа вступает не только в положение, которое занимал галоген, но и в соседнее:



Теперь все вышеперечисленные вопросы можно снова поставить, но уже применительно к конкретным соединениям.

1. Почему хлорциклогексан в мягких условиях взаимодействует с гидроксидом натрия, а хлорбензол в этих же условиях не реагирует, но реагирует при температуре 300 °С, причем очень своеобразно?

2. Что лежит в основе различной реакционной способности хлорциклогексана и хлорбензола?

3. Каковы причины, заставляющие одно и то же соединение (хлорбензол) взаимодействовать с гидроксидом натрия в двух различных направлениях?

Все эти вопросы можно объединить в один: *что лежит в основе реакционной способности органического вещества?*

Вопрос о реакционной способности органических соединений является стержневым на протяжении всей истории органической химии. От его решения зависит не только шаг вперед в познании природы органического вещества, но самое главное — действенность органической химии как науки. От успешного решения этого вопроса зависит синтез новых соединений, получение ценных продуктов с заданными свойствами, обеспечение приемлемого выхода этих продуктов и в конечном счете — грамотное управление реакциями. Решение этой проблемы является надежной предпосылкой к разработке *высокоэффективных экологически чистых технологий*.

И то что решение проблемы не простое, нетрудно убедиться на примере реакции замещения галогена в алкилгалогенидах на гидроксил.

От каких факторов будет зависеть реакционная способность алкилгалогенида в реакциях замещения? Обратимся к экспериментальным данным (табл. 1.1). В табл. 1.1 представлены относительные скорости реакции различных алкилбромидов в воде при температуре 50 °С. Алкилбромиды друг от друга отличаются составом, т. е. числом атомов углерода в соединениях. В общем виде реакция запишется:

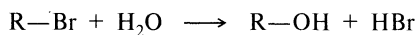


Таблица 1.1. Относительные скорости замещения в алкилгалогенидах. Влияние природы субстрата

| R | $v_{\text{отн}}$ | R | $v_{\text{отн}}$ |
|--|------------------|---|------------------|
| CH ₃ — | 1,05 | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ | $1,2 \cdot 10^6$ |
| CH ₃ CH ₂ — | 1,00 | | |
| $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{CH} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$ — | 11,6 | | |

Таким образом, реакционная способность заметно зависит от состава субстрата. С увеличением числа атомов углерода скорость реакции растет.

Субстрат — это та молекула, которую атакует действующий реагент или та молекула, которая предоставляет атом углерода для образования новой связи.

В табл. 1.2 приведены экспериментальные данные о влиянии строения субстрата на его реакционную способность в реакции

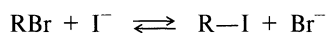


Таблица 1.2. Относительные скорости реакции замещения в алкилгалогенидах. Влияние строения субстрата

| R | $v_{\text{отн}}$ | R | $v_{\text{отн}}$ |
|---|------------------|---|------------------|
| $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3-$ | 1,00 | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ | 0,0005 |
| $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{CH}-\text{CH}_2- \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$ | 0,036 | | |

Природа уходящей группы в реакции также оказывает влияние на реакционную способность (табл. 1.3) в реакции с нуклеофилом

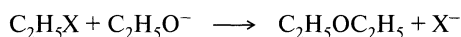


Таблица 1.3. Относительные скорости реакции замещения в алкилгалогенидах. Влияние природы уходящей группы

| X | $v_{\text{отн}}$ | X | $v_{\text{отн}}$ |
|---------------|------------------|-------------------------------------|------------------|
| Br^- | 1,0 | I^- | 1,9 |
| Cl^- | 0,024 | $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3^-$ | 76,3 |

В табл. 1.4 представлены экспериментальные данные, отражающие влияние природы сореагента — атакующей нуклеофильной частицы на реакционную способность в реакции

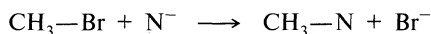


Таблица 1.4. Относительные скорости реакции замещения в алкилгалогенидах. Влияние природы нуклеофила

| N^- | $v_{\text{отн}}$ | N^- | $v_{\text{отн}}$ |
|---------------------------|------------------|---------------|------------------|
| H_2O | 1,00 | Br^- | $7,8 \cdot 10^3$ |
| CH_3COO^- | $5,2 \cdot 10^2$ | I^- | $1,1 \cdot 10^5$ |
| Cl^- | $1,1 \cdot 10^3$ | | |

Если и дальше продолжать исследование зависимости реакционной способности алкилгалогенидов в реакции нуклеофильного замещения от различных факторов, то можно установить, что и было сделано, что реакционная способность алкилгалогенидов зависит от:

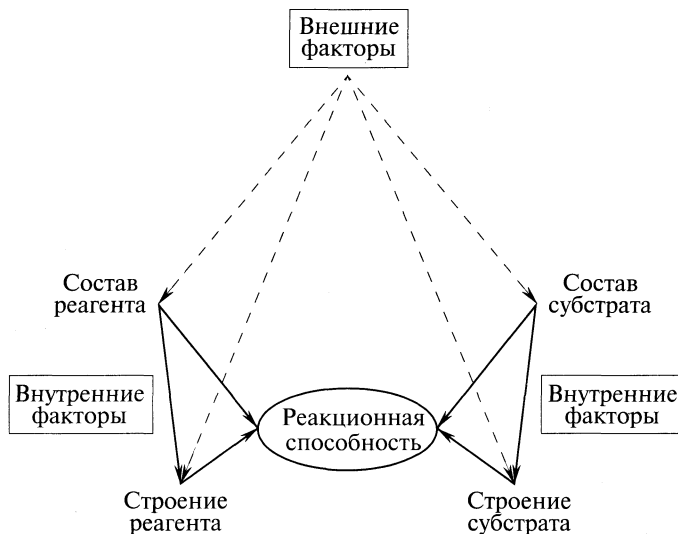


Рис. 1.3. Геометрическая модель основной проблемы органической химии

- природы растворителя;
- наличия в системе катализатора и его природы;
- температуры реакции;
- давления и т. д.

В общем случае можно отметить, что реакционная способность органического соединения зависит от *внутренних факторов*: его состава и строения, условий, в которых протекает реакция; и *внешних факторов*: температуры, давления, катализатора, природы растворителя и т. д. Следуя за нашими философами, в частности за Б. М. Кедровым, основную проблему органической химии можно представить в виде геометрической фигуры (рис. 1.3).

Основная задача органической химии, даже в упрощенном виде, не из легких, так как в ней множество неизвестных, среди которых важнейшей является состав и строение органического соединения. В процессе реакции состав и строение меняются и часто определяются процессами взаимодействия со средой (растворитель, катализатор и др.). И та структура с определенным составом органического соединения, которая изображена, может резко отличаться от той, которая вступает в реакцию взаимодействия. Сказанное относится как к субстрату, так и к реагенту.

Но какова бы ни была сложность этой задачи, ее решение необходимо, и его пытаются найти на всех этапах развития химии. Этому подчинены усилия огромной армии химиков вне зависимости от того, работают ли они на поприще развития теорий или связаны с изысканием новых путей синтеза.

ГЛАВА 2

КЛАССИФИКАЦИЯ, НОМЕНКЛАТУРА И ИЗОМЕРИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

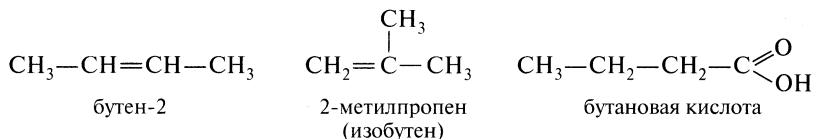
2.1. Классификация органических соединений

Без четкой систематизации и классификации изучить огромное количество соединений невозможно. В основе классификаций органических соединений лежат два важнейших характеристических признака: *строение углеродного скелета* и *функциональная группа*.

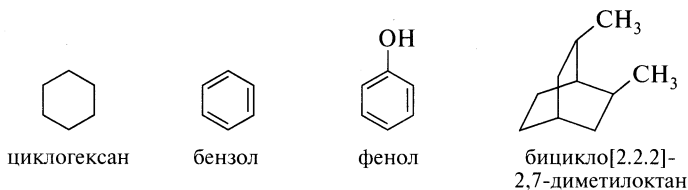
В органических соединениях атомы углерода, соединяясь друг с другом, образуют своеобразный «остов» («скелет») молекулы, чаще называемый углеродной цепью. Цепи бывают *открытыми* и *замкнутыми*. В первом случае такие соединения называют соединениями с открытой (нормальной) цепью, во втором — циклическими. Открытые цепи могут быть *неразветвленными* и *разветвленными*.

По строению углеродного скелета органические соединения делятся на три большие группы.

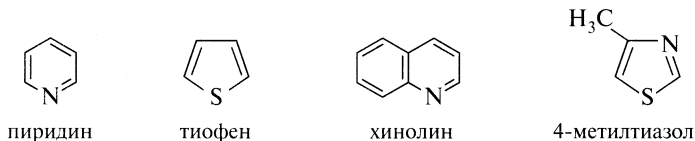
1. *Ациклические* (алифатические) соединения, имеющие открытую углеродную цепь, как неразветвленную, так и разветвленную:



2. *Карбоциклические* соединения, в которых углеродная цепь замкнута и образует один или несколько циклов:



3. *Гетероциклические* соединения, содержащие в цикле наряду с атомом углерода один или несколько гетероатомов (N, O, S, P и др.):



Родоначальными соединениями в органической химии считаются *углеводороды* — соединения, состоящие только из атомов углерода и водорода.

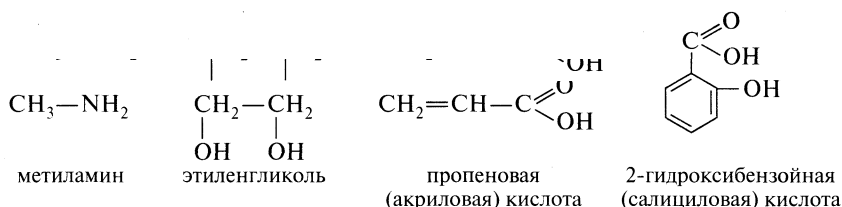
Если по первому характеристическому признаку все органические соединения имеют свой состав и свою цепь углеродных атомов, в которую могут

быть включены гетероатомы, то второй характеристический признак определяет «лицо» органической молекулы.

Функциональная группа — это атом или группа атомов, входящая в состав органической молекулы и определяющая ее химические, физические и физико-химические свойства.


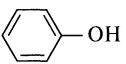
Как правило, функциональная группа либо сама является реакционным центром молекулы, либо определяет направление атаки действующего реагента и его реакционную способность.

Органические соединения, имеющие в своем составе одну функциональную группу, называются *монофункциональными*; если две или несколько одинаковых функциональных групп, то такие соединения называются *би-* и *полифункциональными*. Если соединения содержат различные функциональные группы, то они называются *гетерофункциональными*:

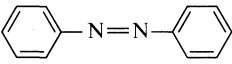



В табл. 2.1 представлены важнейшие классы органических соединений.

Таблица 2.1. Важнейшие классы органических соединений

| Функциональная группа | Класс | Представитель | Название |
|---|--|---|-------------------|
| $\begin{array}{c} \diagup \text{C} \text{---} \text{C} \diagdown \\ \diagdown \text{C} \text{=C} \diagup \\ \text{---C}\equiv\text{C---} \end{array}$ | Алканы | CH_4 | Метан |
| $\begin{array}{c} \diagup \text{C} \text{=C} \diagdown \\ \text{---C}\equiv\text{C---} \end{array}$ | Алкены | $\text{CH}_2\text{=CH}_2$ | Этилен |
| $\text{---C}\equiv\text{C---}$ | Алкины | $\text{CH}\equiv\text{CH}$ | Ацетилен |
| $\begin{array}{c} \diagup \text{C}_{\text{ар}} \text{---} \text{C}_{\text{ар}} \diagdown \\ \diagdown \text{C}_{\text{ар}} \text{=C}_{\text{ар}} \diagup \\ \text{---C}_{\text{ар}} \equiv \text{C}_{\text{ар}} \text{---} \end{array}$ | Арены |  | Бензол |
| ---Hal $\text{Hal}=\text{F, Cl, Br, I}$ | Галогенопроизводные алканов, алкенов и т. д. | $\text{CH}_3\text{---Cl}$ | Хлорметан |
| $\begin{array}{c} \diagup \text{C} \text{---} \text{M} \\ \diagdown \text{C} \text{=O} \end{array}$ | Металлоорганические соединения | $\text{CH}_3\text{---Na}$ | Метилнатрий |
| $\begin{array}{c} \diagup \text{C} \text{---} \text{OH} \\ \diagdown \text{C} \text{=O} \end{array}$ | Гидроксипроизводные |  | Фенол |
| $\begin{array}{c} \diagup \text{C} \text{---} \text{O} \text{---} \text{C} \diagdown \\ \diagdown \text{C} \text{=O} \end{array}$ | Простые эфиры | $\text{CH}_3\text{---O---CH}_3$ | Диметилловый эфир |
| ---NH_2 | Амины | $\text{CH}_3\text{---NH}_2$ | Метиламин |
| $\begin{array}{c} \text{---C}\begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{H} \end{array} \\ \text{---C}\begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{R} \end{array} \end{array}$ | Альдегиды | $\text{CH}_3\text{---C}\begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{H} \end{array}$ | Этаналь |
| | Кетоны | $\text{CH}_3\text{---C}\begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{O} \end{array}\text{---CH}_3$ | Пропанон |

Окончание табл. 2.1

| Функциональ- ная группа | Класс | Представитель | Название |
|--|---|--|-----------------------|
| $\text{—C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$ | Карбоновые кислоты | $\text{CH}_3\text{—C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$ | Уксусная кислота |
| $\text{—C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{X} \end{smallmatrix}$ | Функциональные производные карбоновых кислот: | | |
| X=Hal | галогенангидриды | $\text{CH}_3\text{—C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{Cl} \end{smallmatrix}$ | Ацетилхлорид |
| $\text{X=R—C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O—} \end{smallmatrix}$ | ангидриды | $\text{CH}_3\text{—C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O—C—CH}_3 \end{smallmatrix}$ | Уксусный ангидрид |
| X=OR | сложные эфиры | $\text{CH}_3\text{—C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{smallmatrix}$ | Этилацетат |
| X=NH_2 | амиды | $\text{CH}_3\text{—C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{NH}_2 \end{smallmatrix}$ | Ацетамид |
| $\text{—C}\equiv\text{N}$ | Нитрилы | $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{N}$ | Ацетонитрил |
| $\text{—N}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O}^- \end{smallmatrix}$ | Нитросоединения | CH_3NO_2 | Нитрометан |
| —N=N— | Азосоединения |  | Азобензол |
| $\text{—[N}\equiv\text{N}]^+\text{X}^-$ | Диазониевые соли | $\left[\text{C}_6\text{H}_5\text{—N}\equiv\text{N}\right]^+\text{Cl}^-$ | Хлорид фенилди-азония |
| $\text{>C}_n\text{—X—C}_n\text{<}$ | Гетероциклические соединения |  | Пиридин |
| $(\text{—})_n\text{C—Э(—)}_n$ | Элементоорганические соединения (кремний-, фосфор- и др.) | $(\text{CH}_3)_3\text{SiOH}$ | Триметилсиланол |

В заключение этого раздела еще раз следует отметить, что разнообразие органических соединений складывается из многих факторов, важнейшие из них два: неограниченные возможности структуроконструирования основы (скелета) и еще большие возможности в придании этому остову специфического лица путем функционального, полифункционального или гетерофункционального его преобразования.

2.2. Номенклатура органических соединений

Принимая во внимание громадное количество известных к настоящему времени органических соединений, цель номенклатуры как системы общепринятых названий — дать пользователю информацию о составе и строении органических соединений. Номенклатура органических соединений — это язык дисциплины; она должна быть понятной, удобной для пользования и наглядно отражать их состав и строение.

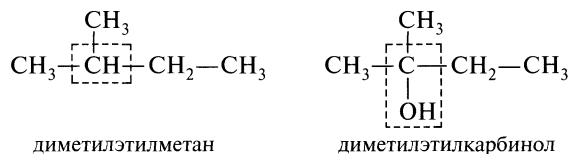
Первая попытка систематизировать названия химических соединений была предпринята французским ученым Г. де Морво, который считал, что

необходимо найти постоянный метод наименования, помогающий уму и не утруждающий памяти.

В настоящее время в химической литературе функционируют три номенклатуры: *систематическая*, *полусистематическая* и *тривиальная*.

Тривиальная номенклатура. Исторически первыми были тривиальные названия веществ, которые указывали либо на источник выделения (кофеин, ванилин, мочеви́на), либо на ярко выраженные свойства соединений (глюкоза, глицерин — от греч. *glykis*, что означает сладкий). С развитием фармацевтической химии широкое распространение получили названия соединений, в основу которых положен фармакологический эффект (например, анальгин). Тривиальные названия удобны своей лаконичностью, однако они не могут быть систематизированы и, соответственно, не отражают состава и строения органического соединения.

Рациональная номенклатура. В отличие от тривиальной, рациональная номенклатура основывается на *строении называемого соединения*. Ее принципы менялись с течением времени. Так, для названий углеводородов алифатического ряда продолжительное время использовалась система названий, в основу которой был положен родоначальник гомологического ряда — метан, и соединения этого ряда назывались как его производные, спирты — как производные простейшего метилового спирта — карби́нола и т. д.:



В настоящее время эта номенклатура применяется только тогда, когда дает особенно наглядное представление о соединении.

Первые предложения по международной номенклатуре органической химии были выработаны в 1892 г. на конференции в Женеве, отсюда название «*Женевская номенклатура*». В дальнейшем эти предложения, исправленные и дополненные, получили название «*Льежская номенклатура*» (1930, Льеж). Последняя коррекция номенклатуры органических соединений была опубликована в системе правил IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) — Международного союза теоретической и прикладной химии (1979 и 1983).

Систематическая номенклатура IUPAC. В настоящем разделе будут изложены только общие принципы и правила построения систематического названия органических соединений. Номенклатура отдельных классов органических соединений рассматривается в соответствующих разделах настоящего пособия.

Прежде чем приступить к изложению основных принципов построения названий органических соединений, необходимо усвоить значение терминов, которые используются для этой цели.

Локант — цифра или буква, указывающая положение заместителя или кратной связи в родоначальном названии, например: α -, β -, *o*-, *m*-, *p*-, *O*-, *N*-, *S*-.

Умножающие приставки — приставки ди-, три-, тетра- и т. д., применяемые для отображения числа одинаковых кратных связей или одинаковых заместителей.

Родоначальная структура — структура, лежащая в основе называемого соединения. Для громадного числа соединений, названия которых построены по заместительной номенклатуре, родоначальными являются углеводороды. Для карбоциклических и гетероциклических соединений за родоначальную структуру принимается цикл.

Старшая группа — характеристическая группа, название которой отражается суффиксом.

Характеристическая группа — эквивалент понятию «функциональная группа». Характеристические группы делятся на два типа. Один из них входит в название только в виде приставок. Перечень этого типа характеристических приставок приведен в табл. 2.2.

Т а б л и ц а 2.2. Характеристические группы, обозначенные в заместительной номенклатуре только приставками

| Класс соединения | Характеристическая группа | Приставка |
|---------------------|---------------------------|--------------------------------|
| Галогенопроизводные | —Br, —I, —F, —Cl | Бromo-, иодо-, фторо-, хлоро-* |
| Простые эфиры | —OR | R-окси- |
| Сульфиды | —SR | R-тио- |
| Нитросоединения | —NO ₂ | Нитро- |
| Нитрозосоединения | —NO | Нитрозо- |
| Азосоединения | —N=N— | Азо- |

* В русской терминологии конечная буква «о» опускается.

Вторые характеристические группы включаются в название в форме *суффиксов* или *приставок* в зависимости от старшинства. Старшинство характеристической группы определяется перечнем, который приводится в табл. 2.3.

Из семи типов номенклатур, которые приняты в правилах IUPAC, наиболее распространенными являются *заместительная* и *радикально-функциональная* номенклатуры.

Заместительная номенклатура. Это номенклатура, которая отражает замещение атома водорода в родоначальном соединении группой атомов или другим атомом.

Название соединения по заместительной номенклатуре строится как сложное слово, состоящее из *корня* (родоначальное название), *приставки* и *суффикса*, характеризующих число и характер заместителей, а также степень ненасыщенности; при необходимости указывают локанты (схема 2.1).

Схема 2.1. Структура названия органических соединений по номенклатуре IUPAC



Для построения названия органического соединения необходимо:

1. Установить старшую характеристическую группу. Именно эта группа определяет в дальнейшем выбор родоначальной структуры и ее нумерацию.

2. Определить родоначальную структуру — углеродную цепь или циклическую систему.

3. Назвать родоначальную структуру и старшую характеристическую группу.

4. Определить и назвать заместители, которые войдут в название соединения приставками.

5. Провести нумерацию атомов родоначальной структуры в соответствии с установленными правилами.

6. Дать полное название соединению, обращая внимание на порядок перечисления приставок, расстановку цифр-локантов, дефисов.

Таблица 2.3. Старшинство групп и важнейшие группы, которые могут быть представлены в названии как приставками, так и суффиксами (в порядке убывающего старшинства)

| Классы | Формула | Приставка | Суффикс |
|---------------------------------|--------------------------------------|---|---|
| Катионы типа аммония, С-ониевые | NR_4^+ | Онио- | -оний |
| Кислоты: | | | |
| карбоновые | —COOH —C(=O)OOH | Карбокси- Перокси- | -карбоновая кислота -пероксикарбоновая кислота |
| сульфокислоты | $\text{—S(=O)}_2\text{OH}$ | Сульфо- | -сульфоновая кислота |
| Производные кислот: | | | |
| ангидриды | $(\text{R—CO})(\text{R—CO})\text{O}$ | | -ангидрид |
| сложные эфиры | —CO—OR | Алкоксикарбонил- | -карбоксилат |
| галогенангидриды | —C(=O)X (X=F, Cl, Br, I) | Фторформил- Хлорформил- Бромформил- Иодформил- | -карбонил X* то же « « « « |

Окончание табл. 2.3

| Классы | Формула | Приставка | Суффикс |
|-------------------|--|------------------|-------------------------|
| амиды | $-\text{C}(=\text{O})\text{NH}_2$ | Карбамоил- | -карбоксамид |
| нитрилы (цианиды) | $-\text{C}\equiv\text{N}$ $-\text{C}\equiv\text{N}$ | Циано- | -карбонитрил -нитрил |
| Альдегиды | $-\text{CHO}$ $-\text{C}\text{H}\text{O}$ | Формил- Оксо- | -карбальдегид -аль |
| Кетоны | $>\text{C}=\text{O}$ | Оксо- | -он |
| Спирты | $-\text{OH}$ | Гидрокси- | -ол |
| Фенолы | $-\text{OH}$ | Гидрокси- | -ол |
| Амины | $-\text{NH}_2$ | Амино- | -амин |
| Гидразины | $-\text{NH}-\text{NH}_2$ | Гидразино- | -гидразин |
| Простые эфиры | $-\text{OR}$ | R-Окси | -оксид |

*Х — название соответствующего галогена в анионной форме (Cl^- и т. д.).

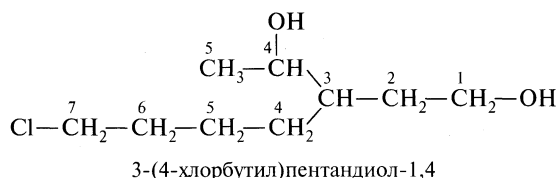
Среди функциональных групп, которые могут выражаться как приставками, так и суффиксами, выбирается только одна старшая группа, присутствие которой в соединении отражается в названии в виде суффикса. Все остальные группы должны быть отмечены в названии в виде приставок. Это одно из главных положений номенклатуры IUPAC.

Родоначальная структура — это та часть названия, от которой образовано данное название. Например, название родоначальной структуры для соединений *бутанол*, *бутаналь*, *бутановая кислота* — **бутан**.

Родоначальное название может быть как систематическим (например, октан), так и тривиальным (пиридин). Определение родоначальной структуры заключается в нахождении главной цепи или главной циклической системы.

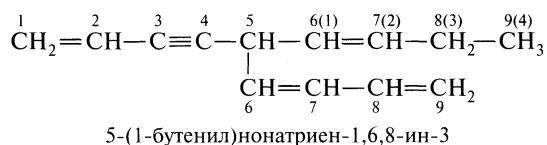
При выборе главной цепи возможны различные варианты, поэтому надо помнить, что цепь считается главной, если она:

1. Содержит наибольшее число старших групп. Например:



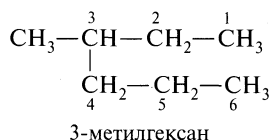
так как цепь 1—5 содержит две старшие группы, находящиеся в положении 1,4.

2. Включает максимальное число кратных связей (в сумме):

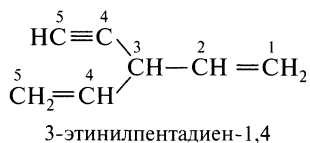


Обе цепи одинаковой длины, но одна имеет большее число кратных связей.

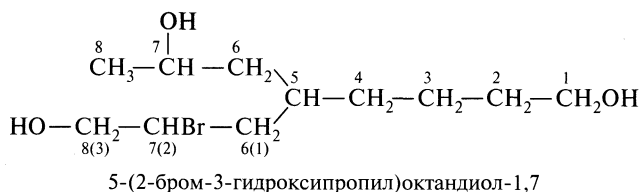
3. Имеет максимальную протяженность:



4. Имеет максимальное число двойных связей:

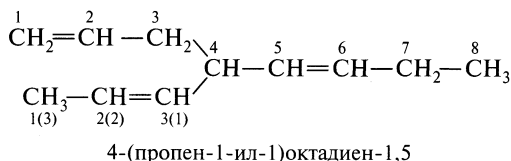


5. Содержит наименьший набор локантов — это такой ряд чисел, в котором первое отличающееся число должно быть наименьшим;



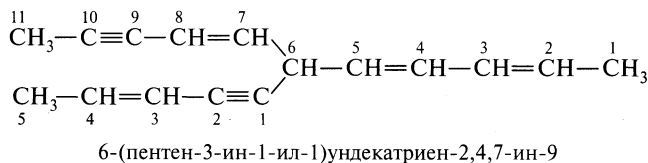
так как первое отличающее число (1,7) наименьшее.

6. Содержит наименьшие значения локантов, указывающих положение кратных связей:



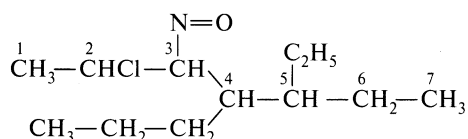
В главной цепи местонахождения двойных связей (1,5) имеют наименьшие номера.

7. Наименьшие значения локантов, указывающих местонахождение двойных связей:



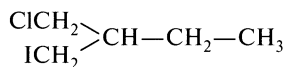
положения двойных связей в выбранной цепи (2,4,7) меньше, чем в альтернативной.

8. Содержит максимальное число заместителей, обозначаемых приставками:



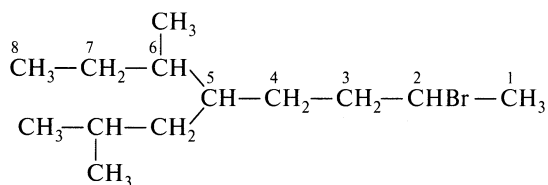
3-нитрозо-4-пропил-2-хлор-5-этилгептан

9. Содержит заместитель, следующий раньше в алфавитном порядке:



1-иод-2-хлорметилбутан

10. Включает наименьшие значения локантов для заместителей в главной цепи, обозначаемых приставками:

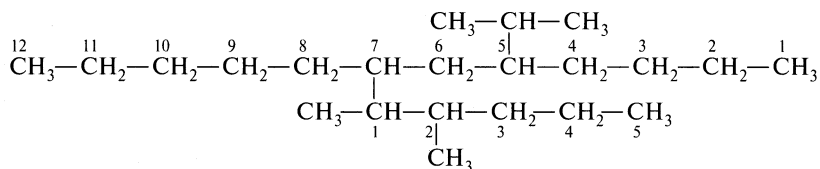


2-бром-6-метил-5-(2-метилпропил)октан

При наличии в соединении сложного заместителя поступают следующим образом:

- выделяют его в самостоятельный заместитель;
- нумеруют в нем самую длинную цепь;
- нумерацию начинают с того атома углерода, которым он связан с главной цепью;
- помещают этот сложный заместитель в основную цепь по первой букве названия, заключая в скобки.

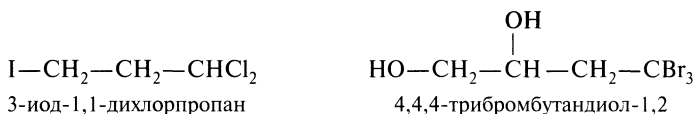
Например:



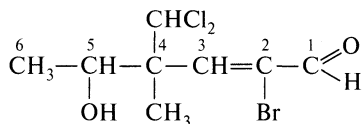
7-(1,2-диметилпентил)-5-изопропилдодекан

Диметилпентан (как самостоятельный заместитель) в алфавитном порядке располагается по букве «д», поэтому: 7-(1,2-диметилпентил)-5-изопропилдодекан.

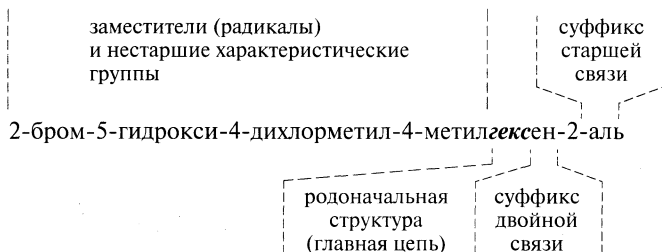
В названии соединения отделяемые приставки располагаются перед родоначальным соединением в алфавитном порядке, при этом числовые приставки *ди-*, *три-* и т. д. не учитываются:



После того как выбран тип номенклатуры, выбрана старшая группа, которая обозначается суффиксом, определена родоначальная структура, расставлены в алфавитном порядке приставки, проведена нумерация, эти части названия объединяют в общее полное название. Например:



Группа $-\text{C} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ // \\ \text{H} \end{smallmatrix}$ в этом соединении — старшая, так как стоит раньше в табл. 2.3, чем $-\text{OH}$. Группы CH_3 , Br и CHCl_2 — характеристические группы, обозначаемые в названии соединения только приставками. Следует считать, что третья приставка начинается на букву *д*, т. е. дихлорметил и хлорметил — это разные радикалы (хотя обычно числовые приставки *ди-*, *три-* и т. д. не учитываются при перечислении приставок). Отсюда полное название соединения:



Радикально-функциональная номенклатура. Для построения названия используются те же приемы, что и в заместительной номенклатуре, но в отличие от последней практически никогда не используются суффиксы. Вместо этого старшая группа выражается названием функционального класса.

Если старшая группа одновалентна, то название молекулы, присоединенной к этой группе, выражают в радикальной форме. В некоторых случаях к названию радикала (заместителя) добавляют суффикс *-овый*, превращая его в прилагательное.

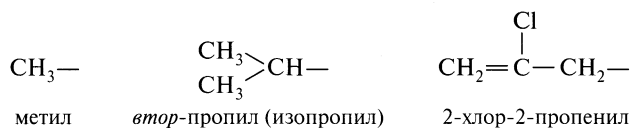
Если название функционального класса относится к двухвалентной характеристической группе, то каждый из двух радикалов (заместителей) перечисляется в алфавитном порядке. Такие названия пишутся в одно слово.

Если соединение включает более одного типа характеристических групп, то за название функционального класса принимают такое, которое расположено выше (табл. 2.4).

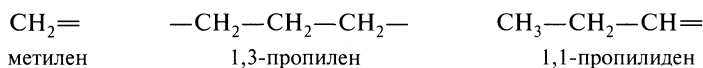
Таблица 2.4. Функциональные группы, используемые в радикально-функциональной номенклатуре (приведены в порядке убывающего старшинства)

| Группа | Функциональный класс |
|--|--|
| X в производных кислот RCO—X, RSO ₂ —X и т. д. | Фторид, хлорид, бромид, иодид, цианид, азид; их тио- и селеноаналоги |
| —CN, —NC | Цианид (нитрил), изоцианид |
| >C=O | Кетон |
| —OH, —SH | Спирт, тиоспирт |
| —O—OH | Гидропероксид |
| =O | Эфир или оксид |
| >S, >SO, >SO ₂ | Сульфид, сульфоксид, сульфон |
| —F, —Cl, —Br, —I | Фторид, хлорид, бромид, иодид |
| —N ₃ | Азид |

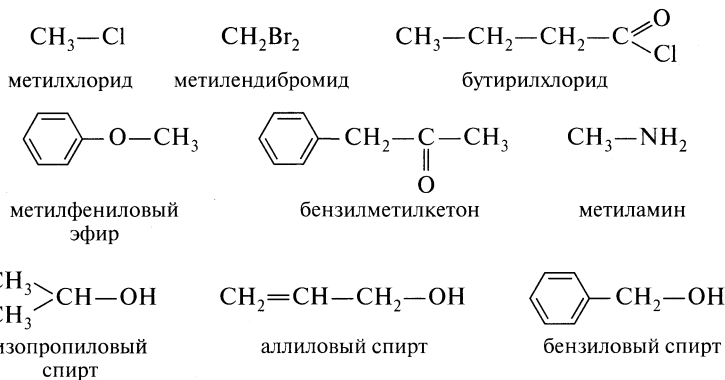
Одновалентные радикалы, производимые от насыщенных углеводородов в результате удаления атома водорода от концевого атома углерода, называют, заменяя суффикс **-ан** в наименовании исходного углеводорода на **-ил**:



При отнятии от молекулы алкана двух атомов водорода (формально), можно получить двухвалентные радикалы, их названия образуют, добавляя к названиям соответствующих одновалентных радикалов суффикс **-ен**, если свободные связи находятся у разных атомов углерода, и **-иден**, если обе свободные связи находятся у одного атома углерода. Простейший двухвалентный радикал носит название метилен:

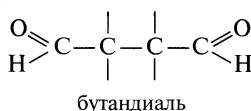


Ниже приведены примеры названия органических соединений по радикально-функциональной номенклатуре:

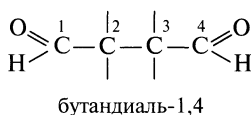


Если по названию органического соединения необходимо построить его структурную формулу, то операцию выполняют в несколько этапов. Например, по названию соединения 2-бром-2-(3,3-дихлорпропил)бутандиаль-1,4 построить структурную формулу.

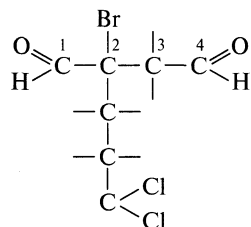
Первый этап. Написание родоначальной структуры (открытой цепи или цикла):



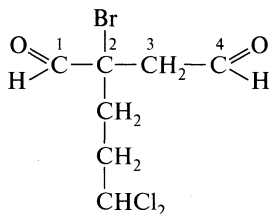
Второй этап. Нумерация атомов углерода:



Третий этап. Расставление заместителей:



Четвертый этап. Дополнение полученной структуры атомами водорода с учетом четырехвалентности атома углерода:

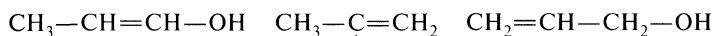


2-бром-2-(3,3-дихлорпропил)бутандиаль-1,4

2.3. Изомерия органических соединений

Одной из характерных особенностей органической химии является наличие большого числа соединений, обладающих одинаковым составом и молекулярной массой, но разными физическими и химическими свойствами. Это явление получило название *изомерии* (Й. Берцелиус, 1830), а соединения — *изомерами*. Явление изомерии объяснил А. М. Бутлеров с позиций созданной им теории химического строения органических соединений.

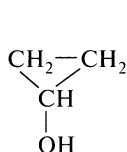
Даже у сравнительно простых соединений углерода существуют многочисленные изомеры. Так, например, соединение состава C_3H_6O имеет 9 изомеров, из них 7 стабильных:



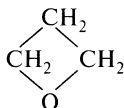
пропен-1-ол-1
(неустойчивый)

пропен-1-ол-2
(неустойчивый)

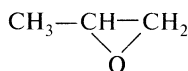
пропен-2-ол-1
(аллиловый спирт)



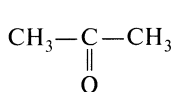
циклопропанол



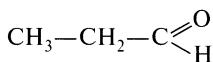
триметиленоксид



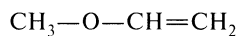
пропиленоксид



пропанон



пропионовый альдегид

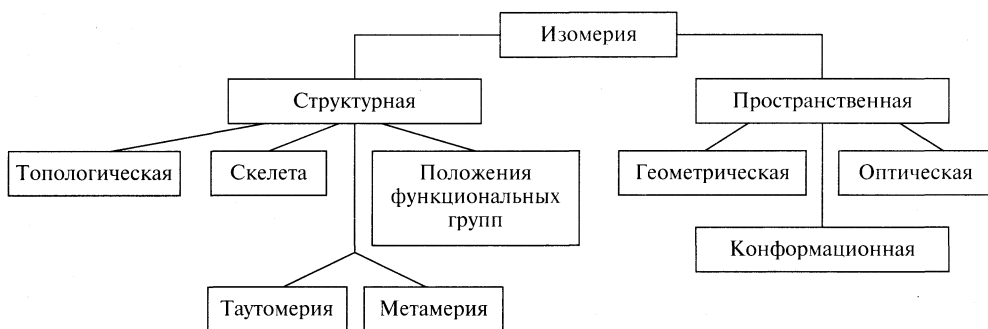


метилвиниловый эфир

Эти соединения относятся к различным классам и сильно различаются по свойствам. Причины изомерии как явления в органической химии могут быть различными, отсюда и типы изомерии также разные.

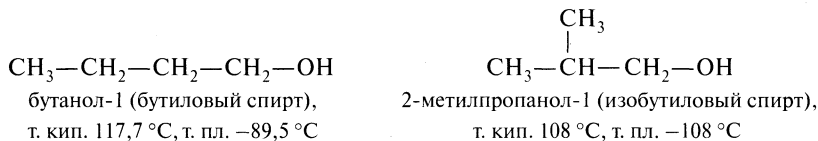
В современной органической химии различают два основных класса изомеров: структурные и пространственные, которые в свою очередь подразделяют на различные типы (схема 2.2).

Схема 2.2. Изомерия органических соединений



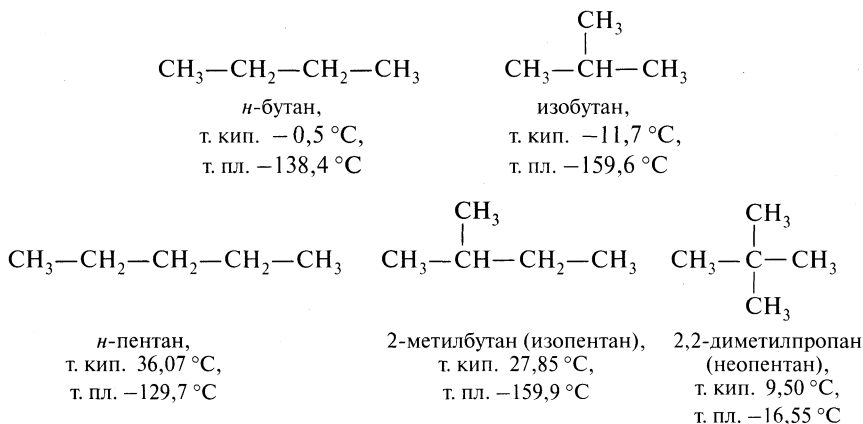
Все изомеры по своему поведению в нормальных условиях относятся к статическому или динамическому ряду. Первые являются устойчивыми соединениями, могут быть выделены и существовать в виде индивидуальных соединений. Вторые находятся в динамическом равновесии, скорость взаимопревращения их форм такова, что невозможно выделить в индивидуальном виде.

Структурная изомерия. Структурные изомеры отличаются друг от друга по физическим и химическим свойствам. Они могут быть разделены и идентифицированы физическими и химическими методами:



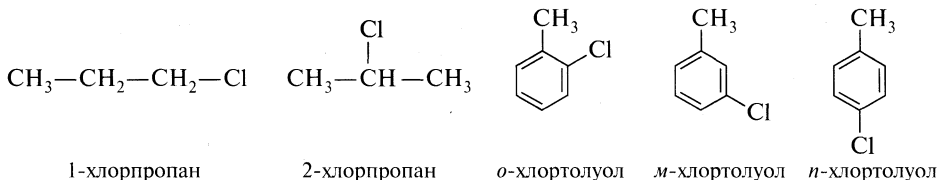
Изомерия углеродного скелета. Этот тип изомерии вытекает из возможности построения углеродных скелетов с различной степенью разветвленности при заданном числе углеродных атомов.

Примерами таких изомеров могут быть углеводороды состава C_4H_{10} и C_5H_{12} :

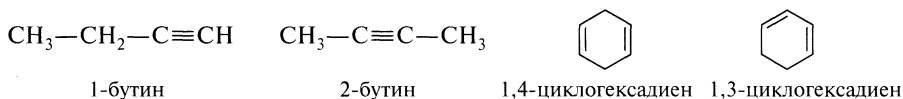


Число изомеров такого типа очень быстро возрастает с увеличением числа углеродных атомов, и углеводород состава $\text{C}_{20}\text{H}_{42}$ (эйкозан) имеет их 366 319.

Изомерия положения функциональной группы. Атомы или группы атомов, не входящие в состав углеродного скелета, могут быть соединены с различными углеродными атомами углеродной цепи или цикла. Такой вид изомерии можно проиллюстрировать следующими примерами:

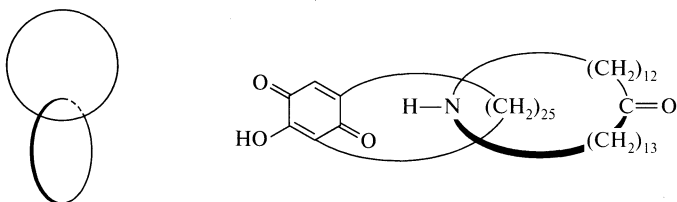


К этому типу изомерии следует отнести изомерию, вызванную различным положением двойных и тройных связей в углеродном скелете:

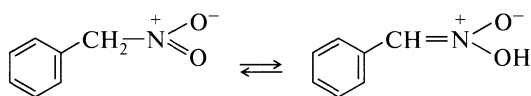


Топологическая изомерия. Это еще один вариант структурной (статической) изомерии, который стал практической реальностью, относится к катена-нам, ротаксанам, узлам.

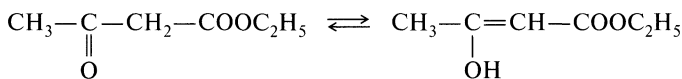
Изомеры этого типа могут отличаться размерами, числом колец, гантелей и других элементов своей структуры. В катенанах, например, два кольца топологически замкнуты друг в друге. Одно из таких соединений было синтезировано в 1964 г. (А. Люттрингхауз и Г. Шилл):



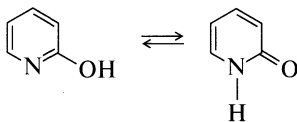
Таутомерия. Если между двумя структурными изомерами существует равновесие, то говорят о *таутомерии* или о таутомерных соединениях. Этот вид динамической структурной изомерии достаточно распространен в органической химии и охватывает значительный круг взаимных превращений: *азо-гидразо-*, *амид-имидные*, *кето-енольные* и другие взаимные превращения органических соединений:



нитро-аци-нитро-таутомерия фенолнитрометана



кето-енольная таутомерия ацетоуксусного эфира

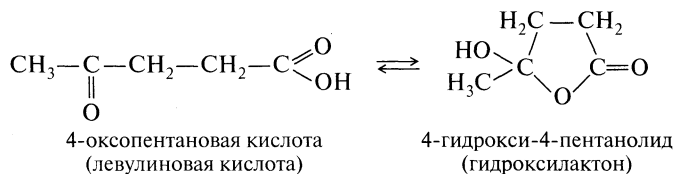


лактим-лактаминная таутомерия 2-гидроксипиридина

Во всех этих примерах мигрирующей частицей является протон. Подобного рода таутомерия называется *прототропией* и является частным случаем *катионотропии*. *Анионотропия* достаточно широко распространена в ряду аллильных соединений, содержащих заместители, способные к миграции в виде стабильных анионов (Cl^- , Br^- и др.):

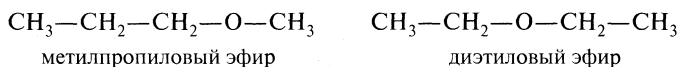


Еще одним видом таутомерных превращений органических соединений является *кольчато-цепная* таутомерия:



Метамерия. Если в углеродный скелет включен гетероатом, то различные изомеры могут быть получены путем перераспределения атомов углерода, расположенных в различных фрагментах цепи. Изомерия такого типа проявляется у многих классов органических соединений: простых эфиров, функциональных производных карбоновых кислот, аминов и других соединений:

простые эфиры



алифатические амины



Пространственная изомерия. Раздел химии, изучающий пространственное строение молекул и влияние его на физические и химические свойства вещества, на направление и скорость их реакций, называется *стереохимией*.

Стереοизомерия обусловлена следующими причинами:

1. Строгой направленностью связей в пространстве, что определяет первичный каркас молекулы — ее конфигурацию.

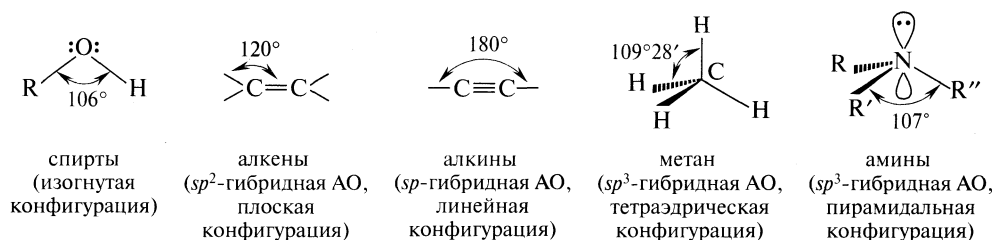
2. Возможностью вращения вокруг связи, соединяющей два соседних атома.

Пространственная направленность ковалентных связей атома углерода, органогенов и других атомов, участвующих в образовании ковалентной связи, зависит прежде всего от числа связывающих и неподеленных электронных пар на валентной оболочке. Электронные пары на молекулярной орбитали стремятся расположиться на максимальном удалении друг от друга, что объясняется их взаимным отталкиванием. Отсюда пространственная форма молекул определяется наиболее вероятным расположением связывающих и неподеленных пар электронов:

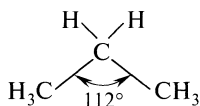
- молекулы, в которых атом углерода связан с четырьмя одинаковыми элементами типа CCl_4 , $\text{C}(\text{CH}_3)_4$ и т. п., имеют форму тетраэдра;
- молекулы, в которых атом углерода связан с гетероатомом со свободной парой электронов [$(\text{CH}_3)_3\text{N}$, $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ и др.], характеризуются пирамидальной структурой;

• молекулы, в которых атом углерода связан с гетероатомом (O, S, Se и др.), в котором из шести электронов внешней оболочки только два участвуют в образовании связующих пар, а четыре сохраняются в виде неподеленных пар, принимают изогнутую форму;

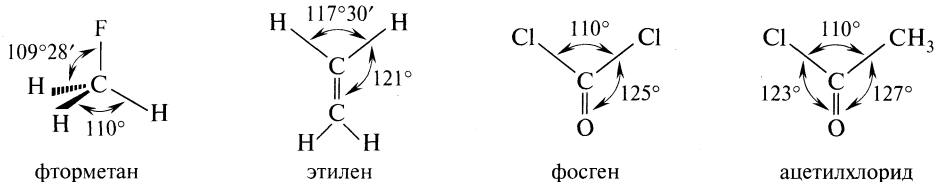
• углы между связями зависят от природы и способа перекрывания составляющих их АО:



Валентные углы в метане имеют теоретическое значение, т. е. $109^\circ 28'$, однако уже в пропане в метиленовой группе (C—C-связи) они близки к 112° :



Еще в большей степени деформированы углы в соединениях, содержащих гетероатомы. В этиленовых углеводородах валентные углы деформированы за счет напряжения:



Способы пространственного изображения молекул. Классические структурные формулы не пригодны для пространственного изображения органических соединений. Наилучшее представление о пространственном строении молекул можно получить с помощью моделей Дрейдинга. В этом типе моделей строго соблюдаются внутримолекулярные расстояния, однако не учитываются относительные размеры отдаленных атомов. Этому недостатка лишены полусферические модели Стюарта—Бриглеба, в которых сохранены атомные радиусы (0,1 нм соответствует 1,5 см) (рис. 2.1).

Для пространственного изображения молекул используются четыре типа стереохимических формул: перспективные («летающие клинья», «лесопильные козлы») и проекционные формулы Ньюмена и Фишера:

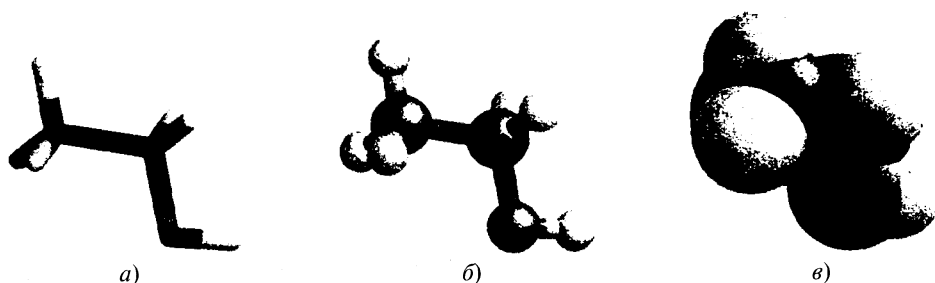
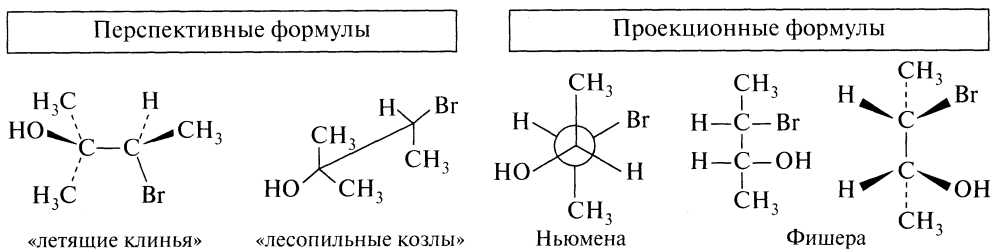


Рис. 2.1. Стержневая (а), шаростержневая (б) и объемная (в) модели молекулы этилового спирта



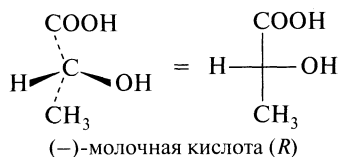
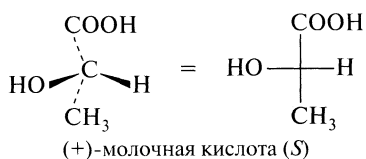
В проекции «летающие клинья» молекула изображается сбоку, при этом связи, обращенные к наблюдателю, изображаются жирной чертой или заштрихованным клином, а связи, уходящие за плоскость бумаги, — пунктирной линией или штриховым клином. Обычная валентная черта обозначает связь, лежащую в плоскости бумаги.

В проекции Ньюмена молекулу рассматривают вдоль связи между какими-либо двумя атомами и проектируют остальные связи этих атомов на плоскость. При этом удаленный атом изображается в виде окружности, передний — в виде точки, линии связей начинаются, соответственно, от окружности и от точки. Если какие-либо связи на проекции совпадают, то их изображают под небольшим углом друг к другу.

Для изображения соединений с асимметрическим атомом углерода используется способ проекции, предложенный в 1891 г. Э. Фишером.

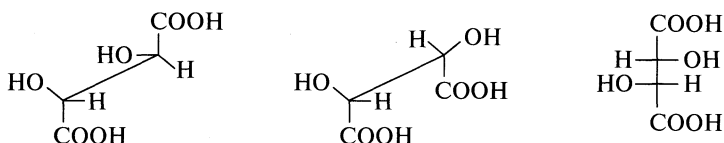
Чтобы получить проекционную формулу Фишера, сначала надо повернуть молекулу так, чтобы горизонтально расположенные группы были направлены к наблюдателю, а вертикально расположенные группы — от наблюдателя, и далее молекула проецируется на лист бумаги.

Построение проекционных формул Фишера
для молекулы с одним асимметрическим атомом



Аналогичные приемы применяются для изображения проекционных формул Фишера для молекул, содержащих более одного асимметрического атома.

Проекционные формулы Фишера для молекулы
с двумя асимметрическими атомами



Основное требование, установленное Э. Фишером, состоит в том, что горизонтальные линии представляют собой связи, расположенные выше плоскости бумаги, а вертикальные — за плоскостью бумаги. Главную цепь нужно ориентировать так, чтобы вверх был направлен тот ее конец, который, согласно номенклатуре IUPAC, имеет наименьший номер.

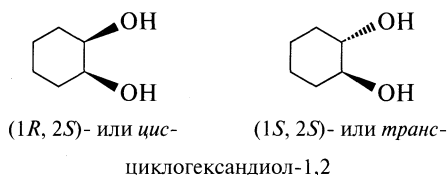
При использовании проекции Фишера следует помнить, что перемена двух заместителей местами или вращение всей формулы на 90° (270°) приводит к обращению конфигурации, т. е. превращает молекулу в ее энантиомер. Напротив, двукратная перемена местами заместителей или вращение на 180° без выведения из плоскости проекции не влияет на конфигурацию.

В настоящее время разработаны и широко используются компьютерные программы (Hyper Chem, Chem Win, ISISDraw и др.), позволяющие строить стереохимические формы и изображения молекулярных моделей в разных проекциях. Эта возможность использована при подготовке настоящего пособия.

Основные термины и понятия стереохимии. Стереοизомеры — соединения, имеющие одинаковое строение, но различную геометрию, т. е. различное расположение атомов в пространстве.

Стереοизомеры могут различаться конфигурациями, тогда они называются *конфигурационными изомерами* или конформациями, их называют *конформационными изомерами*.

Конфигурация молекулы — это пространственное расположение входящих в нее атомов или атомных группировок без учета различий, возникающих вследствие вращения вокруг одинарных связей. Примерами таких соединений могут служить изомеры циклогександиола:



Конформация молекулы определенной конфигурации — это различное пространственное расположение входящих в нее атомов или атомных группировок, возникающее в результате вращения вокруг одинарных связей.

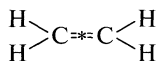
Понятия «конфигурация» и «конформация» весьма близки, и их часто невозможно связать с конкретными термодинамическими параметрами. Вместе с тем считается, что конформационные превращения протекают намного легче.

Конформер (поворотный изомер) — молекула, находящаяся в наиболее устойчивой конформации, при незначительном отклонении от которой атомы самопроизвольно возвращаются в первоначальное положение.

Оптические изомеры — пространственные изомеры, имеющие одинаковый количественный и качественный состав, одинаковое химическое строение, но отличающиеся способностью вращения плоскополяризованного света.

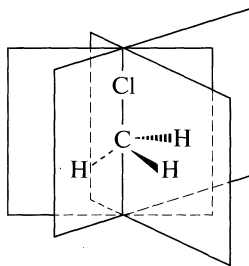
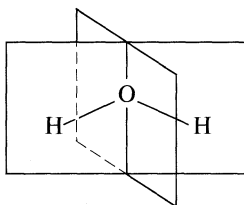
Центр симметрии — это точка в центре молекулы, относительно которой каждому атому в молекуле соответствует эквивалентный атом на линии, проходящей через эти атомы и центр молекулы.

Бензол и этилен — примеры молекул с центрами симметрии:



Плоскость симметрии — плоскость, проходящая через молекулу по связи или системе связей таким образом, что образующиеся части относятся друг к другу как предмет и его зеркальное изображение.

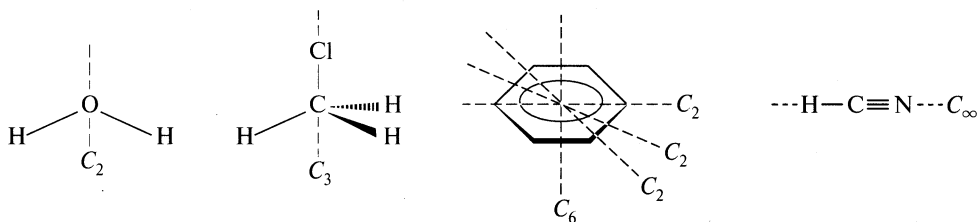
В зависимости от строения молекулы ей может соответствовать одна или несколько плоскостей симметрии. Вода имеет две плоскости симметрии, а хлорметан — три:



Ось симметрии n -го порядка C_n — такая ось, при которой вращение молекулы на угол $2\pi/n = 360/n$ приводит к структуре, не отличающейся от исходной.

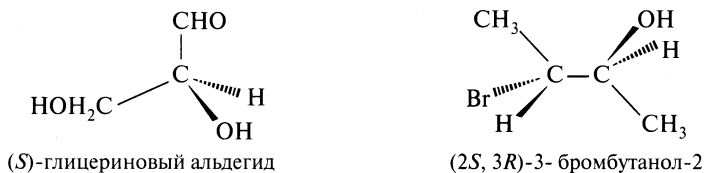
Условию $n = 1$ удовлетворяет любая молекула, молекула воды имеет ось симметрии второго порядка C_2 , хлорметан третьего порядка C_3 , а в бензоле наряду с шестью осями C_2 , лежащими в плоскости молекулы и проходящими

ми через центр симметрии, имеется ось C_6 , перпендикулярная плоскости кольца:



Хиральный центр (от греч. *cheir* — рука) — центр дисимметрии молекулы; в углеводородах и их производных — атом углерода, связанный с четырьмя различными заместителями.

Глицериновый альдегид и 3-бромбутанол-2 — примеры соединений, содержащих один и два хиральных центра, соответственно:



Хиральность — способность соединений существовать в виде пары несовместимых между собой зеркальных изображений.

Если молекула не имеет ни центра, ни плоскости симметрии, то она хиральна. Если молекула имеет центр или плоскость симметрии, то она ахиральна и не может иметь энантиомеров.

Энантиомеры (оптические антиподы) — стереоизомеры, которые относятся друг к другу как предмет и его зеркальное изображение.

В энантиомерах внутренние взаимоотношения атомов и групп атомов в молекуле одинаковы. В результате они ведут себя одинаково по отношению к ахиральным химическим реагентам или при измерении физических величин; реагируют с одинаковой скоростью с ахиральными реагентами, давая либо один и тот же продукт, либо энантиомерные вещества. Энантиомеры имеют идентичные физические свойства: температуру кипения, температуру плавления, показатель преломления, плотность, ультрафиолетовый и инфракрасный спектры, спектры ядерного магнитного резонанса, масс-спектр, дипольный момент, кислотность, рентгено- и электронограммы и т. п. Однако с хиральными молекулами они реагируют с различными скоростями (сравните отношение левой и правой перчаток к правой руке) и по-разному ведут себя при измерении нескалярных физических величин, таких как оптическое вращение или дисперсия оптического вращение. Яркое свидетельство существенного различия в поведении энантиомеров по отношению к хиральным реагентам видно на примере высочайшей избирательности биохимических реакций.

Обычно реакционная способность двух энантиомеров по отношению к ферментам настолько отлична, что в реакцию вступает только один из двух энантиомеров. Различия во вкусе, запахе, фармакологических свойствах энантиомеров — результат их различной реакционной способности к дисимметричным ферментам организма человека.

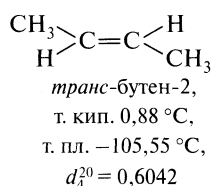
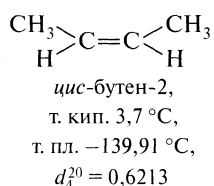
Диастереомеры — стереомеры, которые не являются зеркальными изображениями друг друга. Другими словами: стереоизомеры, не являющиеся энантиомерами, являются диастереомерами.

Диастереомеры имеют совершенно различные физические свойства, так как в отличие от энантиомеров расположение различных атомов и групп относительно друг друга в диастереомерах неодинаково. Различные расстояния между соответствующими группами в диастереомерах обуславливают различия в физических и химических свойствах. Ниже приведены свойства стереоизомеров винной кислоты.

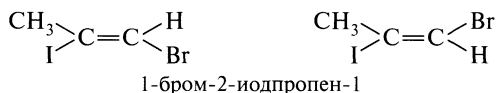
| | | | | |
|---|--|--|--|--|
| Сtereoизомеры | $\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{HO} - \text{C} - \text{H} \\ \\ \text{COOH} \end{array}$ | $\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{OH} - \text{C} - \text{H} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{COOH} \end{array}$ | Смесь равных количеств (I + II) | $\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{COOH} \end{array}$ |
| | (I) | (II) | (III) | (IV) |
| Сtereoхимия | D-(2R, 3R) | L-(2S, 3S) | DL-(рац-) | 2R, 3S |
| Тривиальное название | Винно-каменная кислота | — | Виноградная кислота | Мезовинная кислота |
| $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$ (в воде), град | +12 | –12 | Неактивна | Неактивна |
| Т. пл., °C | 170 | 170 | 205 | 140 |
| Растворимость при 20 °C, г/100 мл воды | 139 | 139 | 21 | 125 |
| pK_{a1} | 2,98 | 2,98 | 2,98 | 3,22 |
| pK_{a2} | 4,34 | 4,34 | 4,34 | 4,82 |

Геометрическая цис-транс-изомерия; E,Z-изомерия. Алкены и их

производные с общей формулой $\begin{array}{c} a \\ \diagup \\ \text{C} = \text{C} \\ \diagdown \\ b \end{array} \begin{array}{c} d \\ \diagdown \\ \text{C} = \text{C} \\ \diagup \\ c \end{array}$ могут существовать в виде двух пространственных изомеров — π -диастереомеров. При этом необходимым условием появления π -диастереомерии является неидентичность заместителей $a \neq b$ и $c \neq d$. Такие изомеры отличаются друг от друга различным расположением заместителей относительно плоскости симметрии π -связи. Для обозначения изомеров этого типа используются приставки *цис*- и *транс*-. У *цис*-изомеров одинаковые заместители расположены по одну сторону плоскости симметрии, у *транс*- по разные:



Если все заместители при двойной связи различны, возникает проблема отнесения таких соединений к *цис*- или *транс*-формам, например:

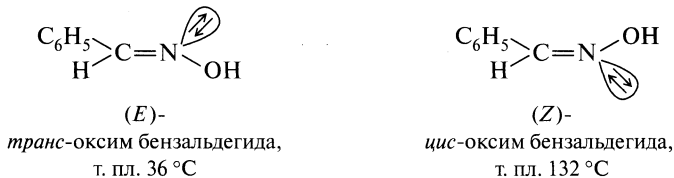


Общепринятой системой (номенклатура IUPAC) отнесения алкена типа $abC=Cd$ к *цис*- или *транс*-ряду стала система, по которой вначале определяется старшинство заместителей:



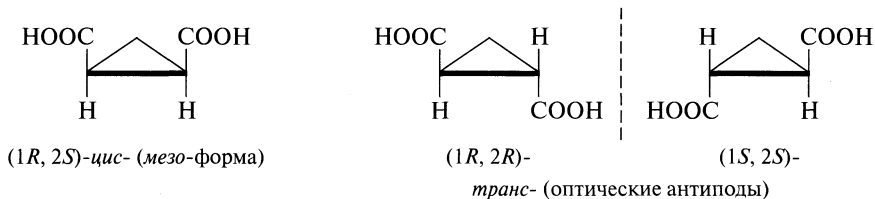
Если a старше b , а c старше d , то конфигурация соединения, где a и c находятся в *цис*-положении, относят к *цис*- и обозначают буквой Z (от нем. *zusammen* — вместе). Если a и c (старшие заместители) находятся в *транс*-положении, то конфигурацию относят к *транс*- и обозначают буквой E (от нем. *entgegen* — напротив).

Изомерия аналогичного типа наблюдается в случае двойных связей $>C=N-$ и $-N=N-$; однако условия изомеризации таких связей значительно менее жесткие, чем двойной связи $>C=C<$, так как изомеризация в ряду ненасыщенных азотсодержащих соединений может проходить путем инверсии электронной пары, а не вращения вокруг $C=N$ -связи:



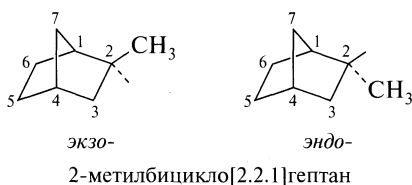
К *цис*- и *транс*-изомерам тесно примыкает еще одна группа геометрических изомеров — *цис-транс*-изомеры циклических соединений. Как и у непредельных соединений, в циклических плоскость симметрии создается за счет замкнутого цикла, что также не допускает свободного вращения вокруг $C-C$ -связи. Причем кольцевым системам геометрической изомерии часто сопутствует оптическая изомерия. Кроме того, в случае больших циклов возникает возможность конформационной изомерии.

Для одинаковых заместителей только *транс*-форма может быть расщеплена на оптические антиподы; при разных заместителях каждый из геометрических изомеров может быть разделен на оптические антиподы:

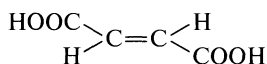


циклопропан-1,2-дикарбоновая кислота

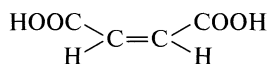
Еще один вид геометрической изомерии наблюдается в мостиковых системах. В случае норборнана заместитель может располагаться с той же стороны, что и мостик (C7), т. е. снаружи кольца, образованного атомами C2, C3, C5 и C6. Такой изомер называется *экзо*-изомером. Если заместитель располагается с обратной стороны кольца (с другой стороны мостика), то такой изомер называется *эндо*-изомером:



Межатомные расстояния и соответственно электронное влияние атомов в молекулах геометрических изомеров различны, поэтому они обладают разными физическими и химическими свойствами:



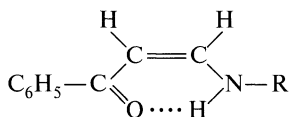
фумаровая кислота,
т. пл. 296,4 °С,
растворимость в воде при 25 °С 7 г/л,
 pK_{a1} 3,02, pK_{a2} 4,38



малеиновая кислота,
т. пл. 139—140 °С,
растворимость в воде при 25 °С 788 г/л,
 pK_{a1} 1,92, pK_{a2} 6,23

Малеиновая кислота при нагревании до 110 °С легко образует ангидрид, в то время как фумаровая кислота превращается в malein anhydride лишь в жестких условиях — при температуре 270—280 °С.

Как правило, более устойчивыми являются *транс*-изомеры, однако есть и исключения. Стабилизация *цис*-форм может осуществляться за счет образования внутримолекулярной водородной связи, как это наблюдается в эн-аминах:



Цис-транс-изомеры способны превращаться друг в друга при нагревании, облучении светом и других физических или химических воздействиях. Энергия такого превращения достаточно высока. Так, для бутена-2 она составляет ~167 кДж/моль. Установлено, что на величину барьера вращения влияет природа заместителей: их объем и характер электронного взаимодействия с двойной С=С-связью.

Оптическая изомерия. Истоки оптической стереохимии относятся к тому времени, когда только стала зарождаться органическая химия как наука. В начале XVIII в. французским физиком Э. Малюсом было открыто явление

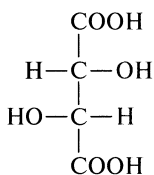
двойного лучепреломления при прохождении света через призму Николя. Через пять лет (1818) после открытия этого явления другой французский ученый Ж. Био открыл, что ряд органических веществ (сахар, скипидар), если их поместить между двумя призмами Николя, изменяют угол, при котором наблюдается прохождение света. Так было открыто явление оптической активности. Свои обобщения о природе этого явления Ж. Био выразил в уравнении (*закон Био*):

$$\alpha = [\alpha]_{\lambda}^t l d,$$

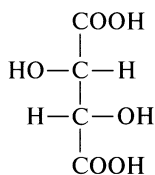
где α — угол вращения; l — длина пути, по которому проходит луч света; d — плотность или концентрация; $[\alpha]_{\lambda}^t$ — коэффициент пропорциональности, зависящий от природы вещества, длины света, температуры и природы растворителя. Заслуга Ж. Био была не только в открытии оптической активности некоторых органических веществ, но и в понимании того, что она связана с их природой (структурой молекул).

Важные открытия в области стереохимии были сделаны еще одним французским ученым Л. Пастером в 50-х гг. XVIII в. Л. Пастер был первым, кому удалось доказать на примере винных кислот, что оптическая активность не связана с формой кристалла, а является результатом внутренней дисимметрии молекулы.

При рассмотрении кристаллических солей винных кислот, обладающих оптической активностью [называемой в настоящее время (+)-винной кислотой], и неактивной кислоты [(±)-винная кислота рацемат] он обнаружил, что все кристаллы (+)-винной кислоты дисимметричны и имеют одинаковую конфигурацию. Соли (±)-винной кислоты также дисимметричны, но двух видов, и каждый кристалл одного вида относится к кристаллу другого, как предмет к своему зеркальному изображению. Разделив механически кристаллы двух соединений, он получил две кислоты, которые отклоняли плоскость поляризации на одинаковый угол, но в разные стороны. Л. Пастер правильно приписал оптическую активность (+)-винной кислоты дисимметрии самих молекул, а не ее кристаллов. Свое открытие Л. Пастер сделал задолго до создания теории химического строения, что, по его словам, *открыло новую и непредвиденную дорогу в расследование молекулярного строения вещества*. Позднее Л. Пастером была синтезирована (–)-винная кислота. Природная винная кислота представляет собой не индивидуальное соединение, а смесь равных количеств (+)- и (–)-кислот:



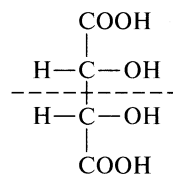
(+)-винная
кислота (R, R)



(–)-винная
кислота (S, S)

Смесь равных
количеств (+) и (–)

(±)-винная кислота
или рацемическая кислота

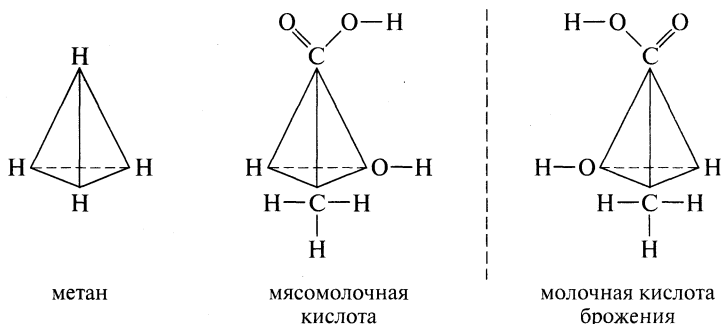


мезовинная
кислота

Здесь также приведена мезовинная кислота, которая является оптически неактивным стереоизомером (+)- и (–)-винных кислот. Ее неактивность, как увидим далее, связана не с внешней, как у (±)-винной кислоты, компенсацией, а с внутренней. Она имеет плоскость симметрии и поэтому не дисимметрична (ахиральна) и не может вращать плоскость поляризации ни при каких условиях.

Представление о том, что оптическая активность вызвана дисимметрией молекулы, было разработано в 1874 г. в исследованиях Ж. А. Ле-Беля (Франция) и Я. Х. Вант-Гоффа (Голландия). Теоретической основой для работ Вант-Гоффа стала *теория химического строения А. М. Бутлерова*. Заслуга Вант-Гоффа (лауреат Нобелевской премии, 1901) заключалась в том, что он придал теории химического строения «третье измерение» — вывел из плоскости в пространство.

Вант-Гофф сделал предположение, что валентности атома направлены к четырем углам тетраэдра; отсюда молекула метана CH_4 представляет собой тетраэдр с атомами водорода в углах и углеродным атомом в центре:



Если углеродный атом связан с четырьмя различными заместителями, как в молочной кислоте, то возможно два расположения заместителей: CH_3 , H , OH и COOH . Заместители в молочной кислоте брожения и в мясомолочной кислоте располагаются так, что молекулы не могут быть совмещены и представляют собой зеркальные изображения друг друга и соответствуют право- и левовращающим формам молочной кислоты.

Обе молочные кислоты имеют одинаковый количественный и качественный состав (формулы $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$). Различаются же они только молекулярной архитектурой (расположением атомов в пространстве) и поэтому называются *стереоизомерами*.

***R,S*-номенклатура стереоизомеров.** Для обозначения конфигурации асимметрических атомов углерода в хиральных молекулах в настоящее время используется система, которая была предложена Р. Каном, К. Ингольдом и В. Прелогом (1951) и получила название *R,S*-системы (от лат. *rectus* — правый, *sinister* — левый). В основе этой номенклатуры лежит принцип старшинства заместителей, связанных с хиральным центром.

Для установления порядка старшинства заместителей руководствуются следующими правилами:

1. Атомы, непосредственно связанные с асимметрическим центром, по старшинству располагают таким образом, что атом с большим атомным номером является старшим:

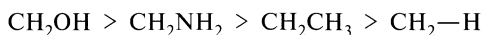


2. Большее массовое число атома имеет преимущество перед меньшим. Это правило относится к изотопам:



3. Несвязанные электроны уступают старшинство атомам и имеют более низкий порядок, чем, например, атом водорода.

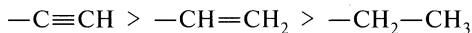
4. Если два или более атомов, непосредственно связанных с асимметрическим центром, одинаковы, то порядок старшинства определяется атомными номерами второго или следующего атомов, например:



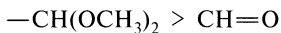
5. Если второй (или последующий) атомы одинаковы, но число таких атомов разное, то группа, имеющая больше заместителей с более высоким атомным номером, считается старшей, например:



6. Когда атом, связанный с асимметрическим центром, имеет кратные связи, то атом на другом конце двойной связи считается дважды (для двойной связи) или трижды (для тройной связи), например:



7. Группы с реально существующими атомами старше тех группировок, где такие же атомы проявляются за счет двойных или тройных связей:



8. Заместитель с *R*-конфигурацией старше заместителя с *S*-конфигурацией, а группировка атомов с *Z*-конфигурацией двойной $\text{C}=\text{C}$ -связи старше, чем группа с *E*-конфигурацией.

После распределения заместителей по старшинству молекулярную модель располагают в пространстве таким образом, чтобы младший заместитель был удален от глаза наблюдателя. Если при этом старшинство оставшихся трех заместителей падает по часовой стрелке, центру хиральности приписывается *R*-конфигурация. Если старшинство заместителей уменьшается против часовой стрелки, конфигурацию у хирального центра обозначают буквой *S* (рис. 2.2).

Написание *R*- и *S*-конфигурации легко запомнить, если руководствоваться следующим мнемоническим правилом.

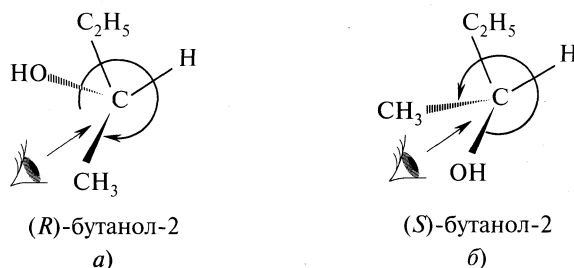
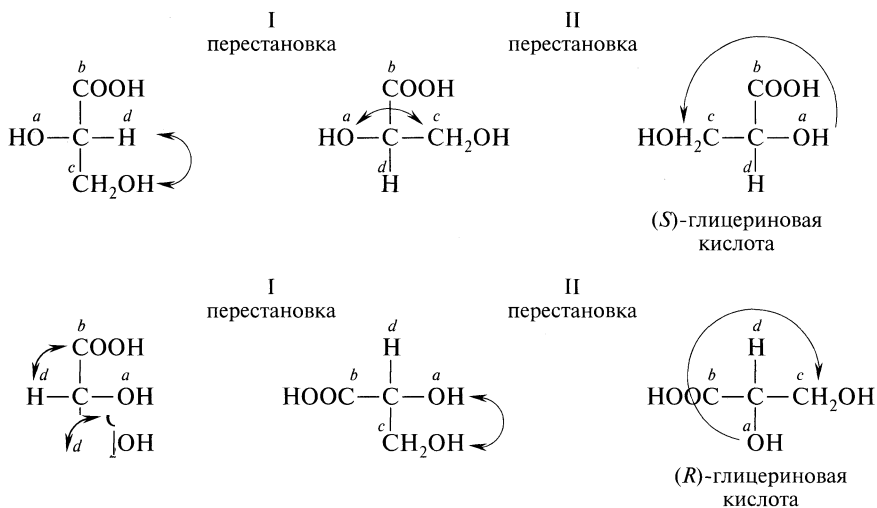


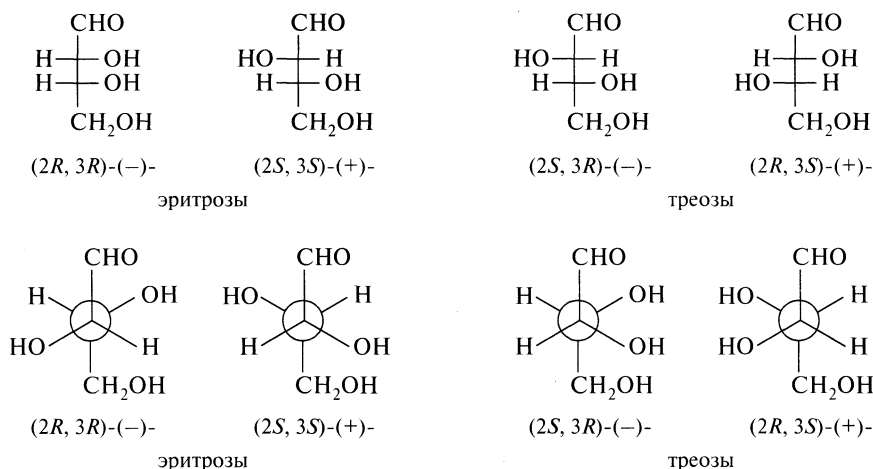
Рис. 2.2. Определение конфигурации асимметрического атома углерода в молекулах энантиомеров бутанола-2 по *R,S*-системе: старшинство заместителей падает ($\text{HO} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{CH}_3$) по часовой стрелке (a) и против часовой стрелки (б)

Направление падения старшинства заместителей у асимметрического атома углерода по часовой стрелке совпадает с написанием верхней части буквы *R*, а против часовой стрелки — с написанием верхней части буквы *S*.

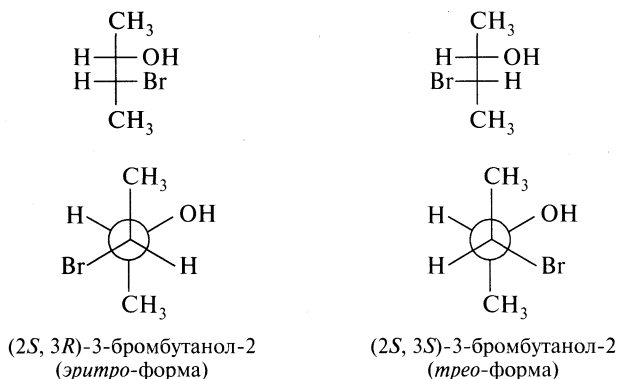
Обозначение конфигурации хиральных центров можно провести с применением проекционных формул Фишера. Для этого ее необходимо преобразовать так, чтобы младший заместитель *d* (падение старшинства заместителей $a \rightarrow b \rightarrow c \rightarrow d$) разместился на одной из вертикальных связей, что соответствует положению заместителя за плоскостью чертежа. При этом следует учитывать правило, что для сохранения стереометрического смысла формулы надо сделать две (или любое четное число) перестановки заместителей у одного асимметрического атома. Если после преобразования проекции падение старшинства остальных трех группировок (*abc*) происходит против часовой стрелки, то асимметричному атому приписывают *S*-конфигурацию, в противоположном случае — *R*-конфигурацию:



Геометрическая эритро-трео-изомерия. Этот тип изомерии также тесно связан с оптической изомерией и проявляется в соединениях, имеющих два хиральных центра. Название произошло от названия альдотетроз — *эритрозы*, у которой заместители (ОН-группы) расположены по одну сторону связи С—С (сближены друг с другом), и *треозы*, у которой гидроксильные группы расположены по обе стороны связи С—С (удалены друг от друга):

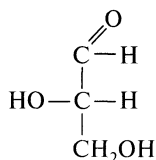


Исходя из конфигурации эритроз, соединения называются *эритро*-изомерами, если при вращении их проекций Ньюмена можно одновременно попарно совместить заместители равного старшинства. Если же этого сделать невозможно, то такие изомеры называются *трео*-изомерами. В соответствии с этим (2*S*, 3*R*)-3-бромбутанол-2 относится к *эритро*-ряду, а (2*S*, 3*S*)-3-бромбутанол-2 — *трео*-ряду:

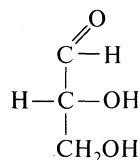


D,L-Система обозначения конфигурации. Более ранней системой обозначения конфигурации хиральных молекул является система, предложенная М. А. Розановым (1906). В соответствии с этой системой левовращающему

глицериновому альдегиду была произвольно приписана формула (I), а правовращающей форме — структура (II):

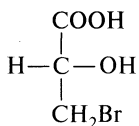


L (-)-глицериновый альдегид (I)

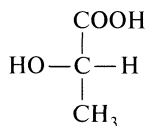


D (+)-глицериновый альдегид (II)

Конфигурацию других хиральных молекул устанавливают путем сравнения их конфигурации с конфигурацией одного из энантиомеров глицеринового альдегида. Соединения, конфигурация которых соответствует конфигурации оптически активного левовращающего глицеринового альдегида, относят к L-стереохимическому ряду и, соответственно, соединения, в которых расположение атомов и атомных групп похоже на конфигурацию правовращающего глицеринового альдегида, относят к D-ряду:

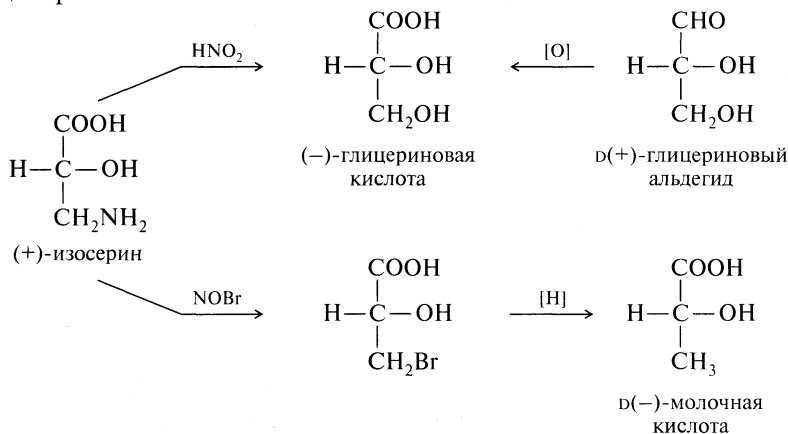


(R) D (-)-3-бром-2-гидроксипропановая кислота

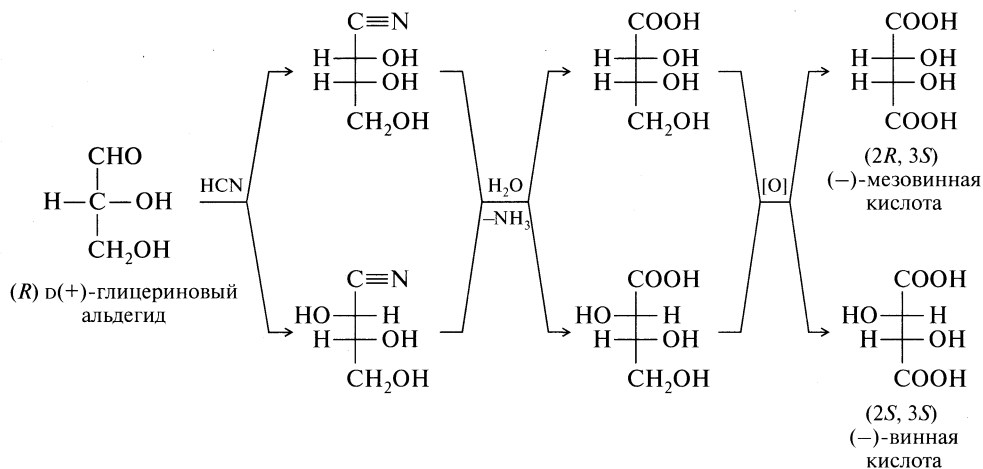


(S) L (+)-молочная кислота

Отнесение стереоизомеров к D- или L-стереохимическому ряду проводили путем химических превращений исследуемого соединения в соответствующий глицериновый альдегид или, наоборот, глицеринового альдегида в исследуемое соединение. Причем все хиральные превращения не должны затрагивать асимметрический атом углерода, а если и затрагивают, то должны иметь прогнозируемый результат. Следующая схема иллюстрирует, каким образом конфигурация (-)-молочной кислоты была связана с D(+)-глицериновым альдегидом. Ни одно из химических превращений не затрагивает асимметрический центр:

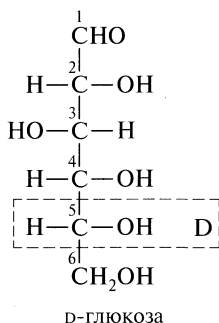


Абсолютная конфигурация при асимметрическом центре в настоящее время может быть определена рентгенографическим методом по методике, разработанной голландским исследователем И. Бийвотом (1951) на примере (+)-винной кислоты. При этом ее конфигурация оказалась такой же, какую для нее установили химическим путем:

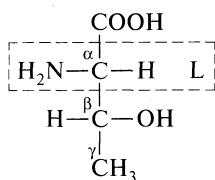


D, L-Система имеет ограниченное применение и используется в основном в химии углеводов и аминокислот.

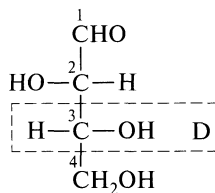
Согласно системе, принятой для углеводов, к глицериновому альдегиду относят конфигурацию асимметрического атома углерода, имеющего наибольший номер, и это определяет отнесение конфигурации молекулы в целом к D- или L-ряду. Для глюкозы таким атомом является C5. В представленной конформации глюкозы у пятого тетраэдра гидроксил направлен вправо (как у D-глицеринового альдегида), следовательно, она относится к D-ряду, и ее следует называть D-глюкозой:



Конфигурация же α-аминокислот, содержащих два или более асимметрических центра, определяется по асимметрическому атому углерода, имеющему наименьший номер, т. е. по α-углеродному атому аминокислоты:



L-треонин



D(-)-треоза

Конформационная изомерия. Наиболее общим определением понятия «конформация» является то, которое дал Н. С. Зефиров:

Конформацией является любое моментальное относительное расположение ядерного остова молекулы в пространстве. Молекула есть множество, элементом которого является конформация.

Конформационная изомерия обусловлена наличием барьеров вращения вокруг простых связей даже при отсутствии пространственных затруднений. Значение энергетических барьеров невелико (12—40 кДж/моль), поэтому конформеры, как правило, нельзя разделить.

По современным представлениям, наличие барьеров потенциальной энергии (барьеров вращения) связано с наличием нескольких факторов, которые влияют на внутреннюю энергию молекулы.

1. *Напряжение Байера* — изменение валентных углов (E_1). Оно характерно не только для циклических соединений, но и для ациклических.

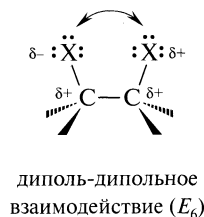
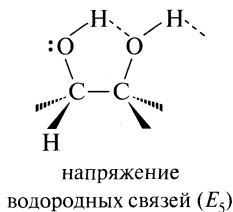
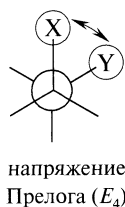
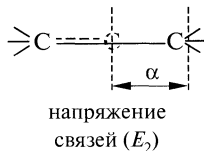
2. *Напряжение связей* — изменение межатомных расстояний, т. е. растягивание или сжатие химических связей (E_2).

3. *Торсионное напряжение* (питцеровское напряжение) — отклонение от наиболее выгодной конформации (E_3).

4. *Напряжение Прело* (трансаннулярное напряжение) — взаимное отталкивание сближенных атомов вследствие внутримолекулярных сил Ван-дер-Ваальса (E_4).

5. *Диполь-дипольные взаимодействия* или взаимодействия, обусловленные образованием водородных связей (E_5).

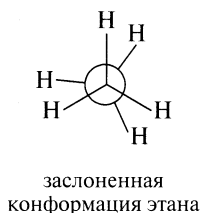
6. Диполь-дипольное взаимодействие (E_6).



Геометрия реальной молекулы, циклической или ациклической, соответствует той, в которой энергия внутримолекулярных взаимодействий имеет минимальное значение:

$$E_1 + E_2 + E_3 + E_4 + E_5 + E_6 = E_{\min}.$$

Простейшей молекулой, способной к внутреннему вращению, является *этан*. При вращении двух метильных групп вокруг связи С—С возникает бесчисленное множество конформаций, из которых, опираясь на взаимное электронное влияние атомов, следует выделить две: наиболее устойчивую — конформацию, в которой все шесть атомов расположены возможно дальше друг от друга, и конформацию, в которой взаимное влияние наибольшее. Первая конформация получила название *заторможенной* (или *скошенной*). Вторая, наиболее богатая энергией, — *заслоненной конформацией*:



При вращении метильных групп связи С—С на 360° каждая из конформаций повторяется три раза (рис. 2.3).

Потенциальная энергия заслоненной конформации на 11,7 кДж/моль больше, чем заторможенной. Отсюда энергетический барьер вращения в молекуле этана составляет 11,7 кДж/моль.

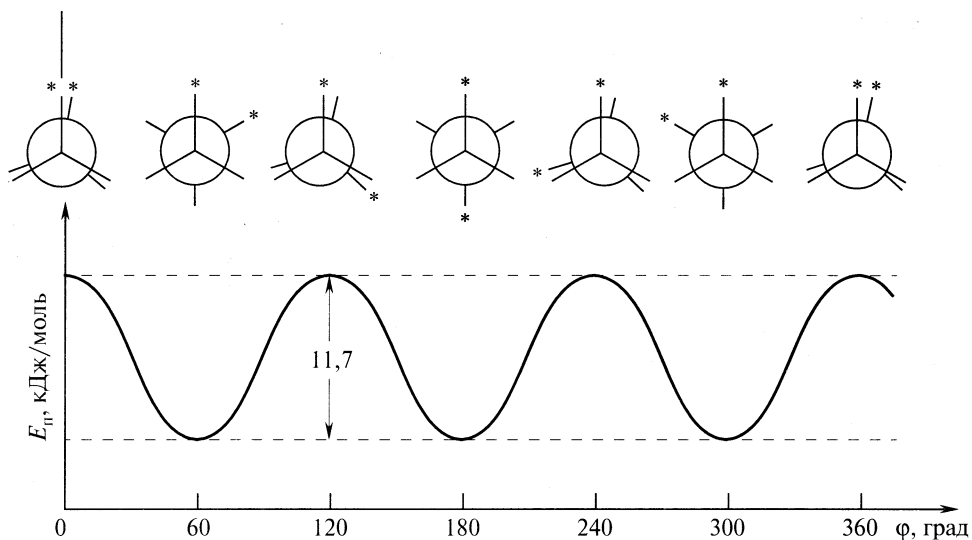


Рис. 2.3. Зависимость потенциальной энергии конформаций этана от угла поворота: звездочками условно показаны атомы водорода, по которым ведется отсчет

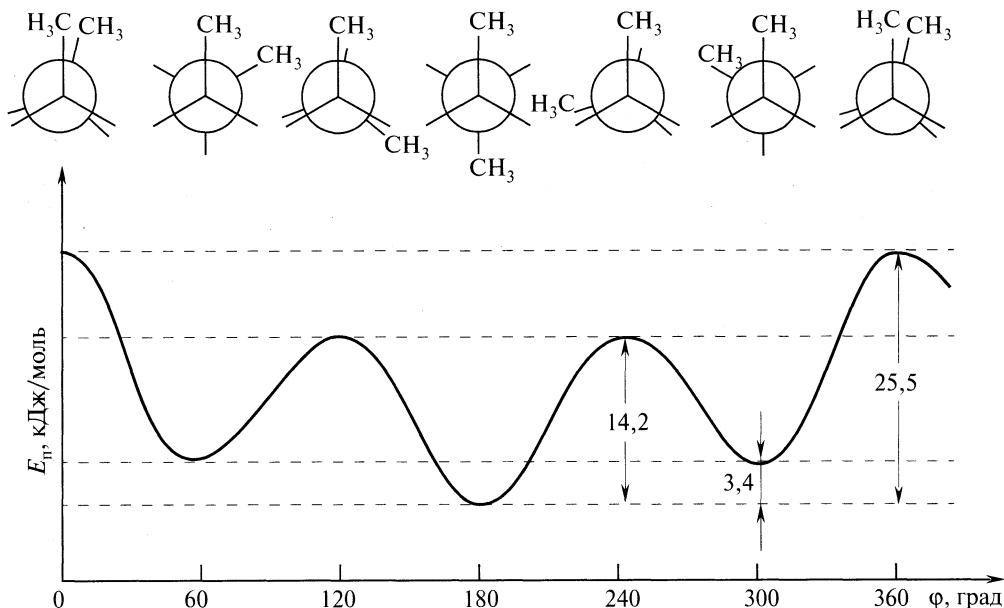


Рис. 2.4. Зависимость потенциальной энергии конформаций бутана от торсионного угла

При вращении вокруг центральной связи $C-C$ n -бутана на кривой потенциальной энергии наблюдаются три максимума и три минимума (рис. 2.4), соответствующие различным заслоненным и заторможенным конформациям. Из трех различных конформеров наиболее стабилен тот, в котором метильные группы находятся друг против друга (угол кручения равен 180°). Такой конформер называется *анти-* или *анти-перипланарной конформацией*. Конформеры с углом кручения 60 и 300° представляют собой энантиомеры, благодаря взаимодействию метильных групп их энергия примерно на $3,4$ кДж/моль больше. Эти конформеры получили название *гош-*, *син-клинальных* или *скошенных конформаций*. При комнатной температуре около 80% молекул n -бутана находится в *анти-перипланарной* конформации, а 20% — в *скошенной (син-клинальной)*.

Потенциальная энергия заслоненной конформации и определяется многими факторами, среди которых следует указать на важнейшие.

1. *Природа атомов, окружающих связь.* Барьер вращения вокруг связи углерод—галоген в этилгалогенидах составляет:

| | | | |
|----------------|------------|-------------|-------------|
| Соединение | C_2H_5-F | C_2H_5-Cl | C_2H_5-Br |
| E , кДж/моль | 13,8 | 14,8 | 14,9 |

2. *Состояние гибридизации атомов, образующих связь:*

| | | |
|----------------|-------------|----------------|
| Связь | sp^3-sp^3 | sp^3-sp^2 |
| Соединение | CH_3-CH_3 | $CH_3-CH=CH_2$ |
| E , кДж/моль | 11,7 | 8,3 |

Особенно сильно барьер вращения снижается, если в sp^3-sp^2 -связь входит гетероатом:

| | | | |
|----------------|---|--|--|
| Соединение | $\text{CH}_3-\overset{\text{H}}{\underset{ }{\text{C}}}=\text{O}$ | $\text{CH}_3-\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{C}}}=\text{O}$ | $\text{CH}_3-\overset{\text{OH}}{\underset{ }{\text{C}}}=\text{O}$ |
| E , кДж/моль | 4,8 | 3,3 | 2,0 |

3. *Пространственное расположение групп, которые участвуют в образовании связи С—С*, например, для 1,3-бутадиена установлено, что (*S*)-*транс*-конформация примерно на 8,2 кДж/моль стабильнее, чем (*S*)-*цис*-конформация. В целом барьер вращения вокруг центральной одинарной связи бутадиена оценивается примерно в 20,5 кДж/моль:



Конформации циклических молекул насыщенных углеводородов подробно рассмотрены в разделе 14.5 (книга 2).

ГЛАВА 3

ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ И СТРОЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

3.1. Теории химической связи

Электронная структура органических соединений формируется в результате взаимодействия атомных орбиталей (АО) атома углерода с АО практически подавляющего большинства элементов периодической системы Д. И. Менделеева, способных к образованию устойчивых связей с атомом углерода. При этом может образовываться несколько типов связей: ковалентная (σ - и π -связи), ионная, донорно-акцепторная, в том числе водородная, топологическая. Образующиеся при этом молекулярные орбитали (МО) могут быть локализованными (закрепленными) между двумя атомами или же делокализованными (распределенными) между тремя или большим числом ядер.

Вопрос о том, какие силы обуславливают объединение атомов в молекуле, был и остается одним из важнейших в химии. Его теоретические основы напрямую связаны с общей проблемой органической химии: установление связи между составом, строением и реакционной способностью органических соединений, предсказание их поведения при взаимодействии с сореагентом, раскрытием механизмов реакций.

Теория Берцелиуса. Первая научная теория химической связи была высказана Й. Я. Берцелиусом (1810), в основу которой было положено представ-

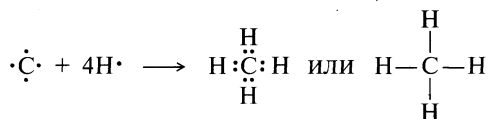
ление о том, что образование химических соединений обусловлено электростатическим притяжением разноименно заряженных ионов.

Следующий этап в развитии представлений о природе химической связи стал возможным после установления строения атомов элементов и создания теории строения их электронных оболочек.

В 1916 г. В. Косселем и Г. Н. Льюисом было дано объяснение природы химической связи в двух принципиально различных вариантах.

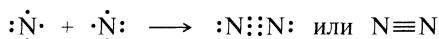
Теория Косселя. По Косселю, образование химической связи происходит при взаимодействии атомов *посредством перераспределения электронов* между ними, в результате чего образуются противоположно заряженные ионы, стягивающиеся в молекулы силами кулоновского взаимодействия. Нетрудно заметить, что теория Косселя воспроизводит теорию Берцелиуса на новой научной основе строения атомов.

Теория Льюиса. Согласно теории Льюиса (теории валентных связей ВС), тенденция атомов достроить свой внешний электронный слой до конфигурации благородных газов (s^2 или s^2p^6) может быть реализована путем образования общих электронных пар (обобществления нескольких электронов). Так, при сближении атома углерода, на внешнем электронном слое которого размещено четыре электрона, с четырьмя атомами водорода образуется четыре общих электронных пары:

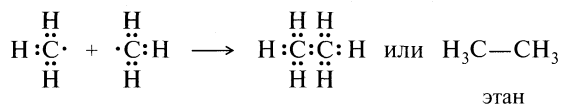
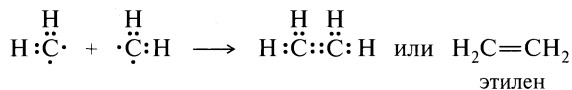
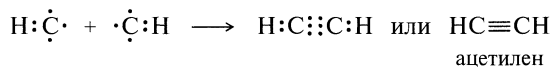


При этом углерод приобретает устойчивую электронную конфигурацию атома неона, атомы же водорода — двухэлектронную конфигурацию атома гелия.

Теория Льюиса объяснила образование двойных и тройных связей в молекулах, например:



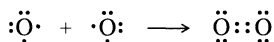
Идея образования двойных и тройных связей легко распространяется на соединения углерода и водорода. Исходя из электронного строения атома углерода, такие соединения с водородом, как CH , CH_2 , CH_3 , время жизни которых составляет несколько микросекунд, при взаимодействии друг с другом могут образовывать известные соединения:



Несмотря на исключительную значимость теории ВС в объяснении природы химической связи, следует отметить ее слабые стороны:

1. Согласно теории ВС, одинарная связь образуется за счет обобществления электронной пары. Вместе с тем известно большое число соединений, в которых связь атомов осуществляется нечетным числом электронов, например H_2^+ , B_2H_6 , $\text{Al}_2(\text{CH}_3)_6$ и др.

2. Теория Льюиса не объясняет парамагнетизм молекулы кислорода:



Нетрудно видеть, что все спиновые моменты электронов в молекуле кислорода скомпенсированы и ее суммарный спиновой момент равен нулю. Опыт же показывает, что кислород *парамагнитен*.

В решении этих вопросов значительный шаг вперед был сделан с использованием методов квантовой химии. Квантово-химические методы позволяют не только рассчитывать «коллективные» свойства электронов в молекулах — заряды на атомах, порядки связей и т. д., но и энергии, и конфигурации отдельных электронных уровней.

Согласно фундаментальному положению квантовой механики, электроны ведут себя как волны. Уравнение, описывающее поведение электрона, известно как *уравнение Шрёдингера* и для одноэлектронной системы имеет вид:

$$\nabla^2\psi + 8\pi^2m/h(E - E_{\text{п}})\psi = 0,$$

где ∇^2 — параметр Лапласа (сумма вторых производных по координатам x, y, z); ψ — волновая функция электрона; h — постоянная Планка; E — полная энергия системы; $E_{\text{п}}$ — потенциальная энергия.

В физическом смысле функция ψ — это амплитуда стоячей волны. Знак функции может быть положительным или отрицательным. Квадрат функции ψ^2 — есть вероятность нахождения электрона и соответствует плотности электронного облака в данной точке пространства с координатами x, y, z . Трехмерное изображение электронной плотности носит название *орбиталей* или электронных облаков.

На рис. 3.1 показано графическое изображение некоторых атомных орбиталей атома водорода.

Некоторые следствия из рассмотрения поведения электрона с точки зрения основных положений квантовой механики кратко могут быть сформулированы так:

- знаки «+» и «−» на s - и p -орбиталях означают не положительный или отрицательный заряд, так как обе доли электронного облака заряжены отрицательно, а являются знаками волновой функции;
- размеры, приблизительная мера энергии и число узловых поверхностей, считая и внешнюю ограничивающую оболочку атомной орбитали, определяются главным квантовым числом n ($n = 1, 2, 3, \dots$);
- форма и ориентация орбиталей в пространстве (по отношению к ядру и друг к другу) определяются квантовыми числами l ($l = n - 1 = 0, 1, 2, 3, \dots$) и m ($m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$);

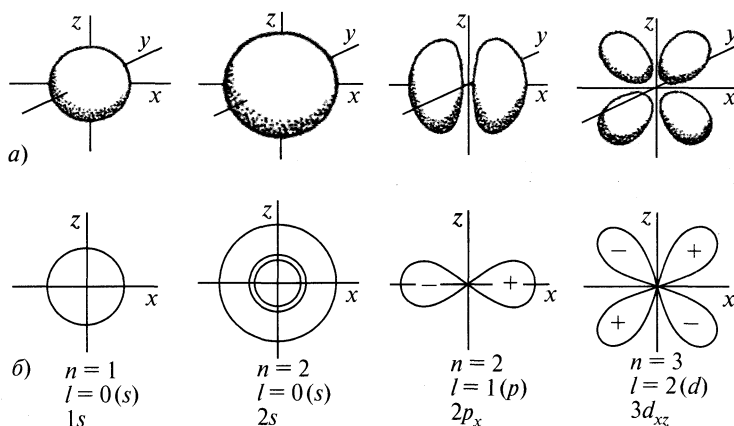


Рис. 3.1. Атомные орбитали атома водорода:

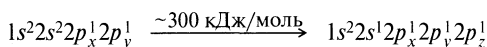
a — перспективное изображение АО; *б* — схематическое изображение АО

- *s*-орбиталь имеет сферическую симметрию относительно ядра атома;
- $2p$ -орбитали по форме напоминают гантели и располагаются вдоль осей x, y, z и обозначаются $2p_x, 2p_y, 2p_z$ соответственно.

Электронное строение атома углерода. Уникальная неповторимость соединений углерода, о которой говорилось выше, есть следствие уникальности и неповторимости его электронной оболочки и электронных оболочек тех атомов, с которыми он образует химическую связь.

Шесть электронов атома углерода располагаются на атомных орбиталях, имеющих возрастающие уровни энергии. Конфигурация атома имеет вид $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1$. Таким образом, в основном состоянии орбиталь $2p_z$ остается незанятой.

Электронная конфигурация атома углерода в основном состоянии, указывая на его двухвалентность (два неспаренных электрона на $2p_x$ - и $2p_y$ -орбиталях), противоречит экспериментальным данным. В подавляющем большинстве соединений атом углерода четырехвалентен, например в метане CH_4 , а такие соединения, как метилен CH_2 или его производные, очень неустойчивы и выступают в роли активных реакционных частиц. Четырехвалентность атома углерода достигается *распариванием* электронной пары $2s^2$ и переходом одного из электронов на вакантную $2p_z$ -орбиталь. Для перехода из основного состояния в возбужденное требуется около 300 кДж/моль. В результате атом углерода переходит в состояние с повышенной энергией ($1s^2 2s^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$), имея уже не два, а четыре неспаренных электрона, и тем самым проявляет способность к образованию связи не с двумя, а с четырьмя другими атомами или группами атомов:



Таким образом, переход атома углерода в возбужденное состояние формально создает предпосылки к его четырехвалентности, но не решает про-

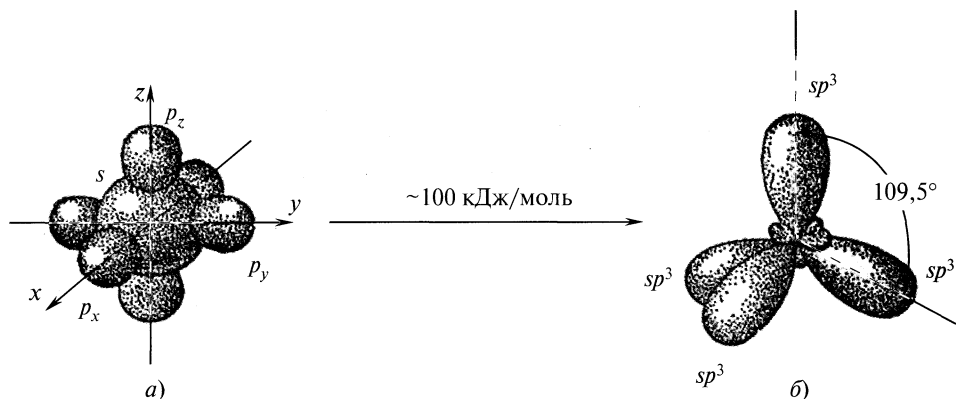


Рис. 3.2. Перераспределение электронной плотности при образовании гибридной sp^3 -орбитали:

а — орбитали атома углерода в возбужденном состоянии (s, p_x, p_y, p_z);
б — атом углерода в sp^3 -гибридном состоянии

блемы идентичности образующихся при этом связей — три $2p$ -орбитали и одна $2s$ -орбиталь не могут образовывать четыре эквивалентных связи. Эта проблема была решена Л. Полингом путем введения понятия *гибридизации орбиталей*.

Гибридизация атомных орбиталей — это теоретическая процедура, которая позволяет четыре валентные орбитали атома углерода $2s, 2p_x, 2p_y$ и $2p_z$ заменить набором из определенных чисел эквивалентных гибридных орбиталей, как это показано на рис. 3.2.

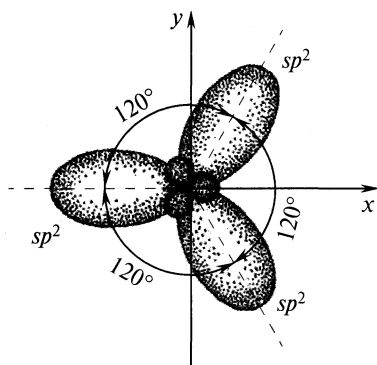


Рис. 3.3. Расположение электронных облаков при sp^2 -гибридизации



Рис. 3.4. Расположение электронных облаков при sp -гибридизации

В зависимости от комбинации гибридных и негибридных орбиталей атом углерода может находиться в состоянии sp^3 -, sp^2 - или sp -гибридизации (рис. 3.3 и 3.4).

Нужно помнить, что:

- гибридные орбитали возникают только в процессе образования связи;
- каждая sp -орбиталь состоит из двух долей — большой и очень маленькой; при образовании связи могут перекрываться исключительно доли одного знака;
- гибридные орбитали из-за взаимного отталкивания располагаются как можно дальше друг от друга;
- гибридные орбитали способны к более сильному перекрыванию. Согласно расчетным данным, эффективность перекрывания других орбиталей возрастает от s - к sp^3 -орбитали и составляет:

| Орбиталь | <i>s</i> | <i>p</i> | <i>sp</i> | <i>sp</i> ² | <i>sp</i> ³ |
|----------------------------|----------|----------|-----------|------------------------|------------------------|
| Эффективность перекрывания | 1,00 | 1,72 | 1,93 | 1,99 | 2,00 |

Их этих данных видно, что использование гибридных орбиталей, например *sp*³-орбиталей атома углерода в образовании молекулы метана, приводит к возникновению более прочных связей.

Решить уравнение Шрёдингера удалось только для одноэлектронных систем, таких как атом водорода. Вместе с тем следует отметить, что его решение для многоэлектронных систем (атомов и молекул) могло бы позволить установить точную форму орбиталей каждого электрона и их энергии. А пока при решении уравнения Шрёдингера делаются грубые приближения. На практике используется несколько приближений. Отметим два главных: *метод молекулярных орбиталей* и *метод валентных схем*.

Метод молекулярных орбиталей (МО). В общем виде процесс образования химической связи между атомами А и В можно представить, как показано на рис. 3.5. Здесь к атому А, находящемуся в состоянии покоя в какой-либо точке пространства, из бесконечности приближается второй атом В. В результате взаимодействия валентных электронов на определенном расстоянии высвобождается энергия. Начиная с некоторого расстояния, вследствие взаимодействия положительно заряженных ядер происходит отталкивание атомов. Поэтому потенциальная энергия $E_{\text{п}}$ вначале падает, затем резко возрастает. Таким образом, для каждой связи существует такое расстояние, которому соответствует минимальное значение потенциальной энергии и максимум выделяющейся энергии.

Выделяющаяся при этом энергия называется *энергией связи*, а расстояние между атомами — *длиной связи*. В многоатомных молекулах эти отношения сложнее.

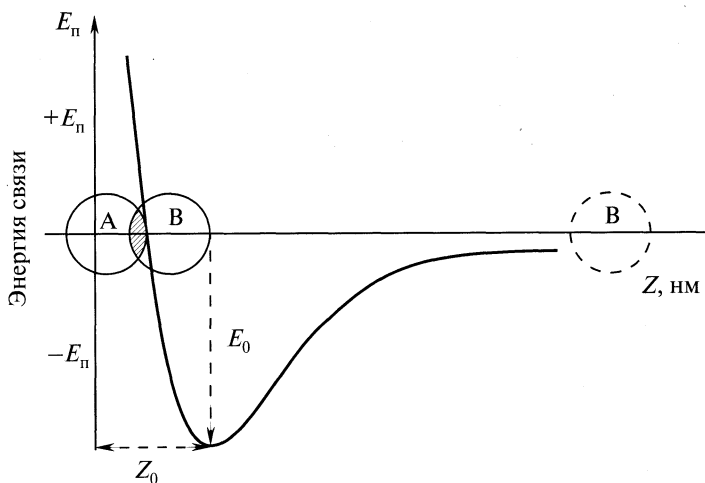


Рис. 3.5. Изменение потенциальной энергии при образовании химической связи в двухатомной молекуле А—В

В методе МО исходят из допущения, что связь возникает за счет перекрывания атомных орбиталей. Образующаяся при этом новая орбиталь называется *молекулярной орбиталью* и отличается от атомной тем, что электронные облака окружают уже не ядро одного атома, а ядра двух или нескольких атомов.

Так как в *локализованной связи* число перекрывающихся атомных орбиталей равно двум, и каждая из них содержит один электрон, то возникают две молекулярные орбитали. Одна из образовавшихся орбиталей, называемая *связывающей орбиталью*, имеет более низкую энергию, чем исходные атомные орбитали (в противном случае связи не образовались бы), другая, называемая *разрыхляющей* (антисвязывающей) орбиталью, имеет более высокую энергию.

Нужно помнить, что при образовании молекулярной орбитали:

- первыми заполняются орбитали с более низкой энергией;
- в основном состоянии молекулы разрыхляющая орбиталь остается незаполненной;
- чем больше перекрывание, тем сильнее связь;
- полному перекрыванию препятствует отталкивание ядер;
- разрыхляющая орбиталь имеет узел между ядрами; электронная плотность в этой области практически равна нулю; такая орбиталь не может образовывать прочную связь;
- образовавшуюся орбиталь называют σ (сигма)-орбиталью, а связь — σ -связью, если при перекрывании двух атомных орбиталей центры электронной плотности находятся на оси, соединяющей два ядра; разрыхляющую орбиталь при этом обозначают σ^* ;
- кроме связывающей и разрыхляющей орбиталей в структуру МО могут входить несвязывающие орбитали, принадлежащие неподеленным парам электронов гетероатомов (*n*-электроны).

Рис. 3.6 и 3.7 иллюстрируют два способа изображения образования молекулярных орбиталей: перспективный метод и в виде энергетической диаграммы.

Сложение функций ($\psi_A + \psi_B$) означает, что оба электрона взаимодействуют с обоими ядрами в молекуле и проводят большую часть времени между этими ядрами, что способствует связыванию атомов. Вычитание функций ($\psi_A - \psi_B$) означает, что на разрыхляющей МО электроны находятся на значительно большем расстоянии от ядер, чем в изолированных атомах.

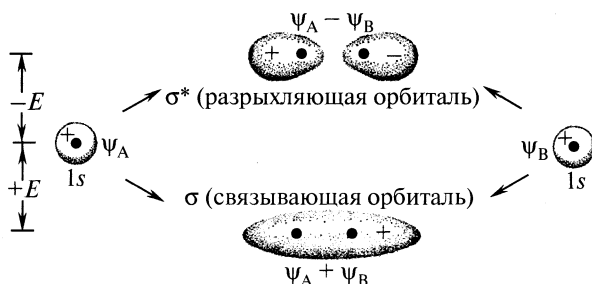


Рис. 3.6. Перекрывание двух $1s$ -орбиталей, дающее σ - и σ^* -орбитали

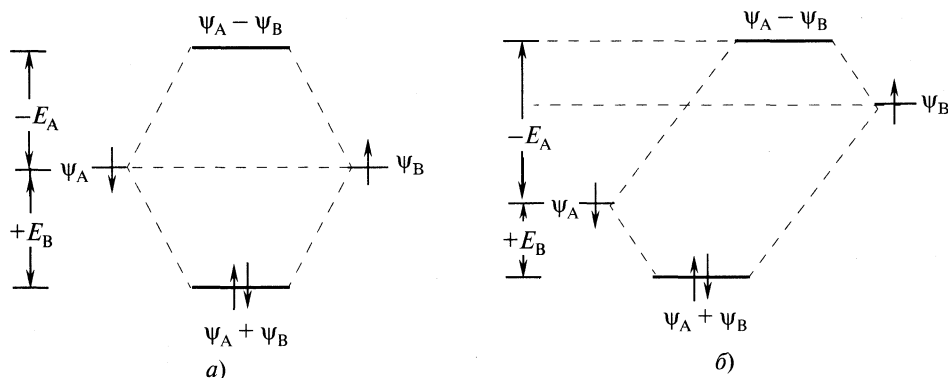


Рис. 3.7. Энергетическая диаграмма образования МО:
 а — симметричная МО ($E_A = E_B$); б — несимметричная МО ($E_A \neq E_B$)

В расчетах по методу МО волновую функцию представляют линейной комбинацией перекрывающихся атомных орбиталей. Такой метод называют *линейной комбинацией атомных орбиталей* (ЛКАО):

$$\psi = C_A \psi_A + C_B \psi_B. \quad (1)$$

Функции ψ_A и ψ_B являются волновыми функциями атомных орбиталей атомов А и В соответственно, а C_A и C_B представляют их массовые коэффициенты, отражающие долю участия АО в МО.

Метод валентных схем (ВС). В методе ВС молекулу представляют в виде набора нескольких возможных структур, которые называются *каноническими*. Отсюда волновые уравнения записывают для каждой канонической структуры. Полная волновая функция ψ представляет собой сумму волновых функций максимально возможного числа канонических структур с соответствующими массовыми коэффициентами:

$$\psi = C_A \psi_A + C_B \psi_B + \dots + C_n \psi_n. \quad (2)$$

Это уравнение напоминает уравнение (1). Однако здесь каждое ψ представляет волновую функцию для воображаемой (не существующей) канонической структуры соединения, а каждый коэффициент C выражает вклад такой структуры в общую сумму. Величину C получают, как и в методе ЛКАО, решая уравнение для различных значений C и выбирая решение, дающее наименьшие значения.

Как метод ЛКАО, так и метод валентных схем приводят практически к аналогичным решениям для молекул, содержащих только *локализованные* электроны, и эти решения согласуются со структурами Льюиса.

3.2. Типы химических связей в органических соединениях

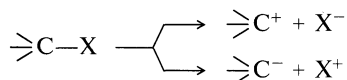
По Пиментелу, квантовая механика дает возможность построить единую теорию химической связи, однако химики по-прежнему сохраняют представление о целом ряде различных типов связей. И это не случайно. Разделе-

ние связей на типы, в основе которого лежат определенные характеристические признаки, позволяет химикам-органикам с достаточно высокой степенью достоверности прогнозировать то, какая связь должна образовываться в процессе химического взаимодействия и какими свойствами она будет обладать.

В основе классификации химических связей в органических соединениях лежат следующие характеристические признаки: *число связывающих электронов и центров связывания и способ перекрывания орбиталей.*

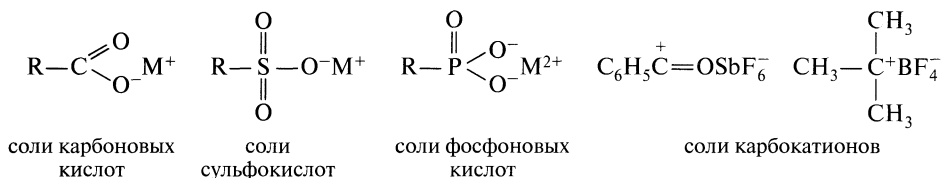
Ионная связь. Ионная связь возникает в том случае, когда в процессе ее образования происходит полное разделение заряда в результате перехода одного или нескольких электронов с внешней орбитали менее электроотрицательного атома на внешнюю орбиталь более электроотрицательного атома. При этом образуются катион, имеющий одну или несколько вакантных орбиталей, и анион, имеющий один или несколько избыточных электронов на внешней АО. Катионы и анионы обладают электронной конфигурацией благородного газа.

Следует отметить, что образование ионной связи в результате взаимодействия АО атомов возможно только в случае неорганических соединений. Ионы, связывающие в своем составе атом углерода, образуются главным образом в результате гетеролиза связи C—X, где X — гетероатом:



Карбокатион характеризуется наличием одной вакантной *p*-АО, а карб-анион — наличием несвязанной пары электронов на *p*-АО углерода.

Органические карбокатионы и карбанионы имеют большое значение в органической химии, однако все же ионные связи не играют основную роль в органических соединениях в их основном состоянии. Ионные связи представлены прежде всего в солях органических кислот и карбокатионах:



Широко представлены в органических соединениях соли органических оснований, например соли аминов:

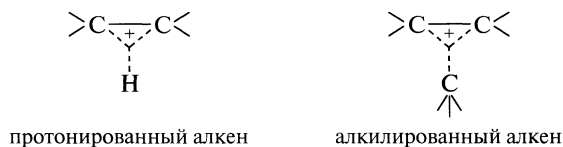


Особую группу карбокатионов в органической химии занимают соединения с многоцентровыми σ -связями, т. е. связями, в которых одна связывающая электронная пара проявляет способность к связыванию трех или иногда даже четырех атомов. Различные возможные варианты такого связывания показаны ниже:

а) системы с тремя АО и с $(3\text{ц} - 2\text{е})$ σ -связями:



б) системы с пятью АО и с $(3\text{ц} - 2\text{е})$ σ -связями:



в) системы с семью АО и с $(3\text{ц} - 2\text{е})$ π -связями:



Как увидим в дальнейшем, представление о гиперуглеродных карбокатионах оказывается весьма полезным при рассмотрении механизмов реакций, которые включают подобные интермедиаты или переходные состояния.

Локализованная ковалентная связь. Подавляющее большинство органических соединений включает *ковалентные* связи. Важнейшей особенностью этого типа связи является то, что она всегда образуется путем обобществления электронов двумя или более центрами следующими путями:

1. Взаимодействием занятой АО или σ (или π)-МО одной молекулы, находящихся на достаточно высоком энергетическом уровне (высшая занятая орбиталь — ВЗО), со свободной АО или разрыхляющей σ^* (или π^*)-МО другой молекулы, находящимися на достаточно низком энергетическом уровне (низкая вакантная орбиталь — НВО).

2. Взаимодействием орбиталей, несущих по одному электрону с разными спинами, что реализуется в реакциях, протекающих по радикальному механизму.

Ковалентные связи могут принадлежать к σ - или π -типу и различаться между собой:

- числом обобществленных электронов;
- числом центров — атомов, участвующих в образовании связи.

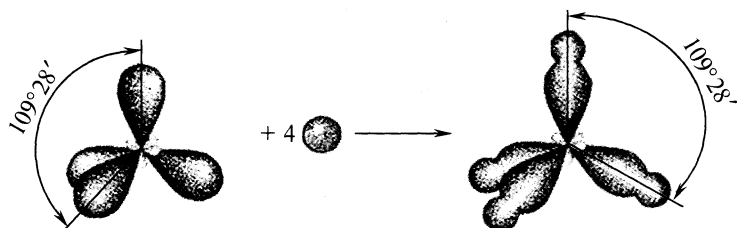


Рис. 3.8. Образование С—Н-связи

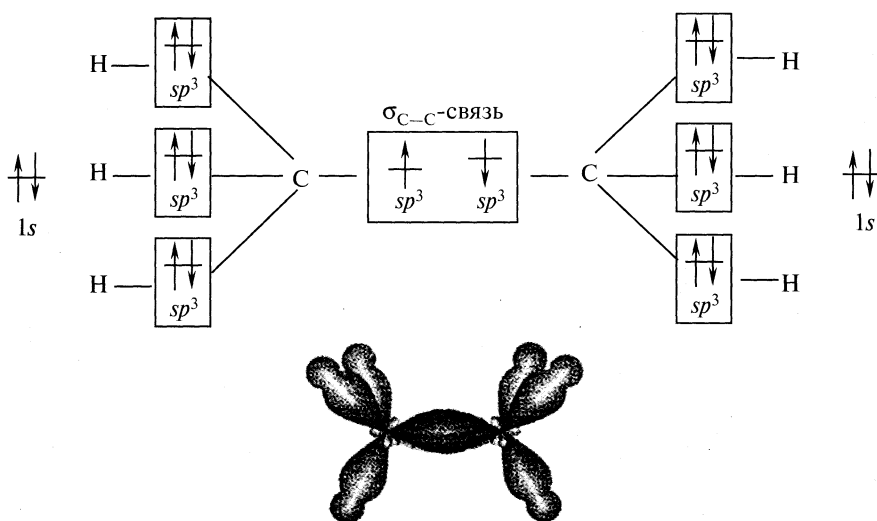
Наиболее распространены двухцентровые связи, образующиеся путем обобществления двух электронов двумя центрами.

Одной из удивительных особенностей атома углерода является его способность образовывать не только *простые (одинарные)* связи, но и двойные и тройные.

Образование С—Н-связи. Использование sp^3 -гибридных орбиталей в связывании атома углерода с четырьмя атомами водорода при образовании молекулы метана приводит к возникновению более прочных связей С—Н. Метан, содержащий четыре идентичных С—Н-связи, представляет идеальный тетраэдр с углами Н—С—Н, равными $109^\circ 28'$. Такая геометрия обеспечивает минимальное отталкивание между четырьмя связующими парами электронов (рис. 3.8).

Образование одинарной С—С-связи. В молекуле этана $\text{CH}_3\text{—CH}_3$, например, одинарная С—С-связь образована осевым перекрыванием двух sp^3 -гибридизованных орбиталей, как это показано на рис. 3.9.

Образование двойной С=С-связи. В молекуле этилена атомы углерода находятся в sp^2 -гибридном состоянии, главные оси которых расположены в

Рис. 3.9. Образование одинарной С—С-связи ($\text{CH}_3\text{—CH}_3$)

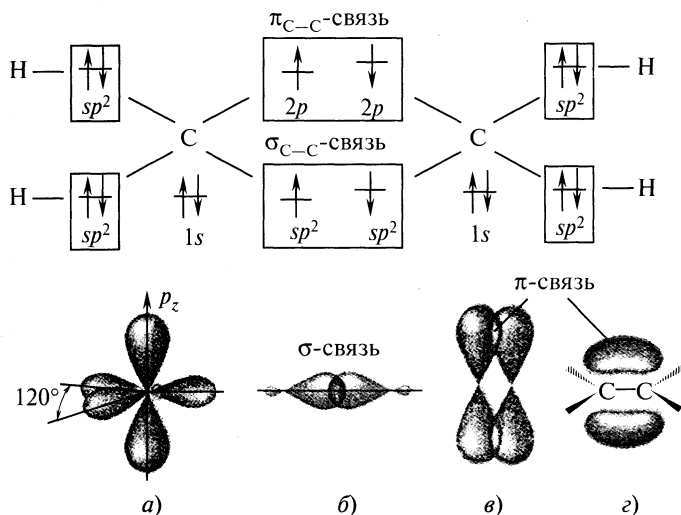


Рис. 3.10. Образование двойной $C=C$ -связи между атомами углерода в состоянии sp^2 -гибридизации:

a — sp^2 -гибридизованный атом углерода; b — σ -связь; $в$ и $г$ — π -связи

плоскости под углом 120° друг к другу, одна $2p$ -орбиталь остается неизменной, и ее направление перпендикулярно этой плоскости. При образовании молекулы этилена происходит осевое перекрывание sp^2 -орбитали одного атома углерода с sp^2 -орбиталью другого, при этом образуется σ -связь. Боковое перекрывание $2p$ -орбиталей обоих атомов углерода приводит к образованию π_{C-C} -связи (рис. 3.10).

Представление о sp^2 -гибридизации можно распространить и для других атомов: азота, кислорода, галогенов. При образовании двойной связи $C=O$ или $C=N$ атомы азота и кислорода используют одну гибридную орбиталь для перекрывания с sp^2 -АО углерода с образованием σ -связи, другую — для связи с каким-либо еще атомом, а третья занята неподеленными парами электронов; у атома азота неподеленная пара атомов одна, у атома кислорода — две (рис. 3.11). При этом и у атома кислорода и азота по одной орбитали остаются негибридованными, которые посредством бокового перекрывания образуют π -связь.

Образование тройной $C\equiv C$ -связи. В молекуле ацетилена атомы углерода находятся в sp -гибридном состоянии, которые расположены под углом 180° . Две оставшиеся орбитали перпендикулярны друг к другу и оси sp -орбиталей. При образовании тройной связи происходит осевое перекрывание sp -орбитали одного атома углерода с sp -орбиталью другого, при этом

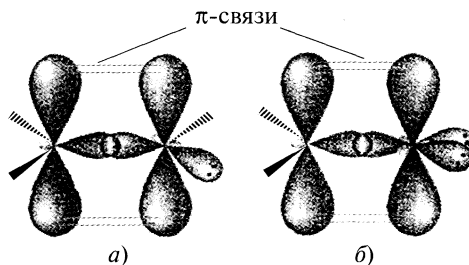


Рис. 3.11. Образование двойных связей:
 a — $C=N$; b — $C=O$

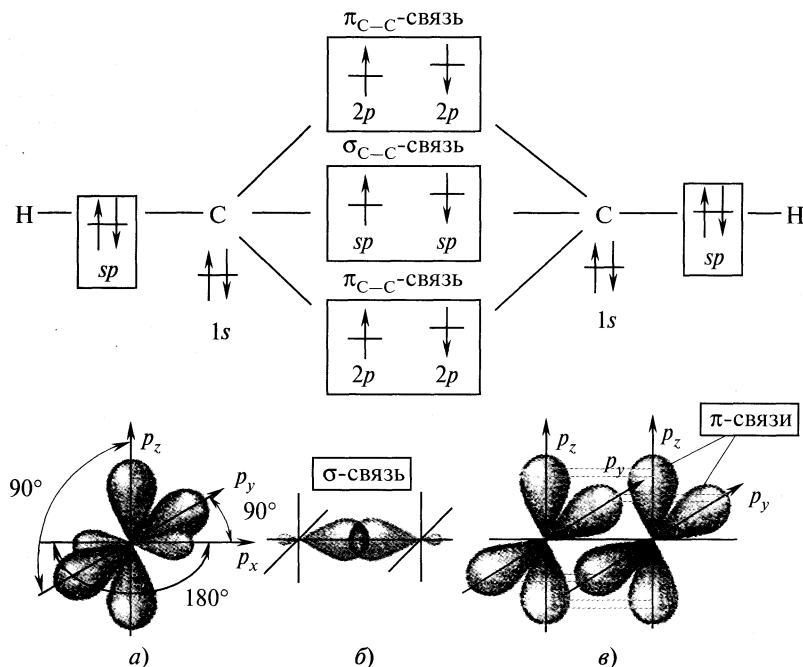


Рис. 3.12. Образование σ - и π -связей между атомами углерода в состоянии sp -гибридизации:

a — атом углерода в состоянии sp -гибридизации; b — σ -связь $C-C$; $в$ — две π -связи

образуется σ -связь. Боковое перекрывание двух пар $2p$ -орбиталей приводит к образованию двух π -связей (рис. 3.12). Молекула ацетилена линейна.

Таким образом, при образовании ковалентной связи двумя центрами (атомами углерода) могут обобществляться не только два, но четыре и шесть электронов.

Характеристика ковалентных связей. Основными параметрами, определяющими свойства ковалентной связи, являются длина, направленность в пространстве, энергия, полярность и поляризуемость.

Длина связи. Длина связи определяется суммой ковалентных радиусов, рассчитанных на основании экспериментальных данных по дифракции рентгеновских лучей или дифракции электронов, и характеризует прочность ковалентной связи.

Длина зависит от:

- электроотрицательности атомов, участвующих в образовании связи;
- степени перекрывания АО в молекуле;
- типа перекрывания (осевое или боковое);
- характера перекрывающихся орбиталей (s , p , d).

Оптимальное расстояние между ядрами определяется силами молекулярного отталкивания и электронным экранированием ядер, поэтому повышение электронной плотности между ядрами приводит к уменьшению длины

связи. Это наблюдается практически для всех двойных связей. Сравните (табл. 3.1), например, длину и энергию связей $C-C$ и $C=C$, $C-O$ и $C=O$ и т. д. Тройная связь помимо σ -связи содержит две π -связи, что приводит к дальнейшему сокращению длины углерод-углеродной связи и повышению энергии ее образования.

Таблица 3.1. Энергия образования* и длина связи в несопряженных системах

| Связь | Энергия образования связи, кДж/моль | Длина связи, нм | Связь | Энергия образования связи, кДж/моль | Длина связи, нм |
|-------------|-------------------------------------|-----------------|-------------|-------------------------------------|-----------------|
| $C-H$ | 415 | 0,112 | $C-Li$ | 200 | 0,219 |
| $C-C$ | 347 | 0,154 | $H-H$ | 436 | 0,074 |
| $C=C$ | 607 | 0,133 | $F-F$ | 151 | 0,142 |
| $C\equiv C$ | 803 | 0,121 | $F-H$ | 561 | 0,092 |
| $C-F$ | 448 | 0,142 | $Cl-Cl$ | 243 | 0,199 |
| $C-Cl$ | 326 | 0,177 | $Cl-H$ | 427 | 0,127 |
| $C-Br$ | 286 | 0,191 | $Br-Br$ | 188 | 0,228 |
| $C-I$ | 213 | 0,213 | $Br-H$ | 364 | 0,141 |
| $C-O$ | 335 | 0,143 | $I-I$ | 151 | 0,267 |
| $C=O$ | 695 | 0,120 | $I-H$ | 297 | 0,161 |
| $C-S$ | 272 | 0,182 | $O=O$ | 495 | 0,121 |
| $C=S$ | 530 | 0,161 | $O-O$ | 146 | 0,148 |
| $C-N$ | 285 | 0,147 | $O-H$ | 464 | 0,097 |
| $C=N$ | 615 | 0,127 | $S-S$ | 226 | 0,206 |
| $C\equiv N$ | 866 | 0,116 | $S-H$ | 347 | 0,134 |
| $C-P$ | 250 | 0,187 | $S=O$ | 498 | 0,137 |
| $C-As$ | 220 | 0,198 | $N\equiv N$ | 946 | 0,110 |
| $C-Si$ | 290 | 0,194 | $N=N$ | 418 | 0,124 |
| $C-Pb$ | 155 | 0,223 | $N-N$ | 163 | 0,147 |
| $C-B$ | 364 | 0,156 | $N-H$ | 389 | 0,103 |
| $C-Al$ | 280 | 0,224 | $N-O$ | 201 | 0,124 |
| $C-Zn$ | 176 | 0,194 | $N=O$ | 608 | 0,115 |
| $C-Hg$ | 120 | 0,207 | | | |

* Поскольку для разрыва связи между атомами требуется такое же количество энергии, то ее называют энергией диссоциации связи.

Длина ковалентной связи тем меньше (т. е. тем больше прочность), чем больше разница в электроотрицательности составляющих ее атомов.

Сравните длины и энергии связей $C-F$, $C-Cl$, $C-Br$ и $C-I$ (см. табл. 3.1).

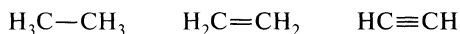
Как в полярных, так и в неполярных соединениях введение электроотрицательных заместителей приводит к укорачиванию связей вследствие увеличения экранирования ядер:

| | | | | |
|-----------------|-------------|-------------|----------|----------|
| Соединение | H_3C-CH_3 | F_3C-CF_3 | $H_2C=O$ | $F_2C=O$ |
| Длина связи, нм | 0,154 | 0,151 | 0,122 | 0,117 |

Энергия связи. Для определения энергии ковалентных связей используются различные методы. Наиболее широко применяются термический и масс-спектрометрический методы.

Как следует из табл. 3.1, энергия связей изменяется в широких пределах: от 20,92 (энергия водородной связи) до 946 кДж/моль (в молекуле азота). При использовании числовых значений энергий связей в органических соединениях следует иметь в виду, что в разных источниках они могут быть неодинаковыми. Это связано с методами их определения. Однако для оценочных задач эти различия не столь существенны.

Полярность связи. Если образование связи происходит между одинаковыми атомами, то при этом образуется симметричная МО, в которой максимум электронной плотности сосредоточен на равных расстояниях от ядер, образующаяся ковалентная связь будет неполярной, например, связи C—C в молекулах этана, этилена или ацетилен:



Если же в образовании ковалентной связи участвуют атомы с различной электроотрицательностью, то возникает несимметричная МО, в которой максимум электронной плотности сдвинут в сторону более электроотрицательного атома. В этом случае образовавшаяся связь будет *ковалентной полярной связью*. В зависимости от природы гетероатома X, участвующего в образовании связи C—X, направление смещения электронной плотности может быть разным:



Характер и степень поляризации связей в молекуле играют во многих случаях определяющую роль в реакционной способности органических соединений.

Для количественного определения степени полярности ковалентной связи предложено несколько шкал электроотрицательности химических элементов. Наиболее четкое определение электроотрицательности дано Р. С. Малликоном:

электроотрицательность атома χ равна среднему арифметическому между значениями его первого потенциала ионизации I_1 и его сродства к электрону A :

$$\chi = (I_1 + A)/2.$$

Недостаток этого метода состоит в том, что сродство к электрону известно лишь для немногих атомов.

Значения электроотрицательностей элементов по Полингу, рассчитываемые на основе значений энергий связей, получили большее распространение в органической химии вследствие их доступности. Для некоторых элементов числовые значения электроотрицательности приведены ниже:

| | | | | | | |
|-----------|-----------|-----------|-----------|----------|-----------|-----------|
| | | | H 2,1 | | | |
| | | | C 2,5 | N 3,0 | O 3,5 | F 4,0 |
| Li 1,0 | Be 1,5 | B 2,0 | | | | |
| Na 0,9 | Mg 1,2 | Al 1,5 | Si 1,8 | P 2,1 | S 2,5 | Cl 3,0 |
| K 0,8 | Ca 1,0 | | | | Se 2,4 | Br 2,8 |
| Rb 0,8 | | | | | | I 2,5 |

Электроотрицательности элементов в системе Полинга выбраны таким образом, чтобы их разность $\Delta\chi$ давала значения в электрон-вольтах; электроотрицательность фтора принята равной 4,0.

При $\Delta\chi = 0$ связь ковалентна; при $\Delta\chi \neq 0$ связь *полярная ковалентная*. И чем больше разность в электроотрицательности, тем более полярна связь. Рис. 3.13 выражает зависимость между степенью ионности связи и разностью электроотрицательностей элементов.

Если разность электроотрицательностей двух атомов велика, МО может быть несколько сдвинута в одну сторону так, что уже практически не перекрывается с другими ядрами; в этом случае связь между атомами становится *ионной*. И все же подавляющее большинство связей в органических соединениях занимает промежуточное положение между ионной и ковалентной связью, и тогда можно говорить о *степени ионности связи*. Эта величина, выраженная в процентах, указывает на *степень смещения электронного облака в сторону более электроотрицательного элемента*.

Степень ионности полярной ковалентной связи можно оценить, если воспользоваться уравнением

$$\text{СИС} = 16(\chi_A - \chi_B) + 3,5(\chi_A - \chi_B)^2,$$

где СИС — степень ионности связи, %; χ_A и χ_B — электроотрицательности атомов А и В.

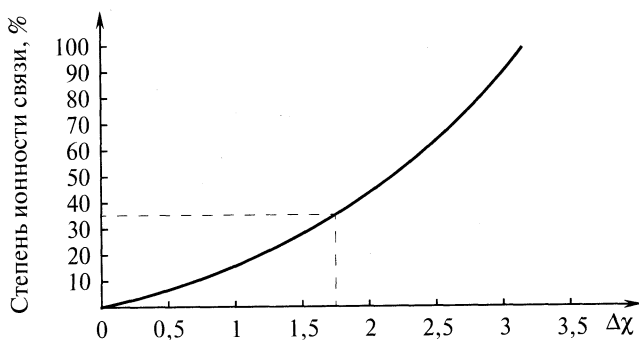


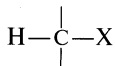
Рис. 3.13. Зависимость степени ионности связи (СИС) от разностей электроотрицательностей элементов (по Полингу)



Рис. 3.14. Зависимость химических сдвигов от электроотрицательности атомов (по Полингу)

сыщенных углеводородов — неполярные соединения. По мере роста s -характера атома углерода его электроотрицательность увеличивается: $sp^3 < sp^2 < sp$.

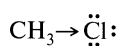
Экспериментальным методом, позволяющим оценивать смещение электронной плотности на атоме водорода в зависимости от природы атомов, участвующих в образовании связи с атомом углерода в системах



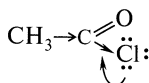
где X может быть как донором, так и акцептором электронов, является метод ядерного магнитного резонанса (ЯМР), а именно спектроскопия протонного магнитного резонанса (ПМР-спектроскопия). Линейная корреляция наблюдается между химическим сдвигом и электроотрицательностью (рис. 3.14). Атомы галогена образуют отдельную прямую линию, что объясняется влиянием магнитной анизотропии связи C—галоген на экранирование протонов.

В кратных связях π -электроны в большей степени подвержены влиянию природы атомов, образующих ковалентную π -связь, что отражается на полярности таких связей, как $>\text{C}=\text{O}$, $>\text{C}=\text{N}-$, и т. п.

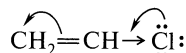
Полярность функциональных групп. Пользуясь электроотрицательностью как величиной, характеризующей способность атома к притяжению валентных электронов, необходимо помнить, что атому или группе атомов, строго говоря, нельзя приписывать постоянную электроотрицательность. Она зависит от того, в составе какого конкретного соединения находится рассматриваемый атом, и от его окружения. Так, атом хлора в соединениях



метилхлорид



ацетилхлорид



винилхлорид

обладает неодинаковыми электронными свойствами, отсюда неодинаковой полярности будет ковалентная связь C—Cl. Это обстоятельство привело

к созданию шкал электроотрицательностей групп атомов, в том числе функциональных групп. Предложено несколько таких шкал. Одна из них представлена ниже:

| | | | | | | | | |
|--------|---------------------------|----------------------------|----------------|-----------------------|----------------|----------------|-----------------|-----------------|
| Группа | $-\text{C}\equiv\text{N}$ | $-\text{C}\equiv\text{CH}$ | $-\text{COOH}$ | $-\text{CH}=\text{O}$ | $-\text{CH}_3$ | $-\text{CF}_3$ | $-\text{CCl}_3$ | $-\text{CBr}_3$ |
| χ | 3,46 | 3,10 | 3,15 | 2,89 | 2,32 | 3,46 | 2,89 | 2,72 |

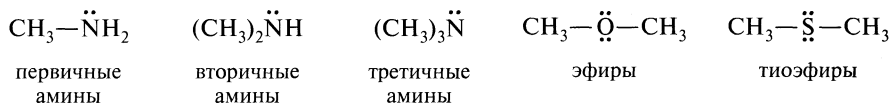
Донорно-акцепторная связь. В особую группу принято выделять *комплексные* соединения, которые образуются при взаимодействии ионов (или молекул) с молекулами. В органической химии такие соединения играют значительную роль. Она проявляется в первичных актах процесса химического взаимодействия, в переходных состояниях реакций, лежит в основе многих каталитических процессов, обуславливает специфическую сольватацию в растворах и, наконец, приводит к образованию множества новых соединений с разнообразными свойствами.

Представление о межмолекулярном донорно-акцепторном взаимодействии связано с взаимодействием МО. Образование донорно-акцепторной связи между двумя молекулами обусловлено переносом электрона с наиболее высокой (в энергетическом отношении) заполненной орбитали *донора* на наиболее низкую незапятанную МО *акцептора*. Если при этом наблюдается понижение энергии системы, то происходит образование соединений с донорно-акцепторной связью.

Соединения называются *донорно-акцепторными комплексами* или комплексами с переносом заряда (КПЗ). Следовательно, свойства и структура комплексов в значительной мере зависят от того, какие из орбиталей участвуют в переносе электрона.

Все молекулы, способные проявлять донорные свойства, т.е. отдавать электрон при взаимодействии с другими молекулами, делятся на три группы: *n*-, σ - и π -доноры.

Доноры первой группы — соединения с неподеленной парой электронов:



Доноры второй группы — соединения, способные к передаче электронов σ -связи:



Доноры третьей группы — соединения, содержащие в своем составе π -связи:



Молекулы-акцепторы также делятся на три группы.

Акцепторы первой группы — V-валентные орбитали галогенидов металлов: серебра, меди(I), ртути(II), платины(II), палладия(II), радия, алюминия(III), олова(II, IV) и сурьмы(V), а также ионы металлов Ag^+ , Cu^+ , Hg^{2+} и др.

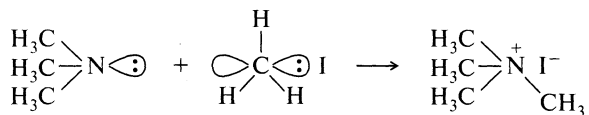
Акцепторы второй группы — σ -валентные орбитали соединений I_2 , $\text{I}-\text{Cl}$, Br_2 , Cl_2 и другие молекулы, которые могут участвовать в комплексообразовании за счет разрыхляющей σ^* -орбитали.

Акцепторы третьей группы — π -МО — соединения, содержащие в своем составе π -орбитали (ароматические и ненасыщенные соединения с электроноакцепторными заместителями).

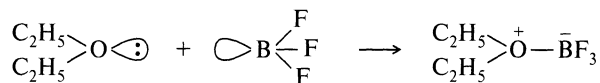
В принципе, любой донор может вступать во взаимодействие с любым акцептором; все определяется энергетикой этих процессов. Один и тот же атом или молекула может быть как донором, так и акцептором электрона, в зависимости от партнера.

Комплексы, образующиеся с участием n -доноров, обычно называют n -комплексами, а в случае π -доноров — π -комплексами.

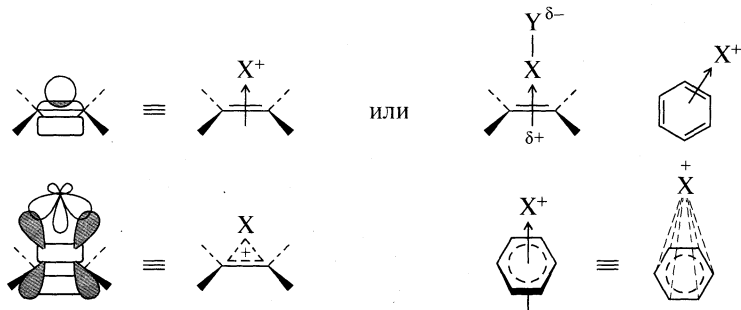
МО в n -комплексах образуются при взаимодействии валентной АО атома, входящего в состав одной из реагирующих частиц, с p -орбиталью гетероатома, содержащегося в другой реагирующей частице. Так, тетраметиламмоний-йодид образуется при взаимодействии n -орбитали азота триметиламина с разрыхляющей σ^* -орбиталью связи $\text{C}-\text{I}$ в метилиодиде (n - σ -комплекс):



Аналогично образуется эфират трифторида бора в результате взаимодействия орбитали атома кислорода и орбитали бора:

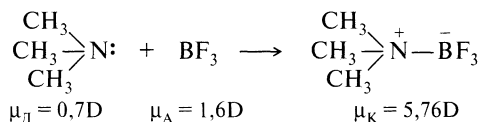


МО в π -комплексах образуются за счет взаимодействия вакантной АО атома, входящего в состав одной из реагирующих частиц, со связывающей π -МО алкена, несущей пару электронов. Примерами таких комплексов могут быть комплексы между алкенами или аренами и катионами, как это показано ниже. Здесь же показаны возможные способы изображения π -комплексов:

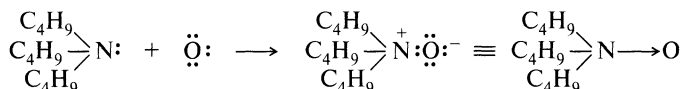


Непосредственную информацию о свойствах донорно-акцепторной связи получают из термодинамических свойств комплекса, его УФ-спектра, дипольных моментов, а также по данным ИК- и ЯМР-спектров.

Например, в комплексе триметиламина с трифторидом бора дипольный момент донорно-акцепторной связи составляет $3,4 \text{ D}^*$, в то время как самого комплекса — $5,76 \text{ D}$:

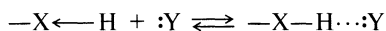


Семиполярная связь. Соединения с так называемой *семиполярной связью* фактически также относятся к донорно-акцепторным. Семиполярная связь образуется при взаимодействии занятой *p*-орбитали (или *n*-орбитали) одного из атомов с вакантной *p*-орбиталью другого атома с полным разделением зарядов. Семиполярные связи образуются, например, в оксидах третичных аминов:

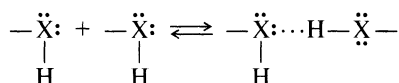


Семиполярную связь можно рассматривать как сочетание ковалентной связи с ионной.

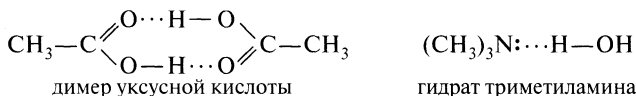
Водородная связь. Атом водорода, связанный с сильноэлектроотрицательным атомом (фтором, кислородом, азотом и др.), способен вступать во взаимодействие с неподеленной парой электронов другого атома, обладающего также повышенной электроотрицательностью, этой же или другой молекулы с образованием связи, которая носит название *водородной связи*:



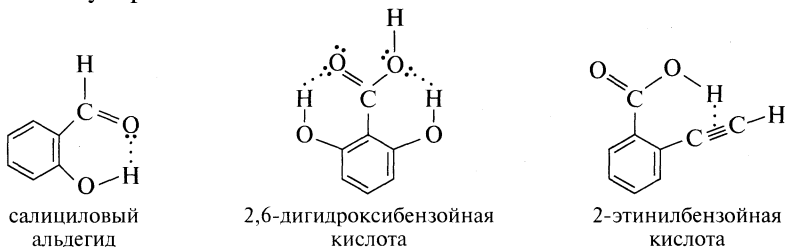
или



Водородные связи могут осуществляться межмолекулярно, например:



и внутримолекулярно:



* $1 \text{ D} = 3,34 \cdot 10^{-30} \text{ Кл} \cdot \text{м (СИ)}$.

Энергия и длина водородной связи. Водородная связь проявляется тем сильнее, чем больше электроотрицательность атома-партнера и чем меньше его размеры, поэтому она характерна прежде всего для фторорганических соединений, а также соединений, в состав которых входит кислород или азот. Соответственно меняется и энергия водородной связи. Так, энергия водородной связи $F-H \cdots F$ (дифторид калия) составляет более 80 кДж/моль, для связи $R-\ddot{O} \cdots H-\ddot{O}-R$ (спирты) — 23 кДж/моль, а для связи $Cl_3C-H \cdots sp^2$ -орбиталь (в бензоле) — всего 5,4 кДж/моль, что соизмеримо с энергией теплового движения.

В системе $X-H \cdots Y$ протон располагается ближе к тому атому, с которым он образует более прочную химическую связь. Если энергия H-связи достигает значительных величин — нескольких десятков килоджоулей на моль, то наблюдается небольшое растяжение связи $X-H$.

В табл. 3.2 приведены числовые значения энергии некоторых видов водородной связи.

Таблица 3.2. Энергия водородных связей

| Вид связи | Система | Энергия связи, кДж/моль |
|---|---------------------------|-------------------------|
| $-\ddot{O}-H \cdots \ddot{O}-$ | Вода (лед) | 24,0 |
| | Спирты $C_nH_{2n+1}OH$ | 23,0 |
| | Кислоты $C_nH_{2n+1}COOH$ | 30,0 |
| | Фенол—Дифениловый эфир | 9,0 |
| | Фенол—Диоксан | 20,0 |
| | Фенол—Диметилсульфоксид | 28,0 |
| $-\ddot{O}-H \cdots N \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix}$ | Фенол—Пиридин | 30,0 |
| $-\ddot{O}-H \cdots \ddot{Cl}-$ | Фенол—Хлорциклогексан | 9,0 |
| $-\ddot{N}-H \cdots \ddot{O}-$ | Дифениламин—Диоксан | 9,2 |
| $-O-H \cdots C_\pi$ | Фенол—Бензол | 6,7 |
| $>N-H \cdots C_\pi$ | N-Метиламин—Бензол | 6,3 |
| $>C-H \cdots C_\pi$ | Хлороформ—Бензол | 5,4 |

Водородная связь и свойства соединений. Значимость водородной связи обусловлена тем влиянием, которое она оказывает на свойства соединений, а именно:

1. Межмолекулярная водородная связь вызывает повышение температуры кипения, а часто и температуры плавления:

| Соединение | CH_3-O-CH_3 | CH_3-CH_2-OH | $H-C \begin{smallmatrix} \diagup O \\ \diagdown OH \end{smallmatrix}$ |
|---------------------------|------------------|----------------|---|
| | диметиловый эфир | этанол | муравьиная кислота |
| Молекулярная масса | 46,1 | 46,1 | 46,0 |
| Т. кип., °C | -23 | 78,5 | 101 |
| Т. пл., °C | -138,5 | -113,3 | 8 |
| Энергия H-связи, кДж/моль | >5,4 | 23,0 | 30,0 |

2. Образование водородной связи между растворителем и растворенным веществом сильно повышает растворимость. Ни метан, ни тетрахлорид углерода нерастворимы в воде. Напротив, такие соединения, как метиловый или этиловый спирты, смешиваются с водой в любых соотношениях.

3. Водородная связь меняет положение полос поглощения в спектре. Свободная ОН-группа в спиртах и фенолах поглощает в области $3650\text{—}3590\text{ см}^{-1}$; если эта же группа участвует в образовании водородной связи, полоса поглощения смещается на $100\text{—}50\text{ см}^{-1}$ и располагается в области $3600\text{—}3500\text{ см}^{-1}$.

В ЯМР-спектре водородную связь определяют обычно по смещению химического сдвига в более слабое поле.

Как в ИК-спектрах, так и в спектрах ЯМР можно различать меж- и внутримолекулярные водородные связи, так как последняя не зависит от концентрации.

4. Водородная связь, особенно внутримолекулярная, в значительной степени влияет на химические свойства соединения. Она определяет состояние равновесия в таутомерных превращениях органических соединений и их конформационных превращениях, часто играет определяющую роль в кинетике органических реакций.

Ноль-электронная химическая связь. Природа химической связи в органических соединениях может варьироваться от чисто ионной до чисто ковалентной. Это могут быть связи сильные и очень слабые, но в органической химии в последние десятилетия получен достаточно обширный круг соединений, в которых химическая связь, как таковая, отсутствует. Отсутствие какого-либо типа химической связи между отдельными фрагментами молекул *не снижает их стабильности*. Причина этому специфические геометрические особенности их структуры. Давно известной группой соединений подобного типа являются *соединения включения* (клатраты). Последние образуются при внедрении молекулы одного типа в полости или кристаллические решетки другого типа. Включенные молекулы удерживаются в соединениях включения прежде всего вследствие того, что они не имеют свободного выхода во внешнюю среду. Энергия связи включенной молекулы за счет ван-дер-ваальсовых сил незначительна, достигает $20\text{—}40\text{ кДж/моль}$, в некоторых соединениях может достигать до $120\text{—}140\text{ кДж/моль}$ за счет суммирования многих окружающих молекул. Наиболее изучены соединения включения мочевины с нормальными углеводородами состава C_6 и выше и различными их производными (галогенидами, спиртами и др.). Соединения включения образуют природные соединения, например целлюлоза, крахмал, белки, и, очевидно, играют определенную роль в жизнедеятельности.

Совершенно другой принцип построения молекул без химической связи заложен в катенанах, где объединение молекул в систему осуществляется *механической* (топологической) связью ее фрагментов (рис. 3.15).

Таким образом, катенаны построены по принципу «кольцо в кольце», ротаксаны — «колесо на оси с шайбой». Роль «шайбы» в ротаксанах выполняет

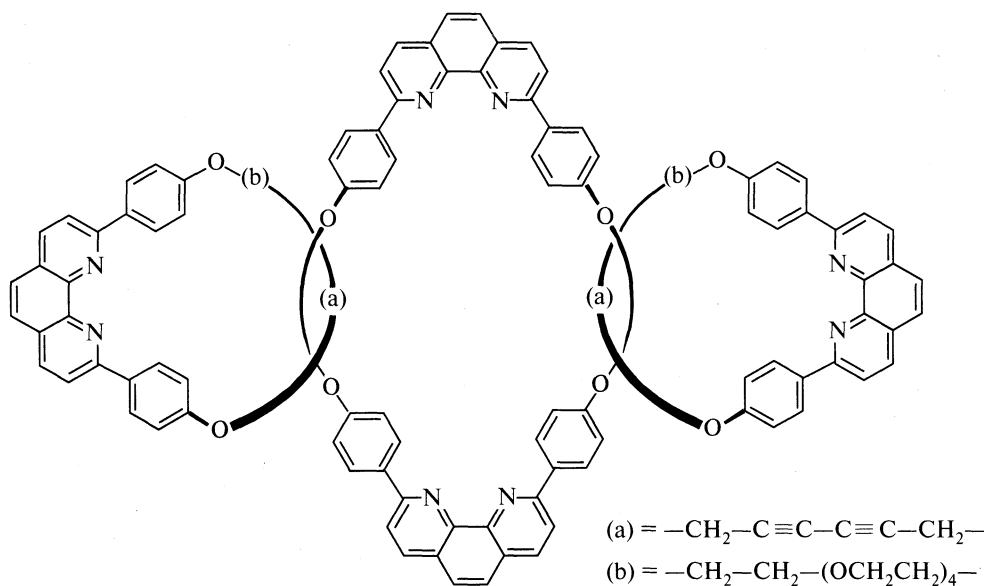


Рис. 3.15. Ноль-электронная связь «кольцо в кольцо»

объемная группа, которая закрепляется по концам оси, как это сделано в соединении на рис. 3.16.

Нетривиальность природы и структурных особенностей соединений с ноль-валентной связью стимулирует разработку столь же нетривиальных подходов к решению синтетических задач в этой области.

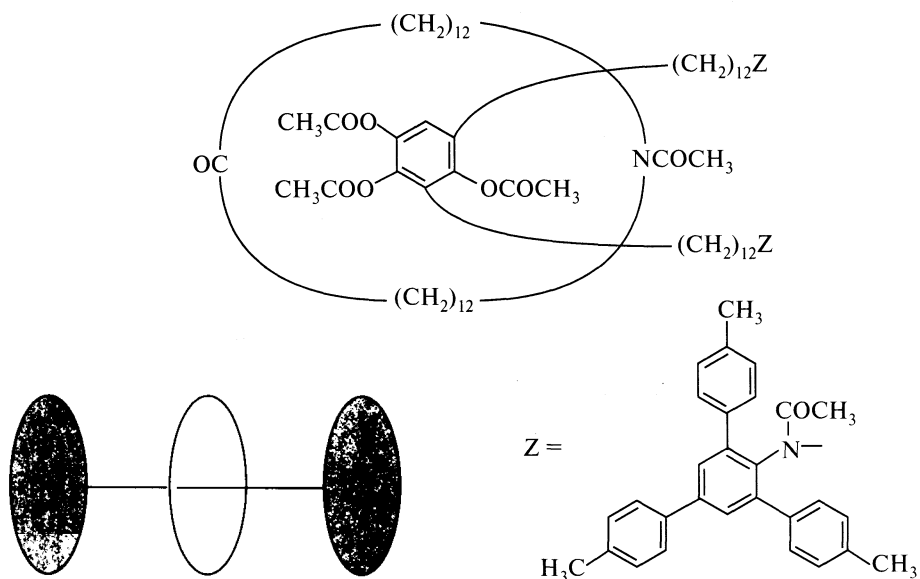


Рис. 3.16. Ноль-электронная связь «колесо на оси с шайбой»

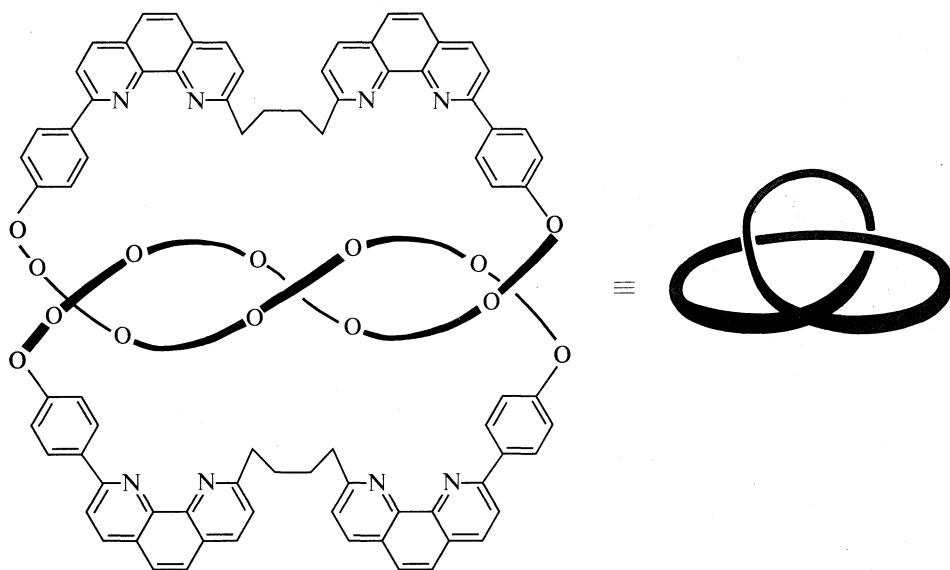
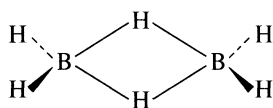


Рис. 3.17. Ноль-электронная связь «тройной узел»

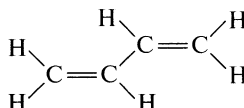
Трудно удержаться от восхищения воображением и искусством химиков, которые смогли спроектировать и получить соединения с такой необычной структурой, как, например, «тройной узел» (рис. 3.17).

Делокализованная ковалентная связь. Несмотря на то что определенная часть возможных вариантов образования химической связи может быть успешно описана с помощью представления о «локализованных» связях, имеет ряд исключений, для которых такой подход реализовать не удастся. К таким исключениям относятся:

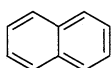
- соединения с «электронодефицитными» (двухэлектронными трехцентровыми) связями (1);
- молекулы с сопряженными связями, т. е. молекулы, имеющие непрерывную цепь атомов, связанных π -связями (2). Сходные проблемы возникают в случае замкнутых систем сопряжения — ароматические и им подобные соединения (3);
- промежуточные продукты и переходные состояния (4):



диборан
(1)



бутадиен-1,3
(2)

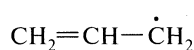
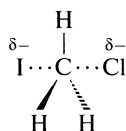


нафталин



фуран

(3)



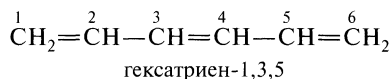
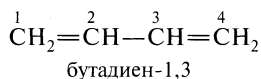
аллил-радикал

(4)

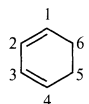
Таким образом, рассмотренные выше принципы образования ковалентной связи относятся к такой связи, в которой молекулярная орбиталь принадлежит двум атомам и является двухцентровой и двухэлектронной. Такая связь называется *локализованной ковалентной связью*. Если же одна или более связующих орбиталей охватывают три или большее число ядер, то в этом случае говорят о *делокализованной ковалентной связи*.

Делокализованные связи характерны для соединений, содержащих открытые или замкнутые системы сопряжения.

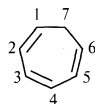
Системы с открытой цепью сопряжения:



Системы с замкнутой цепью сопряжения:



циклогексадиен-1,3



циклогептатриен-1,3,5

Признаком *открытой системы сопряжения* является наличие у сопряженной системы кратных связей у ее начала и конца.

Системы с *замкнутой цепью сопряжения* включают закрытую циклическую систему кратных связей. Если это углеводороды, то их называют *аннуленами*. В названии перед этим словом в квадратных скобках указывают число содержащихся в соединении СН-групп:



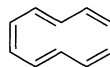
циклобутадиен,
[4]-аннулен



бензол,
[6]-аннулен

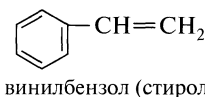
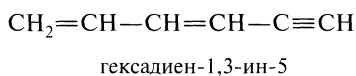


циклооктатетраен,
[8]-аннулен



циклодекапентаен,
[10]-аннулен

π, π -Сопряжение. Различают π, π - и p, π -сопряженные системы. К первому типу относятся соединения, содержащие в своем составе только чередующиеся с простой связью кратные связи:



Простейшим представителем π, π -сопряженных систем с углеродной цепью является бутадиен-1,3, в молекуле которого атомы углерода находятся в состоянии sp^2 -гибридизации. В соответствии с этим все углы между σ -связями углеродного скелета равны 120° . Боковое перекрывание четырех АО приводит к образованию единого π -электронного облака четырех π -МО (рис. 3.18).

Боковое перекрывание четырех АО предопределяет *копланарность* всех атомов углерода. Расстояние между атомами углерода, связанными двойной связью, равно 0,134 нм, что несколько больше длины $\text{C}=\text{C}$ -связи в этилене (0,133 нм). Длина связи между атомами углерода C_2-C_3 (0,147 нм) заметно короче связи $\text{C}-\text{C}$ в этане (0,154 нм).

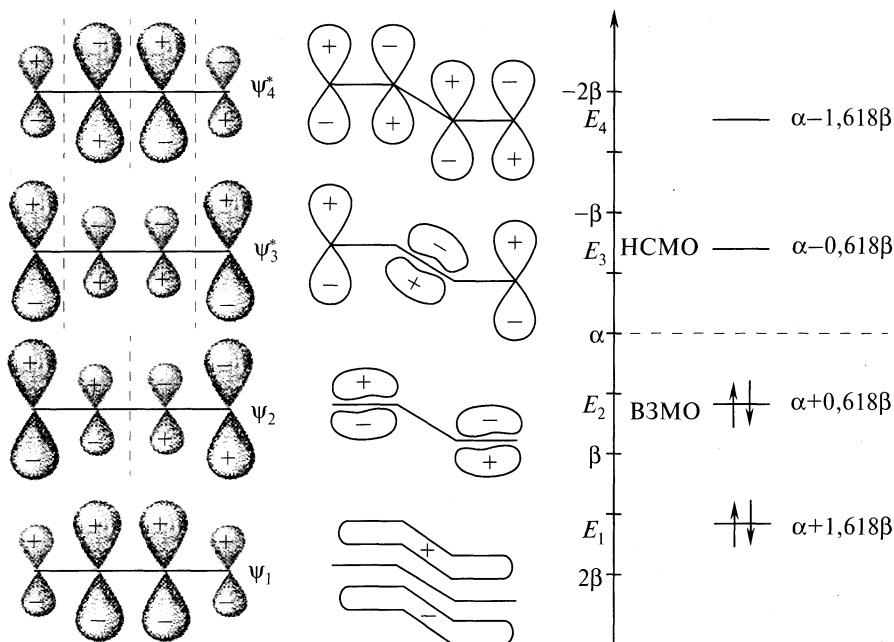


Рис. 3.18. Схематическое представление формирования МО в бутadiене-1,3 и уровни их энергии

Образование единой π -электронной системы в сопряженной системе сопровождается *выделением энергии*, поэтому сопряженные соединения обладают меньшим запасом энергии, чем соответствующие соединения с изолированными двойными связями. Они стабильнее, чем соединения с изолированными кратными связями, что следует из сравнения теплот гидрирования алкенов и диенов разного типа (рис. 3.19).

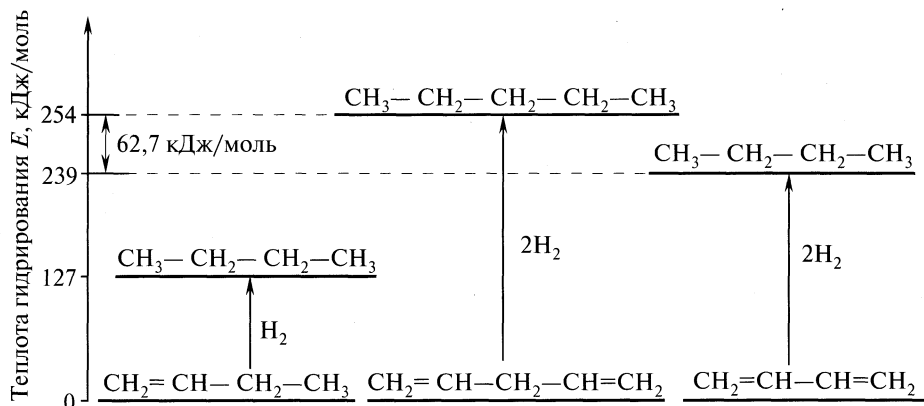
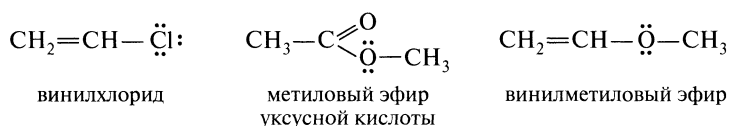


Рис. 3.19. Сравнение теплот гидрирования бутена-1, пентадиена-1,4 и бутadiена-1,3

Выигрыш энергии, получаемый в результате перераспределения электронной плотности МО по системе сопряжения, называется *энергией сопряжения* (энергией делокализации). Цепь сопряжения может включать большее число кратных связей, и чем больше цепь сопряжения, тем более стабильным будет соединение.

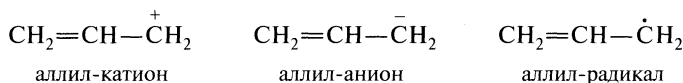
Для сопряженных систем характерна повышенная молекулярная рефракция (MR). Так, например, для изопрена $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}_2$ $MR_{\text{экс}} = 25,22$. Расчетное значение MR составляет только 20,89, т. е. проявляется экзальтация рефракции (4,33). Экзальтация рефракции связана с повышенной поляризуемостью электронной системы молекул, включенной в систему сопряжения.

р,π-Сопряжение. В сопряжении могут участвовать π-связь и соседний атом с *р*-орбиталью, тогда такой вид сопряжения называют *р,π-сопряжением*:

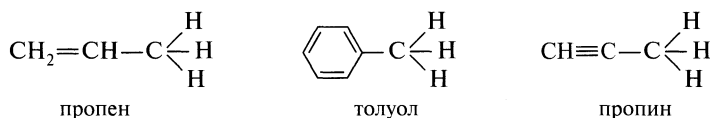


Этот тип сопряжения наиболее часто встречается в органических соединениях и проявляется тогда, когда орбитали двойных (или тройных) π-связей перекрываются с *р*-орбиталью соседнего атома и образуется единая делокализованная система π-электронов. *р,π-Сопряжение* осуществляется в тех молекулах органических соединений, которые содержат фрагмент $\text{>C}=\text{C}-\dot{\text{X}}$, где X — гетероатом (N, O, S, F, Cl, Br, I и др.), имеющий свободную пару электронов на *р*-АО.

Атом углерода в состоянии sp^3 -гибридизации не может участвовать в *р,π*-взаимодействии с кратной связью. Однако это становится возможным, если он переходит в другое гибридное состояние (sp^2) с образованием радикала, катиона или аниона:



σ,π-Сопряжение. Еще одним типом делокализации МО является σ,π-сопряжение, проявляющееся в системах, в которых присутствует фрагмент $\text{C}=\text{C}-\text{C}-\text{H}$, например:



Этот тип делокализации называется *сверхсопряжением* (*гиперконъюгацией*), и его можно рассматривать как перекрывание σ-орбитали связи C—H и π-орбитали связи C=C, аналогично перекрыванию π—π-орбиталей.

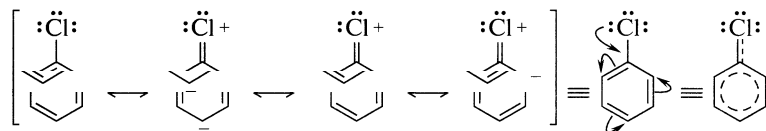
3.3. Квантово-химическое описание делокализованной ковалентной связи

Метод валентных схем. Для описания соединений с делокализованными связями используются те же два главных общих метода приближенного решения уравнения Шрёдингера, которые уже рассматривались для локализованной связи. В методе *валентных схем* молекулу изображают несколькими возможными структурами Льюиса (*канонические структуры*) и считают, что она представляет собой среднее между их вкладами в гибрид. Каждой из канонических структур отвечает своя волновая функция ψ в уравнении. Такое представление реальной молекулы как среднее нескольких канонических форм называется *резонансом*.

Правила написания резонансных структур. Одним из способов выражения истинной структуры молекулы с делокализованными связями является написание нескольких возможных структур и представление об истинной молекуле как об их гибриде. При этом следует помнить, что канонические структуры существуют только в нашем воображении.

При написании канонических структур и выводе истинной структуры молекулы необходимо руководствоваться следующими правилами:

1. Наличие резонанса между каноническими структурами указывается обоюдоострой стрелкой « \longleftrightarrow ».
2. Все канонические структуры должны быть структурами Льюиса.
3. Во всех структурах положение ядер должно быть одинаковым. Меняется только распределение электронов, например:



Резонансное взаимодействие свободной пары электронов хлора с π -электронами бензольного кольца можно показать с помощью изогнутых стрелок, при этом совокупность стрелок указывает на направление смещения заряда, а конец каждой — атом, на котором локализуется частичный заряд. Делокализация заряда может быть показана и при помощи пунктира.

4. Все атомы, участвующие в резонансе, должны лежать в одной плоскости.
5. Все канонические формулы должны иметь одинаковое число неспаренных электронов.

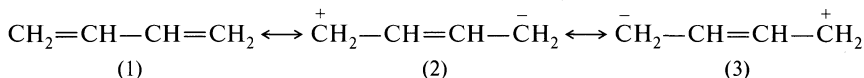
Очевидно, что энергия истинной молекулы меньше энергии любой из канонических структур, поэтому делокализацию посредством резонанса следует рассматривать как стабилизирующий фактор. Вклад отдельных канонических форм в резонансный гибрид неодинаков, он пропорционален их устойчивости; наиболее устойчивая форма вносит наибольший вклад.

При определении устойчивости воображаемых структур целесообразно пользоваться следующими простыми правилами:

- чем больше ковалентных связей содержит структура, тем она устойчивее;

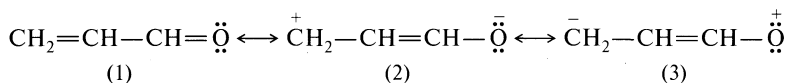
- чем в большей степени разделены заряды, тем меньше устойчивость структуры;
- структуры, несущие формальные заряды, менее устойчивы, чем незагруженные;
- чем больше электроотрицательность атома, несущего отрицательный заряд, тем более устойчива структура в целом.

Например, молекулу бутадиена-1,3 можно представить тремя структурами (1), (2), (3):



при этом вклад структуры (1) в резонансный гибрид будет большим, так как она содержит большее число ковалентных связей, и в ней отсутствует разделение зарядов.

Сопряженная система π -электронов в молекуле акролеина также может быть описана набором резонансных структур:



где основной вклад в резонансный гибрид вносят структуры (1) и (2), так как структура (1) содержит наибольшее число ковалентных связей, (2) — отрицательный заряд на электроотрицательном элементе (кислороде).

Представление о резонансе будет далее использоваться для качественного описания распределения электронной плотности молекул, с тем чтобы предсказывать их реакционную способность. Количественное описание строения молекул в рамках метода валентных схем возможно только для простых структур. По мере усложнения структуры количественные расчеты становятся затруднительными. Поэтому для решения волновых уравнений используют метод молекулярных орбиталей в приближении Хюккеля (1930).

Метод молекулярных орбиталей Хюккеля (МОХ). В методе МОХ π -электронные волновые функции выражаются в виде линейной комбинации p -АО. При комбинации четырех p -АО бутадиена-1,3 получают четыре МО с энергиями, выраженными в условных единицах α и β , где α — кулоновский интеграл, а β — резонансный интеграл. Кулоновский интеграл соответствует количеству энергии, которой обладает p -АО до перекрывания. Для всех атомов углерода он считается постоянным. Резонансный интеграл относится к энергии, выраженной степенью стабилизации молекулы за счет перекрывания p -АО. Отрицательное значение β соответствует наличию стабилизации.

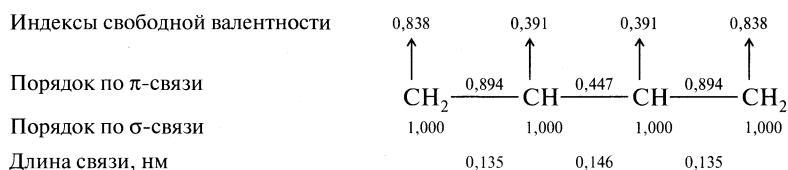
Диаграмма МО бутадиена-1,3 (см. рис. 3.18) дает представление о перекрывании двух связывающих π -МО при перекрывании четырех p -АО бутадиена-1,3. Каждая орбиталь имеет на одну узловую область больше, чем следующая за ней орбиталь с более низкой энергией. Энергии четырех орбиталей (от низшей к высшей) выражаются следующими значениями: $\alpha + 1,618\beta$,

$\alpha + 0,618\beta$, $\alpha - 0,618\beta$ и $\alpha - 1,618\beta$. Отсюда полная энергия двух занятых орбиталей выражается значением $4\alpha + 4,472\beta$. Поскольку энергия двух изолированных (локализованных) π -МО равна $4\alpha + 4\beta$, вычисленная энергия делокализации (резонанса) для молекулы бутадиена-1,3 составляет $0,472\beta$. Отсюда следует, что сопряженная система двойных связей бутадиена беднее энергией, чем две изолированные π -связи, имеющиеся, например, в пентадиене-1,4 (см. рис. 3.19).

Значения коэффициентов $C1-C4$, с которыми АО входят в данную МО, можно использовать для вычисления π -электронной плотности, порядка π -связи и индексов свободной валентности.

Основные результаты квантово-химических расчетов молекул обычно представляют в виде так называемых *молекулярных диаграмм*.

Ниже представлена молекулярная диаграмма бутадиена-1,3:



Индекс свободной валентности атома. Индекс указывается цифрами над стрелками, исходящими от атома. *Свободная валентность* — понятие, близкое к такому понятию, как *парциальная валентность* (Ф. Тиле). Если индекс свободной валентности атома равен нулю, то это означает, что данный атом не способен к образованию каких-либо новых связей. Таким образом, индекс свободной валентности указывает на атом, который при гетеролитическом замещении в первую очередь подвергается атаке действующим реагентом.

В молекуле бутадиена-1,3 это первый и четвертый атомы углерода.

Порядок связи. Числа, записанные на диаграмме вдоль линий связей, обозначают порядок связи, осуществляемой π -электронами. Порядок связи может быть определен как часть π -связи между двумя атомами углерода (или другими атомами) в сопряженной системе.

Как было показано ранее, наличие π -связи между двумя атомами приводит к уменьшению межъядерного расстояния, а порядок данной связи служит *мерой ее прочности*. Поэтому можно ожидать, что между π -порядком и длиной связи углерод—углерод имеется однозначное соответствие.

Помимо π -связей в сопряженных системах имеются еще связи, обусловленные σ -электронами. Отсюда полный порядок связи можно определить как степень двоевязанности атомов углерода (или других атомов), участвующих в образовании химической связи в сопряженных системах.

На рис. 3.20 приведена зависимость, связывающая порядки и длины связей C—C. Используя эту зависимость, можно предсказать длины связей или, зная длину связи, ее порядок.

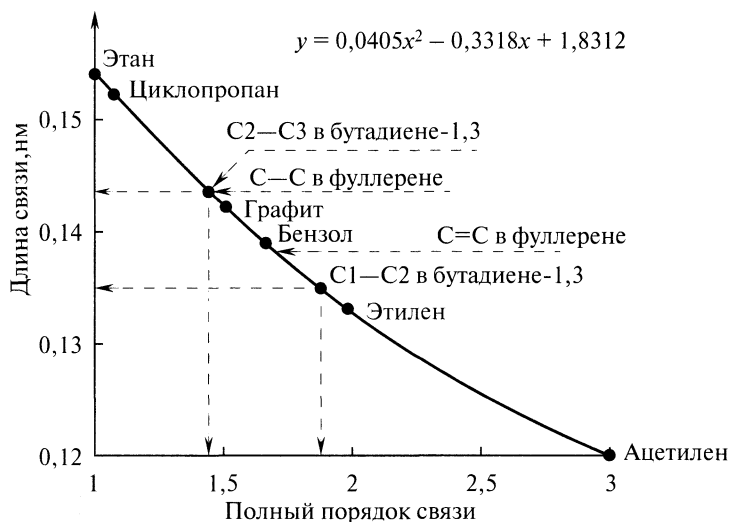


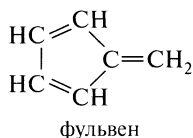
Рис. 3.20. Зависимость длины связей углерод—углерод от их порядка

Установленная зависимость длины связей от их порядка позволяет прогнозировать особенности поведения ковалентной связи в сопряженных системах. Так, установленная длина связи C2—C3 в молекуле бутадиена-1,3 свидетельствует о том, что по своей реакционной способности эта связь будет проявлять значительные отличия от одинарной C—C-связи.

Делокализованная связь в системах с замкнутой цепью сопряженных связей. Среди соединений, содержащих замкнутую сопряженную систему, наибольший теоретический и практический интерес представляют собой так называемые *ароматические соединения*, включающие большую группу соединений, проявляющих отличные от ранее рассмотренных ненасыщенных соединений свойства.

Соединения, имеющие замкнутую систему сопряженных связей, можно подразделить на три большие группы.

К первой группе относятся соединения, при раскрытии цикла которых суммарная энергия π -электронов сопряженной системы E_π не меняется. Эта группа соединений называется *неароматической*. К ним принадлежат соединения типа фульвена:



В фульвене и его производных вследствие геометрии молекул π -электронная система связей *локализована*.

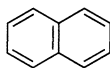
Ко второй группе относятся соединения, при раскрытии цикла которых E_π системы повышается. Такие циклы называются *ароматическими*. Аромати-

ческие соединения, в свою очередь, подразделяются на *бензоидные* соединения — бензол и его производные и *небензоидные* соединения — аннулены, азулены, гетероциклы, металлоцены и др. В этих соединениях π -электронные связи *делокализованы*.

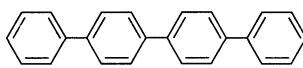
Бензоидные соединения:



бензол

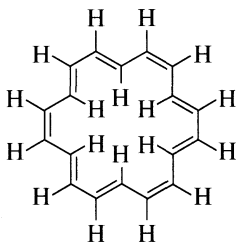


нафталин

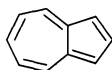


кватерфенил

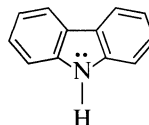
Небензоидные соединения:



[18]-аннулен



азулен



карбазол

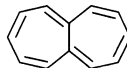
В третью группу входят соединения, при раскрытии цикла которых суммарная π -энергия понижается. Такие циклические соединения называются *антиароматическими*. К ним относятся производные циклобутadiена, пентален, гептален и др.



циклобутadiен



пентален



гептален

Двойные связи в этих соединениях *локализованы*. Устойчивость их низка.

В целом устойчивость ароматических, антиароматических и неароматических циклов отличается от соответствующих алифатических полиенов:

- ароматические циклы устойчивее своих алифатических аналогов: бензол устойчивее гексатриена-1,3,5;
- антиароматические циклы менее устойчивы. Например, циклобутadiен в чистом виде до сих пор не получен; бутadiен-1,3 — устойчивое соединение;
- неароматические циклы по устойчивости равны своим нециклическим аналогам.

Среди циклических соединений с замкнутой системой двойных связей наибольший интерес представляют *ароматические соединения*.

Особенности электронного строения ароматических соединений. Циклический остов молекулы бензола образует шесть атомов углерода в состоянии sp^2 -гибридизации. По две sp^2 -АО каждого атома углерода расходуются на образование σ -связей. По одной sp^2 -АО — на связь с атомами водорода, а оставшиеся негибридизованные шесть p -орбиталей перекрываются с образованием

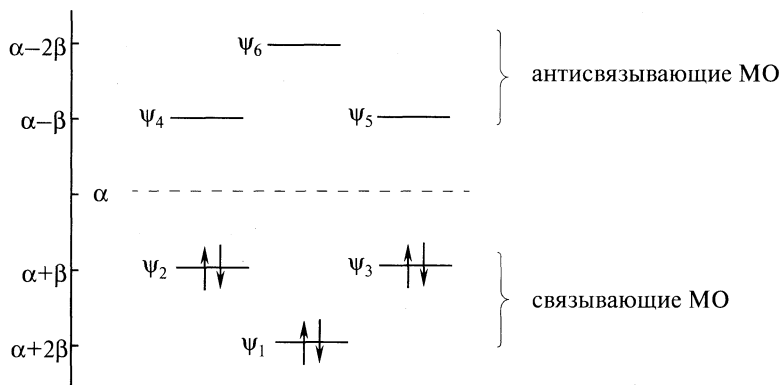


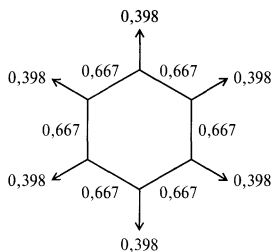
Рис. 3.21. Энергетические уровни МО бензола

шести π -МО — трех связывающих ($\psi_1 \rightarrow \psi_3$) и трех антисвязывающих ($\psi_4 \rightarrow \psi_6$). Энергетические уровни МО бензола представлены на рис. 3.21.

Связывающая МО с самой низкой энергией (ψ_1) охватывает все шесть атомов углерода, т. е. делокализована. Эта МО имеет узловую плоскость, совпадающую с остовом молекулы, образующимся из шести σ -связей, так что существует два кольцевых электронных облака, располагающихся над и под плоскостью остова молекулы (рис. 3.22).

Полная энергия π -электронов бензола, рассчитанная по методу Хюккеля, составляет $6\alpha + 8\beta$, в то время как энергия трех локализованных π -связей равна $6\alpha + 6\beta$. Таким образом, выигрыш в энергии, которой обладает замкнутая сопряженная система с 6π -электронами составляет 2β . Это значение свидетельствует о значительной термодинамической устойчивости ароматического кольца.

Ниже приведена молекулярная диаграмма бензола. Порядки всех π -связей С—С одинаковы и равны 0,667, индексы свободных валентностей составляют 0,398:



Приведенная схема распределения электронов в молекуле бензола подтверждается тем, что:

- молекула бензола представляет собой правильный шестиугольник, расстояния между атомами углерода в котором находятся между значениями длин простой (0,154 нм) и двойной (0,133 нм) углерод-углеродной связи;
- все углерод-углеродные и углерод-водородные связи имеют одинаковые длины: 0,139 и 0,109 нм соответственно;

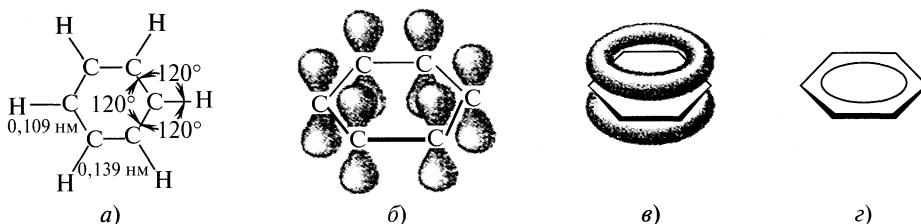
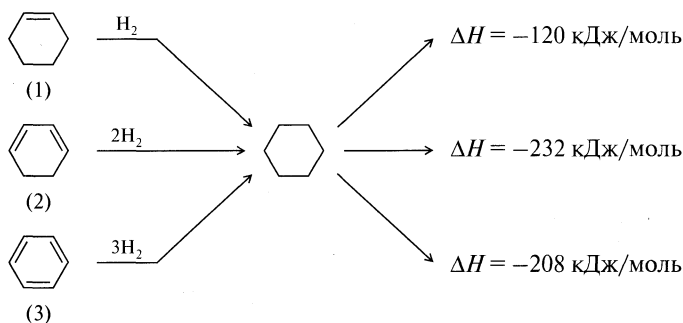


Рис. 3.22. Строение молекулы бензола:

a — схематическое изображение π -связей; *b* — негибризованная p -орбиталь атомов углерода; *в* — боковое перекрывание p -орбиталей с образованием единой системы сопряжения; *г* — схематическое изображение молекулы бензола

• распределение электронов на МО соответствует более низкому уровню энергии, что придает молекуле бензола повышенную устойчивость.

Теплота гидрирования циклического диена (2) почти вдвое больше теплоты гидрирования циклогексена (1). В то же время теплота гидрирования бензола — только -208 кДж/моль, что на 151 кДж/моль меньше, чем следовало ожидать. Это значение выигрыша энергии принято называть *энергией сопряжения* или *энергией делокализации*.



Критерии ароматичности. Правило Хюккеля. Термин «ароматичность» был введен первоначально для описания химических характеристик бензола, его конденсированных гомологов (нафталина, антрацена, фенантрена и т. д.), а также его линейных гомологов (дифенила, терфенила и др.).

Причиной выделения этих веществ в особый класс соединений послужило то обстоятельство, что эти вещества в соответствии со своей молекулярной формулой обладают очень высокой степенью ненасыщенности, в то же время относительно инертны (по сравнению с этиленом или бутадиеном-1,3) к реакциям присоединения.

Попытки объяснить особенности ароматических соединений делались давно, но они стали успешными лишь после того, как в 1925 г. была предложена концепция *ароматического секстета*. Согласно этой концепции малая реакционная способность бензольного кольца объясняется повышенной устойчивостью его секстета электронов, образованного шестью π -электронами шести атомов углерода.

Эта концепция выдвигает очень ценную идею о том, что точно так же, как в атомах имеются квантовые уровни исключительной устойчивости, содержащие 2, 8, 18, ... электронов, в молекулах существуют молекулярные уровни, которые при наличии определенного числа электронов становятся очень устойчивыми.

Концепция стабильного секстета электронов получила как теоретическое, так и экспериментальное подтверждение. Экспериментальные данные были получены на основании термохимического изучения процессов сгорания ароматических углеводородов. Теоретическое обоснование было получено в рамках теории МО.

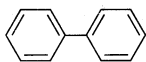
В 1931 г. А. Хюккель, основываясь на результатах квантово-химических расчетов, показал, что для циклических сопряженных систем характерно образование вырожденных (т. е. имеющих одинаковую энергию) орбиталей. Расчеты показали, что наиболее стабильные системы получаются в том случае, если обе связывающие вырожденные орбитали заполнены ($4n$ -электронов). Кроме того, каждая циклическая система имеет еще одну низко расположенную орбиталь с двумя π -электронами. Исходя из этого, А. Хюккель впервые сформулировал правило стабильности циклических сопряженных систем.

Стабильными являются такие циклические планарные замкнутые сопряженные системы, которые содержат в цикле $(4n + 2)\pi$ -электронов, где $n = 0, 1, 2, \dots$

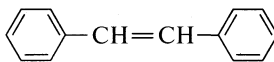
Теоретически было показано, что эффект стабилизации присущ не только сопряженным шестичленным системам, но и трех-, четырех-, пяти- и семичленным сопряженным системам, число электронов в которых соответствует правилу Хюккеля. Впоследствии такие соединения были синтезированы и подробно изучены. Соединения такого типа были названы *небензоидными ароматическими системами*.

Если число π -электронов в циклической сопряженной системе не соответствует правилу Хюккеля, то обычно эти соединения малоустойчивы (например, системы с $4n$ -электронами — циклобутadiен). Такие системы получили название *антиароматических систем*.

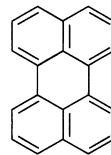
Полициклические ароматические системы. Правило Хюккеля строго выполняется только для моноциклических соединений. Не все полициклические соединения отвечают формуле $4n + 2$, например дифенил, стильбен, перилен содержат число π -электронов, не соответствующих правилу Хюккеля:



дифенил
(12)



стильбен
(14)



перилен
(20)

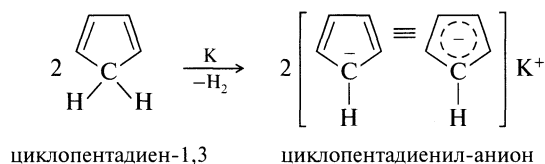
Однако если рассматривать полиеновую систему не в целом, а фрагментарно, исключая из рассмотрения связывающие циклы, простые или кратные связи, то правило Хюккеля становится выполнимым.

Например, перилен состоит из двух нафталиновых остатков, связанных в положениях 1,8 простыми связями. Если эти связи исключить из рассмотрения, то число электронов каждого нафтильного фрагмента соответствует формуле $4n + 2$.

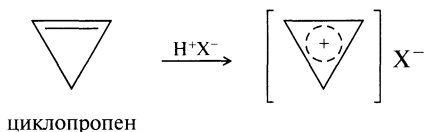
Небензoidные ароматические соединения. В замкнутую систему π -электронов, соответствующую формулам $4n + 2$, могут включаться несвязанные пары электронов на p -орбиталях. Именно поэтому такие гетероциклы, как фуран, тиофен, пиррол и другие, содержащие в цикле один или несколько атомов кислорода, азота, серы, являются *ароматическими*:



Неароматические и *антиароматические* циклы с $4n$ -электронами могут быть превращены в ароматические соединения путем превращения их в анионы или катионы. Так, неароматический цикlopentadiен при переводе его в анион приобретает замкнутую электронную систему, содержащую шесть электронов:



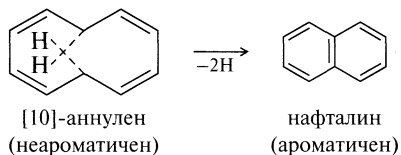
Циклопропен не является ароматическим соединением, так как его π -электронная система локализована, и не распространяется на цикл. Однако при образовании катиона электронная система замыкается посредством включения свободной p -орбитали:



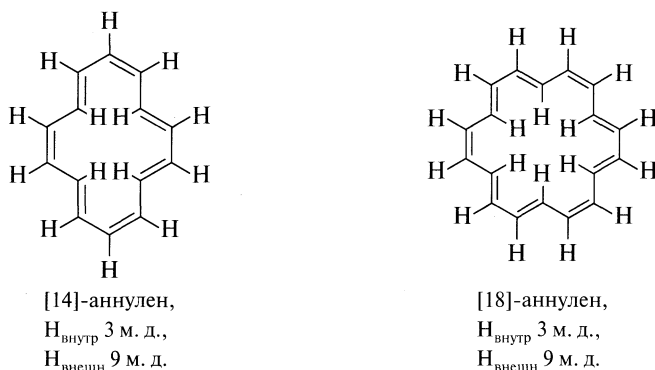
В соответствии с правилом Хюккеля свойствами ароматических систем должны обладать [2]-, [6]-, [10]-, [14]-, [18]- замкнутые циклические плоские системы и т. д.

К таким системам относятся так называемые аннулены. [2]-Аннулен — это этилен, который не может рассматриваться как циклическая система, [6]-аннулен — это бензол. [10]-Аннулен оказался весьма реакционноспособным — легко окислялся, бурно реагировал с бромом, т. е. не проявлял ароматических

свойств. Было установлено, что причина этого явления — неплоское строение его молекулы, вызванное отталкиванием водорода у С1- и С6-атомов. Элиминирование последних приводит к нафталину (плоская, замкнутая система с $n = 2$), обладающему ароматическими свойствами:



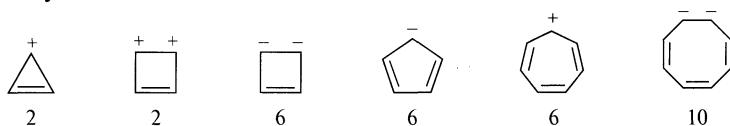
Синтезированы аннулены с 14- и 18- и 24 π -электронами, которые проявляют характерные для ароматических соединений сигналы протонов в спектрах ПМР, но стабильность их меньше ввиду внутримолекулярного отталкивания атомов водорода внутри цикла, что делает молекулу непланарной:



Стабильной является также своеобразная система из конденсированных циклов цикlopentadiена и циклогептатриена — азулена — кристаллического вещества синего цвета:



Таким образом, в настоящее время под ароматическим соединением понимается циклическая молекула с сопряженной системой связи, устойчивость которой значительно выше, чем устойчивость гипотетической классической структуры, обладающей ароматическими свойствами. Ниже представлены те заряженные структуры, которые соответствуют правилу Хюккеля и проявляют устойчивость:



где цифрами указано число π -электронов, участвующих в циклической делокализации.

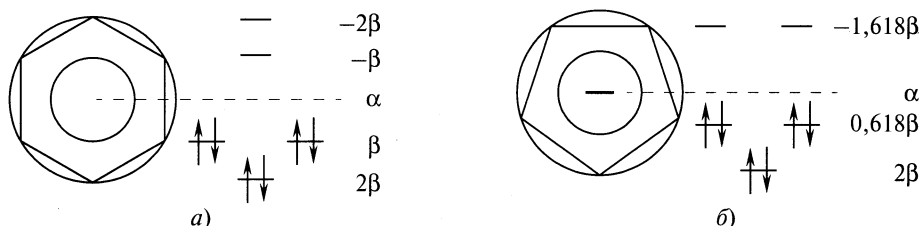


Рис. 3.23. Метод Фроста построения энергетических уровней и оценки ароматичности циклических систем:
а — бензол; б — циклопентадиенид-анион

Методы оценки ароматичности циклических систем. Экспериментальным критерием ароматичности является ПМР-спектр. В ПМР-спектре бензола наблюдается четкий синглет при 7,27 м. д. Причем этот синглет располагается в более слабом поле, чем протоны в этилене или в бутadiене (~4—6 м. д.).

Для построения схемы энергетических уровней делокализованных π -МО с замкнутой системой сопряжения и для оценки энергии стабилизации, получаемой по методу МОХ, используется подход, предложенный А. Фростом (1953). В окружности радиусом 2β вписывается многоугольник с n сторонами так, чтобы одна из вершин многоугольника находилась в нижней точке. Уровень центра окружности соответствует энергии электрона, находящегося на $2p_z$ -АО атома углерода. Точки, в которых вершины многоугольника касаются круга, определяют уровни энергии орбиталей (рис. 3.23).

На рис. 3.23 расположенные ниже пунктирной линии орбитали — *связывающие*. выше — *разрыхляющие*. Как в бензоле, так и в циклопентадиенид-анионе все электроны попарно расположены на связывающих орбиталях, что приводит к образованию устойчивого секстета электронов.

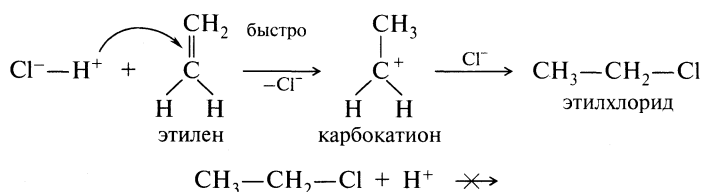
ГЛАВА 4

КАЧЕСТВЕННАЯ ОЦЕНКА РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ. ТЕОРИЯ ЭЛЕКТРОННЫХ СМЕЩЕНИЙ

4.1. Теория А. М. Бутлерова

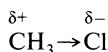
В органической химии уже давно, пожалуй, с момента ее становления как науки уделяется большое внимание учению о взаимном влиянии атомов в молекулах как важнейшей составной части *теории строения вещества*. Основной вклад в ее создание и экспериментальную проверку внес Александр Михайлович Бутлеров. Сущность теории А. М. Бутлерова сводится к следующим основным положениям:

действуют с этиленом, в то время как алкилгалогениды в этих условиях проявляют инертность:

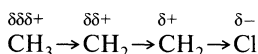


4.2. Индуктивный эффект и эффект поля

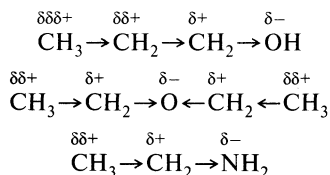
Вполне понятно, в случае простой ковалентной связи между двумя разными атомами пара электронов, образующая σ -связь, никогда не поделена совершенно одинаково; всегда наблюдается ее небольшое смещение в сторону более электроотрицательного атома. Так, например, в уже рассмотренном этилхлориде электронная плотность несколько повышена у атома хлора по сравнению с атомом углерода, поскольку хлор более электроотрицателен. В классических формулах это выражается прямой стрелкой по связи, направленной в сторону более электроотрицательного атома или группы атомов:



Если атом углерода, соединенный с хлором, связан с другими атомами углерода, то этот эффект передается далее по цепи:



Большинство атомов и групп, связанных с атомом углерода, оказывают такого рода индуктивное влияние в том же направлении, что и атом хлора:



Степень такого взаимодействия определяется электроотрицательностью элементов, участвующих в образовании связи.

Эффект, действие которого заключается в передаче электронного влияния одного атома или группы атомов на другие по системе σ -связей, называется индуктивным эффектом.

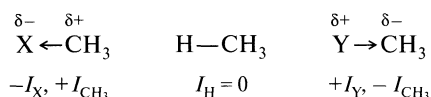
В случае функциональных групп степень их взаимодействия с атомом углерода оценивается относительно такого же влияния атома водорода и обозначается буквой $\pm I$.

О передаче индуктивного эффекта по цепи углеродных атомов можно судить при сравнении значений химических сдвигов в ПМР-спектрах α -замещенных пропанов (δ , м. д):

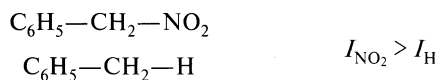
$$\begin{array}{c} \gamma \qquad \qquad \beta \qquad \qquad \alpha \\ \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{X} \end{array}$$

| X | $\alpha\text{-CH}_2$ | $\beta\text{-CH}_2$ | $\gamma\text{-CH}_3$ |
|-----------------|----------------------|---------------------|----------------------|
| Cl | 3,25 | 1,58 | 0,83 |
| NO ₂ | 4,05 | 1,78 | 0,80 |
| NH ₂ | 2,38 | 1,20 | 0,70 |
| H | — | 1,12 | 0,68 |

Таким образом, если направление и индуктивный эффект зависят от электроотрицательности, то знак эффекта определяется зарядом, приобретаемым заместителем. Схематически это выражается следующим образом:



В соответствии с этим все функциональные группы классифицируют как электроноакцепторные группы ($-I$ -группы) и электронодонорные ($+I$ -группы). Это означает, что, например, такая группа, как $-\text{NO}_2$, будет притягивать электроны в большей степени, чем атом водорода в том же положении молекулы:

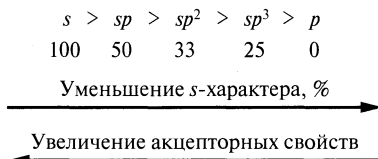


В табл. 4.1 приведены индуктивные эффекты наиболее часто встречающихся функциональных групп. Нужно заметить, что в сравнении с водородом большинство из приведенных групп — электроноакцепторные. К электронодонорным группам относятся группы, несущие формальный отрицательный заряд, атомы с низкой электроотрицательностью, такие как Si, Mg, Na и т. д., а также алкильные группы.

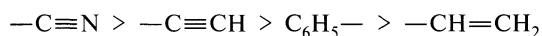
Таблица 4.1. Индуктивные эффекты функциональных групп (расположены в порядке уменьшения эффекта)

| $+I$ | $-I$ | | |
|-------------------|---|--------------------------------|-------------------------------|
| O ⁻ | N ⁺ R ₃ | COOH | OR |
| COO ⁻ | S ⁺ R ₂ | F | COR |
| CR ₃ | N ⁺ H ₃ | Cl | SH |
| CHR ₂ | NO ₂ | Br | SR |
| CH ₂ R | SO ₂ R | I | OH |
| CH ₃ | CN | OC ₆ H ₅ | C \equiv CR |
| D | SO ₂ C ₆ H ₅ | COOR | C ₆ H ₅ |
| | | | CH=CR ₂ |

Из табл. 4.1 также вытекает, что дейтерий по отношению к водороду является электронодонорной (+I) группой. При прочих равных условиях –I-эффект для атома углерода связан со степенью его гибридизации: $sp > sp^2 > sp^3$, т. е. соответствует тому ряду, который описывает степень его s-характера:

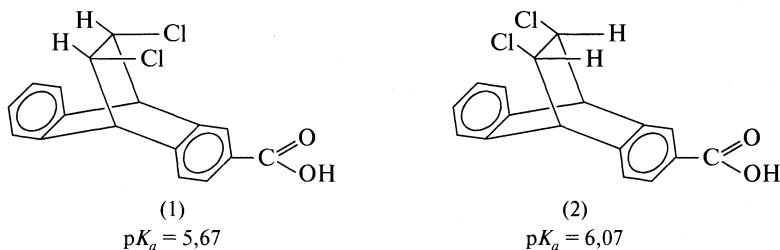


Отсюда



Другой эффект, который обычно отождествляется с рассмотренным индуктивным эффектом, действует не через связи, а непосредственно через пространство или молекулы растворителя; его называют *эффектом поля*. Часто эффект поля очень трудно отделить от индуктивного эффекта, но во многих случаях это было сделано; при этом, как правило, исходили из того факта, что эффект поля зависит от геометрии молекулы, а индуктивный эффект зависит только от природы связи.

Наличие эффекта поля было показано на многих примерах. Одним из таких примеров могут служить кислотные свойства изомерных карбоновых кислот (1) и (2):



Индуктивные эффекты атомов Cl, влияющие на положение электронов в карбоксильной группе COOH (следовательно, и на кислотность), одинаковы, поскольку между Cl и COOH находятся одни и те же связи, а эффекты поля различны, так как пространственное расположение в изомере (1) таково, что атом хлора ближе к группе COOH, чем в изомере (2). И действительно, кислотные свойства соединения (1) больше, чем (2).

В дальнейшем эти эффекты не будем делить, а будем использовать название *индуктивный эффект* для обозначения их совместного действия.

Для качественной оценки значения и направления действия индуктивного эффекта полезно помнить следующие, установленные на основании многочисленных экспериментальных данных, правила:

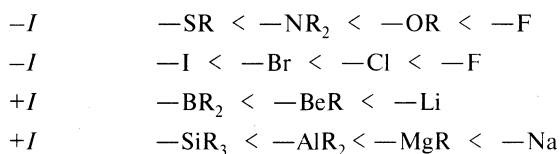
Правило 1. –I-Эффект заместителя тем сильнее, чем больше электроотрицательность соответствующего гетероатома. Заместители с атомом, находящимся в таблице Д. И. Менделеева левее и ниже атома углерода, проявляют +I-эффект.

Это правило можно наглядно проиллюстрировать константами диссоциации замещенных карбоновых кислот (табл. 4.2).

Таблица 4.2. Константы диссоциации некоторых монозамещенных производных уксусной кислоты

| Кислота | pK_a | Кислота | pK_a |
|-------------------|--------|--------------------------|--------|
| $I-CH_2-C(=O)OH$ | 3,17 | $CH_3-CH_2-C(=O)OH$ | 4,87 |
| $Br-CH_2-C(=O)OH$ | 2,90 | $CH_3O-CH_2-C(=O)OH$ | 3,57 |
| $Cl-CH_2-C(=O)OH$ | 2,86 | $N\equiv C-CH_2-C(=O)OH$ | 2,47 |
| $F-CH_2-C(=O)OH$ | 2,58 | $O_2N-CH_2-C(=O)OH$ | 2,26 |

Таким образом:

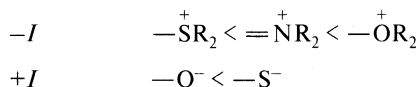


Правило 2. Индуктивный эффект заместителя быстро затухает по мере увеличения длины цепи. В γ -положении его величина незначительна.

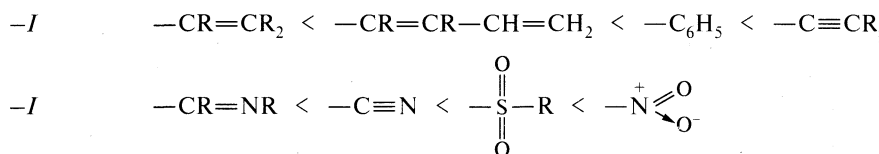
Сравнение pK_a хлорзамещенных масляных кислот подтверждает это правило:

| Кислота | pK_a |
|-------------------------|--------|
| $CH_3-CH_2-CH_2-COOH$ | 4,82 |
| $CH_3-CH_2-CHCl-COOH$ | 2,84 |
| $CH_3-CHCl-CH_2-COOH$ | 4,06 |
| $CH_2Cl-CH_2-CH_2-COOH$ | 4,52 |

Правило 3. Индуктивный эффект растет с увеличением заряда заместителя. Ионы индуцируют особенно сильные и дальнедействующие смещения зарядов:



Правило 4. Заместители, содержащие в своем составе кратные связи, вызывают $-I$ -эффект, который увеличивается с ростом степени ненасыщенности заместителя:

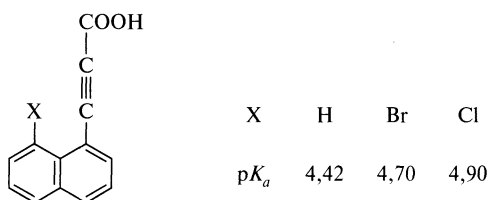


Сравните значения pK_a карбоновых кислот:

| Кислота | pK_a | Кислота | pK_a |
|---|--------|---|--------|
| $(CH_3)_3C-C(=O)OH$ триметилуксусная | 5,05 | $CH \equiv C-C(=O)OH$ пропиоловая | 1,84 |
| $CH_3-CH_2-C(=O)OH$ пропионовая | 4,87 | <i>транс</i> - $C_6H_5-CH=CH-C(=O)OH$ <i>транс</i> -коричная | 4,44 |
| $CH_2=CH-C(=O)OH$ акриловая | 4,26 | <i>цис</i> - $C_6H_5-CH=CH-C(=O)OH$ <i>цис</i> -коричная | 3,88 |

С увеличением степени ненасыщенности радикала, связанного с карбоксильной группой, происходит усиление его электроноакцепторных свойств. Особенно это заметно на примере пропионовой, акриловой и пропиоловой кислот. Среди коричных кислот наибольшую кислотность проявляет *цис*-коричная кислота.

Электроноакцепторный заместитель может оказывать не только стабилизирующее влияние на образующийся анион, но и противоположное влияние, как это наблюдается в случае диссоциации кислот следующего строения:

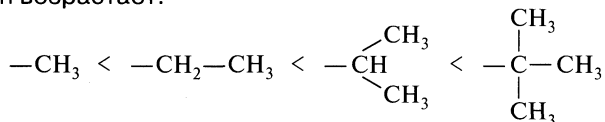


Из этого примера, а также из ранее приведенных вытекает следующее правило.

Правило 5. На индуктивный эффект влияет не только электроотрицательность элементов, степень гибридизации, но и взаимное расположение их в пространстве (эффект поля).

Алкильные группы рассматривают обычно как электронодонорные (+I), однако в последние годы было найдено много примеров, интерпретировать которые можно только исходя из допущения, что по сравнению с водородом алкильные группы ведут себя как электроноакцепторные. С этим допущением согласуется значение электроотрицательности группы CH_3 , равное 2,472 (для водорода это значение равно 2,176). Как увидим позднее, если алкильная группа соединена с ненасыщенным или трехвалентным атомом углерода (или другим ненасыщенным атомом), ее поведение наилучшим образом объясняется при допущении о ее +I-характере, но когда она связана с насыщенным атомом, объяснение не столь очевидно, и в одних случаях она может вести себя как +I-группа, а в других — как -I-группа.

Правило 6. Вследствие хотя и незначительной полярности связи С—Н алкильные группы, не связанные с ненасыщенной системой, проявляют +/-эффект, причем с ростом длины углеводородной цепи, а также с увеличением ее разветвленности он возрастает:



Подтверждением этому могут служить данные по значению дипольного момента галогеналканов:

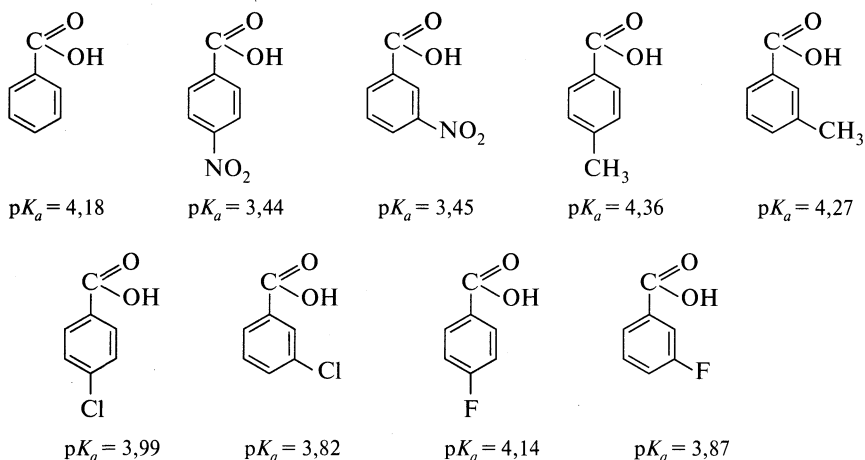
| Соединение | CH_3-Cl | $\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{Cl}$ | $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Cl}$ | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{CH}-\text{Cl} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$ | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{Cl} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ |
|-----------------|-------------------------|------------------------------------|---|--|---|
| μ, D | 1,87 | 2,05 | 2,10 | 2,15 | 2,13 |

Количественной мерой индуктивного эффекта заместителей выступает индуктивная константа Тафта σ^* (см. 5.2).

Индуктивные константы заместителей (σ^* , σ_I) (Тафта или др.) определяются по данным кинетических или спектральных исследований.

4.3. Мезомерный эффект

Рассматривая системы, в которых содержащиеся в цепи углеродные атомы имеют только σ -связи, нетрудно заметить, что влияние заместителей на константы диссоциации карбоновых кислот достаточно убедительно описывается с использованием понятия «индуктивный эффект». Совершенно иначе проявляется влияние заместителей на константы диссоциации ароматических кислот:



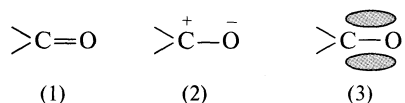
Из приведенных данных видно, что нитрогруппа, проявляя электроноакцепторные свойства, находясь как в *n*-, так и *m*-положении по отношению к карбоксильной группе, увеличивает кислотность бензойной кислоты. Одна-

ко находясь к карбоксильной группе на более близком расстоянии, *m*-нитробензойная кислота по своей кислотности уступает *n*-нитробензойной. *m*-Толуиловая — более сильная кислота, чем *n*-толуиловая, хотя заместитель (донор электронов) расположен ближе к карбоксильной группе. Совершенно неожиданно *n*-фторбензойная кислота, содержащая самый электроотрицательный заместитель — фтор, оказывается слабее, чем *n*-хлорбензойная, и лишь несколько сильнее, чем бензойная.

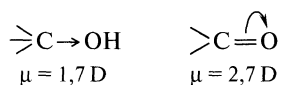
Из этих примеров с полной очевидностью следует, что, кроме индуктивного эффекта, заместитель оказывает значительное влияние на реакционный центр (в данном случае на карбоксильную группу) еще одним способом. Так как это влияние проявляется, когда заместитель включен в систему сопряжения, то его называют *эффектом сопряжения* (*мезомерным эффектом*).

Мезомерный эффект является результатом перераспределения электронной плотности, которое происходит в ненасыщенных системах с участием их *p*- или π -электронов.

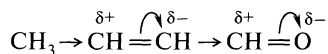
Например, свойства карбонильной группы полностью не описываются ни классической структурой (1), ни предельно полярной структурой (2):



В действительности карбонильная группа представляет нечто промежуточное, т. е. гибрид, для которого структуры (1) и (2) являются каноническими формами. Это соединение наиболее удачно может быть описано формулой (3), где поляризуемые π -электроны смещены в основном на электроотрицательный атом кислорода. И действительно, сравнивая дипольные моменты спирта и альдегида, можно увидеть, что π -связь в большей степени поляризована:



Если карбонильная группа включена в π , π -систему сопряжения, то поляризация передается по системе сопряжения посредством π -электронного смещения:

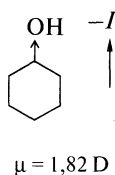
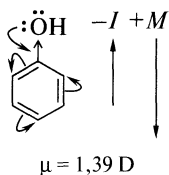
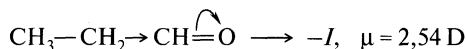
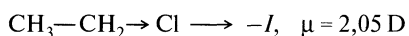
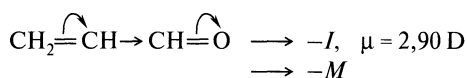
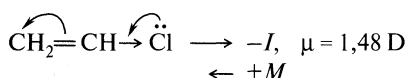


Эффект взаимодействия π -электронов одной двойной связи с π -электронами другой называется *эффектом сопряжения* или *мезомерным эффектом* $\pm M$.

Необходимо помнить:

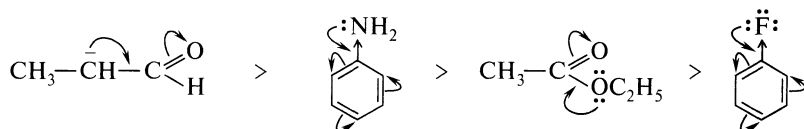
- различие между мезомерным и индуктивным эффектами состоит в том, что первый передается по всей длине сопряженной системы практически без ослабления, а индуктивный — по σ -связям на незначительные расстояния;
- в мезомерную систему могут быть включены не только кратные связи, но и свободные пары электронов.

Сравните, обратив при этом внимание на числовые значения дипольных моментов:

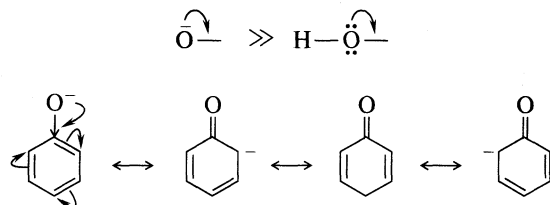


- знак мезомерного эффекта определяется зарядом, приобретаемым заместителем;
- заместители, которые могут перемещать электроны в направлении соседней двойной связи, являются донорами электронов и обладают $+M$ -эффектом;
- заместители, оттягивающие π -электроны от соседней двойной связи, являются акцепторами электронов и обладают $-M$ -эффектом.

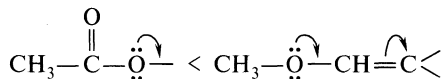
Положительный мезомерный эффект ($+M$). Функциональные группы, имеющие свободную пару электронов, могут отдавать ее и образовывать π -связь с соседним атомом; тенденция к отдаче электронной пары уменьшается при возрастании электроотрицательности атома:



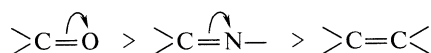
Донорный эффект оказывается существенно большим, если атом несет отрицательный заряд:



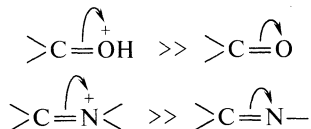
Напротив, он уменьшается, когда атом связан с группой — акцептором электронов:



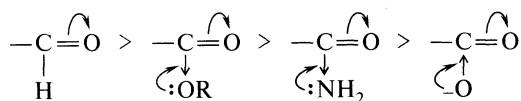
Отрицательный мезомерный эффект (–M). Мезомерный эффект проявляется тем сильнее, чем более электроотрицателен атом-акцептор:



Этот эффект значительно возрастает, если атом-акцептор несет положительный заряд

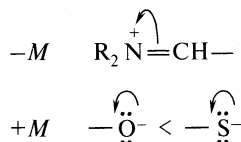


Напротив, эффект значительно снижается, если имеется сопряжение с электронодонорной группой, такое сопряжение обуславливает снижение –M-эффекта в следующих карбонилсодержащих системах:

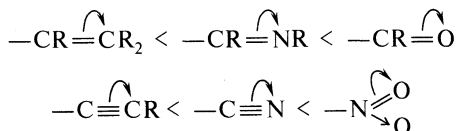


В порядке обобщения ниже приведены правила, которыми целесообразно пользоваться, чтобы качественно оценить значение и знак M-эффекта, обусловленного заместителем X.

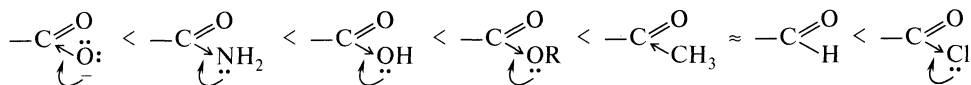
Правило 1. M-эффект растет с увеличением заряда заместителя; ионы проявляют наиболее сильный ±M-эффект:



Правило 2. –M-эффект заместителей тем сильнее, чем больше электроотрицательность имеющихся в заместителе элементов:



Правило 3. –M-эффект заместителей тем сильнее, чем меньше их внутренняя мезомерия:

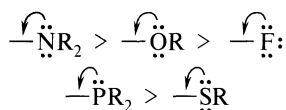


Снижение +M-эффекта группы X

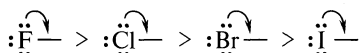
Группа C=O в этом случае связана с группировками, +M-эффект которых в ряду O[–], NH₂, OH, OR уменьшается, и, наконец, для CH₃ и H равен нулю

лю. В ацилхлоридах атом хлора проявляет $+M$ -эффект, однако он с избытком компенсируется $-I$ -эффектом, в результате чего результирующая направлена в сторону хлора. Реакционная способность соответствующих соединений в реакциях с нуклеофильными реагентами в той же последовательности возрастает. Ацилхлориды в этих реакциях наиболее реакционноспособны.

Правило 4. $+M$ -эффект заместителя тем сильнее, чем меньше электроотрицательность соответствующего гетероатома:



Исключение составляют галогены:



Причина этого явления заключается в том, что $2p$ -АО sp^2 -гибридизованного атома углерода только в случае атома фтора перекрывается $2p$ -АО, тогда как в случае атома хлора — это $3p$ -АО, а в случае иода — $5p$ -АО. Степень перекрывания таких атомных орбиталей становится все меньше с увеличением различий между ними.

Для количественной оценки M -эффекта необходимо использовать уравнение Гаммета, связывающего реакционную способность органического соединения с электронным влиянием заместителя на реакционный центр.

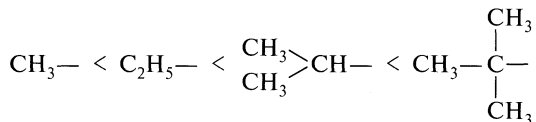
Все заместители, связанные с углеродсодержащим остатком R, по характеру своего электронного влияния на R делятся на две группы.

Первая группа заместителей — *электроноакцепторы*. Они увеличивают положительный заряд на остатке R или на реакционном центре, стабилизируют анионы и увеличивают скорость реакции, если на стадии, определяющей скорость, образуется анион, и уменьшают скорость реакции, если на стадии, определяющей скорость реакции, образуется катион.

Вторая группа заместителей — *электронодоноры*. Они увеличивают электронную плотность на заместителе R или реакционном центре, стабилизируют катионы и соответственно влияют на скорость реакции. Если I - и M -эффекты имеют противоположные знаки, то обычно преобладает один из них.

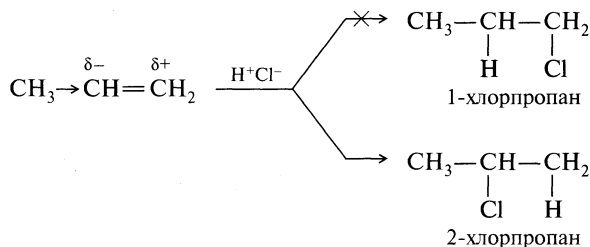
4.4. Эффект сверхсопряжения

Индуктивный эффект алкильных групп, как уже указывалось, возрастает в ряду:



Однако если алкильные группы связаны с ненасыщенной системой, например с двойной связью или с бензольным кольцом, то этот порядок нарушается и меняется на обратный.

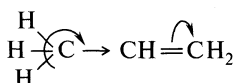
В качестве примера, демонстрирующего влияние алкильной группы на распределение электронной плотности в ненасыщенных системах, можно привести реакцию присоединения галогеноводорода к непредельным соединениям:



Вместо ожидаемого 1-хлорпропана, который должен был бы образоваться, если распределение электронной плотности определялось бы только с учетом индуктивного эффекта, образуется 2-хлорпропан (присоединение идет в соответствии с правилом Марковникова). Почему? Можно привести еще массу примеров, в которых наблюдаемые «аномалии» удалось объяснить, только расширив понятие о мезомерии и предположив, что делокализация электронов может происходить следующим образом:



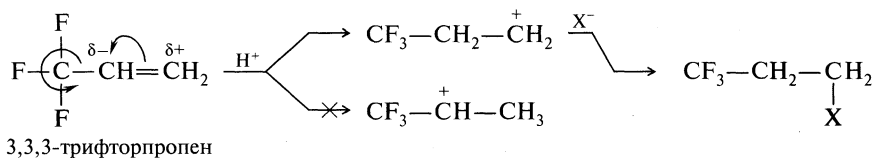
т. е. наряду с $\sigma-\sigma$ ($\pm I$)-эффектом, эффектом взаимодействия $\pi-\pi$ или $p-\pi$ ($\pm M$) возможен и процесс $\sigma-\pi$ -взаимодействия:



Этот эффект называется *эффектом гиперконъюгации (сверхсопряжения)* или эффектом Натана—Бейкера.

Причина обращения электронодонорных свойств в ряду алкилов обусловлена тем, что эффект гиперконъюгации зависит от числа атомов водорода, связанных с углеродным атомом ненасыщенной системы. Поэтому максимальный эффект достигается в случае метильной группы и минимальный — в случае *трет*-бутильной группировки. Именно этим эффектом объясняются «аномальные» явления, о которых говорилось выше.

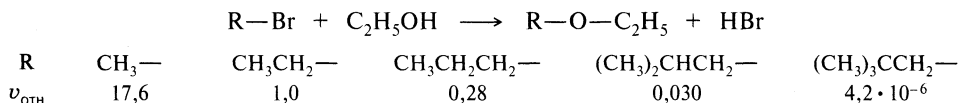
Эффект сверхсопряжения обозначается буквой $\pm K$. Пример «отрицательной» гиперконъюгации:



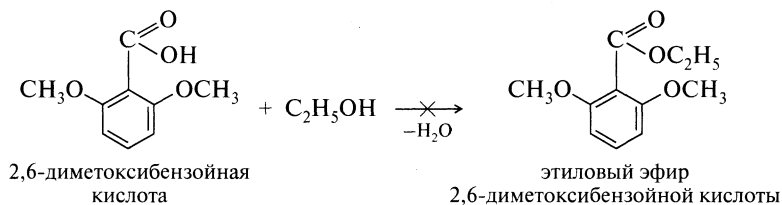
4.5. Пространственные эффекты

Иногда реакция проходит намного быстрее или намного медленнее, чем можно ожидать только на основании учета электронных эффектов. И в таких случаях часто удается показать, что на скорость реакции влияют пространственные эффекты.

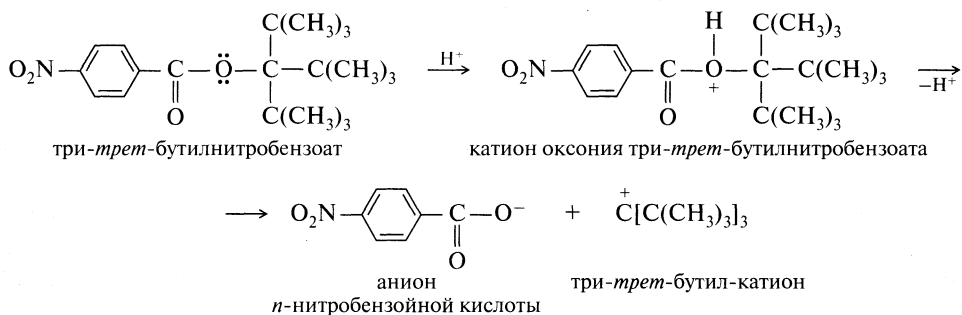
В качестве одного такого примера приведем реакцию взаимодействия алкилгалогенида с этанолом (реакция нуклеофильного замещения):



По мере увеличения разветвленности в β -положении скорость реакции уменьшается и достигает очень низких значений в случае неопентилбромид. Поскольку реакция заключается в атаке нуклеофилом алкилбромид с противоположной к атому брома стороны (механизм S_N2), то понижение скорости реакции связано со стерическим затруднением, прямой преградой нуклеофильной атаке. Так, например, реакция этерификации 2,6-диметоксибензойной кислоты практически не идет:

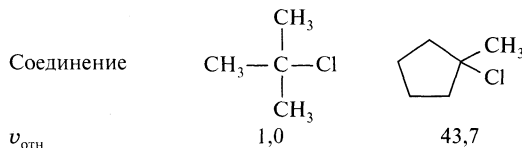


Однако не все стерические эффекты понижают скорость реакции. Например, за счет так называемого *В-напряжения* (*back strain* — тыльное напряжение) скорость реакции может вырасти в тысячи раз. Так, скорость реакции гидролиза три-*трет*-бутилнитробензоата, по сравнению с гидролизом *трет*-бутилнитробензоата в одних и тех же условиях, превышает в 13 тыс. раз:



Образующийся при этом три-*трет*-бутил-катион имеет плоскую структуру, что дополнительно стабилизирует его и тем самым способствует ускорению реакции. Этот эффект называется *эффектом стерического ускорения реакции*.

Другим видом напряжения, которое может влиять на скорость реакции циклических соединений, является внутреннее, или *I*-напряжение (*internal strain*). Оно возникает в результате изменений напряжений в цикле при переходе от тетраэдрического угла к тригональному и наоборот. В этой же реакции реакционная способность 1-метил-1-хлорциклопентана намного превышает скорость гидролиза $\nu_{\text{отн}}$ *трет*-бутилхлорида:



И, наконец, многие реакции вообще не имеют места, если молекула не способна принять нужную конформацию, т. е. конформационные эффекты так же, как и стерические, могут играть определяющую роль в реакционной способности органических молекул. Примеры влияния конформационных эффектов на реакционную способность будут приведены при рассмотрении реакций элиминирования по механизму *E2*.

ГЛАВА 5

КОЛИЧЕСТВЕННАЯ ОЦЕНКА РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

5.1. Уравнение Гаммета

Влияние электронных и стерических факторов на реакционную способность. Определение форм, области действия и методов применения соотношений, которые устанавливают связь между строением органических соединений, с одной стороны, и их реакционной способностью и физическими характеристиками — с другой, было и остается одной из важнейших для исследователя проблем теоретической органической химии.

Благодаря разработке точных методов аналитического контроля за состоянием реакционных систем в середине прошлого столетия в органической химии появились работы, связывающие в количественной форме соотношения между структурой и реакционной способностью. Из этих соотношений наибольшее значение приобрело *уравнение Гаммета*.

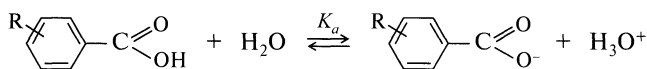
Большим количеством исследователей было показано, что уравнение Гаммета применимо к различным классам органических соединений, более того, его можно использовать для оценки многих физических измерений, включая частоты в ИК-спектрах, химические сдвиги в спектрах ЯМР, потенциалы ионизации, полярность молекул, полярографические потенциалы полуволн и другие свойства органических соединений, обусловленные распределением электронной плотности в основном или возбужденном состояниях.

С момента своего появления (1937) уравнение Гаммета заложило основу количественных соотношений между составом, строением и реакционной способностью в органической химии. Применение этого уравнения позволяет:

- устанавливать влияние внутримолекулярных электронных или стерических факторов на скорость реакции или положение равновесия;
- исследовать механизмы органических реакций наряду с другими физико-химическими методами.

Если сравнить кислотность ряда замещенных бензойных кислот (табл. 5.1), то нетрудно заметить, что, по сравнению с незамещенной кислотой, сила кислот в значительной степени зависит не только от характера заместителя, но его местонахождения в бензольном кольце.

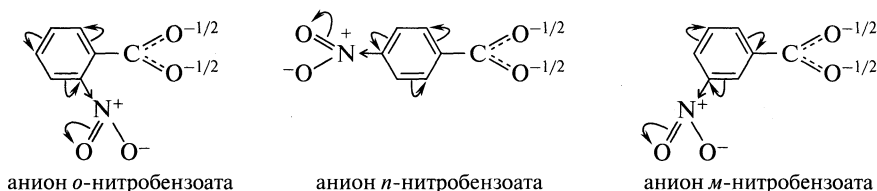
Таблица 5.1. Константы диссоциации pK_a замещенных бензойных кислот в воде при 25 °C



| Положение заместителя R | Заместитель R | | | | | |
|-------------------------|---------------|-----------------|------------------|------|------|-----------------|
| | H | CH ₃ | OCH ₃ | F | Cl | NO ₂ |
| <i>орто</i> - | 4,18 | 3,92 | 4,06 | 3,27 | 2,94 | 2,17 |
| <i>мета</i> - | 4,18 | 4,27 | 4,09 | 3,87 | 3,82 | 3,45 |
| <i>пара</i> - | 4,18 | 4,36 | 4,49 | 4,14 | 3,99 | 3,44 |

Так, все три нитробензойные кислоты намного сильнее, чем бензойная, и их сила убывает в ряду: *орто*- >> *пара*- > *мета*-.

Наибольшее влияние *орто*-заместителя на реакционный центр не случайно. *Орто*-заместители находятся достаточно близко к карбоксильной группе и в наибольшей степени влияют на стабилизацию аниона кислоты посредством пространственного и электронного эффектов, что затруднено в случае *мета*- и *пара*-изомеров:

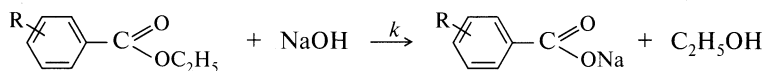


Не случайна и повышенная кислотность *мета*- и *пара*-нитробензойных кислот. Как видно из графического распределения электронной плотности в анионах, мезомерное влияние *п*-NO₂-группы в наибольшей степени стабилизирует анион, что увеличивает силу кислоты.

В отличие от нитрогруппы влияние метоксильной группы на кислотность невелико; вместе с тем обращает на себя внимание понижение кислотности для анисовой кислоты (*п*-OCH₃-бензойной кислоты) и повышение — для *орто*- и *мета*-метоксибензойных кислот.

Аналогичное влияние заместителей, но уже на скорость щелочного гидролиза этилбензоатов можно проследить по результатам, представленным в табл. 5.2.

Таблица 5.2. Константы скорости k ($10^5 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$) щелочного гидролиза этилбензоатов (85%-й этанол, 30 °С)



| Положение заместителя R | Заместитель R | | | | | |
|-------------------------|---------------|-----------------|------------------|-----|-----|-----------------|
| | H | CH ₃ | OCH ₃ | F | Cl | NO ₂ |
| <i>орто</i> - | 81,7 | 15,8 | — | 462 | 267 | 912 |
| <i>мета</i> - | 81,7 | 57,7 | 41,2 | 568 | 605 | 5180 |
| <i>пара</i> - | 81,7 | 38,2 | 17,5 | 251 | 353 | 8480 |

Нетрудно заметить, что такие заместители, как нитрогруппа, фтор и хлор, увеличивают скорость реакции, в то время как метил и метоксил понижают ее по сравнению со скоростью реакции незамещенного эфира.

На рис. 5.1 представлена зависимость между логарифмом константы диссоциации K_a и логарифмом константы скорости k , построенная по данным, представленным в табл. 5.1 и 5.2. Зависимость для *мета*- и *пара*-замещенных соединений хорошо укладывается на прямую линию. Для *орто*-замещенных соединений наблюдаются значительные отклонения от линейности, что связано с так называемым *орто*-эффектом — эффектом, связанным не с элек-

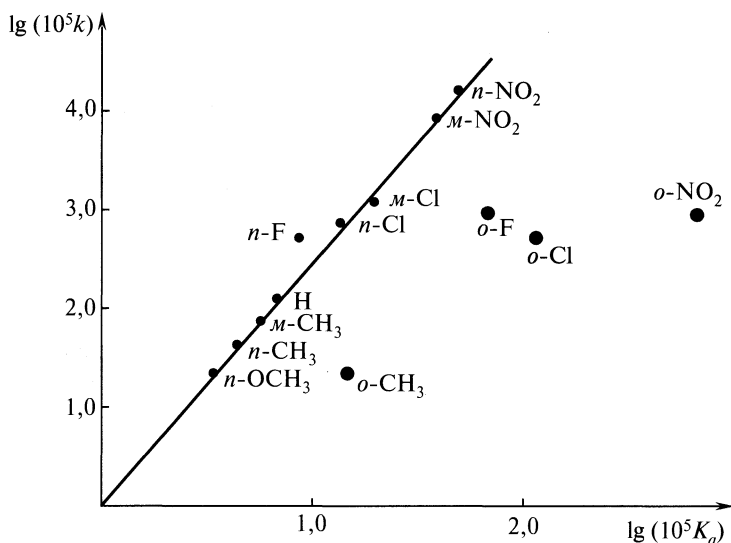


Рис. 5.1. Зависимость между $\lg(10^5 K_a)$ диссоциации замещенных бензойных кислот в воде при 25 °С и $\lg(10^5 k)$ скоростей щелочного гидролиза замещенных этилбензоатов в 85%-м этаноле при 30 °С

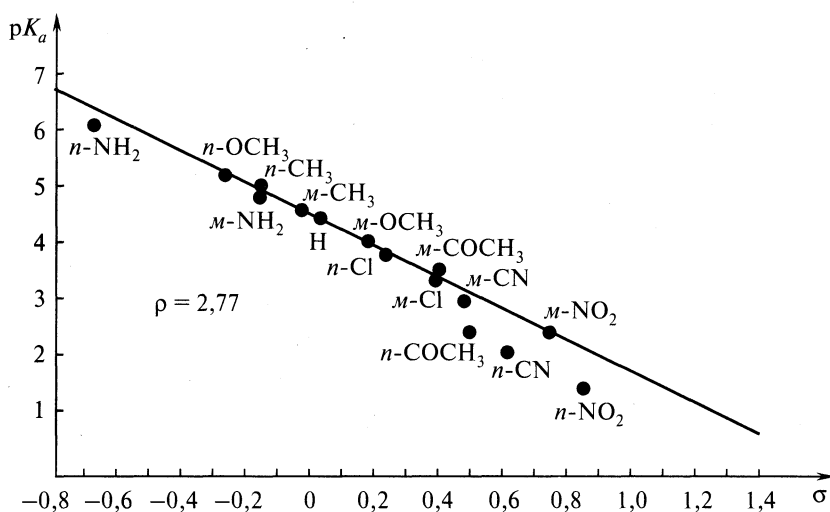


Рис. 5.2. Зависимость pK_a анилиновых ионов от σ

тронным, а с пространственным влиянием заместителя. Установленная Гамметом зависимость не является уникальной.

Линейная зависимость наблюдается при сопоставлении констант диссоциации замещенных бензойных кислот ($\lg K_a$) с константами ионизации анилиновых ионов (рис. 5.2), диссоциации фенолов (рис. 5.3) и других реакций.

Прямые линии, изображенные на рис. 5.2 и 5.3, описываются уравнением прямой:

$$\lg k = \rho \lg K + C, \quad (5.1)$$

где $\lg k$ и $\lg K$ — переменные; ρ — коэффициент пропорциональности, численно равный тангенсу угла наклона; C — отрезок, отсекаемый прямой на оси абсцисс.

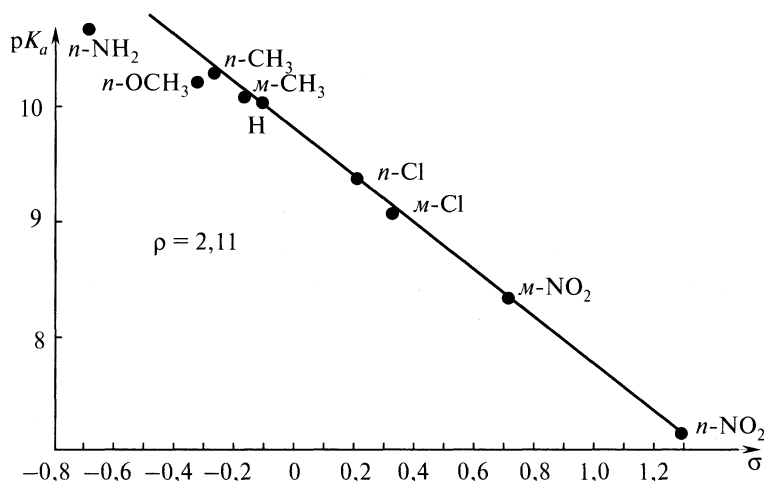


Рис. 5.3. Зависимость pK_a фенолов от σ

Для частного случая, когда заместителем в ядре является водород ($R = H$), уравнение (5.1) приобретает следующий вид:

$$\lg k_0 = \rho \lg K_0 + C, \quad (5.2)$$

где K_0 — константа диссоциации бензойной кислоты; k_0 — константа скорости гидролиза этилбензоата.

Разделив уравнение (5.1) на уравнение (5.2), получим:

$$\lg \frac{k}{k_0} = \rho \lg \frac{K}{K_0}. \quad (5.3)$$

Если член $\lg \frac{K}{K_0}$ отнести к диссоциации бензойных кислот в воде при 25 °С, что и было сделано Гамметом, и принять

$$\lg \frac{K}{K_0} = \sigma, \quad (5.4)$$

то уравнение (5.3) можно записать в виде

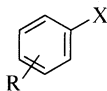
$$\lg \frac{k}{k_0} = \rho \sigma. \quad (5.5)$$

Уравнение (5.5) известно под названием *уравнения Гаммета*. Оно устанавливает *линейную зависимость* между влиянием σ -константы заместителя R и логарифмом отношения скоростей реакций или положений равновесия соединения с данным заместителем и без заместителя в ряду реакционной серии. В этом уравнении величина ρ называется *реакционной константой*, σ — *константой заместителя*.

Уравнение Гаммета и подобные ему соотношения получили широкое распространение прежде всего вследствие их простоты и доступности.

К базовым понятиям, которые используются при корреляционном анализе — анализе реакционных систем с помощью уравнения Гаммета, относятся: реакционная серия с переменным заместителем, стандартная реакционная серия и стандартный заместитель.

Реакционная серия. Стандартный заместитель. Под реакционной серией понимается ряд соединений с общей формулой



где X — реакционный центр, а R — та часть молекулы, которая не затрагивается в ходе реакции — заместитель.

Реакционным центром может быть любой атом или совокупность атомов, т. е. то, что принято называть функциональной группой, в том числе атом углерода ароматического кольца (связь $C_{ar}-H$).

При описании реакционной способности органических соединений важное значение имеют понятия *стандартной реакционной серии* и *стандартного заместителя*. Первое служит для нормировки величин ρ и определения чис-

ловых значений σ констант заместителей. В уравнении Гаммета стандартной реакционной серией выбрана диссоциация *мета*- и *пара*-замещенных бензойных кислот в воде при 25 °С. Стандартным заместителем выбран незамещенный фенил ($R = H$).

Константы заместителей σ . В табл. 5.3 приведены числовые значения σ -констант Гаммета для наиболее часто встречающихся заместителей. Для других заместителей их можно найти в «Справочнике химика».

Таблица 5.3. Значение констант σ для некоторых заместителей

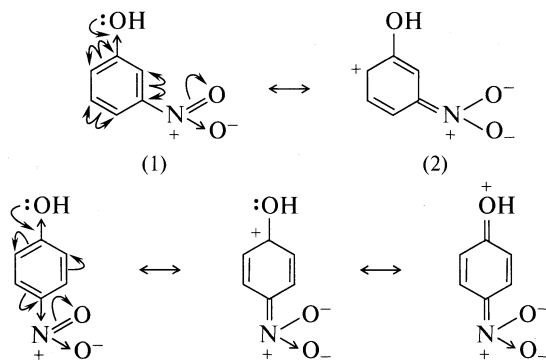
| Заместитель | $\sigma_{\text{пара-}}$ | $\sigma_{\text{мета-}}$ | $\sigma_{\text{пара-}}^+$ | σ^- | σ_I | σ_R |
|----------------|-------------------------|-------------------------|---------------------------|------------|------------|------------|
| O^- | -0,81 | -0,71 | — | — | — | — |
| NH_2 | -0,66 | -0,16 | -1,3 | -0,66 | 0,10 | -0,76 |
| $N(CH_3)_2$ | -0,83 | -0,21 | -1,7 | -0,83 | — | — |
| OH | -0,37 | 0,12 | -0,92 | -0,36 | 0,25 | -0,63 |
| OCH_3 | -0,27 | 0,12 | -0,78 | -0,27 | 0,23 | -0,50 |
| $C(CH_3)_3$ | -0,20 | -0,10 | -0,26 | -0,20 | -0,04 | — |
| CH_3 | -0,17 | -0,07 | -0,31 | -0,17 | -0,05 | -0,11 |
| H | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| C_6H_5 | 0,08 | 0,06 | -0,18 | — | 0,08 | — |
| F | 0,06 | 0,34 | -0,07 | 0,06 | 0,50 | -0,45 |
| Cl | 0,23 | 0,37 | 0,11 | 0,23 | 0,46 | -0,23 |
| Br | 0,23 | 0,39 | 0,15 | 0,23 | 0,44 | -0,20 |
| I | 0,28 | 0,35 | 0,14 | — | 0,39 | -0,17 |
| $COOH$ | 0,45 | 0,37 | 0,42 | 0,73 | — | — |
| CHO | 0,44 | 0,56 | 0,46 | 1,03 | 0,31 | — |
| $COCH_3$ | 0,52 | 0,31 | — | 0,87 | 0,28 | 0,20 |
| CN | 0,66 | 0,56 | 0,66 | 1,00 | 0,58 | 0,07 |
| NO_2 | 0,78 | 0,71 | 0,79 | 1,27 | 0,63 | 0,15 |
| $N^+(CH_3)_3$ | 0,82 | 0,88 | 0,41 | — | 0,86 | 0,00 |
| $N \equiv N^+$ | 1,91 | 1,76 | — | 3,0 | — | — |

Из анализа представленных в табл. 5.3 числовых значений σ -констант следует:

- σ -константа не зависит от природы и условий реакции;
- σ -константа для H равна 0,000;
- чем большими электроноакцепторными свойствами обладает заместитель (вследствие либо индуктивного, либо мезомерного эффекта), тем более положительное значение имеет σ -константа;
- чем большими электронодонорными свойствами обладает заместитель, тем большее отрицательное значение имеет σ -константа;
- величина σ содержит вклад двух эффектов: мезомерного и индуктивного;
- числовое значение и знак σ -константы зависят от соотношения индуктивного эффекта и эффекта сопряжения.

Таким образом, σ -константа Гаммета — это *мера электронного влияния заместителя на реакционный центр*. При этом значение $\sigma_{\text{м-}}$ -константы заместителя можно рассматривать как меру его индуктивного влияния на реакцион-

ный центр (например, карбоксильную или гидроксильную группу). Мезомерное воздействие заместителя, стоящего в *мета*-положении, практически равно нулю, поскольку предельные структуры (2) энергетически не выгодны, а величина σ_{n-} представляет собой сумму индуктивного и мезомерного влияния данного заместителя:



- разность $\sigma_{n-} - \sigma_{m-}$ представляет меру мезомерного эффекта;
- в случае +M-эффекта различных заместителей разность $(\sigma_{n-} - \sigma_{m-})$ уменьшается от диалкиламиногруппы к галогенам:



Если сделать допущение, что индуктивный эффект и эффект сопряжения действуют независимо друг от друга, тогда

$$\sigma = \sigma_I + \alpha\sigma_R, \quad (5.6)$$

где σ_I — индуктивная составляющая электронного влияния заместителя на реакционный центр; σ_R — мезомерная (резонансная) составляющая электронного влияния заместителя на реакционный центр; α — фактор передачи мезомерного эффекта заместителя в *мета*-положении.

Это допущение является упрощением реального механизма и степени передачи электронного влияния заместителя в системе сопряжения, однако оно привело к возможности расчета вклада каждого эффекта заместителя.

Экспериментальным методом, применяемым для раздельного установления вкладов индуктивного и мезомерного эффектов, проявляемых заместителем, является метод ЯМР-спектроскопии на ядрах ^{19}F , так как химические сдвиги ^{19}F очень чувствительны к незначительным изменениям электронной плотности у ядра фтора, происходящим при смене заместителя в бензольном кольце. Р. Тафтом установлены следующие соотношения:

$$\delta_{m-}^{\text{F}} = -7,1\sigma_I + 0,6, \quad (5.7)$$

$$\delta_{n-}^{\text{F}} = -7,1\sigma_I - 29,5\sigma + 0,6. \quad (5.8)$$

Отсюда

$$\delta_{n-}^{\text{F}} - \delta_{m-}^{\text{F}} = -29,5\sigma, \quad (5.9)$$

где δ^{F} — химический сдвиг замещенного фторбензола по сравнению с незамещенным; σ — константа, характеризующая совместное проявление индуктивного и мезомерного эффектов.

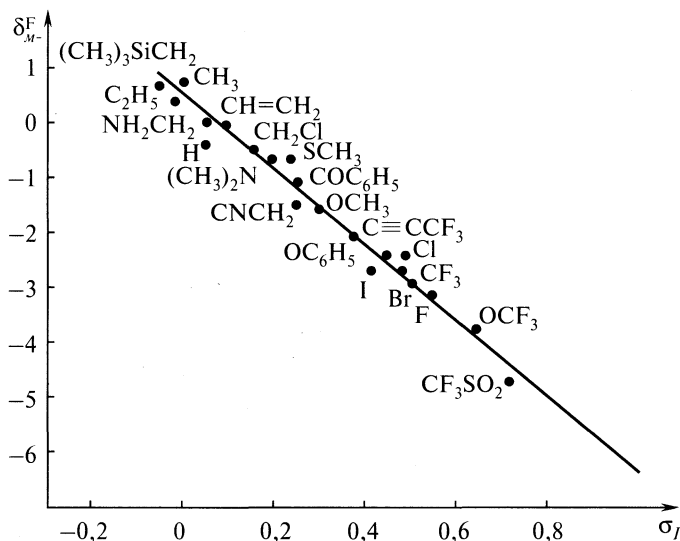


Рис. 5.4. Корреляция химических сдвигов *мета*-производных фторбензола δ_{M-}^F с константами индуктивных эффектов σ_I

На рис. 5.4 представлена корреляция между химическим сдвигом δ_{M-}^F и σ_I .

Нуклеофильные константы заместителей σ^- . При дальнейшем исследовании корреляционных соотношений для различных реакционных серий было установлено, что реакции, которые протекают с замещением водорода непосредственно у атома углерода бензольного кольца с образованием ионных интермедиатов, лучше описываются нуклеофильными σ^- и электрофильными σ^+ константами заместителей (см. табл. 5.3).

Причиной этого является эффект прямого полярного сопряжения, который проявляется между заместителем, обладающим $-M$ -эффектом, и реакционным центром. Последний является донором электронов по механизму $+M$ -взаимодействия:



где $-O^-$ и $-\ddot{N}H_2$ — реакционные центры.

Для заместителей, которые проявляют $-M$ -эффект и вступают во взаимодействие с реакционным центром по механизму прямого полярного сопряжения, уравнение Гаммета принимает вид

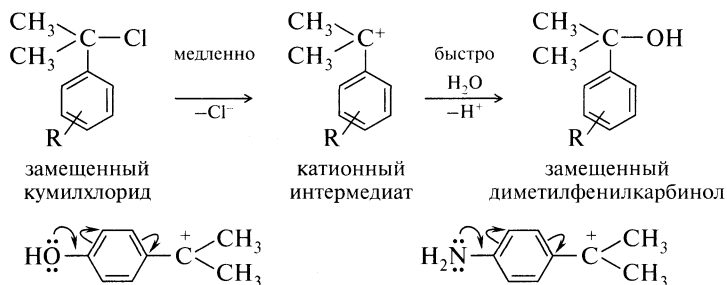
$$\lg \frac{k}{k_0} = \rho \sigma^-, \quad (5.10)$$

σ^- в отличие от σ -константы Гаммета называется *нуклеофильной константой заместителя*.

Электрофильные константы заместителей σ^+ . Уравнение Брауна. Аналогично, если на реакционном центре в процессе реакции появляется свобод-

ная орбиталь, что имеет место при образовании карбокатиона, то $+M$ -заместители, находящиеся в *para*-положении, будут проявлять большие донорные свойства, чем в стандартной реакционной серии (ионизация бензойных кислот).

В реакции сольволиза кумилхлоридов в качестве интермедиата образуется катион, который в значительно большей степени стабилизируется такими заместителями, как $-\text{OH}$, $-\text{OCH}_3$, и другими группами:



где $\text{R} = -\text{OH}$ и $-\text{NH}_2$ — заместители.

Таким образом, кроме уравнения (5.10), появилась еще одна модификация уравнения Гаммета — *уравнение Брауна*:

$$\lg \frac{k}{k_0} = \rho \sigma^+ \quad (5.11)$$

Из уравнений (5.10) и (5.11) вытекает очень важный вывод: значения σ -константы Гаммета будут совпадать с числовым значением σ^- и σ^+ -констант для *мета*-заместителей и тех *пара*-заместителей, которые не могут вступать в эффект прямого полярного сопряжения.

Применимость уравнения Брауна (5.11) была подвергнута широкой экспериментальной проверке. Было показано, что оно соблюдается во многих реакциях, протекающих с образованием электронодефицитного реакционного центра, связанного непосредственно с бензольным кольцом, в том числе в реакции электрофильного замещения в ароматическом ядре. σ^+ -Константа называется *электрофильной константой заместителя* или σ -константой Брауна.

Реакционная константа ρ . Из рис. 5.2—5.3, а также из данных, представленных в табл. 5.4, легко видеть, что в различных реакционных сериях ρ варьирует в широких пределах как по знаку, так и по абсолютному значению. Эти вариации связаны с тем, что по своей природе реакционная константа ρ является *количественной мерой чувствительности реакционного центра к электронным эффектам заместителей*, находящихся к нему в *мета*- и *пара*-положениях. Отсюда вытекают несколько направлений использования ρ -константы для понимания тонких деталей и особенностей протекания органических реакций. В их числе следует отметить наиболее важные:

- установление механизма реакций, типа реакционного превращения и лимитирующей стадии;
- характеристика степени полярности переходного состояния;
- исследование особенностей строения реагирующей молекулы.

Константа ρ и механизм реакции. Определив знак ρ в исследуемой реакционной серии, тем самым можно установить тип реакционного превращения. Если реакция ускоряется при введении в ароматическое кольцо электронодонорных заместителей (σ -константы отрицательные), то знак ρ будет отрицательным, а это, в свою очередь, означает нуклеофильную — по отношению к реагенту и электрофильную — по отношению к субстрату реакции.

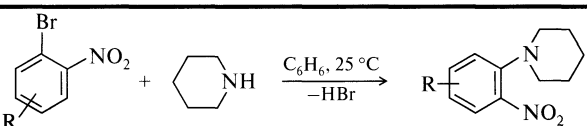
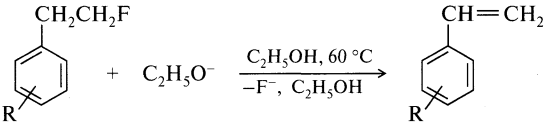
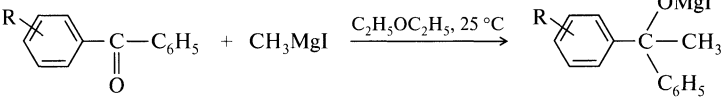
Если введение электронодонорных заместителей тормозит, а электроноакцепторных ускоряет реакцию, то знак ρ — положительный. Такие реакции имеют нуклеофильный характер по отношению к субстрату и электрофильный — по отношению к реагенту.

Корреляционный анализ реакций, представленных в табл. 5.4, подтверждает эти выводы. Вместе с тем следует отметить, что понимание характера влияния заместителя на реакционную способность соединения может быть достигнуто на основании тех качественных представлений о распределении электронной плотности, которые были рассмотрены ранее. Однако в тех случаях, когда реакция многостадийная, установление знака ρ может стать веским аргументом в пользу той или иной элементарной реакции в цепи химических превращений.

Таблица 5.4. Механизм реакции и знак ρ

| Механизм реакции | | ρ |
|--|--|--------|
| Нуклеофильное замещение у насыщенного атома углерода | | -2,29 |
| Нуклеофильное замещение у ненасыщенного атома углерода | | -4,79 |
| Электрофильное ароматическое замещение | | -7,29 |
| Нуклеофильное присоединение | | -0,95 |
| Нуклеофильное замещение у насыщенного атома углерода | | +0,59 |

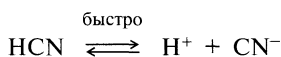
Окончание табл. 5.4

| Механизм реакции | | ρ |
|--|--|--------|
| Нуклеофильное замещение у ненасыщенного атома углерода |  | +4,92 |
| Катионидное отщепление |  | +3,10 |
| Нуклеофильное присоединение к карбонильной группе |  | +0,36 |

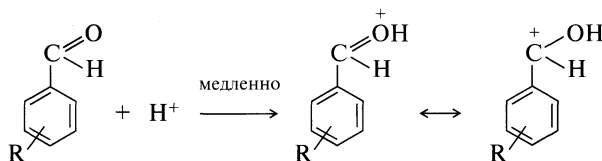
Действительно, скорость суммарной реакции в цепи химических превращений, отражающих ее механизм, определяется скоростью самой медленной стадии, т. е. той, которая проходит через энергетически наиболее высокое переходное состояние. Прилагая соотношение ρ — σ к сложной реакции, тем самым исследуется с его помощью стадия, определяющая скорость, и, таким образом, создается возможность выделить ее среди других. Этот вывод можно подтвердить следующим примером.

Механизм реакции взаимодействия ароматических бензальдегидов с синильной кислотой можно представить (исходя из общих представлений о полярности субстрата, природы действующего реагента, условий проведения реакции) следующей совокупностью последовательно протекающих реакций.

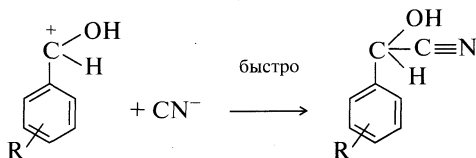
Первая стадия. Образование действующего реагента:



Вторая стадия. Электрофильная атака H^+ на отрицательный конец диполя — карбонильной группы молекулы альдегида с образованием катиона:

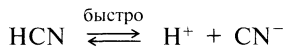


Третья стадия. Стабилизация катиона (образование конечного продукта):

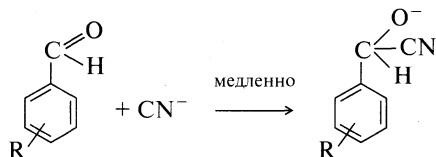


Альтернативный механизм может быть описан последовательностью реакций, в которой на второй стадии происходит не электрофильная, а нуклеофильная атака на карбонильную группу.

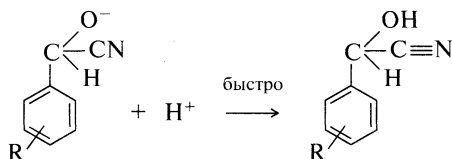
Первая стадия. Образование действующего реагента:



Вторая стадия. Нуклеофильная атака CN^- на карбонильный атом углерода:



Третья стадия. Стабилизация оксианиона (образование конечного продукта):

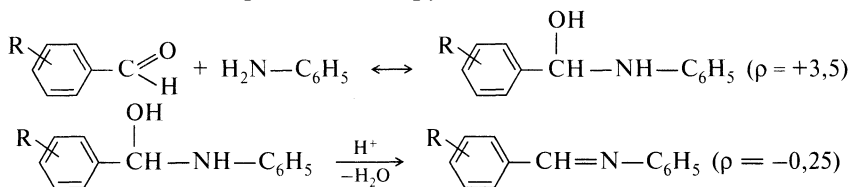


В первом случае реакции будут способствовать электронодонорные заместители, стабилизирующие образующийся катион, во втором — электроноакцепторные. При исследовании кинетики реакции взаимодействия бензальдегидов с HCN было найдено, что $\rho = +2,33$, т. е. реакция ускоряется при введении в бензольное кольцо электроноакцепторных заместителей и замедляется при введении электронодонорных, что подтверждает второй механизм.

В тех случаях, когда в пределах одной реакционной серии переход от одного соединения к другому приводит к последовательному изменению механизма реакции, связанного, прежде всего, с изменением в строении переходного состояния лимитирующей стадии реакции, уравнение Гаммета не выполняется, а зависимость $\lg \frac{k}{k_0}$ от σ может принимать различные виды (рис. 5.5, а—г).

Примером такой реакции может быть реакция взаимодействия ароматических альдегидов с анилином (образование оснований Шиффа) (рис. 5.6).

Механизм реакции замещенных бензальдегидов с анилином включает две стадии. Первая стадия — реакция нуклеофильного присоединения анилина к карбонильной группе с образованием продукта, в котором водород в α -положении под влиянием двух электроноакцепторных групп проявляет повышенную подвижность и в условиях кислотного катализа на второй стадии может уходить вместе с гидроксильной группой:



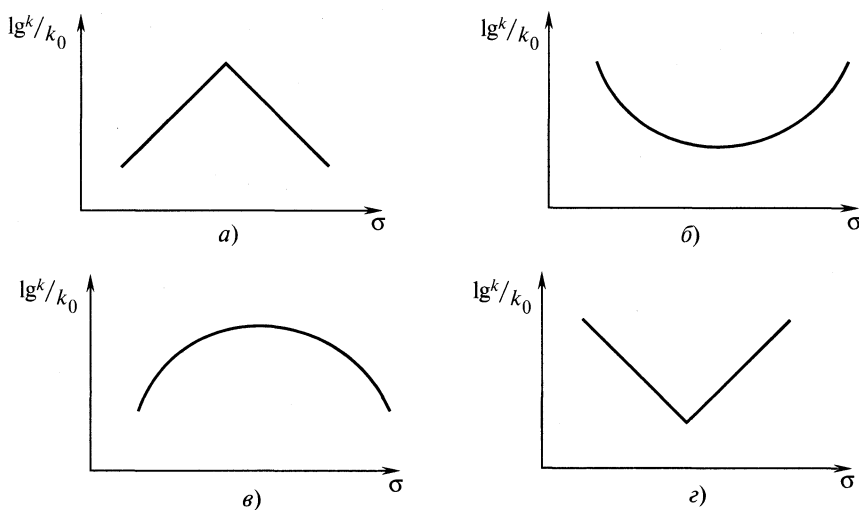


Рис. 5.5. Вид корреляционной зависимости при изменении механизма в пределах реакционной серии

Для различных альдегидов интервал pH, при котором происходит смена лимитирующей стадии в механизме реакции, различен. При фиксированном pH скорость суммарной реакции для одной группы альдегидов определяется первой стадией, а для другой — второй. Из рис. 5.6 видно, что к первой группе относятся альдегиды, содержащие в ядре электронодонорные (левая ветвь), а к второй — электроноакцепторные заместители (правая ветвь).

Константа ρ и полярность переходного состояния. Рассматривая константу ρ как меру чувствительности реакции к электронным эффектам заместителей, нетрудно заметить, что наибольшие числовые значения она приобретает для реакций, протекающих с образованием ионных интермедиатов, и чем в большей степени полярно переходное состояние реагирующей системы, тем больше значение ρ . Соответственно низкие абсолютные значения констант реакции ρ описывают те превращения, в которых переходное состояние малополярно.

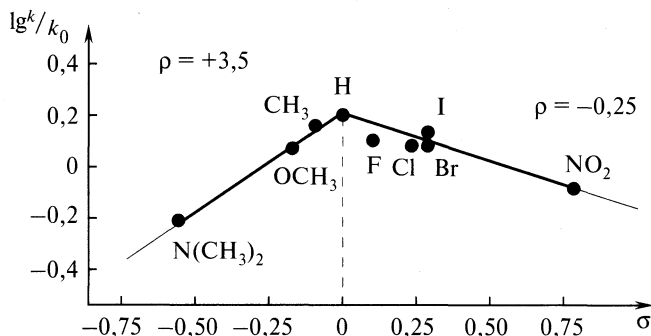
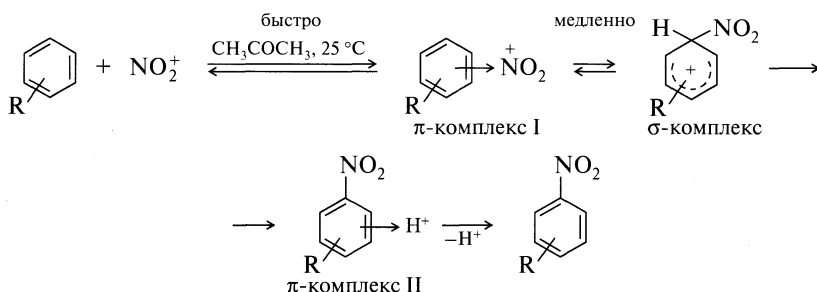


Рис. 5.6. Корреляция скоростей реакции *n*-замещенных бензальдегидов с анилином

Действительно, в реакции нитрования ароматических углеводородов, протекающих через стадию образования σ -комплекса (карбокатиона), $\rho = -7,29$:

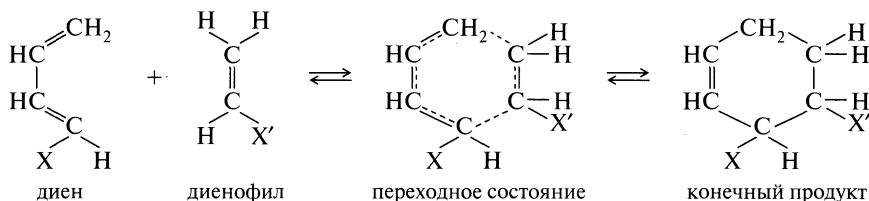


В реакции нуклеофильного замещения фтора во фторароматических углеводородах на метоксильную группу в качестве интермедиата образуется карбанион. Значение ρ для этой реакции равно $+7,55$:



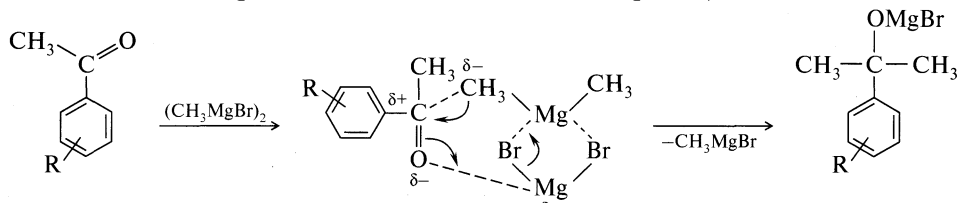
Наибольшие значения ρ зафиксированы для реакций кислотного ($\rho = -12$) и основного ($\rho = +11$) обмена водорода в ароматическом ядре.

Небольшие числовые значения констант реакции ρ характерны для тех реакций, которые протекают через малополярные переходные состояния. Так, значения ρ для реакций диенового синтеза (реакция Дильса—Альдера) хорошо согласуются с предположением о циклическом переходном состоянии:



Для этой реакции, если переменным является диен (X), то $\rho = -0,62$, если варьируется диенофил (X'), то $\rho = +0,27$.

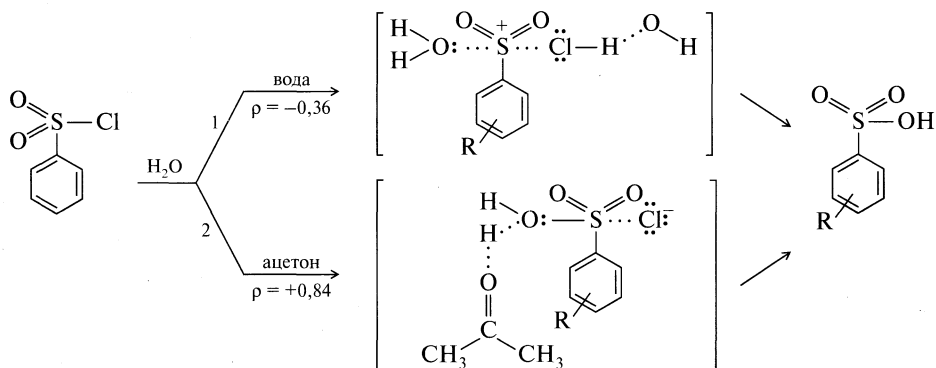
В реакции метилмагнийбромида с замещенными ацетофенонами $\rho = +0,35$, что следует рассматривать как синхронность нуклеофильных и электрофильных атак реагента и возможную структуру переходного состояния (мостиковые атомы галогена расположены вне плоскости чертежа):



Практически все гомолитические реакции имеют значения $1,5 > |\rho| > 0$.

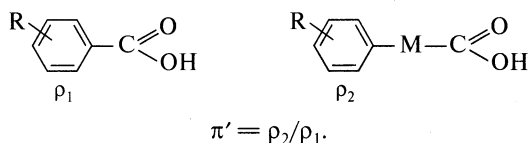
Константа ρ и условия проведения реакции. Температура проведения реакции и природа растворителя в большинстве реакций мало влияют на числовое значение и знак ρ . Однако использование различных растворителей, как и изменение температуры, способно в отдельных случаях привести к изменению механизма реакции и, следовательно, знака ρ .

В реакции гидролиза замещенных бензолсульфохлоридов, протекающей в воде, $\rho = -0,36$. Для этой же реакции, но в среде ацетона $\rho = +0,84$, что свидетельствует о значительном влиянии природы растворителя на механизм реакции. В воде реакция гидролиза протекает с образованием переходного состояния, в котором растворитель способствует процессу раскрытия старой связи (S—Cl), следствием чего является повышение заряда на атоме серы (1). Переходное состояние в этом случае стабилизируется электронодонорными заместителями (знак ρ — отрицательный). В среде ацетона образование новой связи происходит быстрее (2), доля положительного заряда на реакционном центре в переходном состоянии уменьшается по сравнению с исходным. Этому процессу будут способствовать электроноакцепторные заместители субстрата и знак ρ — положительный:



Строение реагирующей молекулы и реакционная константа ρ . По своей природе уравнение Гаммета представляет собой выражение, связывающее состав и строение реагирующего соединения с реакционной способностью в его реакции с сореагентом с помощью двух независимых параметров: σ и ρ . Поскольку первый параметр является характеристикой электронной природы заместителя, то ясно, что параметр ρ , отражающий степень интенсивности влияния заместителя на ход реакции, должен включать характеристику структурных особенностей той части молекулы, которая заключена между заместителем и реакционным центром. Таким образом, реакционная константа является также количественной характеристикой химического строения, позволяющей оценить способность различных групп к передаче электронного влияния заместителей — их *трансмиссионную способность* π' . С этой целью оп-

ределяют ρ для однотипных процессов в сериях соединений, отличающихся мостиковой группой М:



В табл. 5.5 приведены усредненные значения трансмиссионных коэффициентов для некоторых групп (М), находящихся между бензольным кольцом и карбоксильной группой.

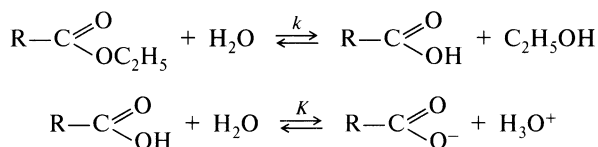
Представленные значения трансмиссионных коэффициентов в количественной форме отражают степень снижения электронных эффектов заместителя при его удалении от реакционного центра и роль в этом процессе состава и строения реагирующей молекулы в ее исходном состоянии. При общем и закономерном снижении трансмиссионного коэффициента наблюдается повышенная проводимость мостиковых групп, в состав которых входит гетероатом, содержащий свободную пару электронов $\text{---}\ddot{\text{X}}\text{---}\text{C}_6\text{H}_4\text{---}$. Этот экспериментальный факт нуждается в объяснении, которого пока нет.

Таблица 5.5. Значения трансмиссионных коэффициентов для некоторых мостиковых групп

| Мостиковая группа | π' | Мостиковая группа | π' | Мостиковая группа | π' |
|--|--------|--|--------|---|--------|
| $\text{---CH}_2\text{---}$ | 0,41 | $\text{---C}\equiv\text{C---}$ | 0,36 | $\text{---}\text{C}_6\text{H}_4\text{---O---}$ | 0,38 |
| $\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---}$ | 0,20 | $\text{---O---CH}_2\text{---}$ | 0,30 | $\text{---}\text{C}_6\text{H}_4\text{---NH---}$ | 0,44 |
| <i>транс</i> - $\text{H} \text{---} \text{C}=\text{C} \text{---} \text{H}$ | 0,50 | $\text{---}\text{C}_6\text{H}_4\text{---}$ | 0,27 | ---NH--- | 0,40 |
| <i>цис</i> - $\text{H} \text{---} \text{C}=\text{C} \text{---} \text{H}$ | 0,43 | $\text{---}\text{C}_6\text{H}_4\text{---CH=CH---}$ | 0,24 | $\text{---NH---CH}_2\text{---}$ | 0,30 |

5.2. Уравнение Тафта

Индуктивные константы заместителей. Попытка трансформировать идею, заложенную в уравнении Гаммета, и связать константу скорости химической реакции k с константой ионизации K карбоновой кислоты в алифатическом ряду, оказалась неудачной:



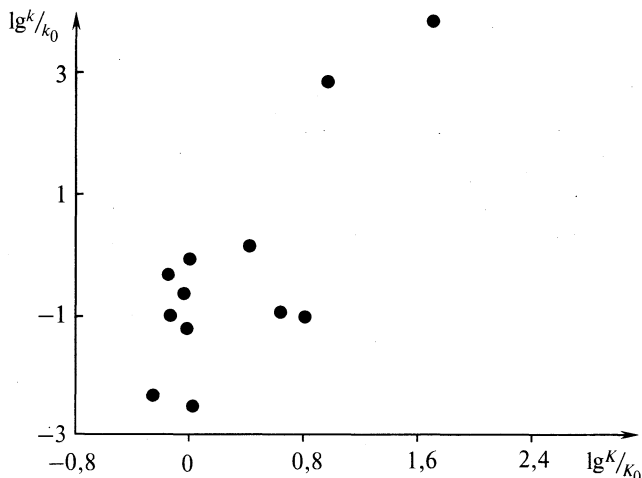
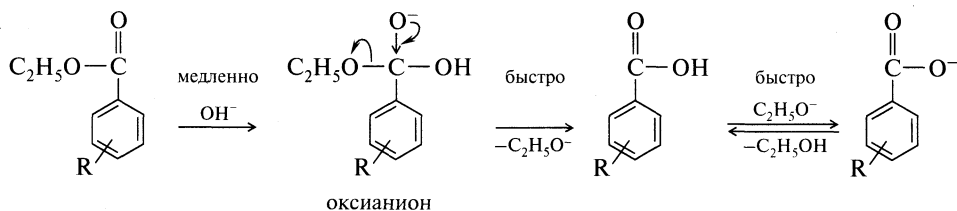


Рис. 5.7. Зависимость между константами гидролиза сложных эфиров и константами ионизации соответствующих кислот в алифатическом ряду

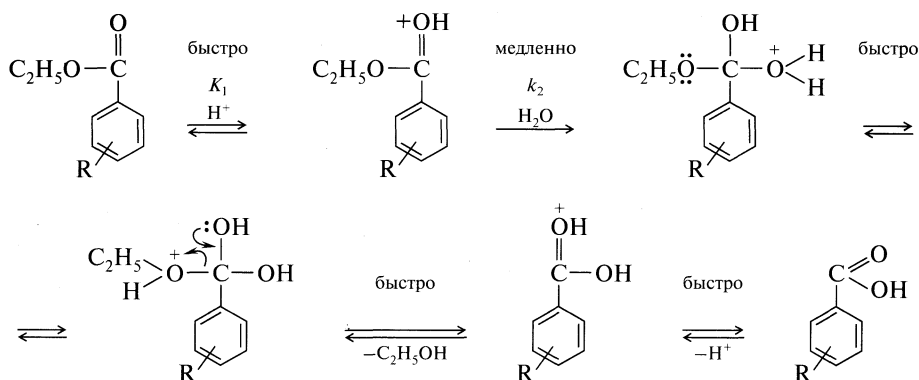
В отличие от ароматического ряда, где заместитель R занимает удаленное от реакционного центра место (*m*- или *n*-положение) и связан с жестко фиксированной структурой, в алифатическом ряду таких ограничений нет. Принимая во внимание проявление в ароматическом ряду *орто*-эффекта, а также отсутствие в алифатическом ряду $\pm M$ -эффектов у насыщенного заместителя, очевидно, что единственной причиной отсутствия корреляции (рис. 5.7) могут быть только неодинаковые стерические условия для реакции ионизации и реакции гидролиза.

Очевидно, заместитель R в алифатических сериях проявляет стерический эффект E_s , который необходимо отделить от электронного эффекта.

Эта задача была решена Р. Тафтом. По предложению К. Ингольда, Р. Тафт сравнил относительную чувствительность к электронным эффектам заместителей (константы ρ) и установил, что в реакциях кислотного и щелочного гидролиза ряда *m*- и *n*-замещенных эфиров бензойной кислоты ρ является положительным и достаточно большим (+2,51), что соответствует протеканию реакции с образованием на лимитирующей стадии отрицательно заряженного интермедиата — оксианиона:

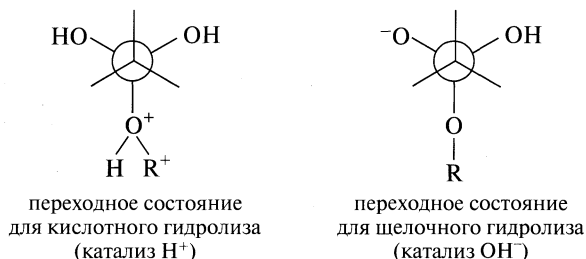


Напротив, значение ρ для кислотного гидролиза близко к 0 (0,03), так как скорость гидролиза мало зависит от электронного характера заместителя R:



Такое небольшое значение реакционной константы, несмотря на то что в медленной стадии локализуется значительный положительный заряд, связано с тем, что $k_{\text{набл}}$ зависит не только от скорости k_2 , но и от константы равновесия K_1 . Чувствительность этих двух стадий к электронному воздействию на реакционный центр взаимно компенсируется и в итоге $\rho_{\text{набл}}$ оказывается близкой к нулю.

Следующим шагом Р. Тафта в решении поставленной задачи стала проверка предположения К. Ингольда о том, что в реакциях кислотного и щелочного гидролиза сложных эфиров пространственные эффекты идентичны. Геометрическое подобие переходных состояний в этих реакциях особенно легко проследить, пользуясь проекционными формулами Ньюмена:



Р. Тафт придал предположению К. Ингольда количественную форму, разложив влияние заместителя на чисто индуктивную σ^* и стерическую E_S составляющие:

$$\lg \frac{k}{k_0} = \rho \sigma^* + \delta E_S, \quad (5.12)$$

где δ — фактор пропорциональности, он представляет собой *стерическую константу* реакции.

Катализируемая кислотами реакция, как показано выше, не зависит от электронного влияния заместителя и поэтому непосредственно отражает пространственную составляющую в уравнении (5.12) δE_S :

$$\left(\lg \frac{k}{k_0} \right) = \delta E_S. \quad (5.13)$$

Идентичность пространственных влияний при кислотном (А) и щелочном (В) гидролизе позволяет перейти к уравнению, в котором исключены пространственные факторы:

$$\left(\lg \frac{k}{k_0}\right)_B - \left(\lg \frac{k}{k_0}\right)_A = (\rho_B - \rho_A)\sigma^*. \quad (5.14)$$

Если величину $(\rho_B - \rho_A)$ принять равной 2,48 (2,51—0,03), а в качестве стандарта принять $R = \text{CH}_3$ (а не Н, как в уравнении Гаммета), можно вслед за Тафтом прийти к выражению:

$$\sigma^* = \frac{1}{2,48} \lg \left(\frac{k}{k_{\text{CH}_3}}\right)_B - \lg \left(\frac{k}{k_{\text{CH}_3}}\right)_A. \quad (5.15)$$

Звездочка свидетельствует о том, что σ^* ни по происхождению, ни по числовому значению не идентична с σ -константами Гаммета.

σ^* -Константы, рассчитанные по уравнению (5.15), можно использовать для определения числовых значений ρ , но уже по уравнению Тафта:

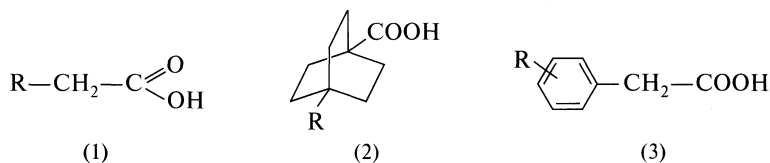
$$\lg \frac{k}{k_0} = \rho\sigma^*. \quad (5.16)$$

Значения σ^* по масштабу согласованы с σ -константами Гаммета, но сравнивать их все же нельзя. Полное согласование достигается с индуктивными константами заместителей σ_I :

$$\sigma_I = 0,45\sigma_{\text{CH}_2\text{X}}^* = \frac{0,45}{2,8}\sigma_{\text{X}}^* = 0,16\sigma_{\text{X}}^*, \quad (5.17)$$

где $\sigma_{\text{CH}_2\text{X}}^*$ относится к соединениям $\text{X}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{COOR}$, а величина σ_{X}^* — к соединениям $\text{XCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$; $1/2,8$ — фактор согласования индуктивного эффекта (эффекта поля) в результате включения одной метиленовой группы.

Константы σ_I были определены из констант диссоциации α -замещенных уксусных кислот (1), замещенных бицикло[2.2.2]октанкарбоновых кислот (2), α -замещенных *мета*- или *пара*-фенилуксусных кислот (3) и других соединений:



Для этих же целей использовались и химические сдвиги ^{19}F в спектрах ЯМР *мета*-замещенных фторбензоатов.

Полученные разными способами величины σ_I хорошо совпадают друг с другом. В табл. 5.6 приведены значения σ^* для некоторых заместителей.

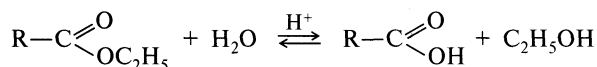
Таблица 5.6. Индуктивные константы заместителей σ^*

| Заместитель | σ^* | Заместитель | σ^* | Заместитель | σ^* | Заместитель | σ^* |
|---------------------------|------------|-------------|------------|-------------|------------|---------------|------------|
| $-\overset{+}{N}(CH_3)_3$ | +5,30 | $-Br$ | +2,80 | $-OCH_3$ | +1,450 | $-C_2H_5$ | -0,100 |
| $-NO_2$ | +3,90 | $-CCl_3$ | +2,65 | $-CH_2F$ | +1,100 | $-C_3H_7$ | -0,115 |
| $-SO_2CH_3$ | +3,70 | $-CF_3$ | +2,6 | $-CH_2Cl$ | +1,050 | $-C_4H_9$ | -0,130 |
| $-C\equiv N$ | +3,60 | $-OC_6H_5$ | +2,38 | $-CH_2Br$ | +1,000 | $-i-C_3H_7$ | -0,190 |
| $-F$ | +3,10 | $-I$ | +2,36 | $-C_6H_5$ | +0,600 | $-C(CH_3)_3$ | -0,300 |
| $-Cl$ | +2,90 | $-CHF_2$ | +2,05 | $-CH_2OH$ | +0,555 | $-Si(CH_3)_3$ | -0,720 |
| $-COOH$ | +2,90 | $-COOCH_3$ | +2,00 | $-H$ | +0,490 | | |
| | | $-OH$ | +1,55 | $-CH_3$ | 0,000 | | |

Стерические константы заместителей E_S . В алифатическом ряду константы стерического влияния заместителей (E_S) были определены из соотношения:

$$\lg k_X/k_{CH_3} = \delta E_S. \quad (5.18)$$

В качестве стандарта для сравнения был выбран, как и в уравнении Тафта, этиловый эфир уксусной кислоты. Величины стерических констант приведены в табл. 5.7.

Таблица 5.7. Величины E_S заместителей R по данным кислотного гидролиза

| R | E_S | R | E_S | R | E_S |
|---|-------|--|-------|---|-------|
| $-H$ | +1,24 | | | | |
| $-CH_3$ | 0,00 | $-CH_2CH_3$ | -0,07 | $-CH_2CH_2CH_3$ | -0,36 |
| $-CH(CH_3)_2$ | -0,47 | $-CH_2CH(CH_3)_2$ | -0,93 | | |
| $-C(CH_3)_3$ | -1,54 | $-CH_2C(CH_3)_3$ | -1,74 | $-CH_2CH_2C(CH_3)_3$ | -0,34 |
| $-CH_2C_6H_5$ | -0,38 | $-CH_2CH_2C_6H_5$ | -0,38 | $-CH_2CH_2CH_2C_6H_5$ | -0,45 |
| $-CH \begin{array}{l} \text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2 \end{array} CH_2$ | -0,06 | $-CH \begin{array}{l} \text{CH}_2-CH_2 \\ \\ \text{CH}_2-CH_2 \end{array}$ | -0,51 | $-CH \begin{array}{l} \text{CH}_2-CH_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2-CH_2 \end{array} CH_2$ | -0,79 |
| $-CH_2Cl$ | -0,24 | $-CHCl_2$ | -1,54 | $-CCl_3$ | -2,06 |
| $-CH(CH_3)CH_2C(CH_3)_3$ | -1,85 | $-C(CH_3)_2CH_2C(CH_3)_3$ | -2,57 | $-C(CH_3)_2C(CH_3)_3$ | -3,9 |

Величины E_S отражают, что:

- стерические эффекты не аддитивны;
- все они (за исключением констант для H и CH_3) снижают скорости реакций (пространственные препятствия);

- наибольшее влияние на реакционную способность оказывает разветвление у β -углеродного атома;
- циклические радикалы оказывают меньшее влияние.

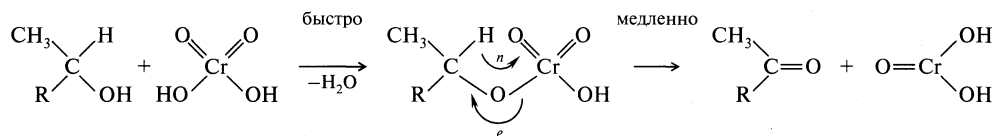
В целом величины стерических констант заместителей отражают хорошо известное в органической химии явление снижения доступности реагента к реакционному центру, вблизи которого находятся объемистые заместители. Эти затруднения тем больше, чем больше объем заместителя. Величины E_S пропорциональны *вандерваальсовым радиусам* соответствующих заместителей, в связи с чем являются действительно мерой пространственных отношений реагента с реакционным центром.

Следует также отметить, что стерические константы заместителей гораздо больше зависят от типа реакции и действующего реагента (в том числе и его объема), чем другие константы заместителей, поэтому область их использования для оценки реакционной способности органических соединений ограничена сравнительно небольшим кругом тех реакций, в которых стерическая ситуация в переходном состоянии более напряжена, чем в исходном: это реакции S_N2 , $B_{Ac}2$, $A_{Ac}2$, $E2$ и др., что будет отмечено в соответствующих разделах курса.

5.3. Примеры практического использования корреляционных соотношений

Установление механизмов реакций. Применение уравнения Тафта для исследования механизмов реакций в алифатическом ряду, как и применение уравнения Гаммета для аналогичных целей в ароматическом ряду, основано преимущественно на сопоставлении знаков и абсолютных значений реакционных констант ρ .

Пример 1. В реакции окисления алифатических спиртов хромовой кислотой лимитирующей стадией является перемещение гидрид-иона к кислороду в возникающем в ходе реакции сложном эфире хромовой кислоты:



Действительно, отрицательное значение ρ ($-1,06$) показывает, что ослабление отрицательного индуктивного эффекта заместителя R и увеличение положительного способствуют n -процессу. Появление кинетического изотопного эффекта при замене водорода на дейтерий подтверждает этот вывод. Небольшое по абсолютному значению ρ свидетельствует в пользу синхронности процессов e и n .

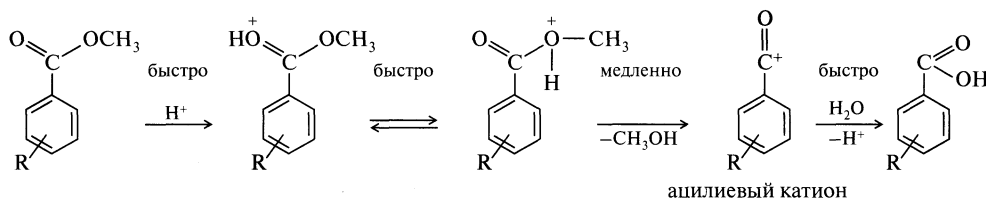
Пример 2. В табл. 5.8 представлены значения ρ для кислотного гидролиза различных по составу сложных эфиров. Нужно дать объяснение представленным в таблице результатам и сделать вывод о механизме кислотного гидролиза.

Таблица 5.8. Влияние природы субстрата на ρ для реакции гидролиза (99,9% H_2SO_4)

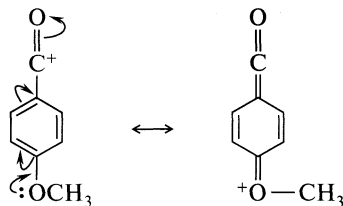
| Задача | Эфир | ρ | Примечание |
|--------|------|--------|---|
| 1 | | -3,2 | Использованы σ^+ |
| 2 | | +2,9 | — |
| 3 | | — | Зависимость от σ V-образная. Минимум при $\sigma = 0,6$ |

Задача 1. Абсолютные значения ρ (-3,2) свидетельствуют о протекании реакции через лимитирующую стадию, в которой интермедиат (или переходное состояние) — полярное соединение. Использование для корреляции электрофильных констант σ^+ подтверждает этот вывод.

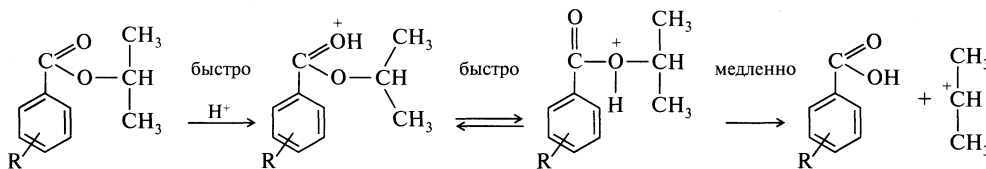
В сильноокислой среде сложные эфиры будут претерпевать превращения, в которых образуется на самой медленной стадии ацилиевый катион:



т. е. в концентрированной серной кислоте реализуется мономолекулярный механизм $A_{Ac}1$. Образовавшийся катион стабилизируется электронодонорными заместителями (знак ρ — отрицательный). Лучшая корреляция с σ^+ свидетельствует об эффекте прямого полярного сопряжения реакционного центра с заместителями, имеющими на гетероатоме свободную пару электронов:



Задача 2. В отличие от механизма $A_{Ac}1$ (см. задачу 1), в котором на лимитирующей стадии раскрывается связь $\text{O}-\text{Ac}$, устойчивость изопропильного катиона стимулирует предпочтительный разрыв связи $\text{O}-\text{Alk}$ (механизм $A_{Alk}1$ или S_N1), поэтому образование кислоты из протонированной формы сложного эфира облегчается электроноакцепторными заместителями (знак ρ — положительный):



Задача 3. Для этилбензоатов уходящей группой может быть как этилкатион, так и этоксианион (см. предыдущие задачи), т. е. в протонированной форме сложного эфира может произойти разрыв как по связи С—О (ацильное расщепление, механизм $A_{Ac}1$), так и по связи О—Alk (алкильное расщепление, механизм $A_{Alk}1$). Стабильность этил-катиона — промежуточная, между стабильностью CH_3^+ и $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2^+$, поэтому в реакции реализуются оба процесса, причем механизму $A_{Ac}1$ благоприятствуют электронодонорные заместители, механизму $A_{Alk}1$ — электроноакцепторные.

Механизм реакции — это система последовательных превращений субстрата и действующего реагента в их пути к конечному продукту, среди которых имеется одна протекающая медленнее других (лимитирующая стадия). Скорость суммарной реакции в таком случае может зависеть лишь от скоростей тех стадий, которые предшествуют лимитирующей, но не от последующих. Отсюда следует вывод: если первая стадия реакционного превращения является наиболее медленной, то к таким многостадийным реакциям приложимо уравнение Гаммета. К подобным превращениям относятся уже рассмотренные выше реакции. Однако имеется немало сложных реакций, в которых лимитирующей стадии предшествует несколько быстро протекающих процессов. При исследовании таких реакций необходимо с осторожностью подходить и использовать абсолютное значение наблюдаемой величины $\rho_{\text{набл}}$, так как она может отражать примерно равные и противоположные по знаку эффекты, оказываемые заместителями на различные стадии реакции:

$$\rho_{\text{набл}} = \rho_1 + \rho_2 + \dots + \rho_n.$$

Если ρ_1 и ρ_2 обладают противоположными знаками, а соответствующие им стадии включают образование полярных промежуточных продуктов, тогда значение $\rho_{\text{набл}}$ будет близко к нулю, что неизбежно приведет к ошибочной трактовке механизма реакции как идущей по радикальному механизму, так и через высокоупорядоченное переходное состояние.

Характеристика электронного характера «нового» заместителя.

Пример 4. Значение $\text{p}K_a$ *n*-ацетоксibenзойной кислоты равно 3,88, а для бензойной кислоты — 4,19. Необходимо рассчитать константу Гаммета σ_n для ацетоксигруппы:

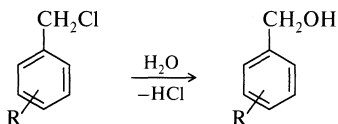
$$\begin{aligned}\sigma &= \lg \frac{K_{\text{CH}_3\text{COO}^-}}{K_{\text{H}}} = \lg K_{n\text{-CH}_3\text{COO}} - \lg K_{\text{H}}; \\ \sigma &= -\lg K_{\text{H}} - (-\lg K_{n\text{-CH}_3\text{COO}}); \\ \sigma &= \text{p}K_{a(\text{H})} - \text{p}K_{a(n\text{-CH}_3\text{COO})}; \\ \sigma &= 4,19 - 3,88 = +0,31.\end{aligned}$$

Предсказание реакционной способности органических соединений.

Пример 5. Необходимо определить реакционную способность метил-*m*-нитробензоата в реакции щелочного гидролиза. По справочнику химика (т. III) находим, что для данной реакции $\rho = 2,38$, $k_0 = 2 \cdot 10^{-4}$ л/(моль · с). Отсюда

$$\begin{aligned}\lg \frac{k_{\text{M-NO}_2}}{k_{\text{H}}} &= \rho \sigma_{\text{M-NO}_2} = 2,38 \cdot 0,71 = 1,69; \\ \frac{k_{\text{M-NO}_2}}{k_{\text{H}}} &= 49; \quad k_{\text{M-NO}_2} = 98 \cdot 10^{-4} \text{ л/(моль · с)}.\end{aligned}$$

Пример 6. Используя справочные данные, рассчитать, насколько быстрее будут подвергаться сольволизу в воде *n*-нитробензилхлорид по сравнению с *n*-бромбензилхлоридом, т. е. для реакции



если известно, что $\rho = -1,31$; $\sigma_{n\text{-Br}} = 0,23$ и $\sigma_{n\text{-NO}_2} = 0,78$.

Отсюда:

$$\lg \frac{k_{n\text{-Br}}}{k_{\text{H}}} = \sigma_{n\text{-Br}} \rho = -1,31 \cdot 0,23 = -0,30; \quad \lg \frac{k_{n\text{-NO}_2}}{k_{\text{H}}} = \sigma_{n\text{-NO}_2} \rho = -1,31 \cdot 0,78 = -1,02;$$

$$\lg k_{n\text{-Br}} - \lg k_{\text{H}} = -0,30; \quad \lg k_{n\text{-NO}_2} - \lg k_{\text{H}} = -1,02;$$

$$\lg k_{n\text{-Br}} + 0,30 = \lg k_{\text{H}}; \quad \lg k_{n\text{-NO}_2} + 1,02 = \lg k_{\text{H}};$$

$$\lg k_{n\text{-Br}} - \lg k_{n\text{-NO}_2} = -0,30 + 1,02 = 0,72;$$

$$\lg \frac{k_{n\text{-NO}_2}}{k_{n\text{-Br}}} = 0,72; \quad \frac{k_{n\text{-NO}_2}}{k_{n\text{-Br}}} = 5,25.$$

И все же наиболее ценную информацию уравнение Гаммета дает о тонких деталях и особенностях строения переходных состояний, т. е. о механизмах реакций, анализе равновесий, исследовании строения реагирующих соединений, а также для количественной оценки электронных и стерических эффектов заместителей.

ГЛАВА 6

ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

6.1. Электрические свойства молекул

Несмотря на то что химические методы исследования органических соединений продолжают играть в органической химии главенствующую роль, применение физических методов, особенно в последние десятилетия, приобрело исключительно важное значение. Физические методы помогают решать химикам-органикам такие фундаментальные задачи, как установление структуры и пространственного строения органических молекул, изучение взаимодействия атомов и молекул, исследование реакционной способности и механизмов реакций.

Большинство органических веществ при обычных температурах являются жидкими или твердыми веществами. Это означает, что отдельные органические молекулы притягиваются друг к другу, образуя в большей (твердые вещества) или меньшей (жидкости) степени *упорядоченные структуры*. Молекулы

образуют упорядоченные структуры за счет сил межмолекулярного взаимодействия, которые по своей природе являются электрическими и связаны с электронной структурой молекул. К электрическим свойствам молекулы относится ее *дипольный момент* и *поляризуемость*.

Исследование электрических характеристик молекул дает важную информацию о распределении зарядов в молекуле и открывает возможность установления многих ее свойств, обусловленных электрической симметрией.

Рефрактометрия. Рефрактометрический метод исследования органических соединений был одним из первых физических методов, который нашел применение в органической химии для исследования оптических свойств молекул.

Показатель преломления света относится к числу весьма важных физических констант, характерных для данного вещества. Как правило, его значение находят при длине волны, соответствующей желтой линии натрия ($\lambda = 589,3$ нм). Значение n_D^{20} показывает, что показатель преломления определен для линии D при 20 °С.

Определение показателя преломления производится для идентификации веществ (главным образом жидких), установления их чистоты, определения концентрации растворов.

Связь между значением коэффициента преломления света с особенностями строения органического вещества устанавливает *уравнение Лорентц—Лоренца*:

$$MR_D = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{\rho}, \quad (6.1)$$

где n — коэффициент преломления света; M — молярная масса вещества; ρ — плотность. MR_D имеет размерность $\text{см}^3/(\text{г} \cdot \text{моль})$.

Молекулярная рефракция MR является аддитивным свойством молекулы: она равна сумме атомных рефракций элементов, входящих в состав молекулы. При этом атомные рефракции некоторых элементов, например кислорода, имеют различные значения в зависимости от его характера: входит ли он в состав гидроксильной группы спирта ($R-OH$) или в состав простого эфира ($R-O-R$). Наличие двойных и тройных связей увеличивает молекулярную рефракцию на некоторую величину. Имеет значение и наличие в молекуле системы сопряженных двойных связей. Атомные рефракции рассчитываются на основе сопоставления данных для большого числа органических соединений и приводятся в справочниках, например:

| | | | |
|----------------------------|-------|----------------------|--------|
| С | 2,418 | Cl | 5,967 |
| Н | 1,100 | I | 13,900 |
| О (в спиртах) | 1,525 | $>C=C<$ | 1,733 |
| О (в простых эфирах) | 1,643 | $-C \equiv C-$ | 2,398 |

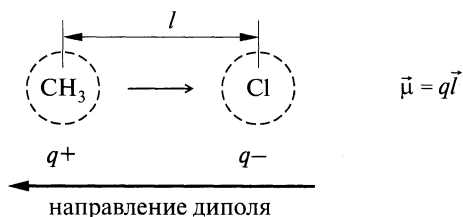
Для бутадиена-1,3 молекулярная рефракция, вычисленная по формуле (6.1), равна 22,46 ($n_D^{20} = 1,5292$, $M = 54,1$, $\rho = 0,6211$). Молекулярная рефрак-

ция бутадиена-1,3, рассчитанная по атомным рефракциям, равна 19,74, т. е. $4 \cdot 2,418 + 6 \cdot 1,1 + 2 \cdot 1,733$. Из этих данных находится его молекулярная экзальтация: $22,46 - 19,74 = 2,72$.

Молекулярная рефракция — это мера поляризуемости молекул в электромагнитном поле видимого света, обусловленная упругим смещением электронных облаков. Чем подвижнее электронная система молекулы, тем больше молекулярная рефракция.

Исследования молекулярной рефракции могут дать ценную информацию о структуре соединения. Отклонение расчетного значения молекулярной рефракции от экспериментально полученной может служить веским аргументом о несоответствии структуры органического соединения с предполагаемой. В ряде случаев определение молекулярной рефракции позволяет различать изомеры (например, с различным расположением двойных связей), выбрать ту или другую формулу из нескольких возможных.

Дипольный момент. Если два заряда в молекуле ($\pm q$) разделены на расстояние l , то они образуют диполь. Диполь будет определяться зарядом (поляризованностью связи) и расстоянием (длиной связи):



Кроме числового значения, диполь имеет направление. Условно принято считать, что диполь направлен от отрицательно заряженного конца к положительному.

По порядку величины дипольный момент равен заряду электрона ($q = 4,8 \cdot 10^{-10}$ эл.-ст. ед.). Принято оценивать дипольные моменты молекул в единицах Дебая (D) ($1D = 1 \cdot 10^{-18}$ эл.-ст. ед.).

Дипольные моменты могут быть достоверными только в том случае, если при определении исключено влияние межмолекулярного взаимодействия, что достигается двумя группами методов. Первая основана на измерении *диэлектрической проницаемости* в парах и разбавленных растворах полярных веществ в неполярных растворителях. Вторая группа основана на микроволновой спектроскопии. Большинство экспериментальных значений дипольных моментов органических соединений получено первой группой методов.

Если неполярную молекулу поместить в электрическое поле напряженностью E , она может приобрести дипольный момент вследствие того, что под влиянием внешнего электрического поля происходит смещение электронных облаков молекулы. Величина такого индуцированного дипольного момента определяется выражением

$$\mu_{\text{инд}} = \alpha \epsilon_0 E,$$

где α — коэффициент пропорциональности, называемый *поляризуемостью*, см³; ϵ_0 — диэлектрическая проницаемость среды.

В случае многоядерных молекул внешнее электрическое поле приводит как к деформации электронных оболочек, так и к изменению равновесных расстояний между ядрами различной химической природы. В соответствии с этим поляризуемость молекулы составляется из двух слагаемых:

$$\alpha = \alpha_e + \alpha_a,$$

где α_e — электронная поляризуемость; α_a — атомная поляризуемость.

Таким образом, если молекула имеет постоянный дипольный момент, то в электрическом поле к нему добавляется еще и индуцированный дипольный момент.

Связь постоянного дипольного момента молекулы с ее поляризуемостью выражается *уравнением Дебая*:

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \frac{M}{\rho} = \frac{4}{3} \pi N_A \left(\alpha + \frac{N_A \mu^2}{3RT} \right), \quad (6.2)$$

где M — молярная масса вещества; ρ — его плотность; N_A — постоянная Авогадро; R — универсальная газовая постоянная; T — абсолютная температура. Если ввести обозначения:

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \frac{M}{\rho} = y;$$

$$4\pi N_A \alpha / 3 = A;$$

$$4\pi N_A^2 \mu^2 / 9R = B; \quad (6.3)$$

$$1/T = x, \quad (6.4)$$

тогда уравнение (6.2) можно записать

$$y = A + Bx.$$

Если теперь отложить по оси абсцисс обратную абсолютную температуру, а по оси ординат величину $\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \frac{M}{\rho}$, то получится прямая, по наклону которой ($\operatorname{tg} \beta = B$) находится дипольный момент. Действительно, из уравнений (6.3) и (6.4) следует

$$\mu = \sqrt{9RB/(4\pi N_A^2)} = 0,01282 \cdot 10^{-18} \sqrt{B}.$$

Определение дипольного момента этим методом иллюстрируется рис. 6.1. Из уравнения (6.2) находится числовое значение α .

Поляризуемость молекул зависит от силы, с которой атомные ядра препятствуют воздействию влияния поля на электроны. Поэтому поляризуемость молекулы тесно связана с ее размерами, геометрией, природой связи и т. д. и является важной ее характеристикой. В табл. 6.1 приведены дипольные моменты и поляризуемость молекул некоторых классов органических соединений.

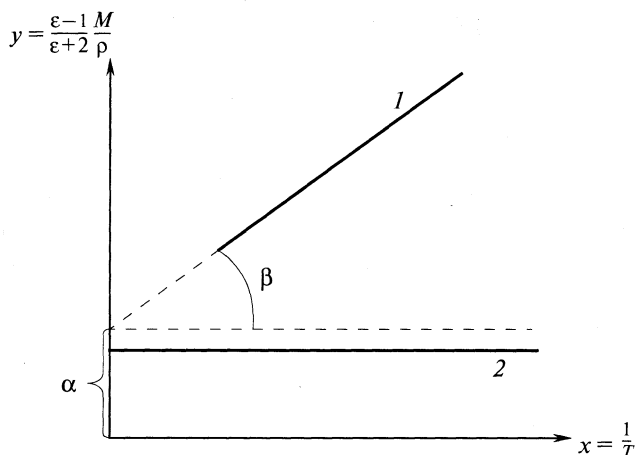


Рис. 6.1. Определение дипольного момента молекулы и ее поляризуемости:
1 — полярная молекула; 2 — неполярная молекула

Таблица 6.1. Дипольные моменты и поляризуемость

| Соединение | μ , D | $\alpha \cdot 10^{24}$, см ³ | Соединение | μ , D | $\alpha \cdot 10^{24}$, см ³ |
|-------------------------------------|-----------|--|--|-----------|--|
| CH ₃ —CH ₃ | 0,0 | 2,60 | CH ₃ —O—CH ₃ | 1,28 | 5,16 |
| CH ₂ =CH ₂ | 0,0 | 4,20 | CH ₃ CH ₂ —O—CH ₂ CH ₃ | 1,14 | 10,0 |
| CH≡CH | 0,0 | 3,90 | CH ₃ —NH ₂ | 1,32 | 5,3 |
| CH ₃ —Cl | 1,87 | 5,40 | CH ₃ —NH—CH ₃ | 1,02 | 6,7 |
| CH ₃ —Br | 1,80 | 6,10 | C ₆ H ₆ | 0,0 | 10,40 |
| CH ₃ —I | 1,65 | 8,00 | C ₆ H ₅ —CH ₃ | 0,36 | 12,4 |
| CH ₃ —OH | 1,66 | 3,9 | C ₆ H ₅ —Cl | 1,69 | 13,2 |
| CH ₃ CH ₂ —OH | 1,74 | 5,6 | C ₆ H ₅ —NO ₂ | 4,24 | 14,6 |

Функциональные группы также обладают дипольными моментами. В табл. 6.2 приведены дипольные моменты наиболее часто встречающихся функциональных групп.

Таблица 6.2. Дипольные моменты некоторых функциональных групп органических соединений R—X

| Функциональная группа —X | Радикал R— | | Функциональная группа —X | Радикал R— | |
|--------------------------|------------|------|-----------------------------------|------------|------|
| | Ar— | Alk— | | Ar— | Alk— |
| —CH ₃ | 0,35 | 0,0 | —N(CH ₃) ₂ | 1,60 | 0,85 |
| —OH | 1,55 | 1,70 | —CHO | 2,96 | 2,58 |
| —OCH ₃ | 1,30 | 1,20 | —C— | 3,00 | 2,75 |
| —O— | 1,14 | 1,29 | O | | |
| —NH ₂ | 1,52 | 1,32 | —C≡N | 4,05 | 3,60 |

6.2. Оптическая спектроскопия

В современной органической химии очень широко используются спектральные методы для целей структурного и количественного анализа. При получении нового соединения первоочередной задачей после определения его физических констант (температуры кипения и плавления) являются исследования его спектральных свойств, поскольку никакая серия химических исследований не способна дать столько информации в такой короткий срок. Поэтому при изучении органической химии будут постоянно рассматриваться не только физические и химические свойства органических соединений, но и их спектральные характеристики.

Поглощенная веществом энергия излучения затрачивается на возбуждение электронов, колебание атомов и вращение молекул. При этом электроны, атомы или молекулы переходят из основного состояния с энергией E в возбужденное состояние с энергией E^* . Разность в энергиях основного и возбужденного состояний соответствует поглощенной энергии излучения:

$$\Delta E = h\nu = hc\tilde{\nu} = \frac{hc}{\lambda},$$

где h — постоянная Планка; c — скорость света.

Из этого уравнения вытекает, что частота ν , волновое число $\tilde{\nu}$ и длина волны λ , при которых происходит поглощение, — основные величины, характеризующие разность энергий основного и возбужденного состояний. Эти величины тесно связаны с внутренним строением атомов и молекул.

Возбуждение, которое испытывают атомы и молекулы, зависит от частоты поглощаемого излучения. Если спектр снят во всей области длин волн, то, обсуждая отдельные области спектра, говорят о рентгеновской, электронной, инфракрасной или микроволновой спектроскопии (табл. 6.3).

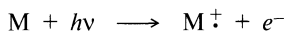
Таблица 6.3. Взаимодействие электромагнитного излучения с органическим веществом

| $\tilde{\nu}$, см ⁻¹ | | 10 ¹ | 10 ² | 10 ³ | 10 ⁴ | 10 ⁵ | 10 ⁶ | 10 ¹⁰ |
|----------------------------------|------------------|--|-----------------|-----------------|-------------------------------|------------------|---------------------------------------|------------------|
| Спектральная область | Микроволновая | Далекая инфракрасная | | Инфракрасная | Видимая | Ультрафиолетовая | Рентгеновское излучение | |
| Причина поглощения излучения | Вращение молекул | Молекулярные колебания (атомов и групп атомов) | | | Смещение валентных электронов | | Смещение внутренних электронных слоев | |
| λ , нм | | 10 ⁶ | 10 ⁵ | 10 ⁴ | 10 ³ | 10 ² | 10 ¹ | 10 ⁻³ |

Табл. 6.3 показывает, в какой области поглощенное излучение вызывает возбуждение электронов, колебательные и вращательные движения молекул, атомов и групп атомов.

Практически все части электромагнитного спектра — от рентгеновских лучей до радиоволн — находят применение при изучении органических молекул. Рассмотрены будут только те, которые имеют первостепенное значение для идентификации и установления строения органических соединений.

Фотоэлектронная спектроскопия. Потенциал ионизации. Фотоэлектронную спектроскопию интенсивно применяют для исследования органических молекул уже более 30 лет. Метод основан на фотоэлектрическом эффекте:



При облучении вещества энергия поглощаемого молекулой фотона расходуется на отрыв электронов от молекулы. Эта часть энергии определяет числовое значение *потенциала ионизации* I_i молекулы. Таким образом, фотоэлектронная спектроскопия изучает электронную фотоэмиссию из веществ в газообразном или твердом состоянии. Вещество облучается монохроматическим УФ-излучением большой энергии. Происходит возбуждение валентных электронов или свободных электронов, их переход на высокие уровни с последующим выходом из молекулы (*фотоэмиссия*). Так как электроны в молекуле находятся на различных молекулярных орбиталях, и, следовательно, имеют различную энергию, то эмитированные электроны также имеют различную энергию. При разделении потока испускаемых веществом электронов по энергиям получается энергетический спектр фотоэлектронов (рис. 6.2 и 6.3).

По фотоэлектронному спектру определяют энергии орбиталей валентных электронов и неподеленных электронных пар, что используется для характеристики электронодонорных свойств молекулы.

С развитием методов электронной спектроскопии органическая химия получила возможность экспериментальной проверки теоретических основ и прежде всего соответствия квантово-химических расчетов в рамках теории молекулярных орбиталей. Совпадение расчетных и измеренных характеристик электронной структуры, и в частности значений энергий валентных электронов, позволяет проводить количественное описание реакционной способности органических соединений. С этих позиций метод фотоэлектронной спектроскопии справедливо рассматривают как «экспериментальный метод квантовой химии».

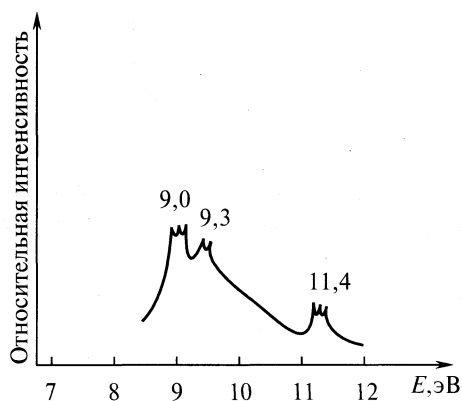


Рис. 6.2. Фотоэлектронный спектр толуола

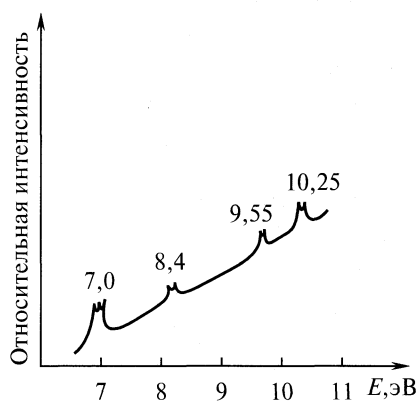


Рис. 6.3. Фотоэлектронный спектр тетрацена

В табл. 6.4 представлены в качестве примера потенциалы ионизации органических соединений некоторых классов.

Таблица 6.4. Потенциалы ионизации органических соединений

| Класс | Соединение | Потенциал ионизации, эВ | Класс | Соединение | Потенциал ионизации, эВ |
|-------------------------------|--|-------------------------|--------------------------------------|--|-------------------------|
| Алканы | CH ₄ | 12,00 | Фенолы | C ₆ H ₅ —OH | 8,50 |
| | CH ₃ —CH ₃ | 11,65 | Простые эфиры | CH ₃ —O—CH ₃ | 10,00 |
| Алкены | CH ₂ =CH ₂ | 10,52 | | C ₂ H ₅ —O—C ₂ H ₅ | 9,58 |
| | CH ₂ =CH—CH ₃ | 9,73 | Альдегиды | CH ₃ —CHO | 10,32 |
| Алкины | CH≡CH | 11,45 | | C ₆ H ₅ —CHO | 9,60 |
| | CH≡C—CH ₃ | 10,34 | Кетоны | CH ₃ —CO—CH ₃ | 9,69 |
| Цикло- алканы | C ₃ H ₆ | 10,06 | | C ₆ H ₅ —CO—CH ₃ | 9,65 |
| | C ₆ H ₁₂ | 9,08 | Сложные эфиры | CH ₃ —COOC ₂ H ₅ | 10,08 |
| Арены | C ₆ H ₆ | 9,24 | Амины | CH ₃ —NH ₂ | 8,97 |
| | C ₆ H ₅ —CH ₃ | 8,83 | | C ₂ H ₅ —NH ₂ | 9,32 |
| Галогено- производ- ные | CH ₃ —CH ₂ —Cl | 10,97 | | C ₆ H ₅ —NH ₂ | 7,70 |
| | CH ₂ =CH—Cl | 9,95 | Амиды | CH ₃ —CONH ₂ | 9,65 |
| | C ₆ H ₅ —F | 9,20 | | CH ₃ —C≡N | 12,39 |
| | C ₆ H ₅ —Cl | 9,07 | Нитрилы | | |
| | C ₆ H ₅ —Br | 9,02 | | | |
| Спирты | CH ₃ —OH | 10,85 | Гетероцик- лические соединения | C ₅ H ₅ N | 9,60 |
| | CH ₃ —CH ₂ OH | 10,25 | | | |

Электронная трансмиссионная спектроскопия. *Электронное сродство.* Фотоэлектронная спектроскопия позволяет получить числовое значение энергии занятых орбиталей молекулы. Не менее важно знать энергии вакантных электронных орбиталей. Эта информация получается методом *электронной трансмиссионной спектроскопии* (ЭТС).

Как и в методе фотоэлектронной спектроскопии, в методе ЭТС через органическое вещество, находящееся в парообразном состоянии, пропускаются электроны с *переменной энергией*. Когда энергия «бомбардирующих» электронов оказывается равной энергии свободной МО, наблюдается захват электрона:



В электронном спектре регистрируется резонансная линия, которая отражает величину электронного сродства органической молекулы. Электронное сродство приравняется к энергии соответствующей свободной орбитали.

Таким образом, значения энергии электронного сродства и соответствующей энергии свободной орбитали, полученные с помощью методов ФЭС и ЭТС, представляют собой экспериментальные оценки энергий орбиталей молекулы (ВЗМО и НСМО).

Инфракрасная спектроскопия. Основные вопросы, которые могут быть решены с помощью ИК-спектроскопии, следующие:

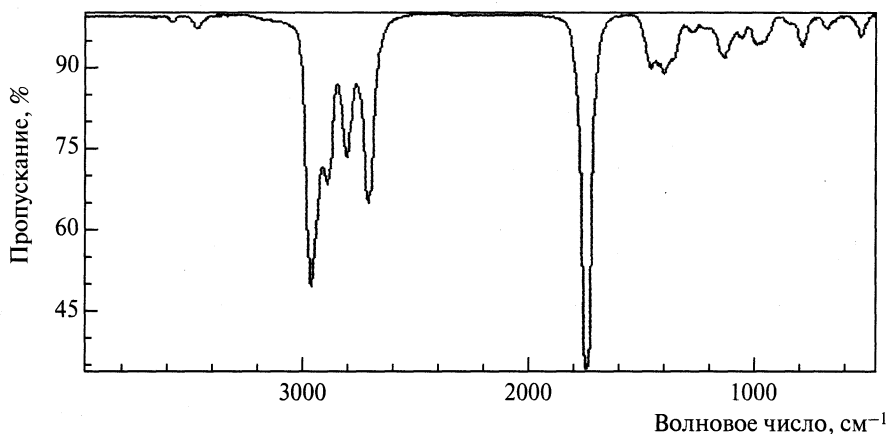


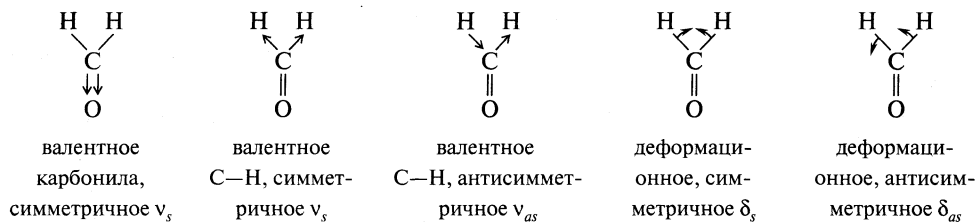
Рис. 6.4. ИК-спектр бутанала

- исследование строения соединений: установление наличия разнообразных функциональных групп или более сложных фрагментов молекулы;
- идентификация органических соединений;
- контроль за ходом реакций;
- изучение внутримолекулярных и межмолекулярных взаимодействий.

Все эти задачи решаются путем расшифровки спектров. В качестве примера на рис. 6.4 приведен ИК-спектр бутанала.

Общее число линий (полос поглощения) в ИК-спектре, связанных с колебаниями атомов, определяется для нелинейной молекулы формулой $3N-6$ основных или фундаментальных колебаний (для линейной молекулы $3N-5$), где N — число атомов в молекуле. Фактически число полос в спектре не всегда равно этому числу. Оно может быть несколько меньше вследствие так называемого процесса «вырождения» (для симметричных молекул), или число полос может быть несколько больше вследствие антигармонических колебаний.

Различают два основных типа колебаний атомов в молекуле: *валентные*, происходящие по направлению валентности — линии, соединяющей центры атомов, и *деформационные*, происходящие в иных направлениях и изменяющие валентные углы: это можно проиллюстрировать на примере молекулы формальдегида:



Квантовая механика позволяет рассчитывать частоты колебаний атомов и таким образом расшифровывать спектр или, как говорят, «произвести отнесе-

ние частот спектра к колебаниям определенных атомов». Однако практически это было сделано только для простых молекул. В сложных молекулах наблюдается взаимодействие различных видов колебаний многих атомов, что приводит к усложнению вида спектра, а расчеты в этом случае носят приблизительный характер. Поэтому расшифровку спектров производят, пользуясь сравнительным методом. Он заключается в сопоставлении спектров соединений, близких по строению. Таким образом, было установлено, что атомные группы ($-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{NO}_2$, $\text{C}-\text{H}$, $\text{C}-\text{X}$ и т. д.), а также определенные связи, такие как $\text{C}=\text{C}$; $\text{C}\equiv\text{C}$; $\text{C}=\text{O}$, характеризуются определенными частотами, мало отличающимися в зависимости от окружения. Такие частоты получили названия *характеристических* или *групповых частот*.

Нахождение в спектре характеристических частот является важнейшим этапом функционально-структурного анализа вещества по его спектру.

С другой стороны, колебания ряда связей так называемого скелета органической молекулы ($\text{C}-\text{C}$, $\text{C}-\text{O}$, $\text{C}-\text{N}$ и т. д.), которые лежат в области $1500-700\text{ см}^{-1}$, характеризуют «химический индивидуум» и используются для идентификации органических соединений. Эту область ИК-спектра иногда называют областью *отпечатков пальцев*.

Порядок расшифровки ИК-спектра. При исследовании ИК-спектра неизвестного соединения необходимо:

1. Сделать вывод относительно углеродного скелета соединения. Для этого служат области валентных колебаний связи $\text{C}-\text{H}$ ($3300-2800\text{ см}^{-1}$), деформационных колебаний связи $\text{C}-\text{H}$ ($1540-650\text{ см}^{-1}$) и колебаний углерод-углеродных связей ($1700-600\text{ см}^{-1}$). Относя полосы в этих областях к определенным структурным элементам в соответствии с табличными данными, можно в большинстве случаев решить, относится ли данное соединение к ароматическим, непредельным, алифатическим или представляет собой смешанное (алкилароматическое) соединение. Ароматические соединения и алкены можно распознать по валентным (в области $3100-3000\text{ см}^{-1}$) и деформационным колебаниям (в области $950-650\text{ см}^{-1}$) связи $\text{C}-\text{H}$. Для ароматических соединений, кроме того, типичны колебания $\text{C}-\text{C}$ -связей в ароматическом кольце (в области $1600-1500\text{ см}^{-1}$). Менее интенсивные валентные колебания связи $\text{C}=\text{C}$ алкенов расположены выше 1600 см^{-1} : в области $1600-1660\text{ см}^{-1}$.

2. Определить путем отнесения характеристических частот, наблюдаемых в ИК-спектре, какие функциональные группы имеются в неизвестном соединении. Группы $-\text{OH}$ и $-\text{NH}$ могут быть легко идентифицированы по наличию в ИК-спектре соединения интенсивных полос поглощения в области $3700-3100\text{ см}^{-1}$.

Системы с тройными связями проявляются по наличию поглощения в области $2300-2100\text{ см}^{-1}$; поглощение карбонильной группы очень сильно зависит от заместителей при карбонильном углероде. В коротковолновой области от 1740 см^{-1} и выше — хлорангидриды и ангидриды карбоновых кислот, а также α -галогенопроизводные карбонильных соединений. В средней части ИК-спектра ($1750-1700\text{ см}^{-1}$) проявляются полосы поглощения, соответст-

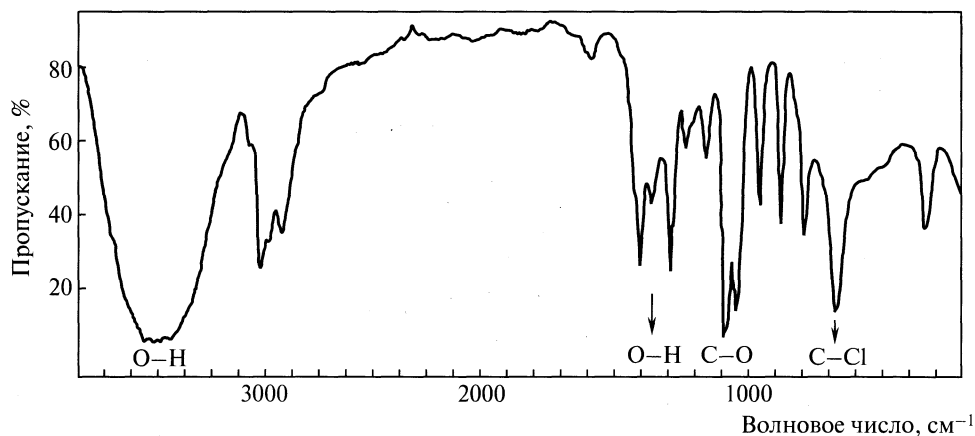
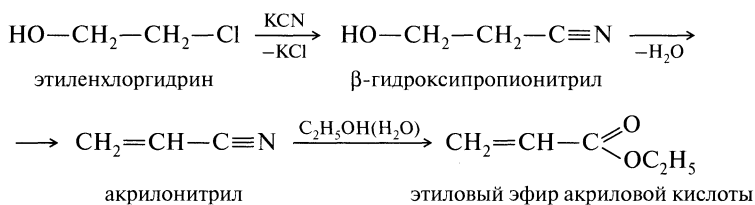


Рис. 6.5. ИК-спектр этиленхлоргидрина

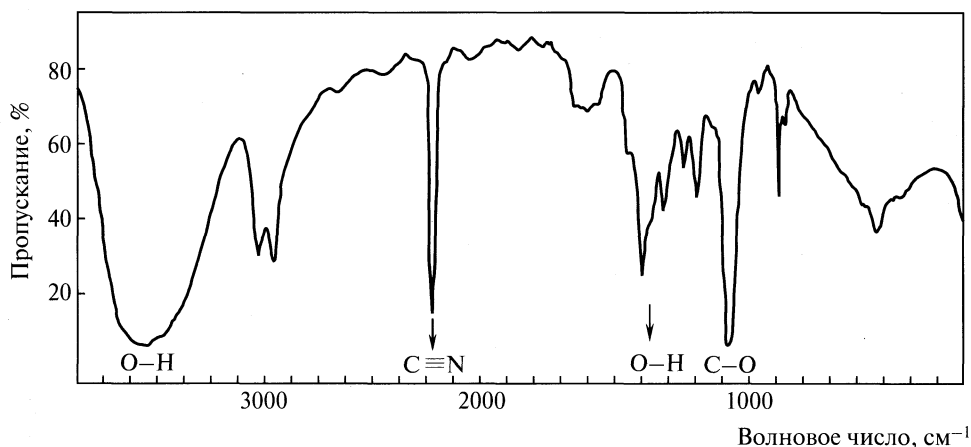
вующие эфирам карбоновых кислот, альдегидам и кетонам. Сопряжение карбонильной группы с ненасыщенной группой приводит к сдвигу полосы поглощения в более длинноволновую часть ($\sim 20 \text{ см}^{-1}$), а введение галогена в α -положение — в более коротковолновую область.

Применение ИК-спектроскопии в препаративной химии. ИК-спектроскопия нашла применение и в препаративной химии. Простейшим примером может служить синтез этилового эфира акриловой кислоты из 2-хлорэтанола (этиленхлоргидрина); ход этого процесса на каждой отдельной стадии контролировался спектроскопически:



ИК-спектр этиленхлоргидрина (рис. 6.5), помимо колебаний группы С—Н и основного скелета молекулы, показывает полосы, типичные для гидроксильной группы (3360 см^{-1} — валентные колебания О—Н, 1080 см^{-1} — валентные С—О, 1393 см^{-1} — деформационные О—Н), и связи С—Cl (663 см^{-1} — валентные колебания С—Cl). При взаимодействии 2-хлорпропана с цианидом калия получают β -гидроксипропионитрил. В его ИК-спектре (рис. 6.6) имеются все полосы, характерные для ОН-группы. Полоса валентных колебаний связи С—Cl исчезла, вместо нее возникла новая полоса при 2252 см^{-1} , соответствующая валентным колебаниям $-\text{C}\equiv\text{N}$ -группы.

Акрилонитрил, образующийся при дегидратации β -гидроксипропионитрила, обладает полностью измененным спектром. Исчезли полосы, характерные для ОН-группы. Вместо них появляются полосы, типичные для структур-

Рис. 6.6. ИК-спектр β -гидроксипропионитрила

ного элемента $\text{CH}_2=\text{CH}-$ (1620 см^{-1} — валентные колебания $\text{C}=\text{C}$, 3038 и 3070 — валентные колебания $=\text{C}-\text{H}$ в ненасыщенных соединениях, 1420 и 980 см^{-1} — деформационные колебания $\text{C}-\text{H}$ алкенов с винильной группой). Валентные колебания $\text{C}\equiv\text{N}$ смещены в более коротковолновую область (2230 см^{-1}) под влиянием сопряжения с двойной связью $\text{C}=\text{C}$ (рис. 6.7).

Инфракрасный спектр этилового эфира акриловой кислоты, полученного алкоголизом акрилонитрила, содержит характерные для сложноэфирной группы полосы при 1735 см^{-1} (валентные колебания $\text{C}=\text{O}$) и 1205 см^{-1} (валентные колебания $\text{C}-\text{O}$). В спектре больше нет полосы $\text{C}\equiv\text{N}$, а полосы, отвечающие винильной группе, остались (рис. 6.8).

Безусловно, применение ИК-спектроскопии в органической химии не исчерпывается приведенными примерами. Если ИК-спектры сняты при концентрациях, при которых соблюдается закон Бугера—Ламберта—Бера, то их

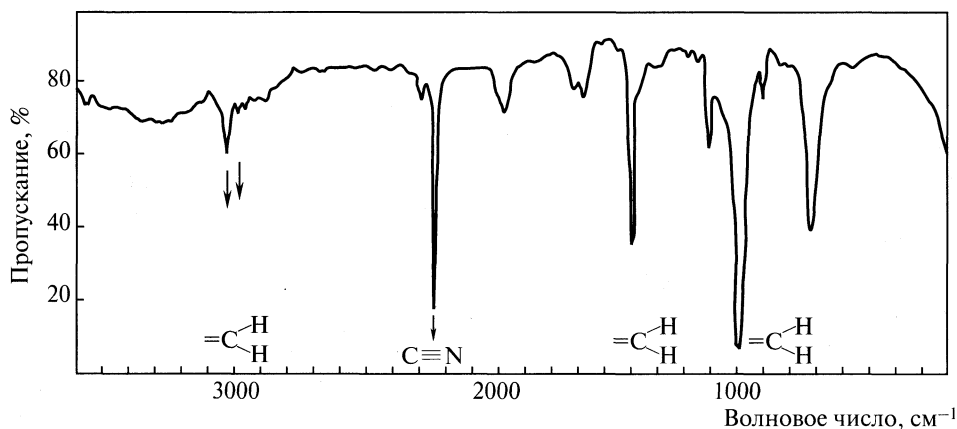


Рис. 6.7. ИК-спектр акрилонитрила

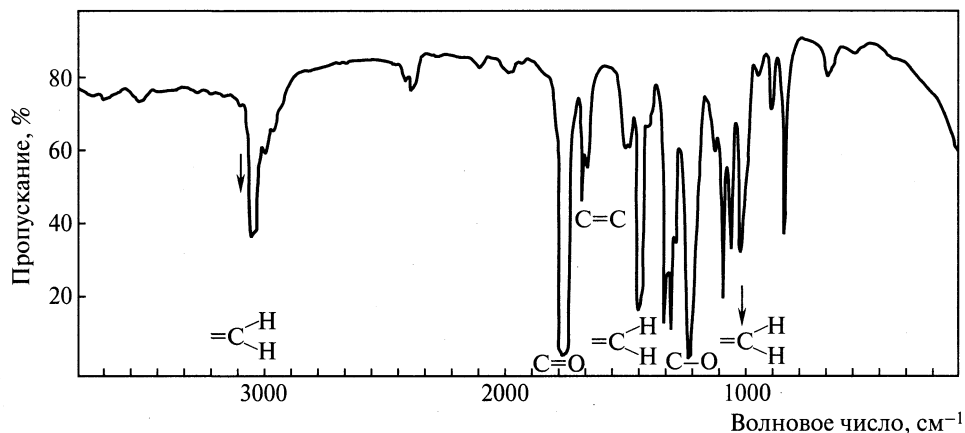


Рис. 6.8. ИК-спектр этилового эфира акриловой кислоты

можно использовать для количественного определения вещества, включая анализ стереоизомеров. ИК-спектроскопия очень много дала для изучения кинетики реакций, процессов и продуктов межмолекулярного взаимодействия, механизмов реакций, строения интермедиатов и т. д. В справочных таблицах приводятся характеристические частоты поглощения некоторых классов органических соединений в инфракрасной области, которые можно использовать для их идентификации.

Электронная спектроскопия. Спектры поглощения в ультрафиолетовой и видимой областях (УФ-спектры) обусловлены переходами между электронными состояниями молекулы. Теория МО, положенная в основу теоретической интерпретации электронных спектров, связывает переход молекулы из основного электронного состояния в возбужденное с переходом валентного электрона с занятой МО на свободную МО. При этом трем типам существующих МО — σ , π и n соответствует четыре типа электронных переходов: $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \sigma^*$ (рис. 6.9).

Как видно из схематического и условного представления относительного расположения энергетических уровней различных МО (см. рис. 6.9), наибольшей энергии требует переход $\sigma \rightarrow \sigma^*$, наименьшей — $n \rightarrow \pi^*$. В настоящее время круг соединений, поддающихся исследованию методом электронной спектроскопии, ограничен в основном соединениями, содержащими кратные связи, и охватывает диапазон длин волн от 190 до 760 нм.

Установление особенностей строения при помощи УФ-спектроскопии возможно потому, что определенные атомные группы, обладающие неподеленной парой электронов или π -элект-

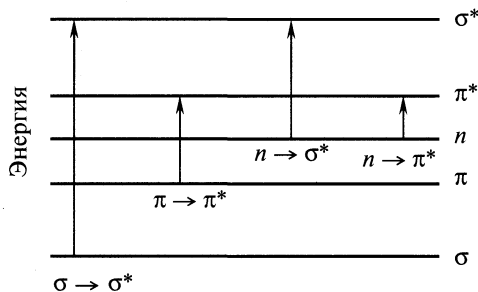


Рис. 6.9. Типы электронных переходов

ронами, вызывают в спектре появление тех или иных полос поглощения. Атомные группы, обуславливающие избирательное поглощение света (УФ или видимого), называются *хромофорами* (табл. 6.5).

Таблица 6.5. Полосы поглощения некоторых хромофоров

| Хромофор | Максимум поглощения, нм | Хромофор | Максимум поглощения, нм |
|--|-------------------------|-------------|-------------------------|
| $>C=O$ | 185 270—300 | $-OH$ | ~180,0 |
| $>C=S$ | 490—500 | $-NH_2$ | 190—210 |
| $>C=N-$ | 230—260 | CH_4 | 122 |
| $-N=N-$ | 340—380 | CH_3-CH_3 | 135 |
| $-N=O$ | 660—680 | CH_3-Cl | 173 |
| $-N^+=O$ $\quad \quad \quad \diagdown$ $\quad \quad \quad O^-$ | 250—280 | CH_3-Br | 204 |
| $-C=C-$ | 180—205 | CH_3-I | 258 |
| $-C=C-C=C-$ | 215—245 | | |

Положение максимума каждого хромофора в известных пределах может изменяться в зависимости от его окружения, т. е. строения молекулы и ее состава. Так, например, алкильные группы, расположенные по соседству с двойной связью, сдвигают полосу поглощения в сторону увеличения длин волн. Такой сдвиг называется *батохромным*.

Батохромные сдвиги наблюдаются также при наличии сопряженных систем двойных связей, разделенных одинарной связью. Так, если изолированная двойная связь характеризуется полосой при 175—200 нм, то для бутадиена-1,3 $CH_2=CH-CH=CH_2$ вследствие взаимодействия π -электронов максимум будет при 217 нм. Взаимодействие π -электронов имеет место в ароматических системах, а также гетероциклических соединениях, которые в зависимости от длины и расположения π -электронной системы дают характерные спектры. Удлинение π -электронной системы вызывает батохромный сдвиг полос.

Уменьшение сопряжения π -электронов в ароматической системе, происходящее, в частности, при образовании солей ароматических аминов, вызывает смещение полос, характерных для бензольного кольца, в сторону низких частот, называемое *гипсохромным сдвигом*.

УФ-спектроскопия широко используется и для целей количественного анализа, так как оптическая плотность D пропорциональна концентрации.

Регистрирующие спектрофотометры дают УФ-спектр вещества в виде кривой зависимости интенсивности поглощения, выраженной в единицах оптической плотности D , от длины волны λ (или волнового числа ν).

По определению, оптическая плотность D есть десятичный логарифм отношения интенсивностей светового потока до и после прохождения слоя вещества:

$$D = \lg(I_0/I).$$

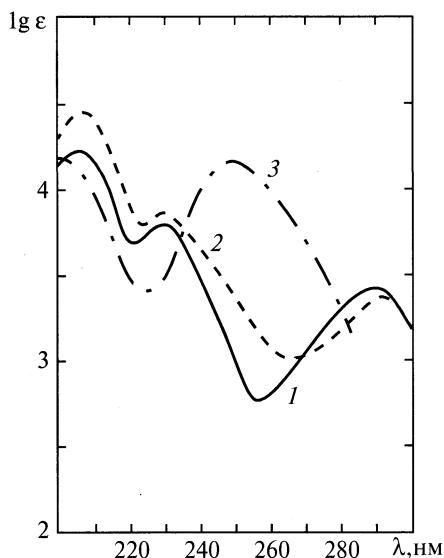


Рис. 6.10. УФ-спектры изомерных метоксибензойных кислот в этаноле:
1 — орто-; 2 — мета-; 3 — пара-

В соответствии с законом Бугера—Ламберта—Бера оптическая плотность раствора поглощающего вещества в прозрачном растворителе пропорциональна концентрации c и толщине слоя l раствора: $D = \alpha c l$, где α — коэффициент пропорциональности (*коэффициент поглощения*).

В УФ-спектроскопии принято измерять толщину слоя в см, а концентрацию — в моль/л. При этом коэффициент поглощения приобретает размерность л/(моль · см), его обозначают буквой ϵ и называют *молярным коэффициентом поглощения*: $\epsilon = D/(c l)$.

Именно ϵ является мерой поглощающей способности молекул вещества.

Типичные УФ-спектры изомерных метоксибензойных кислот в форме $\lg \epsilon = f(\lambda)$ представлены на рис. 6.10.

6.3. Спектроскопия ядерного магнитного резонанса

Спектры ядерного магнитного резонанса чрезвычайно полезны для идентификации и анализа органических соединений. Принципы, на которых основан этот вид спектроскопии, весьма просты.

Ядра определенного рода атомов действуют как крошечные магниты, будучи помещенными в магнитное поле, поворачиваются все в одном направлении. В ЯМР-спектроскопии определяется энергия, требующаяся для изменения направления магнитных ядер в магнитном поле. На рис. 6.11 приведена схема ЯМР-спектрометра. Наибольшее значение для установления структуры имеет магнитный резонанс протонов — *протонный магнитный резонанс* (ПМР). Из других видов ЯМР в органической химии чаще всего применяется магнитный резонанс ^{19}F , ^{13}C , ^{31}P , ^{15}N .

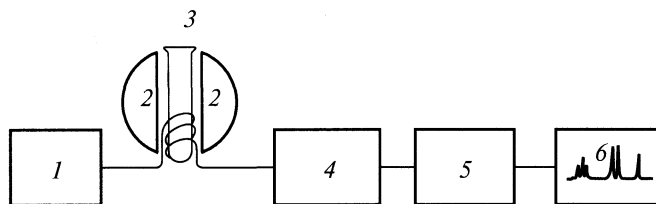


Рис. 6.11. Схема спектрометра ЯМР:

1 — радиочастотный генератор; 2 — магнит; 3 — ампула с исследуемым образцом;
4 — радиочастотный приемник; 5 — регистрирующее устройство; 6 — самописец

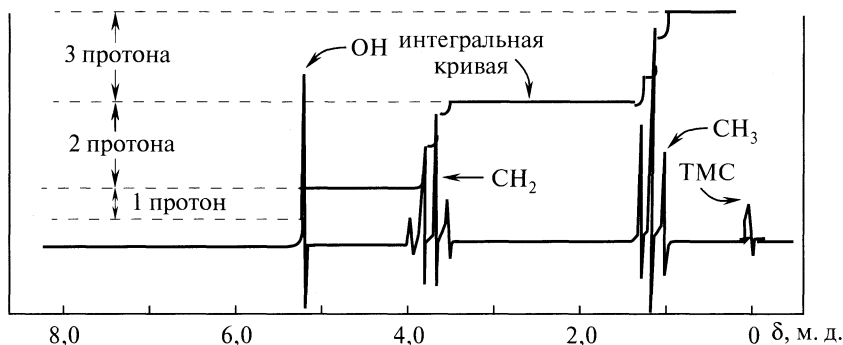


Рис. 6.12. ПМР-спектр этанола

Если соединение, например этанол $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—OH}$, в котором ядра водородных атомов обладают свойствами магнитов, поместить в центр катушки, расположенной между полюсами магнита, и постепенно повышать напряженность магнитного поля, образец начнет поглощать энергию, и ток, протекающий по катушке, возрастет. В результате получим картинку, представленную на рис. 6.12.

Уже по внешнему виду можно определить число сигналов, а следовательно, число разновидностей *структурно-неравноценных* протонов (в спектре ПМР) или других ядер (в спектре ЯМР) в исследованной молекуле. Площадь сигнала пропорциональна числу магнитных ядер, резонирующих при данной напряженности поля, так что отношение сигналов дает относительное число ядер каждой структурной разновидности.

ЯМР-спектры могут быть настолько простыми, что будут содержать лишь один пик поглощения, но могут также быть гораздо сложнее, чем спектр этанола. Однако независимо от сложности спектра он может быть проанализирован с использованием трех понятий: *химический сдвиг*, *спин-спиновое расщепление* и *кинетический эффект*.

Химический сдвиг. В этаноле $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—OH}$ содержатся атомы водорода трех типов: метильные CH_3 , метиленовые CH_2 и гидроксильный OH . В магнитном поле для ядер водорода каждого типа (протонов) магнитное окружение будет немного отличаться; причиной этого является сдвиг валентных электронов соседних атомов при действии внешнего магнитного поля. Напряженность магнитного поля при данном ядре обычно меньше, чем напряженность приложенного внешнего магнитного поля, поскольку движение электронов приводит к *эффекту экранирования* (так называемому эффекту диамагнитного экранирования). Наиболее существенным является то, что эффект, возникающий при движении электронов, будет различен в зависимости от типа водорода и вследствие этого резонансный сигнал от водорода каждого типа будет наблюдаться при различных напряженностях поля. Если бы этого не было, то метод ЯМР потерял бы свою ценность и превратился бы в лучшем случае в метод для определения (количественного) водорода.

Эффект диамагнитного экранирования приводит к тому, что кривая зависимости величины сигнала от напряженности поля в случае этанола обнаруживает три группы линий, соответствующие трем группам протонов в молекуле этанола. Причем площади пиков соответствуют числу атомов водорода каждого типа.

Таким образом, если ядра атомов одного вида (например, H или ^{13}C) имеют одинаковое электронное окружение, их резонансные сигналы совпадут. Такие ядра называют *химически эквивалентными*. Если же ядра атомов одного вида имеют различное электронное окружение, то в ЯМР-спектре будет наблюдаться смещение резонансных сигналов.

Числовое значение смещения резонансных сигналов ядер атомов одного вида в спектре ЯМР вследствие различий в их электронном окружении называется химическим сдвигом.

Химические сдвиги всегда измеряются относительно какого-либо стандарта. В спектроскопии ПМР и ЯМР ^{13}C отсчет химических сдвигов ведется от сигнала ^1H или ^{13}C метильных групп тетраметилсилана $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ (TMC), который удобен тем, что дает сильный и узкий резонансный сигнал в области, где поглощают только очень немногие виды протонов.

Химические сдвиги обычно выражают в герцах (Гц) по отношению к тетраметилсилану. Однако ЯМР-спектрометры, которые используются в химических лабораториях, работают на разных частотах (от 40 до 400 МГц и выше), и поскольку химические сдвиги точно пропорциональны частоте спектрометра, то для стандартизации результатов принята единица, так называемая миллионная доля (м. д.), которая равна:

$$\text{м. д.} = \frac{\text{Сигнал}}{\text{Рабочая частота спектрометра}} \cdot 10^6.$$

Значения типичных химических сдвигов протонов относительно TMC приведены в табл. 6.6.

Значения сдвигов, приведенных для ядер каждого вида, могут на практике обнаруживать колебания в пределах от 5 до 20 Гц. Это не является неожиданным, поскольку химический сдвиг данного протона в некоторой степени зависит не только от природы данной конкретной молекулы, но и от растворителя, температуры и концентрации.

Т а б л и ц а 6.6. Интервалы химических сдвигов протонов в органических соединениях

| Тип протона | Химический сдвиг, м. д. | Тип протона | Химический сдвиг, м. д. |
|---|-------------------------|---|-------------------------|
| Метильный | | Метиновый | |
| $\text{R}-\text{CH}_3$ | 0,8—1,3 | R_3CH | 1,4—1,6 |
| $\begin{array}{c} \text{=C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{R} \end{array}$ | 1,6—1,9 | $\begin{array}{c} \text{R}_2\text{CH} \\ \\ \text{OH} \end{array}$ | 3,5—3,8 |
| $\text{Ar}-\text{CH}_3$ | 2,2—2,5 | $\begin{array}{c} \text{Ar}_2\text{CH} \\ \\ \text{OH} \end{array}$ | 5,7—5,8 |

Окончание табл. 6.6

| Тип протона | Химический сдвиг, м. д. | Тип протона | Химический сдвиг, м. д. |
|---|-------------------------|--|-------------------------|
| $\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_3$ | 1,9—2,2 | Циклический | |
| $\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3$ | 2,1—2,4 | C_3H | 0,22—0,24 |
| $\text{—N}(\text{CH}_3)_3$ | 2,2—2,6 | C_4H | 1,96 |
| $\text{R}-\text{O}-\text{CH}_3$ | 3,2—3,5 | C_5H | 1,5—2,2 |
| $\text{Ar}-\text{O}-\text{CH}_3$ | 3,7—4,0 | Этенильный | |
| $\text{F}-\text{CH}_3$ | 4,3 | $>\text{C}=\text{CH}-\text{R}$ | 5,0—5,7 |
| $\text{Cl}-\text{CH}_3$ | 3,05 | Этиный | |
| $\text{Br}-\text{CH}_3$ | 2,7 | $-\text{C}\equiv\text{CH}$ | 2,5—2,6 |
| $\text{I}-\text{CH}_3$ | 2,2 | Фенильный | |
| Метиленовый | | $\text{Ar}-\text{H}$ | 6,0—7,5 |
| $\text{R}-\text{CH}_2-\text{R}$ | 1,1—1,5 | Ацильный | |
| $\text{Ar}-\text{CH}_2-\text{R}$ | 2,5—2,9 | $\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{H}$ | 9,4—10,4 |
| $\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_2-\text{R}$ | 2,2—2,8 | Кислотный | |
| $\text{R}-\text{CH}_2-\text{OH}$ | 3,2—3,5 | $\text{R}-\text{OH}$ | 0,5—4,5 |
| $\text{R}-\text{CH}_2-\text{Cl}$ | 3,5—3,7 | $\text{Ar}-\text{NH}_2$ | 3,5—6,0 |
| | | $\text{R}-\text{NH}_2$ | 5,0—8,5 |
| | | $\text{Ar}-\text{OH}$ | 4,5—9,0 |
| | | $\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{OH}$ | 10—12 |
| | | $\text{R}-\text{SO}_2-\text{OH}$ | 11—12 |

Спин-спиновое расщепление. Органические молекулы, в которых протоны находятся у соседних атомов углерода (например, в этилпроизводных типа $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{X}$), дают основные сигналы протонов с различными химическими сдвигами (см. рис. 6.12). Каждый из этих сигналов в действительности представляет собой группу линий, являющихся результатом *спин-спинового расщепления*. В спектре иодэтана (рис. 6.13) сигналы метильных и метиленовых протонов дают две основные группы линий. Эти группы состоят из отстоящих друг от друга на одинаковом расстоянии линий (*эффект первого порядка*); в первой группе содержатся три и во второй — четыре линии (так же, как и в спектре этанола для этильного радикала). Магнитное взаимодействие ядер, в результате которого в ПМР-спектре обнаруживаются группы линий, называется *спин-спиновым взаимодействием*. Для некоторых из этих линий заметно дальнейшее расщепление в результате спин-спинового взаимодействия *второго порядка*.

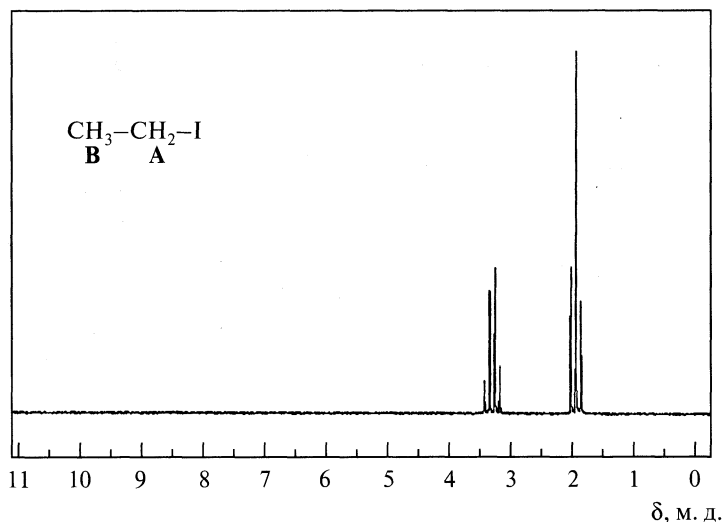


Рис. 6.13. ПМР-спектр иодэтана:
 А — 3,186 м. д.; В — 1,847 м. д.

Расщепление первого порядка обусловлено изменениями в результирующем магнитном поле, возникающими вследствие влияния, которое оказывают на данное ядро магнитные моменты соседних ядер; оно передается посредством связывающих электронов. Рассмотрим систему, в которой при одном ядре находится единственный соседний протон. Существует почти равная вероятность того, что этот протон расположится в направлении приложенного магнитного поля или в направлении, противоположном приложенному полю. Вследствие этого примерно в половине молекул протон ориентирован в направлении приложенного поля ($m_I = +1/2$), тогда как у другой половины молекул протон ориентирован противоположно приложенному полю ($m_I = -1/2$), где m_I — ядерный спин. Расположение протона по направлению приложенного поля приведет к небольшому увеличению поля при ядре, поглощающем излучение, вследствие чего для той половины молекул, где спин m_I протона равен $+1/2$, резонансный пик появится раньше. Обратное расположение для другой половины молекул, где $m_I = -1/2$, будет уменьшать силу приложенного поля, в результате чего резонансный пик появится позднее. Таким образом, данному типу ядра вследствие влияния соседнего протона будут соответствовать два резонансных пика.

Экспериментально показано, что семейства из трех и четырех линий, наблюдаемые для спин-спинового расщепления в соединениях, содержащих этильные группы (иодэтан, этанол), возникают вследствие магнитного взаимодействия одной группы протонов с другой.

Если в молекуле замещенного этила $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{X}$ один из атомов водорода метильной группы заменить на дейтерий (магнитные свойства выражены очень слабо), то в спектре для метиленовой группы появляется триплетный сигнал (рис. 6.14).

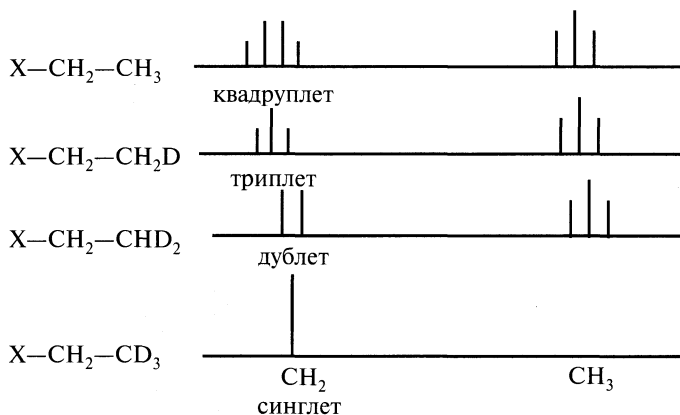
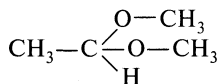


Рис. 6.14. Схематический спектр ПМР дейтерированных этильных производных

Замещение двух атомов водорода на дейтерий дает резонансный сигнал в виде дублета, обусловленного расщеплением под действием остающегося протона. Введение трех атомов дейтерия XCH_2CD_3 дает спектр, содержащий одну линию (от группы XCH_2). Таким образом, в данном сравнительно простом случае мультиплетность линий равна $(n + 1)$, где n — число протонов при соседних атомах углерода. Резонансные сигналы метиленовой группы этильного остатка не усложнены (сверх наблюдаемого квартета) взаимодействием метиленовых протонов друг с другом вследствие того, что протоны с одинаковым химическим сдвигом обычно не расщепляют линий поглощения друг у друга. Поэтому для таких соединений, как H_2 , CH_4 , C_2H_6 , $(CH_3)_4Si$, и т. п., наблюдается только одна резонансная линия.

Распределение интенсивностей линий при спин-спиновом расщеплении обычно подчиняется простым правилам в тех случаях, когда химические сдвиги велики по сравнению с расщеплением. Один протон дает симметричный дублет, два протона в группе — триплет с распределением интенсивностей 1 : 2 : 1, три протона в группе — квартет 1 : 3 : 3 : 1, четыре протона — квинтет — 1 : 4 : 6 : 4 : 1 и т. д. Легко видеть, что интенсивности подчиняются закону биномиальных коэффициентов.

Спектр диметилацетата может служить отличным примером того, каким образом в ПМР-спектрах обнаруживается присутствие близлежащих протонов. Симметричный дублет и квартет с распределением интенсивностей 1 : 3 : 3 : 1 характерны для взаимодействия между одним протоном и соседней с ним группой из трех протонов:



Метильная группа в метоксилах ($O-CH_3$) слишком удалена от остальных протонов для того, чтобы дать заметное спин-спиновое расщепление.

Решение типичной задачи с помощью ПМР-спектроскопии по идентификации органических соединений можно продемонстрировать на примере

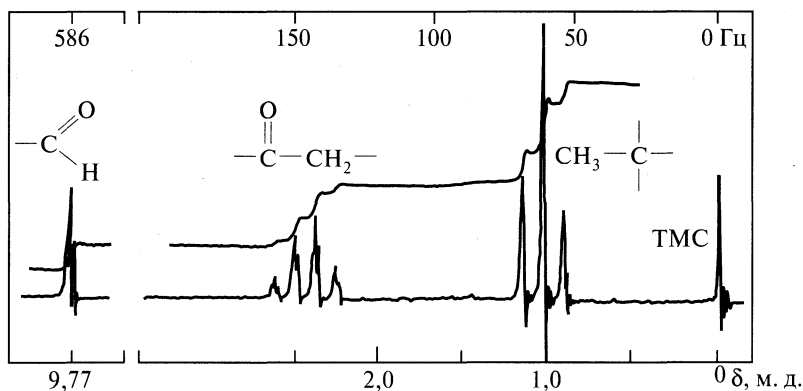
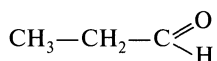


Рис. 6.15. ПМР-спектр и интегральная кривая для соединения C_3H_6O при 60 МГц

соединения, имеющего общую формулу C_3H_6O . ПМР-спектр этого соединения представлен на рис. 6.15. В спектре этого соединения имеются три группы линий: 9,79, ~2,4 и 1,1 м. д. Относительные высоты главных сигналов интегрированного спектра указывают на то, что эти группы обусловлены поглощением одного, двух и трех протонов соответственно.

Из табл. 6.6 находим, что один протон с поглощением 9,79 м. д. имеет химический сдвиг, соответствующий либо $R-C(=O)H$ (альдегидному протону), либо $R-C(=O)OH$ (карбоксильному протону). Последнее исключено, так как в брутто-формуле один кислород, а в карбоксильной группе — два. Отсюда единственная структура, которую можно представить и которая содержала бы карбонильную (альдегидную) группу, это пропионовый альдегид:



и эта структура полностью соответствует характеру данного спектра. Действительно, резонанс группы CH_3 происходит при 1,1 м. д. (для $R-CH_3$ должно быть 0,9 м. д.) и резонанс CH_2 — при 2,4 м. д. (для CH_3COR должно быть 2,3 м. д.). Взаимодействие между протонами альдегидной группы $-C(=O)H$ и метиленовой $-CH_2-$ вызывает слабое расщепление линий протона группы $-CHO$ в триплет с распределением интенсивностей 1 : 2 : 1; и наоборот, раздваивание каждой из резонансных линий $-CH_2-$ (размытое вследствие расщепления второго порядка) вызвано слабым взаимодействием между протонами альдегидной и метиленовой групп с распределением интенсивностей 1 : 3 : 3 : 1.

В последние годы для целей идентификации органических соединений весьма успешно применяется спектроскопия ЯМР на ядрах ^{13}C . Ее преимущества очевидны: спектр на ядрах ^{13}C дает прямую информацию об остове — уг-

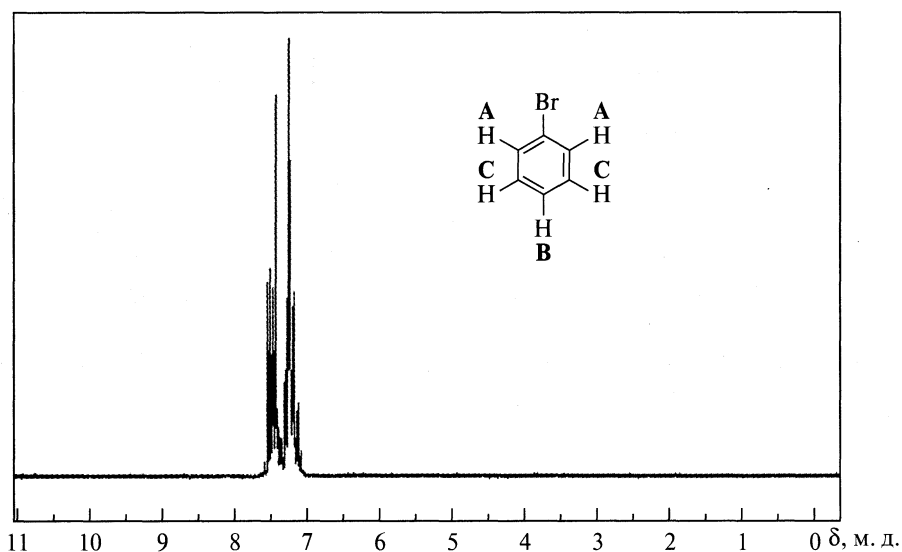


Рис. 6.16. ПМР-спектр бромбензола:
 А — 7,47 м. д.; В — 7,27 м. д.; С — 7,19 м. д.

леродном скелете органической молекулы. Рис. 6.16 и 6.17 иллюстрируют наглядность и информативность метода ЯМР-спектроскопии для целей идентификации органических соединений.

Спектр на рис. 6.17 представляет собой совокупность одиночных сигналов четырех различных по характеру атомов углерода.

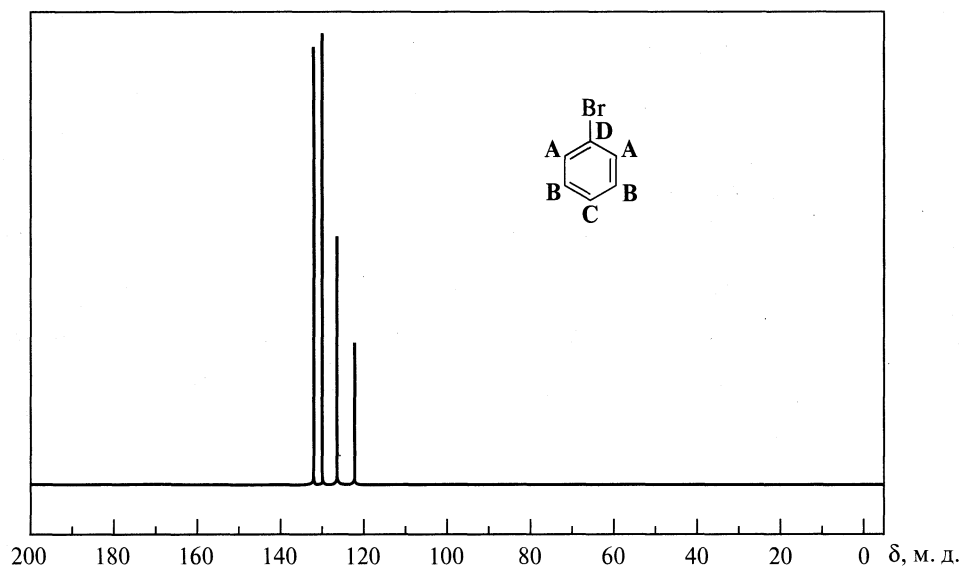


Рис. 6.17. ЯМР ^{13}C -спектр бромбензола:
 А — 131,50 м. д.; В — 129,99 м. д.; С — 126,82 м. д.; D — 122,51 м. д.

Таблица 6.7. Интервалы химических сдвигов ^{13}C в органических соединениях

| Тип атома углерода | Химический сдвиг, м. д. | Тип атома углерода | Химический сдвиг, м. д. |
|-----------------------------------|-------------------------|---------------------------------------|-------------------------|
| Первичный | | Третичный | |
| >C-CH_3 | 0—35 | >C-CHR_2 | 35—60 |
| -O-CH_3 | 45—60 | -O-CHR_2 | 65—75 |
| F-CH_3 | 75,2 | >N-CHR_2 | 55—70 |
| Cl-CH_3 | 24,9 | Hal-CHR_2 | 32—62 |
| Br-CH_3 | 10,0 | Четвертичный | |
| I-CH_3 | ~20,7 | >C-CR_3 | 30—50 |
| >N-CH_3 | 10—40 | -O-CR_3 | 75—85 |
| $\text{Br-CH}_2\text{-}$ | 20—40 | >N-CR_3 | 60—75 |
| $\text{Cl-CH}_2\text{-}$ | 25—50 | Hal-CR_3 | 35—65 |
| $\text{H}_2\text{N-CH}_2\text{-}$ | 35—50 | Ненасыщенный sp^2 | |
| $\text{HO-CH}_2\text{-}$ | 50—65 | Алкены >C=C< | 105—145 |
| Вторичный | | Ароматика | 110—135 |
| $\text{>C-CH}_2\text{-R}$ | 25—45 | Гетероароматика | 145—155 |
| $\text{-O-CH}_2\text{-R}$ | 40—70 | Азометины | 145—165 |
| $\text{>N-CH}_2\text{-R}$ | 45—55 | Сложные эфиры | 160—175 |
| $\text{Hal-CH}_2\text{-R}$ | 40—70 | Амиды | 160—175 |
| | | Кислоты | 170—185 |
| | | Альдегиды | 185—210 |
| | | Кетоны | 200—230 |
| | | Ненасыщенный sp | |
| | | Алкины | 75—95 |
| | | Нитрилы | 115—125 |

Влияние внутренних и внешних факторов на химический сдвиг. В качестве обобщения следует отметить те факторы, которые в наибольшей степени влияют на изменения химических сдвигов ядер протонов и ядер атома углерода (табл. 6.7, а также см. табл. 6.6).

Гибридизация атомов углерода. В наиболее сильном поле наблюдается резонанс sp^3 -гибридизованных атомов углерода (0—35 м. д.) и в наиболее слабом — sp^2 -гибридизованные (105—250 м. д.), sp -гибридизованные атомы углерода промежуточной области спектра (75—95 м. д.). В таком же порядке расположены диапазоны химических сдвигов протонов:

$$0\text{—}5 \text{ м. д. } (\text{C}_{sp^3}\text{—H}), 4\text{—}10 \text{ м. д. } (\text{C}_{sp^2}\text{—H}), 2\text{—}3 \text{ м. д. } (\text{C}_{sp}\text{—H})$$

При этом следует различать области резонанса протонов и ядер атома углерода в ароматических углеводородах, алкенах, альдегидах, кетонах, карбоновых кислотах и т. д.

Влияние электроотрицательности заместителя. Внутри указанных диапазонов химические сдвиги ^1H и ^{13}C в наибольшей степени зависят от

электронного состояния заместителей и в количественной форме отражают степень их влияния на электронное окружение ядер атома углерода или водорода.

Влияние заместителя может передаваться по системе σ -связей и через пространство ($\pm I$ -эффект). Для сопряженных систем электронное поле молекулы формируется под влиянием мезомерных эффектов заместителей ($\pm M$ -эффект).

Пространственное взаимодействие атомов. Пространственное взаимодействие атомов водорода приводит к изменению электронного состояния молекулы, что отражается на положении сигналов как протонов, так и атомов углерода ^{13}C .

Влияние природы растворителя. Как правило, химические сдвиги протонов и ядер ^{13}C органических соединений в значительной степени зависят от полярности растворителя.

Влияние кислотности среды. Сигналы кислых протонов находятся в области самого слабого поля спектра ПМР (10–14 м. д.). Особенно сильно влияние кислотности среды на положение сигнала ядер ^1H и ^{13}C для соединений, которые легко взаимодействуют с протоном кислоты (амины, альдегиды, кетоны, спирты и т. д.).

Влияние температуры. Особенно заметно влияет температура на положение сигналов протонов (и, соответственно, атомов ^{13}C) для соединений, которые склонны образовывать водородные связи, менять конфигурацию и т. п. При этом нужно иметь в виду, что с ростом температуры водородные связи ослабляются и сигналы протонов смещаются в сильное поле.

Влияние концентрации. В зависимости от концентрации изменение химических сдвигов, как правило, связано с изменением степени ассоциации молекул, степени их межмолекулярного взаимодействия.

Спектроскопия электронного парамагнитного резонанса. Спектроскопия электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) — метод, исключительно полезный для изучения свободных радикалов и, естественно, всех реакций, идущих по этому механизму.

Спектроскопия электронного спинового резонанса является другим синонимом этого названия. Иными словами, ЭПР — это вид спектроскопии, который позволяет измерить уровни энергии неспаренных электронов в магнитном поле. Магнитный момент связан с вращением электронов в магнитном поле и может иметь только одну из двух ориентаций, обозначаемых с помощью магнитного квантового числа $m_s = \pm 1/2$.

Спектрометр ЭПР (рис. 6.18) регистрирует поглощение энергии, которое происходит при возбуждении электрона при его переходе с низшего на более высокий уровень. Различие в энергии очень мало, мало оно и по абсолютной величине ($h\nu < 10^{-3}$ эВ). Для возбуждения используется микроволновое излучение. Обнаружение сигнала (резонансное поглощение энергии радиосигнала веществом) является доказательством присутствия радикальной частицы, поскольку молекулы без неспаренного электрона не дают сигнала. Таким об-

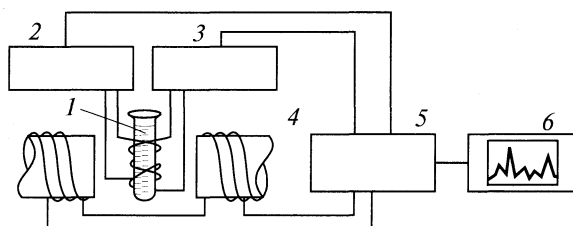


Рис. 6.18. Принципиальная схема методов ЭПР:

1 — образец; 2 — генератор радиоволн; 3 — приемник радиоволн; 4 — электромагнит; 5 — блок управления; 6 — самописец

разом, спектроскопия ЭПР является специфическим методом обнаружения радикальных частиц. Этот метод может также давать информацию, выходящую за рамки простого обнаружения радикальных частиц. Как и в большинстве других спектроскопических методов, из детального анализа полосы поглощения можно получить *структурную информацию*. Здесь так же, как и в методах ИК-, ЯМР- и т. д., определяемый сигнал электрона строго индивидуален, т. е. в сигнале отражена индивидуальность неспаренного электрона. Индивидуальность же его связана теснейшим образом с окружением, т. е. со структурными особенностями исследуемого органического соединения.

Одним из определяемых параметров в методе ЭПР является фактор g . Эта величина определяется разностью энергий между двумя основными состояниями с учетом напряженности магнитного поля в спектрометре:

$$h\nu = E = g\mu_B H,$$

где μ_B — константа Бора; H — напряженность магнитного поля, А/м. Измеряемая величина g характеризует определенный тип радикала, так же как, скажем, положение полос поглощения в ИК- и ПМР-спектрах характеризует поглощающие частицы.

Второй тип структурной информации можно получить из сверхтонкого расщепления в спектре ЭПР. Причина сверхтонкого расщепления тесно связана с факторами, которые вызывают спин-спиновое расщепление в спектрах ЯМР. Благодаря относительно малому магнитному моменту энергетические уровни неспаренного электрона расщепляются на ядрах близлежащего окружения, обладающих магнитным моментом: ^1H , ^{13}C , ^{31}P , ^{19}F и т. д. Число линий определяется уравнением

$$N = 2nJ + 1,$$

где n — число эквивалентных взаимодействующих ядер; J — ядерное спиновое квантовое число (для ^1H , ^{13}C , ^{31}P оно равно $1/2$).

Таким образом, один водородный атом каждый уровень расщепляет в дублет, два — в триплет, три — в квартет.

Анализируя сверхтонкое расщепление в спектре свободного радикала, можно определить по числу линий число взаимодействующих (однотипных) протонов, а по величине расщепления, которую определяют из константы



Рис. 6.19. ЭПР-спектр этильного радикала

сверхтонкого расщепления, измеряют на $1s$ -орбитали атома водорода (в случае углеводородного радикала) (рис. 6.19).

Спектр содержит 12 линий (триплет квадруплетов), возникающих из-за неэквивалентного взаимодействия спина электрона с α - и β -протонами. Наблюдаются две константы взаимодействия, свидетельствующие о значительной делокализации спиновой плотности через σ -связи.

Спектры ЭПР широко применяют для исследования свободнорадикальных реакций, в том числе и механизмов их протекания, так как они позволяют давать подробную структурную характеристику интермедиатов радикальных реакций.

6.4. Масс-спектрометрия

До последнего времени масс-спектрометрия в органической химии использовалась для решения двух основных проблем: идентификации веществ и изучения фрагментации молекул в газовой фазе под влиянием электронов. Соединение масс-спектрометра с газовым и с жидкостным хроматографом, разработка новых методов ионизации значительно расширило круг решаемых задач и изучаемых объектов. В настоящее время масс-спектрометрия позволяет проводить исследование сложнейших органических соединений, таких как полипептиды, белки, полисахариды, нуклеиновые кислоты. Масс-спектрометрия сегодня стала основным методом качественного и количественного анализа загрязнений в объектах окружающей среды. Она нашла широкое применение для решения геохимических и космохимических проблем, иммунологии и медицины, криминалистики.

В отличие от уже рассмотренных спектроскопических методов масс-спектрометрия относится к разрушающим методам анализа и основана на переводе вещества в ионизированную форму посредством электронного удара, при котором происходит его фрагментация, с последующей регистрацией масс полученных осколков.

Следует отметить, что электронный удар не является единственным методом воздействия на вещество, приводящее к его ионизации. В современных масс-спектрометрах используется фотоионизация, лазерная ионизация, ионизация электрическим полем (полевая ионизация) или ионизация ионами газа-носителя (химическая ионизация). В последнем случае в качестве газа-носителя может использоваться любое летучее вещество: гелий, вода, метан, аммиак и т. д.

Управление всеми операциями, а также обработку результатов осуществляет компьютер, являющийся неотъемлемой частью масс-спектрометра, поэтому и при отсутствии спектра анализируемого соединения в компьютерных библиотеках можно установить его молекулярную массу, состав, наличие функциональных групп, а иногда и точную структуру по характеру распада.

Физические основы масс-спектрометрии. На рис. 6.20 показана принципиальная схема устройства масс-спектрометра.

Через систему напуска *1* производится ввод исследуемого вещества в ионный источник, где оно находится при пониженном давлении (от 10 до 10^{-6} Па) и где подвергается электронному удару. Навеска исследуемого вещества не превышает 2 мг (как правило, от 0,1 до 2 мг). Источником электронов является раскаленная вольфрамовая, ренийевая или танталовая нить *2*. Электроды *3* поддерживаются под небольшим потенциалом — от 0 до 100 эВ относительно нити и, следовательно, притягивают заряженные частицы. Попадая в магнитное поле *7*, при постоянных внешних условиях, ионы в зависимости от отношения массы к заряду описывают круговые движения с различными радиусами, на чем и основывается принцип разделения при масс-спектрометрии.

Столкновение электронов с анализируемой пробой приводит к образованию положительных ионов и вторичных электронов, выбитых из молекул образца. Установлено, что наибольшая вероятность ионизации органического вещества достигается при значениях энергии электронов 70 эВ. В этих условиях примерно одна из 10 000 молекул ионизируется. Числовое значение этой величины зависит от элементного состава и строения соединения. Она меняется в широком диапазоне от вещества к веществу, называется *сечением ионизации* и служит количественной характеристикой соединения.

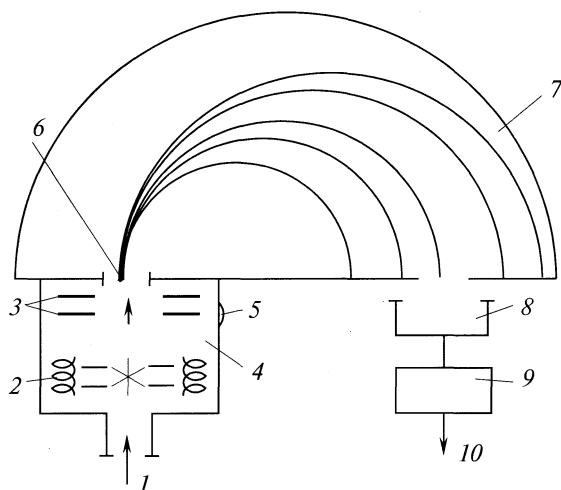


Рис. 6.20. Принципиальная схема устройства масс-спектрометра:

- 1* — устройство для ввода исследуемого образца; *2* — нагреватель; *3* — электроды; *4* — ионизационная камера; *5* — вакуумный насос; *6* — входная щель; *7* — магнитное поле; *8* — приемник; *9* — усилитель; *10* — регистрация сигнала

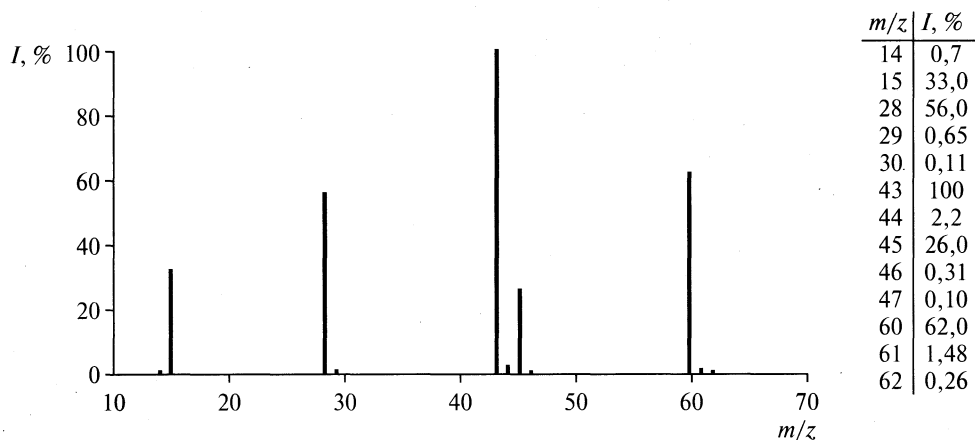


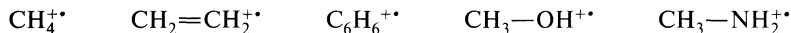
Рис. 6.21. Масс-спектр уксусной кислоты в графическом и табличном виде

Масс-спектр принято представлять в виде графика или таблицы (рис. 6.21). В первом случае по оси абсцисс откладывается масса ионов m , а по оси ординат — их интенсивность I , т. е. относительное количество ионов данного вида. Интенсивность принято выражать в процентах к полному ионному току (суммарной интенсивности всех ионов в спектре) или к интенсивности максимального иона. В качестве единицы размерности массы в масс-спектрометрии используются термины: углеродные единицы (у. е.), атомные единицы массы (а. е. м.).

При объяснении процессов распада в масс-спектрометрии принято использовать символику, согласно которой гомолитический распад связи обозначается однооперенной стрелкой \longrightarrow , а гетеролитический (перенос двух электронов) \longleftrightarrow двуоперенной стрелкой.

Взаимодействие ионизирующих электронов с веществом и формирование масс-спектра. Молекулы вещества облучаются пучком электронов, имеющих энергию 50—70 эВ. Для ионизации органических молекул необходима энергия не более 13 эВ. Поэтому при бомбардировке электронами с большой энергией ввиду огромного различия в массах электронов и ядер кинетическая энергия, переданная электроном ядру, по закону сохранения количества движения будет ничтожна, тогда как энергия, переданная ионизирующим электроном электрону молекулы, будет велика. При прохождении ионизирующего электрона вблизи валентного электрона молекулы последний выбивается, молекула заряжается положительно и образуется молекулярный ион. Электрон удаляется с любой молекулярной орбитали, энергия которой по абсолютной величине меньше энергии ионизирующих электронов. Потенциал ионизации метана соответствует удалению электрона с $\sigma(\text{C}-\text{H})$ -орбитали, потенциал ионизации этана — удалению электрона с $\sigma(\text{C}-\text{C})$ -орбитали, этилена и бензола — удалению электрона с π -орбитали; метанола, метиламина и других замещенных производных углеводородов соответствует удалению электрона с несвязывающей орбитали, преимущественно локали-

зованной на гетероатоме. Таким образом, с наименьшей затратой энергии удаляются π -электроны и электроны неподеленных электронных пар гетероатомов. Отсюда молекулярные ионы рассмотренных соединений можно представить с фиксированным положительным зарядом:



В случае полифункциональных соединений, когда вопрос о локализации заряда решается неоднозначно, молекулярный ион принято изображать в обобщенном виде:



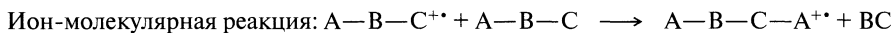
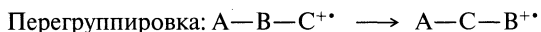
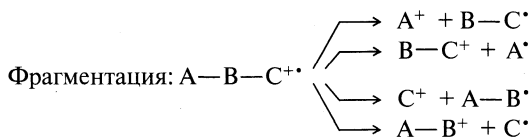
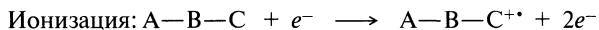
Основное уравнение масс-спектрометра выражается соотношением:

$$\frac{m}{z} = \frac{H^2 r^2}{2V},$$

где m — масса; z — заряд иона; H — напряженность магнитного поля; r — радиус траектории движения иона; V — ускоряющая разность потенциалов. Для конкретного прибора r фиксировано. Поэтому, меняя H (магнитную развертку) при неизменном V , или, наоборот, меняя V (электрическую развертку) при постоянном H , можно добиться плавного изменения m/z ионов, попадающих через выходную щель анализатора на коллектор, где они регистрируются. Таким образом, получается спектр ионов по отношению их массы к заряду. Поскольку преимущественно образуются однозарядные ионы ($z = 1$), то получается спектр ионов по массам, т. е. масс-спектр. Магнитное поле играет роль линзы, поэтому магнитный анализатор обладает фокусировкой по направлению.

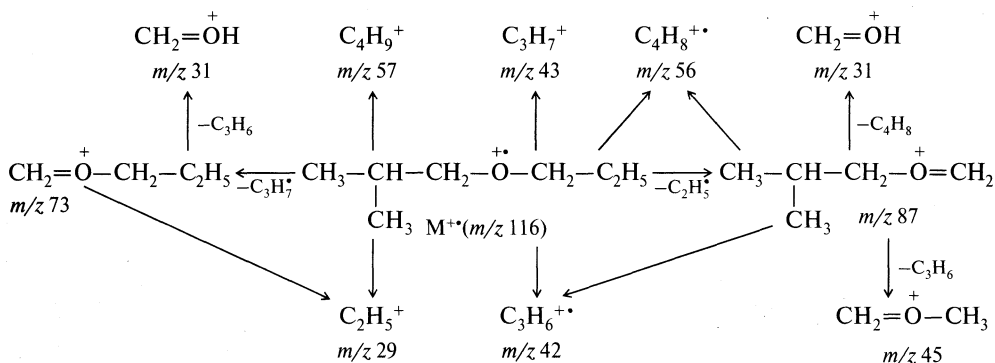
Детектором ионов служит электрометрическое устройство, включающее усилитель, позволяющий регистрировать ионные токи до 10^{-15} – 10^{-16} А, а с применением вторичного электронного умножителя и счетчика ионов — до 10^{-17} – 10^{-18} А.

В общем виде процессы ионизации молекулы АВС и последующий распад образовавшегося молекулярного иона можно представить следующей последовательностью процессов образования осколочных ионов, ион-радикалов, нейтральных частиц:



Образовавшиеся первичные осколочные ионы будут претерпевать превращения с образованием вторичных, вторичные — третичных осколочных ионов и т. д.

В качестве конкретного примера ниже представлен процесс фрагментации изобутилпропилового эфира:



На рис. 6.22 показан масс-спектр процесса фрагментации изобутилпропилового эфира.

Процесс по любому из представленных направлений может протекать до тех пор, пока у последнего из ионов избыточная энергия окажется недостаточной для преодоления очередного активационного барьера. При постепенном понижении энергии ионизирующих электронов от 70 эВ будет уменьшаться средняя избыточная энергия ионов и все меньшая доля их будет превращаться в следующий осколочный ион, так что концентрация ионов, получающихся в многостадийных процессах, будет падать, а тех, которые образуются в малое число стадий, будет возрастать. При 70 эВ осуществляется глубокая фрагментация вплоть до образования таких ионов, как C⁺, C₂⁺, C₃H⁺, и др. В итоге спектр оказывается очень сложным. Так, например, даже у такого простого по составу и строению соединения, как диэтиловый эфир (C₂H₅)₂O, масс-спектр содержит более 20 пиков.

Высоты или интенсивности пиков, выраженные в процентах от наиболее интенсивного из них, резко отличаются друг от друга. Интенсивных пиков лишь несколько. Высокая интенсивность пика указывает как на высокую отно-

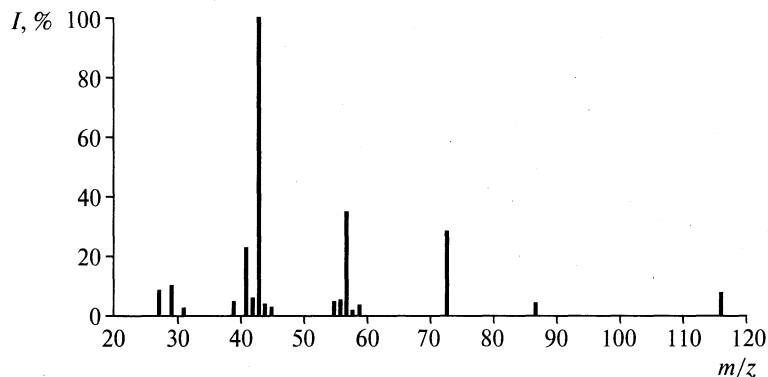


Рис. 6.22. Масс-спектр изобутилпропилового эфира

сительную концентрацию соответствующего ему иона в масс-спектрометре, так и на то, что он активно образуется и в значительной степени сохраняется, не распадаясь. Что же определяет высокую концентрацию одних ионов и низкую других?

Интерпретация масс-спектров. Накопленный за последние 50 лет экспериментальный материал по масс-спектрометрическому анализу разнообразных по химическому составу и строению органических соединений позволил установить определенные закономерности и создать качественную теорию масс-спектрометрического распада и использовать ее для решения практических задач: определения молекулярной массы и элементного состава, установления молекулярной формулы и структуры органических соединений, измерения энергий ионизации и сродства к электрону, получения информации об энергиях связей, недостижимую при использовании других методов.

Движущей силой образования конкретных ионов под воздействием электронного удара является энергетика, включающая в себя стабильность иона и стабильность получаемой в паре с ним нейтральной частицы и прочность разрываемой связи. Ниже представлена табл. 6.8 с данными потенциалов ионизации (ПИ) углеводородных радикалов.

Т а б л и ц а 6.8. Потенциалы ионизации некоторых углеводородных радикалов

| Радикал | ПИ, эВ±0,02 | Радикал | ПИ, эВ±0,02 |
|--|-------------|---|-------------|
| CH ₃ — | 9,84 | <i>трет</i> -C ₄ H ₉ — | 6,93 |
| C ₂ H ₅ — | 8,38 | <i>н</i> -C ₅ H ₁₁ — | 8,49 |
| <i>н</i> -C ₃ H ₇ — | 8,10 | <i>трет</i> -C ₅ H ₁₁ — | 6,94 |
| <i>изо</i> -C ₃ H ₇ — | 7,55 | C ₆ H ₁₁ —(цикло) | 7,70 |
| <i>н</i> -C ₄ H ₉ — | 8,01 | C ₆ H ₅ —(фенил) | 9,30 |
| <i>изо</i> -C ₄ H ₉ — | 8,01 | C ₆ H ₅ CH ₂ —(бензил) | 7,35 |
| <i>втор</i> -C ₄ H ₉ — | 7,41 | | |

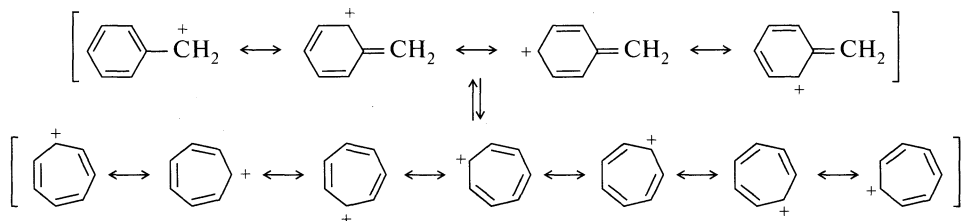
Из рассмотрения потенциалов ионизации различных углеводородных радикалов легко видеть, что наименьшие значения ПИ имеют радикалы изопропила, *трет*-бутила и *трет*-пентила, что делает их образование наиболее вероятным. Действительно, в масс-спектрах предельных углеводородов наиболее интенсивны пики ионов m/z 43 (C₃H₇⁺) и m/z 57 (C₄H₉⁺). Интенсивность пиков ионов с большими массами быстро падает. Таким образом, закономерности устойчивости карбокатионов, известные из теоретических представлений органической химии, оказываются действительными и для процессов образования возбужденных ионов в газовой фазе.

Многие процессы фрагментации и последующие превращения иона напрямую зависят от пространственных эффектов. Стабильность иона определяется его способностью рассредоточить избыточную энергию и делокализовать заряд. Основное значение имеет способность структурных фрагментов иона погашать положительный заряд. Поскольку при фрагментации образу-

ются две частицы, заряд может оставаться либо на одном фрагменте, либо на другом: заряд остается на частице, имеющей меньший потенциал ионизации, что опять же соответствует большей стабильности такого катиона. Таким образом, в конкурентных параллельных и последовательных процессах с наибольшей вероятностью получаются ионы и нейтральные частицы (нейтральные молекулы или радикалы), обладающие большой стабильностью. В предсказании направления, в понимании механизмов фрагментации органических соединений под влиянием электронного удара особенно продуктивной оказалась теория электронных смещений.

Наиболее признанными среди качественных теорий масс-спектрометрического распада являются концепция локализации заряда и неспаренного электрона, а также оценка стабильности ионов и нейтральных частиц. Несмотря на качественный характер, эти подходы оказываются весьма полезными для реальной работы со спектрами. В обоих случаях используется принцип минимальных структурных изменений на каждой стадии распада, а структура молекулярного иона принимается идентичной структуре исходной молекулы.

Стабильность ионов и нейтральных частиц. При оценке стабильности образующегося молекулярного или осколочного иона используются обычные критерии, описанные ранее. Так, образовавшийся третичный карбокатион, вследствие участия соседних алкильных групп (+I- и +K-эффекты) будет более устойчивый, чем вторичный, а вторичный — первичного. Устойчивость карбанионов имеет обратную зависимость. Бензильный и аллильный карбокатионы устойчивы благодаря резонансной стабилизации. Устойчивость бензильного катиона в газовой фазе намного повышается из-за его возможной перегруппировки в ион тропилия:



Напротив, повышенная электроотрицательность sp^2 -гибридизованного атома углерода снижает устойчивость винильного и фенильного катионов по сравнению с их sp^3 -гибридизованными аналогами. Значительное влияние на устойчивость осколочных ионов оказывают n -электроны гетероатомов, находящихся в α -положении к электронодефицитному центру:

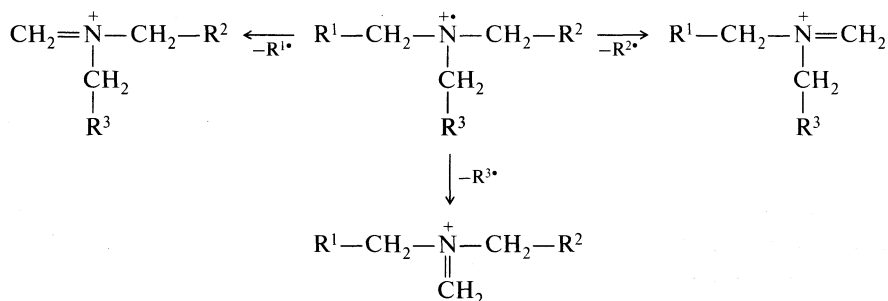


В целом, при анализе устойчивости продуктов фрагментации следует руководствоваться сформулированными ранее правилами. Направление распада молекулярного или осколочного иона может протекать по вполне предсказуемому пути благодаря образованию нейтрального устойчивого продукта,

например радикала. Однако при этом необходимо иметь в виду, что в паре *радикал—карбокатион* наибольшее электронное влияние соседних к электронодефицитному центру атомов и групп атомов испытывает заряженная частица, нежели частица с неспаренным электроном. Распад соединения может протекать и с образованием таких нейтральных молекул, как водород, монооксид и диоксид углерода, галогеноводород и т. д.

Важнейшим исключением, когда интенсивность пика ионов падает с увеличением их стабильности, является *предпочтительное отщепление большого алкильного радикала*. Этот эффект проявляется всегда и часто помогает в расшифровке спектров.

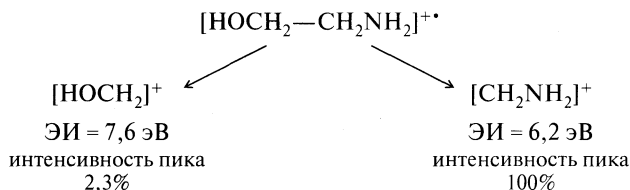
В представленной схеме среди трех альтернативных направлений фрагментации молекулярного иона третичного амина, в структуре которого радикал R возрастает от R¹ к R³, интенсивность пика ионов, образующихся при выбросе R³, будет наивысшей:



Правило Стивенсона. При фрагментации нечетно-электронного иона A—B—C^{•+} разрыв простой связи может привести к двум парам ионов и радикалов, как это показано выше. Направление раскрытия связи регулируется *правилом Стивенсона*:

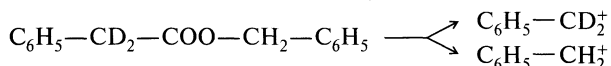
фрагмент с большей энергией ионизации (ЭИ) имеет большую склонность к удержанию неспаренного электрона. Следовательно, вероятность образования иона с меньшей энергией ионизации будет больше.

Поскольку такой ион, как правило, и более стабилен, его пик в спектре будет интенсивнее, чем пик альтернативного иона:

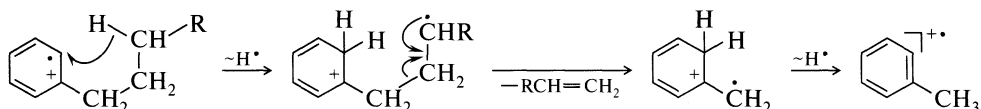


Правило Стивенсона выполняется и для фрагментации с перегруппировкой. В этом случае в результате реакции фрагментации образуется нейтральная молекула и катион-радикал. Катион-радикалом становится та молекула, энергия ионизации которой ниже.

Правило Стивенсона не является абсолютным. В тех случаях, когда конкурирующие процессы приводят к ионам близкой стабильности, определяющее влияние может оказать прочность химической связи. Например, изучение закономерности фрагментации под влиянием электронного удара дейтеропроизводных бензиловых эфиров фенилуксусной кислоты показало, что ионы $C_7D_7^+$ образуются в основном при разрыве связи C—O, которая обладает меньшей энергией (335 кДж/моль) по сравнению со связью C—C (347 кДж/моль):



Перегруппировка Мак-Лафферти. Для интерпретации масс-спектра очень важен перегруппировочный процесс, идущий по механизму перегруппировки Мак-Лафферти. Механизм перегруппировки и связанное с ним направление распада для случая монозамещенного бензола могут быть проиллюстрированы схемой:



В результате образуется молекулярный ион толуола. Для протекания перегруппировки необходимо, чтобы длина цепи заместителя была не менее трех атомов. Кроме того, в цепи не должно быть разветвлений, а по крайней мере одно *орто*-положение должно быть свободно. Интенсивность пика такого нечетно-электронного иона (m/z 92) очень высока, и для углеводородов с длинной неразветвленной цепью может сравняться с интенсивностью тропил-катиона (m/z 91).

Влияние электронных, структурных и стереохимических факторов.

Вероятность раскрытия той или иной связи в молекулярном или осколочном ионе определяется не только ее прочностью (энергией образования) и энергией возбуждения, но и возможностью стабилизации образующихся ионов (и радикалов) за счет индуктивных или мезомерных взаимодействий. Отсюда понятно, что к предсказанию направления фрагментации возможно применение корреляционного анализа, что было показано на примере анализа масс-спектров *пара*- и *мета*-замещенных ацетофенонов.

Основные направления фрагментации замещенных ацетофенонов в основном те же, что и самого ацетофенона и включают образование молекулярного иона (пик m/z 120), элиминирование метильного катиона (типичный разрыв кетонов) с образованием устойчивого $C_6H_5-C\equiv O^+$ катиона (пик m/z 105). Альтернативное направление фрагментации молекулярного иона приводит к образованию двух его фрагментов: фенил-катиона (пик m/z 77) и ацетильного радикала (пик m/z 43) (рис. 6.23).

Вероятность разрыва связи между фенильным ядром и карбонильной группой определяется электронной природой заместителя. Масс-спектры замещенных ацетофенонов хорошо коррелируются с σ -константами Гаммета: электроноакцепторные группы в *пара*- и *мета*-положении бензольного коль-

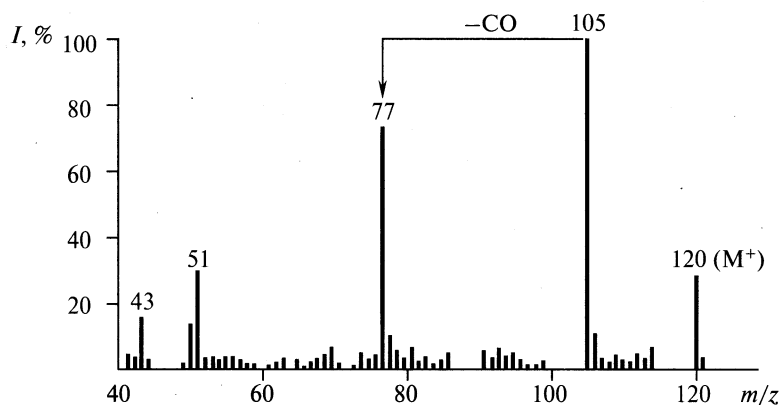


Рис. 6.23. Масс-спектр ацетофенона

ца молекулярного иона увеличивают, а электронодонорные заместители уменьшают вероятность разрыва связей между фенильным ядром и карбонильной группой (рис. 6.24).

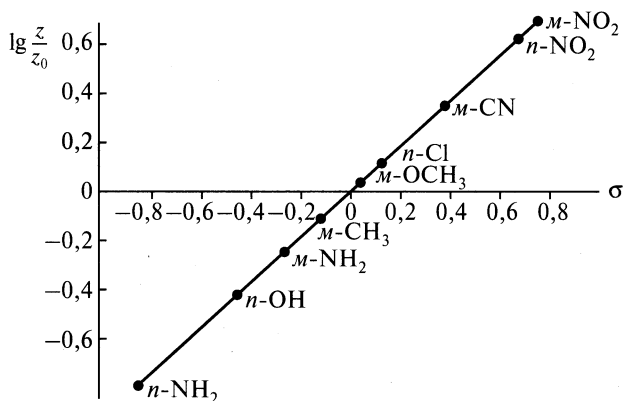
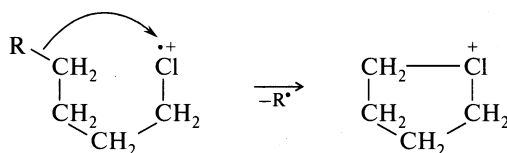
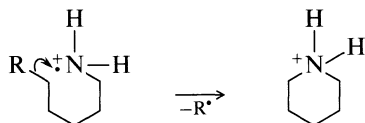


Рис. 6.24. Корреляционная зависимость между σ -константами заместителей и $\lg z/z_0$ в ряду *n*- и *m*-замещенных ацетофенонов: z — интенсивность замещенного молекулярного иона; z_0 — интенсивность незамещенного молекулярного иона

Наглядным примером влияния структурных факторов на интенсивность пиков образующихся ионов является фрагментация первичных хлор- и бромзамещенных алканов. В гомологическом ряду фрагментных ионов $C_nH_{2n}Cl^+$ ($C_nH_{2n}Br^+$) аномально высокую интенсивность имеют пики $C_4H_8Cl^+$ ($C_4H_8Br^+$), что объясняется протеканием реакции циклизации с образованием устойчивых пятичленных циклических структур:



Любые разветвления в цепи снижают конкурентоспособность данного процесса. Стабилизация фрагментного иона путем его циклизации характерна и для других классов органических соединений (тиоспирты, амины). При этом первичные неразветвленные амины склонны к образованию шестичленных циклических ионов:

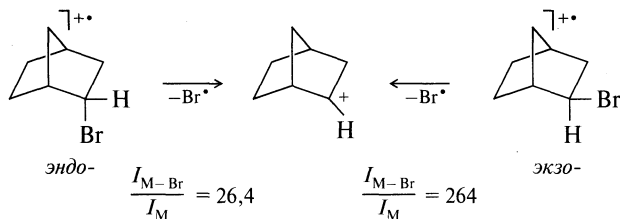


Масс-спектрометрия успешно может решать не только вопросы установления структуры соединений, в том числе в ряде случаев установления взаимного расположения заместителей в ароматическом и гетероароматическом ядре. Этот метод можно с успехом использовать и для решения чисто стереохимических проблем.

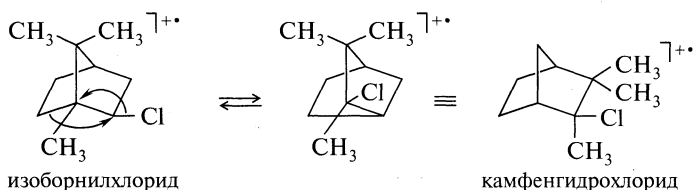
Особенно заметно различие в стабильности молекулярных ионов и вероятности протекания некоторых специфических процессов распада у стереоизомеров алициклического ряда. Причем увеличение конформационной устойчивости изомера всегда коррелируется со стабильностью его молекулярного иона.

В результате наблюдаемые различия в масс-спектрах стереоизомеров определяются двумя факторами: стабильностью молекулярного иона и «фактором расстояния». В связи с этим масс-спектральное определение конфигурации соединения надежно только при сравнительном анализе спектров изомерных пар соединений.

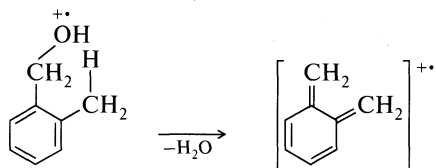
Так, при распаде молекулярных ионов изомерных *экзо*- и *эндо*-2-бромборнано



удаление галогена более энергично идет из *экзо*-положения, что наглядно видно из сравнения интенсивностей соответствующих фрагментных ионов, тогда как в остальном масс-спектры этих изомеров идентичны. Аналогичные различия найдены и в масс-спектральном поведении борнилхлорида (*эндо*-Cl) и изоборнилхлорида (*экзо*-Cl). Правда, масс-спектр последнего полностью идентичен масс-спектру камфенгидрохлорида, что объясняется протеканием в молекулярном ионе перегруппировки Вагнера—Мейервейна:



Значительное влияние на фрагментацию замещенных производных ароматического ряда оказывает *орто*-эффект. В отличие от *мета*- или *пара*-изомеров, молекулярный ион *орто*-метилбензилового спирта при фрагментации теряет молекулу воды с образованием устойчивого катиона:

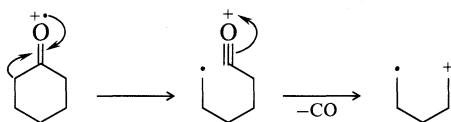


Влияние локализации заряда и неспаренного электрона. Концепция влияния локализации заряда и неспаренного электрона на масс-спектрометрический распад базируется на постулате:

распад в сложной молекуле инициируется зарядом или неспаренным электроном, локализованными в наиболее благоприятном месте молекулы.

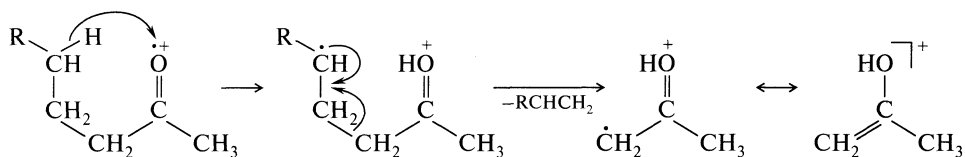
При этом наиболее благоприятным местом для неспаренного электрона и заряда в молекулярном ионе будет то, которое связано с потерей электрона с минимальной энергией ионизации. Энергетическая закономерность в этом случае аналогична известным в УФ-спектроскопии для электронных переходов: $\sigma < \pi < n$.

Радикальный центр и центр, несущий заряд, могут располагаться как на одном атоме (например, удаление *n*-электрона), так и на разных (например, удаление π -электрона двойной связи). Фрагментация молекулярного иона циклогексанона приводит к образованию интермедиата, в котором электрон и положительный заряд находятся на концах метиленовой цепочки из пяти атомов углерода:



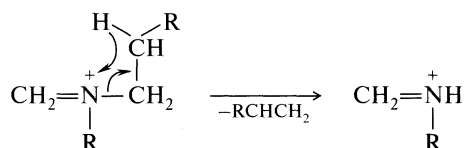
Иногда такие ионы оказываются намного стабильнее своих изомеров с расположением заряда и неспаренного иона на одном атоме.

Процесс фрагментации может контролироваться как радикальным центром, так и центром, несущим положительный заряд. Движущей силой распада в первом случае является тенденция электрона к спариванию. Наиболее активно эти процессы протекают, когда удаляется *n*-электрон атома азота. Галогены менее активны в этих реакциях. Типичным примером этого типа фрагментации является рассмотренная ранее перегруппировка Мак-Лафферти:



Атом водорода через шестичленное переходное состояние (1,5-сигма-тропный сдвиг) мигрирует к атому кислорода (тенденция к спариванию электронов). В образовавшемся интермедиате реакцию распада инициирует радикальный центр, расположенный на γ -атоме углерода.

Движущей силой инициирования распада центром, несущим заряд, является притяжение электронной пары. В этом случае наиболее активны галогены, менее — сера, кислород, азот. В качестве примера перегруппировки, инициируемой центром, несущим заряд, можно привести вторичный процесс фрагментации аминов, являющийся по сути 1,3-сигматропным сдвигом:



Решение практических задач. Определение молекулярной массы. Для установления молекулярной массы анализируемого вещества идентифицируют пик молекулярного иона, так как масса молекулярного иона соответствует молекулярной массе анализируемого вещества.

При тех значениях энергии ионизирующего пучка электронов, при которых проводится масс-спектрометрический анализ, вследствие энергоемкого воздействия на вещество интенсивность пика молекулярного иона обычно невелика. Интенсивный пик проявляется только в тех случаях, когда молекулярный ион стабилен. Например, в спектрах ароматических соединений. Замечено, что соединения, содержащие легко отщепляемые фрагменты, дают только слабый молекулярный, но интенсивный фрагментный пик. В табл. 6.9 приведены такие фрагменты и соответствующие им массовые числа молекулярного иона.

Молекулярный ион, как правило, не стабилен, поэтому многие соединения не дают пика M^+ . В связи с этим необходимо научиться правильно его определять. Ион должен удовлетворять четырем необходимым, но не достаточным условиям для того, чтобы считать пик молекулярным:

- иметь самую большую молекулярную массу в спектре, за исключением изотопных пиков;
- быть нечетноэлектронным;
- быть способным образовывать важнейшие ионы с большой молекулярной массой за счет выброса реальных нейтральных частиц ($\text{C}=\text{O}$, $\text{CH}_2=\text{CH}_2$, H_2O , NH_3 , HCN , H^+ , CH_3^+ , Hal^+);
- включать все элементы, наличие которых в образце можно увидеть по фрагментным ионам.

Если хотя бы одно из этих условий не выполняется, ион немолекулярный; если выполняются все четыре условия, ион может быть молекулярным.

Если по масс-спектру невозможно определить пик молекулярного иона, то получают производные вещества. Соединения, содержащие аминогруппы, ацетилируют, спирты и кислоты переводят в сложные эфиры. Кроме того, соединения, содержащие OH -, NH_2 - или SH -группы, переводят в триметилсилильные (ТМС) производные.

Определение изотопного состава и молекулярной формулы. Как молекулярные, так и фрагментные пики в масс-спектре обычно сопровождаются пиками малой интенсивности ($M + 1$ и $M + 2$), обусловленными изотопным составом элементов и их количеством (табл. 6.10). Интенсивности этих пиков являются характеристическими величинами, отражающими изотопный состав природных объектов, а соотношение интенсивностей пиков M^{+} , $(M + 1)^{+}$ и $(M + 2)^{+}$ зависит как от изотопного состава элемента, так и от числа атомов данного элемента в молекуле (табл. 6.11), что позволяет оценить состав анализируемого соединения.

Так, в масс-спектре метана пик M^{+} с молекулярной массой 16 должен сопровождаться пиком $(M + 1)^{+}$ с молекулярной массой 17 и интенсивностью 1,1% от интенсивности массового пика за счет наличия в нем молекул $^{13}\text{CH}_4$. Четыре атома водорода, хотя и незначительно ($0,015 \cdot 4 = 0,06$), но все же увеличат интенсивность пика иона $(M + 1)^{+}$ молекулы метана за счет присутствия в ней изотопа водорода ^2D . В молекуле этана два атома углерода и, следовательно, вероятность того, что хотя бы один из них будет включать изотоп ^{13}C , увеличивается вдвое. Дополнительное увеличение интенсивности пика за счет изотопов атома водорода уже составит $\sim 0,1\%$. В молекуле бензола шесть атомов углерода, поэтому в его масс-спектре наряду с массовым пиком (m/z 78) будет наблюдаться массовый пик $(M + 1)^{+}$ (m/z 79) с интенсивностью 6,58 ($6,48 + 0,1$). В масс-спектре бромметана, молекулярная масса которого равна $12 + 3 + 80 = 95$, нет пика m/z 95, а вместо него наблюдаются два пика: 94 и 96. Это объясняется тем, что бром существует в виде двух изотопных модификаций: ^{79}Br и ^{81}Br , соотношение которых равно $100 : 97,75$ (см. табл. 6.10), поэтому интенсивность пика 94 несколько больше.

Таблица 6.9. Масс-спектроскопические фрагменты и их массовые числа

| Массовое число | Фрагмент | Соединения |
|----------------|---------------------------------------|--|
| 16 | NH_2^+ | Амиды ароматических карбоновых кислот |
| 17 | OH^+ | Ароматические карбоновые кислоты |
| 18 | H_2O^+ | Спирты, карбоновые кислоты |
| 26 | $\text{HC}\equiv\text{CH}^+$ | Конденсированные ароматические соединения |
| 27 | HCN^+ | <i>N</i> -Содержащие гетероциклы и простые ароматические амины |
| 28 | $\text{C}=\text{O}^+$ | Хиноны, фенолы |
| | N_2^+ | |
| 30 | NO^+ | Алифатические нитросоединения |
| | $\text{CH}_2=\text{NH}_2^+$ | Амины |
| 31 | $\text{CH}_2=\text{OH}^+$ | Спирты, простые эфиры |
| | CH_3O^+ | Метилкетали, ацетали, сложные эфиры |
| 34 | H_2S^+ | Меркаптаны |
| 35 | $^{35}\text{Cl}^+$ | Хлорсодержащие соединения |
| 36 | H^{35}Cl^+ | |
| 37 | $^{37}\text{Cl}^+$ | |
| 38 | H^{37}Cl^+ | |
| 39 | C_3H_3^+ | Ароматические соединения, гетероциклы |
| 44 | $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{NH}_2^+$ | Амины |

Окончание табл. 6.9

| Массовое число | Фрагмент | Соединения |
|-------------------|--|--|
| 44 | $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{OH}^+$ CO_2^+ $(\text{CO}+\text{NH}_2)$ | Алифатические альдегиды Карбоновые кислоты Амиды ароматических карбоновых кислот |
| 45 | $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{O}^+\text{H}$ $\text{CH}_3-\text{O}^+=\text{CH}_2$ $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^+$ | Спирты Простые эфиры Этилкетали, этилацетали, сложные эфиры (этилаты) |
| 46 | NO_2^+ | Алифатические нитросоединения |
| 51 | C_6H_3^+ | Ароматические соединения |
| 56 | 2CO | Хиноны |
| 58 | $\text{CH}_2=\text{C}(\text{OH})-\text{CH}_3^+$ | Алифатические кетоны |
| 59 | $\text{CH}_2=\text{C}(\text{OH})-\text{NH}_2^+$ | Амиды алифатических карбоновых кислот |
| 60 | $\text{CH}_2=\text{C}(\text{OH})_2^+$ | Алифатические карбоновые кислоты |
| 64 | SO_2^+ | Сульфонамиды |
| 65 | C_5H_3^+ | Ароматические соединения |
| 75 | C_6H_3^+ | Дизамещенные производные бензола (в которых имеется по крайней мере один сильный электроакцепторный заместитель) |
| 76 | C_6H_4^+ | Ароматические соединения |
| 77 | C_6H_5^+ | Однозамещенные производные бензола с одним заместителем второго рода |
| 79 | $^{79}\text{Br}^+$ | Бромсодержащие соединения |
| 80 | H^{79}Br^+ | |
| 81 | $^{81}\text{Br}^+$ | |
| 82 | H^{81}Br^+ | O- и N-Содержащие гетероциклы |
| 89 | C_7H_5^+ | |
| 90 | C_7H_6^+ | |
| 91 | C_7H_7^+ (ион тропилия) | Алкилароматические соединения |
| 105 | $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}^+$ | Соединения бензоила |
| 127 | I^+ | Иодсодержащие соединения |
| 128 | HI^+ | |

Таблица 6.10. Изотопный состав элементов-органогенов

| Элемент | Изотоп | Интенсивность, % (относительно Σ изотопов) | Интенсивность, % (относительно но наиболее распространенного изотопа) | Элемент | Изотоп | Интенсивность, % (относительно Σ изотопов) | Интенсивность, % (относительно но наиболее распространенного изотопа) |
|----------|-----------------|---|---|---------|------------------|---|---|
| Водород | ^1H | 99,985 | 100,00 | Фосфор | ^{31}P | 100,00 | 100,00 |
| | ^2D | 0,015 | 0,02 | Сера | ^{32}S | 95,02 | 100,00 |
| Углерод | ^{12}C | 98,89 | 100,00 | | ^{33}S | 0,75 | 0,79 |
| | ^{13}C | 1,11 | 1,12 | | ^{34}S | 4,21 | 4,44 |
| Азот | ^{14}N | 99,64 | 100,00 | | ^{36}S | 0,11 | 0,11 |
| | ^{15}N | 0,36 | 0,37 | Хлор | ^{35}Cl | 75,40 | 100,00 |
| Кислород | ^{16}O | 99,76 | 100,00 | | ^{37}Cl | 24,60 | 32,63 |
| | ^{17}O | 0,04 | 0,04 | Бром | ^{79}Br | 50,57 | 100,00 |
| | ^{18}O | 0,20 | 0,20 | | ^{81}Br | 49,43 | 97,75 |
| Фтор | ^{19}F | 100,00 | 100,00 | Иод | ^{127}I | 100,00 | 100,00 |

Таблица 6.11. Интенсивности пиков изотопных ионов за счет изотопов углерода и водорода (интенсивность пика молекулярного иона принята за 100%)

| Число атомов углерода | Интенсивность*, % | | Число атомов углерода | Интенсивность*, % | |
|-----------------------|-------------------|-------|-----------------------|-------------------|-------|
| | M + 1 | M + 2 | | M + 1 | M + 2 |
| 1 | 1,1 | 0,00 | 7 | 7,7 | 0,25 |
| 2 | 2,2 | 0,01 | 8 | 8,8 | 0,34 |
| 3 | 3,3 | 0,04 | 9 | 9,9 | 0,44 |
| 4 | 4,4 | 0,07 | 10 | 11,0 | 0,54 |
| 5 | 5,5 | 0,12 | 11 | 12,1 | 0,67 |
| 6 | 6,6 | 0,18 | 12 | 13,2 | 0,80 |

* От интенсивности молекулярного иона.

Если в молекуле содержится несколько атомов (n) хлора, брома или серы, то появляется ряд пиков ($n + 1$), отстоящих друг от друга на две единицы массы. Интенсивность изотопных пиков в таком ряду можно приблизительно рассчитать по формуле $(a + b)^n$, где a и b — соотношение распространенности изотопов соответствующего элемента в природе ($^{35}\text{Cl} : ^{37}\text{Cl} = 3 : 1$; $^{79}\text{Br} : ^{81}\text{Br} = 1 : 1$; $^{32}\text{S} : ^{34}\text{S} = 25 : 1$), n — число таких атомов в ионе. Например, для дихлорметана соотношение пиков M^{+} , $(M + 2)^{+}$ и $(M + 4)^{+}$ составляет $(3 + 1)^2$, т. е. $9 : 6 : 1$.

При установлении молекулярной формулы полезно пользоваться «азотным правилом», согласно которому

молекула с четной молекулярной массой либо не содержит атом азота, либо содержит четное число атомов азота. Если молекула содержит нечетное число атомов азота, то молекулярная масса будет выражаться нечетным числом.

Анализируя соотношение интенсивностей масс-спектра в области M^{+} , $(M + 1)^{+}$ и $(M + 2)^{+}$, можно установить молекулярную формулу анализируемого соединения.

Пусть в масс-спектре неизвестного соединения имеются следующие пики с максимальными массами:

| | | | |
|----------------------|-----|------|-------|
| m/z | 137 | 138 | 139 |
| $I_{\text{отн}}, \%$ | 80 | 6,48 | 0,544 |

где $I_{\text{отн}}$ — относительная интенсивность пика иона, выраженная в процентах от интенсивности максимального пика в спектре.

Рассчитаем интенсивность пиков ионов m/z 138 и 139 относительно пика молекулярного иона m/z 137 (M^{+}):

$$I_{M+1}^{\text{отн}} = \frac{I_{M+1}}{I_M} 100 = 8,1; \quad I_{M+2}^{\text{отн}} = \frac{I_{M+2}}{I_M} 100 = 0,68.$$

Получим

| | | | |
|----------------------|-----|-----|------|
| m/z | 137 | 138 | 139 |
| $I_{\text{отн}}, \%$ | 100 | 8,1 | 0,68 |

Согласно «азотному правилу», в нашем примере число атомов азота — нечетное. Молекула не содержит серы, кремния и галогенов (хлора и брома), поскольку интенсивность пика иона $(M + 2)^+$ слишком мала.

Следовательно, в состав соединения входят углерод, водород, азот и, возможно, кислород. Из них лишь углерод и азот вносят ощутимый вклад в интенсивность пика иона $(M + 1)^+$, обусловленный изотопами ^{13}C и ^{15}N , причем больший вклад принадлежит углероду. Разделив интенсивность иона $(M + 1)^+$ на 1,1 (доля ^{13}C в природном углероде), получим примерное число атомов углерода в молекуле исследуемого соединения:

$$n_{\text{C}} = \frac{\frac{I_{M+1}}{I_M} 100}{1,1} = \frac{8,1}{1,1} \approx 7.$$

Остаток следует, видимо, отнести за счет азота, тогда

$$n_{\text{N}} = \frac{\frac{I_{M+1}}{I_M} 100 - n_{\text{C}} \cdot 1,1}{0,37} = \frac{8,1 - 1,1 \cdot 7}{0,37} = \frac{0,4}{0,37} \approx 1.$$

В ионе $(M + 2)^+$ основная доля принадлежит кислороду ^{18}O , а вклад углерода (вероятность появления в молекуле сразу двух углеродных атомов ^{13}C) следует вычесть:

$$n_{\text{O}} \approx \frac{\frac{I_{M+2}}{I_M} 100 - \frac{(1,1 \cdot n_{\text{C}})^2}{200}}{0,20} = \frac{0,68 - \frac{(7,7)^2}{200}}{0,20} = \frac{0,68 - 0,29}{0,20} \approx 2.$$

Число атомов водорода находим по разности $137 - (12 \cdot 7 + 14 + 32) = 137 - 130 = 7$. Таким образом, молекула исследуемого соединения должна иметь состав $\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}_2$. Найдя брутто-формулу, можно определить степень ненасыщенности соединения (R), т. е. число имеющихся в нем кратных связей $\text{C}=\text{N}$, $\text{C}=\text{O}$ и т. д., циклы по формуле

$$R = x - \frac{1}{2}y + \frac{1}{2}z + 1,$$

где x , y , z — индексы в брутто-формуле иона $\text{C}_x\text{H}_y\text{N}_z\text{O}_n$. Атомы галогена при этом включают в число атомов водорода. Для нашего случая $R = 5$. При такой высокой ненасыщенности и сравнительно малой молекулярной массе наиболее вероятно наличие ароматического кольца ($R = 4$ — три двойных связи и кольцо), а пятая кратная связь, возможно, принадлежит карбонильной группе, так как молекула содержит два атома кислорода. В этом случае исследуемым соединением может быть, например, амид гидроксibenзойной кислоты, метиловый эфир пиридинкарбоновой кислоты, пиридинуксусная кислота и т. д. Правильное заключение об истинной структуре может быть сделано при дальнейшем анализе путей фрагментации молекулярного иона.

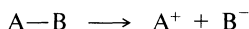
ГЛАВА 7

КЛАССИФИКАЦИЯ, КИНЕТИКА И ТЕРМОДИНАМИКА ОРГАНИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

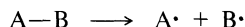
7.1. Классификация реагентов

Под влиянием атакующего реагента или под воздействием среды связь в молекуле субстрата может раскрыться по одному из двух возможных механизмов.

По первому — пара электронов, образующая ковалентную связь, уходит с одним из образующихся фрагментов: происходит так называемый *гетеролиз связи*:



По второму механизму образующиеся фрагменты несут по одному электрону. Механизм раскрытия связи называется *гомоллизом связи*:



Имеется и третий тип механизма, при котором электроны движутся по замкнутому кольцу. В этих реакциях не образуются интермедиаты. Раскрытие старой связи и образование новой происходит синхронно. Такие реакции называются *перациклическими*.


Следует отметить также то, что реакционная способность органического соединения (субстрата) никогда не рассматривается изолированно от реакционной способности партнера (реагента). Отсюда в основу общепринятой классификации органических реакций положены следующие характеристические признаки:

- механизм раскрытия связей;
- характер действующего реагента;
- результат реакции;
- молекулярность лимитирующей стадии реакции в механизме ее протекания.

Нуклеофильные реагенты. Нуклеофильные реагенты — это атомы или группы атомов, которые атакуют субстрат и образуют с ним новую связь, поставляя для этого пару электронов.

Нуклеофилы обозначаются символом N^- , $:N$ или N . Ниже приведены наиболее часто встречающиеся нуклеофильные реагенты.

| N^- — отрицательно заряженные ионы | | | |
|--------------------------------------|--|-------------------------------|----------------------------|
| H^- гидрид-ион | F^-, Cl^-, Br^-, I^- галогенид-ионы | HO^- гидроксид-ион | RO^- алкоксид-ион |
| $N \equiv C^-$ цианид-ион | HS^- тиолят-ион | RS^- алкилтиолят-ион | $\geq C^-$ карбанион |
| $C_6H_5O^-$ фенолят-ион | $R-COO^-$ карбоксилат-ион | HSO_4^- гидросульфат-ион | SO_4^{2-} сульфат-ион |

| :N — нейтральные молекулы, имеющие свободную пару электронов | | | |
|---|---|--|--|
| $\text{H}_2\ddot{\text{O}}$ вода | $\text{R}-\ddot{\text{O}}\text{H}$ спирты | $\text{R}-\ddot{\text{S}}\text{H}$ тиолы | $\ddot{\text{N}}\text{H}_3$ аммиак |
| | $\text{R}\ddot{\text{N}}\text{H}_2$ первичные амины | $\text{R}_2\ddot{\text{N}}\text{H}$ вторичные амины | $\text{R}_3\ddot{\text{N}}$ третичные амины |
| $\text{R}-\ddot{\text{O}}-\text{R}$ эфиры | $\text{Ar}-\ddot{\text{O}}\text{H}$ фенолы | $\overset{\delta+}{\text{C}}\overset{\delta-}{\rightarrow}\text{X}$ гетероатом в поляризованной σ -связи | |
| N — нейтральные молекулы | | | |
| $\overset{\delta+}{\text{C}}=\overset{\delta-}{\text{X}}$ гетероатом в поляризованной π -связи | $\text{>C=O}, \text{>C=N-}$ карбонилсодержащие соединения (альдегиды, кетоны, карбоновые кислоты и их функциональные производные), азотсодержащие соединения (имины, оксимы, гидразоны и др.) | | |
| >C=C< π -связь в алкенах | $-\text{C}\equiv\text{C}-$ π -связь в алкинах |  π -связь в ароматическом кольце | $\overset{\delta-}{\text{C}}\overset{\delta+}{\leftarrow}\text{X}$ атом углерода в поляризованной σ -связи |

Электрофильные реагенты. Электрофильные реагенты — это атомы или группы атомов, которые атакуют субстрат и образуют с ним связь за счет его электронной пары.

Обозначаются символом E, если это нейтральная молекула, и символом E⁺, если это положительно заряженная частица. Ниже приведены наиболее часто встречающиеся электрофильные реагенты.

| | | | | | |
|--|---|---|---|--|--|
| E ⁺ — положительно заряженные частицы | H ⁺ протон | M ⁿ⁺ катионы металлов | F ⁺ , Cl ⁺ , Br ⁺ , I ⁺ галоген- катионы | NO ₂ ⁺ нитроний- катион | ≥C ⁺ карбокатион |
| | N ⁺ =O нитрозил- катион | Ar—N ⁺ ≡N дiazоний- катион | HSO ₃ ⁺ гидротриоксид- катион серы | | R—C ⁺ =O ацилий- катион |
| E — нейтральные молекулы, имею- щие электроноде- фицитный центр | BF ₃ , PCl ₃ , SbCl ₅ , FeCl ₃ , AlCl ₃ и другие кислоты Льюиса | | SO ₃ триоксид серы | H ₂ SO ₄ серная кислота | HNO ₃ азотная кислота |
| | ≥C ^{δ+} →X ^{δ-} атом углерода в поляризованной σ-связи | | | >C ^{δ+} =X ^{δ-} атом углерода в поляризованной π-связи | |
| Радикалы, карбены, арины | ≥C [•] радикалы | >C: карбены |  арины (дегидробензолы) | | |

В представленной классификации реагентов следует обратить внимание на ряд очень важных обстоятельств:

- реакционная способность реагента тем выше, чем больший заряд на его реакционном центре. При этом заряд непосредственно связан с природой

атома, природой его ближайших партнеров по связи и внешней средой (растворитель, катализатор и т. д.);

- радикалы относятся хотя и к нейтральным, но к электрофильным частицам, способным атаковать электронные пары π - и σ -связей. Вместе с тем их принято выделять в отдельную группу реагентов;
- карбены обладают одновременно свободной парой электронов и вакантной орбиталью. Однако вследствие дефицита электронов их следует отнести к электрофильным частицам, способным к атаке на электрон σ - и π -связей;
- к электрофильным реагентам — молекулярным, относятся молекулы без явно выраженных донорно-акцепторных центров, однако последний неизбежно появляется в процессе химического взаимодействия либо под влиянием сореагента-субстрата.

7.2. Классификация реакций

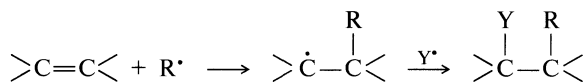
По характеру действующего реагента все органические реакции можно разделить на следующие типы: а) гетеролитические (ионные, полярные) реакции: нуклеофильные; электрофильные; б) гомолитические: радикальные; в) молекулярные.

Результат реакции, как правило, очевиден, если идентифицированы все без исключения продукты реакции. По этому признаку различают реакции без сохранения и с сохранением углеродного скелета субстрата. Последние, в свою очередь, подразделяют на: реакции присоединения; реакции отщепления; реакции замещения.

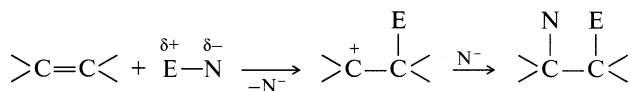
В случае реакций, протекающих с изменением углеродного скелета субстрата, они выделяются в самостоятельную группу и называются *перегруппировкой*.

Реакции присоединения. Эти реакции обозначаются символом A (от англ. *Addition*). Присоединение происходит по кратным связям и включает:

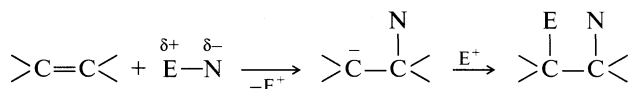
- реакции радикального присоединения A_R :



- реакции электрофильного присоединения A_E :



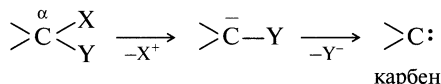
- реакции нуклеофильного присоединения A_N :



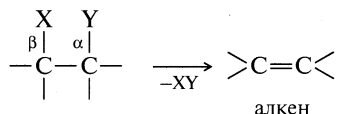
Реакции отщепления (элиминирования). Символ этих реакций E (от англ. *Elimination*). Реакции могут протекать как α -, так и β -элиминирования.

В первом случае они приводят к образованию интермедиата, во втором — к неопредельному присоединению:

- реакции α -элиминирования:

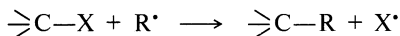


- реакции β -элиминирования:

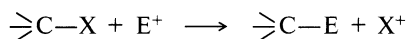


Реакции замещения. Эти реакции принято обозначать символом S (от англ. *Substitution*):

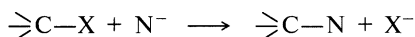
- реакции радикального замещения (S_R):



- реакции электрофильного замещения (S_E):



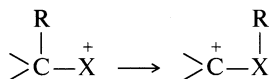
- реакции нуклеофильного замещения (S_N):



Перегруппировки. В процессе перегруппировок происходит миграция атомов или групп атомов от одного атома к другому. Наиболее распространенный вид перегруппировок — 1,2-перегруппировки. Однако известны такие реакции, в которых атомы и группы атомов перемещаются на значительные расстояния.

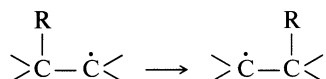
В зависимости от природы мигрирующего центра различают три типа перегруппировок:

- нуклеофильные (миграция радикала с парой электронов):

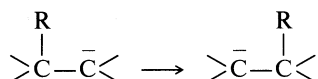


где $\text{X} = \text{C}, \text{O}, \text{N}$ и др.;

- радикальные (миграция с одним электроном):



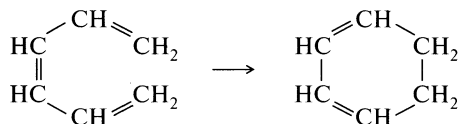
- электрофильные (миграция радикала без электронов):



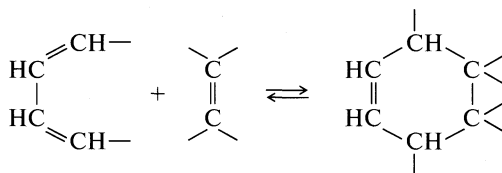
Этот тип перегруппировок встречается редко.

Молекулярные реакции. Этот тип реакций включает *перациклические реакции* — реакции, протекающие с образованием ковалентных связей (σ -связей) по концам различных центров с одновременным перераспределением π -связей внутри циклического переходного состояния. Различают электроциклические реакции; реакции циклоприсоединения (реакция Дильса—Альдера); сигматропные перегруппировки.

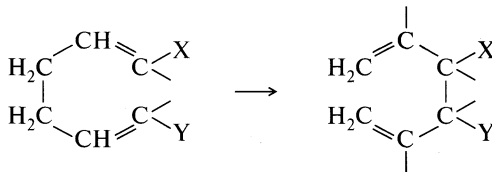
Электроциклические реакции включают образование σ -связи между концами линейной π -электронной сопряженной системы:



В *реакциях циклоприсоединения* две ненасыщенные молекулы соединяются с образованием циклического аддукта с перераспределением и общим уменьшением кратных связей:



Сигматропные перегруппировки включают разрыв σ -связи в исходной молекуле и образование новой σ -связи между ранее не связанными атомами:



Составным элементом принятой классификации реакций является характеристический признак, указывающий на число молекул, в которых изменяется состояние ковалентных связей на лимитирующей стадии, в последовательности реакций, приводящих к конечному продукту. Различают мономолекулярные, бимолекулярные реакции и реакции высшей молекулярности.

7.3. Кинетика органических реакций

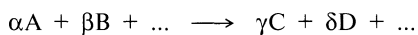
Реакционная способность. Способность атома или химического соединения взаимодействовать с другими атомами или соединениями называется *реакционной способностью*. Количественной мерой реакционной способности является константа скорости k . В тех случаях, когда реакция обратима, в качестве меры реакционной способности выступает константа равновесия K_p или выход продукта реакции.

При описании реакционной способности органических соединений следует иметь в виду, что скорость взаимодействия пропорциональна скорости, с которой соударяются молекулы. Поэтому вероятность одновременного соударения трех или более молекул крайне мала. В тех же случаях, когда в уравнение реакции входят три и более частицы, это уравнение отражает суммарное уравнение отдельных стадий. Более того, как правило, даже при реакции двух взаимодействующих частиц суммарное уравнение реакции не отвечает тем индивидуальным процессам, которые протекают в реакционной среде. Так, присоединение брома к этилену с образованием 1,2-дибромэтана не проходит прямым присоединением молекулы брома по двойной связи этилена, а осуществляется в три последовательные стадии:



Исходными понятиями химической кинетики являются: кинетическое уравнение, порядок реакции, молекулярность реакции.

Кинетическое уравнение. Уравнение, описывающее зависимость скорости химического процесса от концентрации реагирующих соединений, называется *кинетическим уравнением* процесса. Для реакции



кинетическое уравнение примет вид:

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = k[A]^\alpha[B]^\beta \dots$$

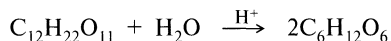
Коэффициент пропорциональности k в этом уравнении реакции называется *константой скорости реакции*. Иногда его называют удельной скоростью реакции, так как при концентрации каждого из реагирующих веществ, равной единице, он равен скорости реакции.

Порядок реакции. Величины α, β, \dots в выражении для скорости реакции принято называть *порядками реакции* по соединениям А, В, ... и т. д. Сумму порядков по всем реагирующим веществам называют общим порядком или просто порядком реакции и обозначают буквой n :

$$n = \alpha + \beta + \dots$$

Если концентрации одного или нескольких веществ остаются постоянными, тогда соответствующие концентрациям множители можно включить в константу. В таких случаях говорят о реакции *псевдо- n-го порядка*. Характерными примерами могут служить каталитические реакции или реакции, протекающие в растворителе, который является реагентом.

В качестве примера можно привести реакцию инверсии тростникового сахара:



которая катализируется сильными кислотами. Уравнение скорости этой реакции $v = k[c_{\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}}][\text{H}_2\text{O}][\text{H}^+]$ свидетельствует о третьем порядке.

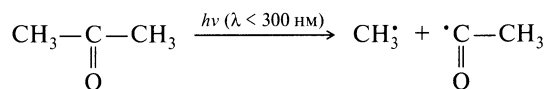
Однако концентрация катализатора в ходе реакции не меняется; концентрация воды в водном растворе также практически остается без изменения. Изменяется только концентрация сахара, т. е. реакция оказывается *псевдопервого порядка*.

Элементарные реакции. Молекулярность реакции. В большинстве органических реакций образование конечного продукта не происходит путем прямого превращения исходных веществ в продукты реакции, а включает несколько стадий. Каждую из этих стадий принято рассматривать как самостоятельную химическую реакцию со своими исходными веществами и продуктами. Такие реакции называются *элементарными*.

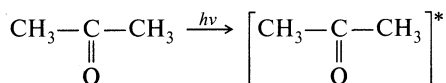
Основной постулат химической кинетики — *закон действующих масс* — для элементарных реакций формулируется следующим образом:

скорость элементарной химической реакции в каждый момент времени пропорциональна произведению текущих концентраций реагирующих веществ, взятых в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам.

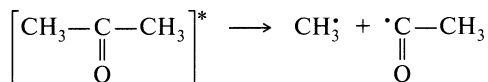
Выделение элементарных стадий химического процесса определяется прежде всего чувствительностью методов анализа, которые используются для определения концентрации промежуточных продуктов. Использование высокочувствительных аналитических методов может показать, что некоторая стадия в свою очередь на самом деле представляет совокупность отдельных процессов. Например, фотодиссоциация ацетона на два радикала:



может включать еще стадию образования возбужденного состояния молекулы ацетона:

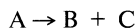


которая затем распадается до радикалов:



Реакции, в элементарном акте которых участвует одна, две или три частицы, называются моно-, би- или тримолекулярными соответственно.

Мономолекулярные реакции. В общем виде мономолекулярную реакцию можно выразить уравнением



Если обозначить через a число молей вещества А в начальный момент времени, через x — число молей вещества А, превратившегося к моменту времени t , то согласно основному закону химической кинетики можно записать

$$v = -\frac{d(a-x)}{dt} = k(a-x). \quad (7.1)$$

После деления переменных в уравнении (7.1) и интегрирования в пределах от 0 до x и от 0 до t получаем уравнение

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}. \quad (7.2)$$

Отсюда размерность константы скорости первого порядка будет с^{-1} (мин^{-1} , ч^{-1}).

Так как в формулу (7.2) входит отношение концентраций a и $(a-x)$, значение k не изменится, если это отношение заменить отношением числа молей или других величин, пропорциональных их числу. Следовательно, формулу (7.2) можно записать в виде

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x} = \frac{1}{t} \ln \frac{N_0}{N} = \frac{1}{t} \frac{c_0}{c}, \quad (7.3)$$

где N и N_0 — текущее и начальное число молекул вещества А; c и c_0 — текущая и исходная концентрация вещества А.

Уравнение (7.2) может быть представлено в экспоненциальной форме:

$$x = a(1 - e^{-kt}) \quad (7.4)$$

или

$$a - x = ae^{-kt}. \quad (7.5)$$

Из уравнений (7.4) и (7.5) видно, что концентрация экспоненциально уменьшается во времени от исходной концентрации до нулевой (рис. 7.1).

Константа скорости реакции первого порядка может быть найдена графически (рис. 7.2).

Примерами необратимых реакций первого порядка являются все реакции радиоактивного распада, реакции изомеризации молекул, разложения сложных молекул в газовой фазе — некоторые реакции, протекающие в растворе (S_N1 , $E1$ и др.).

Бимолекулярные реакции. Реакции второго порядка соответствует кинетическое уравнение второго порядка:

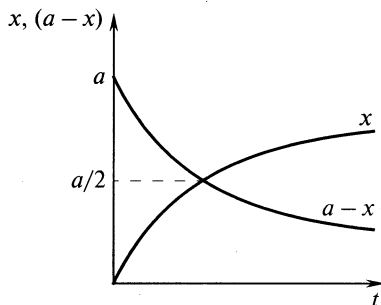
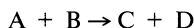


Рис. 7.1. Зависимость $(a-x)$ и x от времени в реакциях первого порядка

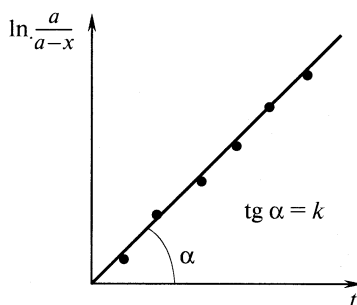


Рис. 7.2. Графическое определение константы скорости для реакций первого порядка

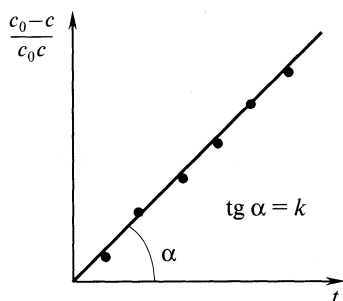


Рис. 7.3. Графическое определение константы скорости для реакций второго порядка

Если a и b — начальные концентрации соединений А и В; x — текущая концентрация С или D, тогда в соответствии с основным законом кинетики можно записать

$$v = k(a - x)(b - x). \quad (7.6)$$

После разделения переменных и интегрирования выражение для константы скорости реакции второго порядка примет вид:

$$\frac{1}{a - b} \ln \left[\frac{b(a - x)}{a(b - x)} \right] = kt \quad (7.7)$$

или

$$k = \frac{1}{t(a - b)} \ln \left[\frac{b(a - x)}{a(b - x)} \right], \quad (7.8)$$

откуда видно, что размерность константы скорости второго порядка выражается обратным временем и обратной концентрацией: $\text{с}^{-1} \cdot (\text{моль/л})^{-1}$; $\text{мин}^{-1} \cdot (\text{моль/л})^{-1}$; $\text{ч}^{-1} \cdot (\text{моль/л})^{-1}$.

Если исходные концентрации реагирующих соединений равны, т. е. $[A] = [B] = c$, тогда уравнение (7.8) упрощается:

$$k = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{c} - \frac{1}{c_0} \right) = \frac{1}{t} \left(\frac{c_0 - c}{c_0 c} \right), \quad (7.9)$$

а зависимость текущей концентрации соединений А и В от времени примет вид:

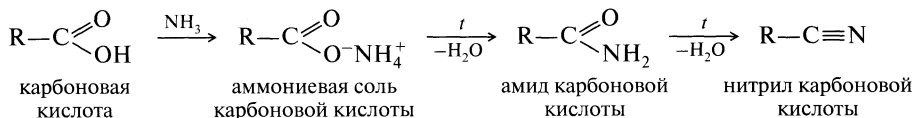
$$c = \frac{c_0}{1 + c_0 k t}. \quad (7.10)$$

Соответствие полученных экспериментальных данных уравнению (7.9) можно также проверить графически и одновременно получить значение константы скорости (рис. 7.3).

По типу реакций второго порядка протекает большое число гомогенных реакций в растворе. Наиболее типичными примерами из них являются реакции S_N2 , $E2$, реакции димеризации и др.

Тримолекулярные реакции и более высших порядков чрезвычайно редки, так как вероятность столкновения трех частиц очень мала.

Понятие о лимитирующей стадии реакции. Большинство органических реакций — это совокупности последовательных стадий, приводящих исходные реагенты к конечному результату — продуктам реакции. В качестве примера можно привести реакцию образования нитрила карбоновой кислоты:

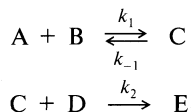


Аммониевая соль и амид карбоновой кислоты являются промежуточными соединениями, которые могут быть выделены из реакционной массы. Од-

нако во многих органических реакциях, особенно тех, которые протекают через стадию образования интермедиата, промежуточное соединение часто выделить невозможно. Установление последовательности стадий, состава и строения промежуточных продуктов, а также кинетики их образования являются важнейшими составными элементами раскрытия механизма реакции. Ситуация в значительной мере упрощается, если установлена так называемая лимитирующая стадия реакции. Дж. Робертс и М. Касерио механизм реакции отождествляют с последовательностью воронок с различными диаметрами трубок, через которые течет песок. Воронка с наиболее узкой трубкой будет определять скорость протекания песка. В целом многостадийная химическая реакция включает медленную стадию, определяющую скорость, и другие относительно быстрые стадии, которые могут протекать как раньше, так и позднее медленной стадии.

Предсказание реакционной способности соединения в реакции, протекающей по многостадийному механизму, должно включать в качестве центральной проблемы выявление того, какая из стадий является лимитирующей, и анализ факторов, определяющих скорость этой стадии.

Например, если реагенты А и В реагируют обратимо с образованием промежуточного интермедиата С, который далее реагирует необратимо с реагентом D, образуя конечный продукт реакции E



то суммарная реакция будет иметь вид



Если $k_1 \gg k_2$, то скорость суммарной реакции будет равна

$$v_{\text{сум}} = k_2[\text{C}][\text{D}] = k_2 K_p[\text{A}][\text{B}][\text{D}], \quad (7.11)$$

где $K_p = k_1/k_2$ — константа равновесия.

Отсюда следует, что лимитирующей стадией реакции является стадия образования продукта реакции E. Если же С реагирует с D значительно быстрее, чем образуется интермедиат С, т. е. $k_2 \gg k_1$, то лимитирующей стадией является первая стадия реакции.

Влияние температуры на скорость реакции. Одним из важнейших соотношений в химической кинетике, дающим необходимую информацию о реакционной способности соединений, является уравнение, которое связывает константу скорости реакций k с температурой T

$$k = Ae^{-E_a/(RT)} \quad (7.12)$$

или

$$\lg k = \lg A - \frac{E_a}{2,303 RT},$$

где A — предэкспоненциальный множитель (частотный фактор); E_a — энергия активации; R — газовая постоянная.

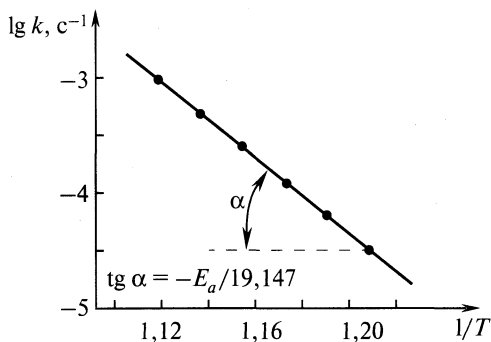


Рис. 7.4. Аррениусовая зависимость для реакции термического разложения этана

Соотношение (7.12) известно как уравнение Аррениуса. Из уравнения следует, что чем выше температура, тем больше константа скорости. Если изобразить графически зависимость $\lg k$ от $1/T$, то получится прямая (рис. 7.4), угол наклона которой равен $-E_a/19,147$ Дж/(К · моль).

Из представленной зависимости скорости реакции от температуры в аррениусовских координатах вытекает еще один вывод: изменение скорости реакции с температурой быстрее происходит при больших энергиях

активации E_a , чем при малых ее значениях.

И действительно, чем больше $\lg \alpha$, тем реакционная система в большей степени чувствительна к изменению температуры реакции. При $E_a \rightarrow 0$ $\lg \alpha$ также стремится к 0. Другими словами, изменение температуры в небольшом интервале приводит к незначительному изменению скорости.

Для объяснения зависимости скорости реакции от температуры обычно привлекается *теория столкновений* (соударений). Согласно этой теории, химическая реакция между двумя молекулами происходит при их соударении. Число таких столкновений Z составляет:

$$Z \approx 10^{10} - 10^{11} \text{ л / (моль} \cdot \text{с)}.$$

Если бы каждое столкновение заканчивалось взаимодействием молекул, то тогда было бы справедливым равенство $k = Z$. Однако не каждое столкновение приводит к реакции. Причиной тому являются:

- вероятность столкновения взаимодействующих атомов (P). Величина P называется вероятностным фактором и отражает вероятность необходимой для реакции пространственной ориентации частиц при соударении;
- термодинамическая эффективность соударения. Реакция происходит тогда, когда кинетическая энергия взаимодействующих молекул превышает некоторое значение.

Минимальное количество энергии, которое получает реагирующая система при столкновении и которое необходимо для осуществления реакции, называется энергией активации.

Таким образом, для химической реакции требуется столкновение молекул, обладающих достаточной энергией (E_a) и с соответствующей ориентацией.

Переходное состояние. Кроме теории соударений, для объяснения кинетических закономерностей часто привлекается *теория переходного состояния*, называемая также теорией активированного комплекса или теорией абсолютных скоростей реакций. Эта теория исходит из предположения, что реагирую-

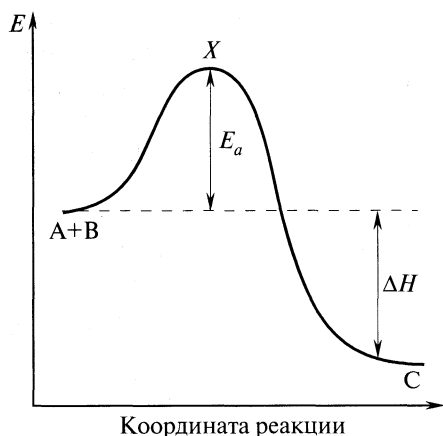


Рис. 7.5. Изменение энергии системы при одностадийном механизме реакции

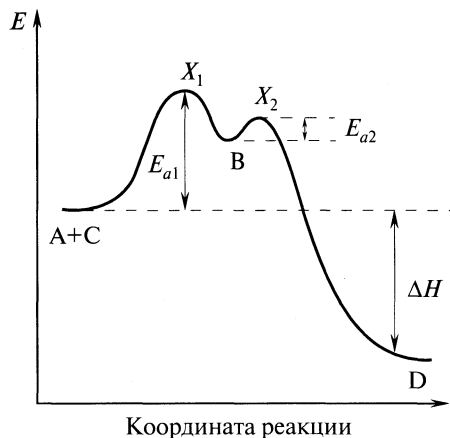


Рис. 7.6. Изменение энергии системы при двустадийном механизме реакции

щие молекулы проходят через стадию образования *активированного комплекса* (переходного состояния).

На рис. 7.5 изображен энергетический профиль элементарной бимолекулярной химической реакции, протекающей в одну стадию без образования каких-либо интермедиатов. На рис. 7.6 приведен энергетический профиль бимолекулярной реакции, протекающей через стадию образования интермедиата (В).

В теории переходного состояния постулируется, что в большинстве химических реакций с одной или несколькими элементарными стадиями химические реагенты А и В для превращения в продукты реакции С должны преодолеть энергетический барьер E_a . Высота этого барьера определяется *характером превращений*, которые происходят с частицами А и В, их *составом, строением* (активностью реакционных центров) и *внешними факторами* — условиями реакции: температурой, природой растворителя, если реакция протекает в растворе, наличием катализатора и его активности и другими возбуждающими силовыми факторами.

Переходное состояние характеризуется максимумом энергии для обоих веществ, вступающих в реакцию. На энергетических диаграммах (см. рис. 7.5 и 7.6) переходному состоянию соответствуют точки X, X_1 и X_2 . Следовательно, переходное состояние нельзя отождествлять с промежуточным продуктом (интермедиатом), которому на рис. 7.6 соответствует точка В.

Скорость реакции определяется высотой подъема (E_a), а разность между уровнями исходного и конечного состояния реакционной системы определяет *тепловой эффект реакции* (ΔH).

Относительная реакционная способность. Из уравнения Аррениуса следует, что скорость реакции, как мера реакционной способности органического соединения, определяется тремя факторами: *частотой столкновений реагирующих соединений, фактором вероятности и энергетическим фактором.*

Если температура и концентрация в ряду родственных реакций остаются постоянными, то, как следствие этого, остается практически постоянной частота столкновений. Тогда в ряду близких по составу и строению соединений остается практически постоянным и фактор вероятности. Таким образом, в общем случае, когда речь идет об очень близких реакциях, можно считать, что основной вклад в различную реакционную способность вносит энергетический фактор — энергия активации E_a , которая и определяет относительную реакционную способность органических соединений.

Тепловой эффект реакции. Потенциальная энергия продуктов реакции может быть меньше или больше потенциальной энергии исходных веществ, что отвечает тепловому эффекту реакции ($-\Delta H$ и $+\Delta H$ соответственно). Исходя из числовых значений диссоциации связей можно рассчитать изменение энергии, происходящее в процессе реакции. Например, при фторировании метана



разрываются две связи ($\text{CH}_3\text{—H}$ и F—F), на что требуется $427 + 155 = 582$ кДж/моль. В то же время образуются две новые связи C—F и H—F , при этом выделяется $452 + 565 = 1017$ кДж/моль, т. е. в результате реакции повышается *теплосодержание* системы на 435 кДж/моль.

Реакции, в которых в результате разрыва и образования связей повышается теплосодержание системы, называются экзотермическими реакциями. При этом энтальпия молекул понижается; ΔH имеет отрицательный знак.

Реакции, в которых в результате разрыва и образования связей понижается теплосодержание системы, называются эндотермическими реакциями; ΔH имеет положительный знак.

На рис. 7.7 и 7.8 представлены энергетические диаграммы для экзотермической и эндотермической реакций.

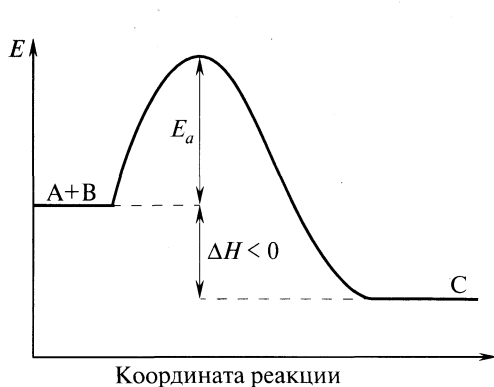


Рис. 7.7. Изменение потенциальной энергии в ходе экзотермической реакции

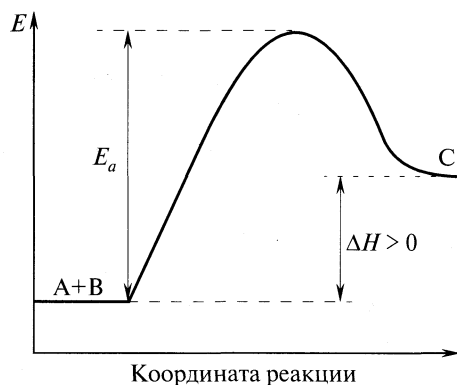
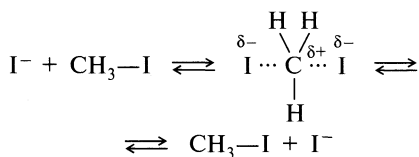


Рис. 7.8. Изменение потенциальной энергии в ходе эндотермической реакции

Для полностью равновесных реакций, таких как, например:



энергетическая диаграмма изображена на рис. 7.9.

Структура переходного состояния. Принято считать, что переходное состояние — это особое состояние реагирующих веществ, которое нельзя изучить экспериментально и определить его структуру, так как время жизни переходного состояния очень мало — около 10^{-13} с, т. е. по длительности соответствует времени единичного колебания химической связи в молекуле. Вместе с тем при рассмотрении возможного влияния изменения условий реакции (природы растворителя, катализатора или структуры исходных реагентов) на скорость реакции, прежде всего, необходимо провести анализ и сделать вывод, какое влияние эти изменения будут оказывать на устойчивость переходного состояния: любые факторы, способствующие стабилизации переходного состояния, должны приводить к его более быстрому образованию и тем самым к ускорению реакции.

Невозможность установления структуры переходного состояния прямыми методами не исключает получения информации о его строении косвенными методами. Один из таких подходов заключается в использовании моделей переходного состояния — тех промежуточных соединений (интермедиатов), которые образуются в ходе реакции. Например, в уже упомянутой ранее реакции электрофильного замещения в ароматическом кольце моделью переходного состояния может служить σ -комплекс.

Другим подходом к интерпретации геометрии переходного состояния является использование постулата Хэммонда. В соответствии с постулатом:

- для сильноэзотермических реакций с малой энергией активации переходное состояние по своему строению должно быть близким к исходным реагентам;
- строение переходного состояния в сильноэндотермических реакциях сходно со структурой продуктов реакции;
- в случае реакций с незначительным тепловым эффектом и значительной энергией активации переходное состояние сильно отличается по структуре как от исходного, так и от конечного состояний.

Трудности установления структуры переходного состояния носят временный характер и отражают уровень физико-химических методов исследования того времени, когда было сформировано это мнение. С появлением новых методов эти трудности могут быть преодолены. Одним из таких методов может стать метод импульсной спектроскопии с временем воздействия электромагнитного

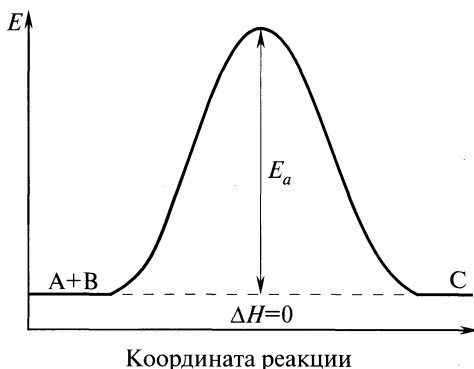
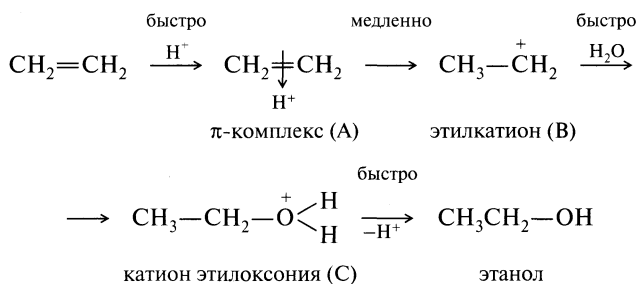


Рис. 7.9. Изменение потенциальной энергии в ходе равновесной реакции

излучения на вещество в течение 10^{-15} с (фемтосекундный интервал времени), что позволит разработать метод «зондирования» состояния отдельных связей и электронных оболочек переходного состояния реагирующих молекул. Исследование фундаментальных химических реакций фемтосекундной импульсной спектроскопией отмечено Нобелевской премией (А. Зевейль, 1999).

Влияние катализатора на скорость реакции. В присутствии катализатора скорость реакции увеличивается, так как катализатор направляет реакцию по новому пути, требующему меньшей энергии, часто через образование нового, более устойчивого (с более низким значением энергии активации) промежуточного соединения. В качестве примера можно привести реакцию гидратации этилена. В обычных условиях этилен взаимодействует с водой очень медленно. Однако реакция может быть значительно ускорена добавлением минеральной кислоты, роль которой заключается в протонировании этилена с образованием в качестве промежуточной частицы карбокатиона. Образовавшийся катион быстро взаимодействует с молекулой воды. Реакция завершается отщеплением протона от образовавшегося оксониевого катиона:



Отщепляющийся протон может снова функционировать в качестве катализатора.

На рис. 7.10 представлена энергетическая диаграмма для некатализируемой (кривая 1) и катализируемой (кривая 2) реакции гидратации этилена. Кривая 2 отражает образование промежуточных продуктов на каждой стадии: А — π -комплекса; В — этилкатиона; С — катиона этилоксония.

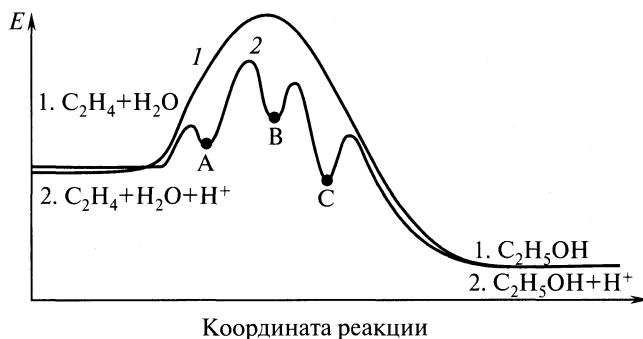
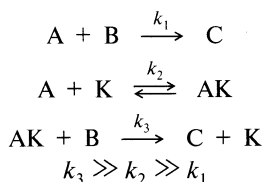


Рис. 7.10. Изменение потенциальной энергии в реакции гидратации этилена: 1 — в отсутствии катализатора; 2 — в присутствии катализатора H^+

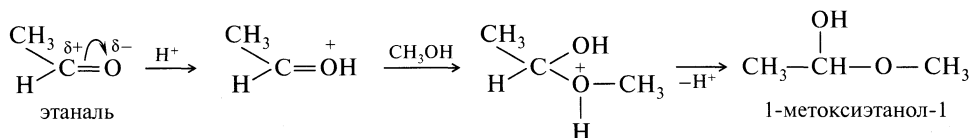
Катализатор не является источником дополнительной энергии. Он только ускоряет достижение равновесия между взаимодействующими соединениями и активированным комплексом на стадии, определяющей скорость всего процесса.

Ускоряющее действие катализатора на скорость химической реакции обусловлено следующим факторами:

1. Образованием комплекса катализатора К с молекулой субстрата А или реагента В, который реагирует со значительно большей скоростью, чем те молекулы, которые не связаны в комплекс, например, для реакции

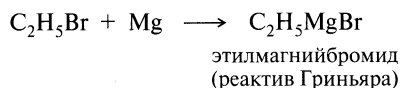


2. Содействием переходу молекулы в более реакционноспособную форму. Например, в реакции нуклеофильного присоединения, которая является характерной реакцией для многих карбонилсодержащих соединений, образование протонированной формы карбонильной группы ускоряет атаку нуклеофила на образовавшийся электрофильный центр молекулы уксусного альдегида:

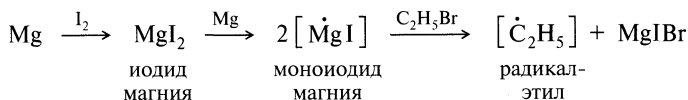


3. Возникновением новых промежуточных химических реакций с участием катализатора, приводящих к превращению исходных веществ в конечные продукты с большей скоростью, чем в отсутствие катализатора.

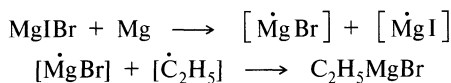
В реакции образования реактива Гриньяра



хорошо известно ускоряющее действие иода, которое может быть объяснено образованием моноиодида магния, который и инициирует последующий го-молиз связи С—Х в алкилгалогениде:

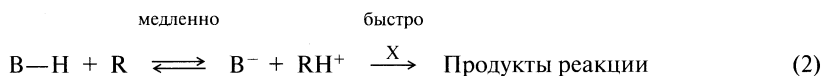
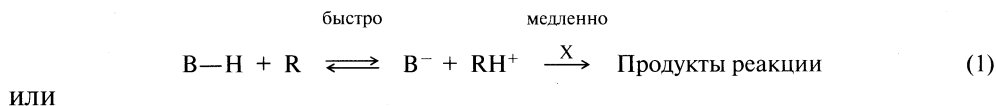


Последующие реакции приводят к образованию реактива Гриньяра:

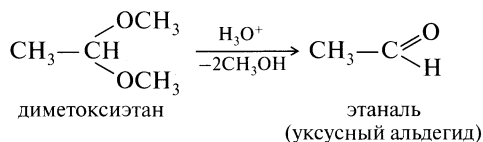


Кислотно-основный катализ. Кислотно-основный катализ — это ускорение протекания химической реакции под влиянием кислот или оснований. Этот тип катализа наиболее распространен среди органических реакций. Различают *специфический* и *общий катализ* кислотами и основаниями.

Катализ кислотами может идти по двум принципиально различным схемам:



В случае (1) реакция ускоряется ионами протона, и скорость реакции зависит от pH среды; при уменьшении pH скорость реакции увеличивается. Характерный пример — гидролиз ацеталей:

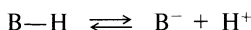


Скорость реакции может быть выражена уравнением

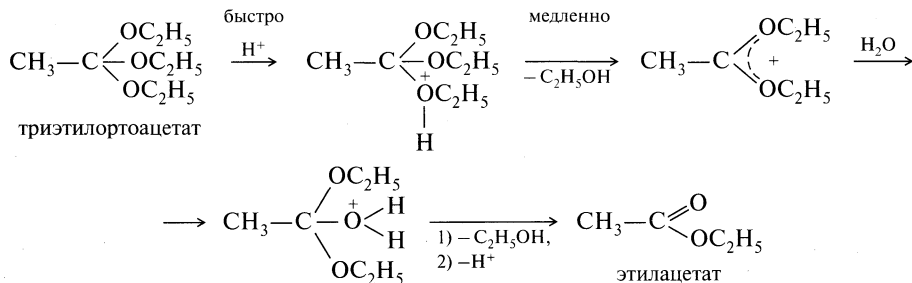
$$v = k[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CH}_3\text{CH}(\text{OCH}_3)_2].$$

Скорость реакции не меняется, если в реакционную систему добавить других доноров протонов (например, NH_4^+), оставив без изменения pH. Такой тип катализа называется *специфическим кислотным катализатором*.

В случае (2) катализатором являются кислоты в целом, и скорость реакции зависит не от pH среды, а от концентрации кислоты. Здесь H^+ может быть протоном либо другой частицей — донором протона:



Примером такого катализа является реакция гидролиза *орто*-эфиров, протекающая по схеме:



Скорость реакции выразится соотношением

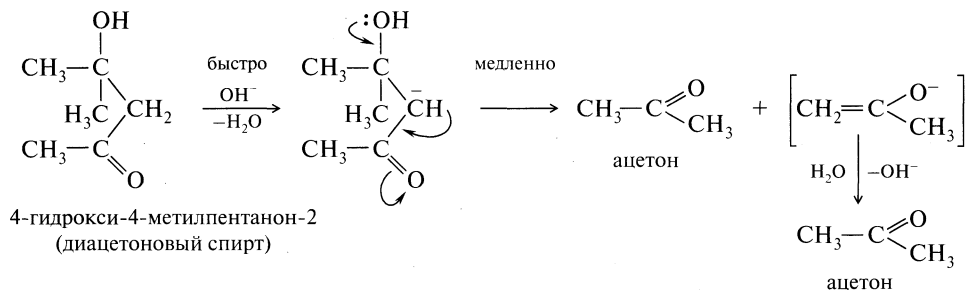
$$v = k_{\text{ВН}^+}[\text{В} - \text{Н}][\text{CH}_3\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3] + k_{\text{H}_3\text{O}^+}[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CH}_3\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3].$$

Такой тип катализа называется *общим кислотным катализом*.

Аналогичные соотношения имеют место в случае основного катализа:

$$v = k[\text{OH}^-].$$

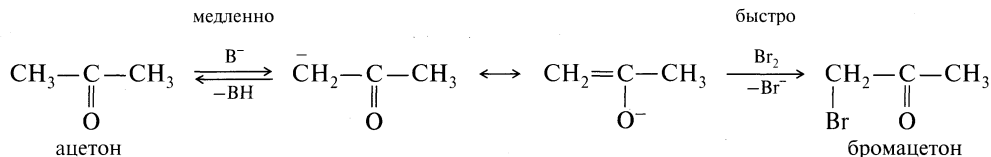
Примером может служить реакция, обратная альдольной конденсации (*ретроальдольный распад*):



Реакция подчиняется кинетическому уравнению

$$v = k[\text{OH}^-][(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}_2\text{COCH}_3].$$

В реакции могут участвовать не только OH^- , но и другие основания. Например, при катализируемом основаниями бромировании ацетона в ацетатном буферном растворе скорость реакции зависит как от концентрации основания (OH^-), так и от ацетат-аниона (CH_3COO^-):



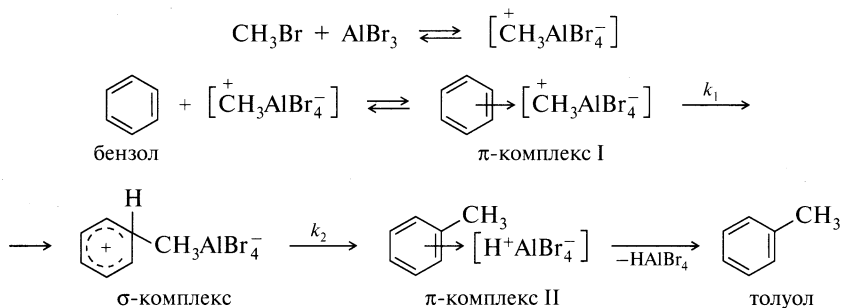
где $\text{B}^- = \text{OH}^-$, CH_3COO^- ;

$$v = k_1[\text{OH}^-][(\text{CH}_3)_2\text{CO}] + k_2[\text{CH}_3\text{COO}^-][(\text{CH}_3)_2\text{CO}].$$

Координационно-комплексный катализ. В последние десятилетия в органической химии большое значение приобрел координационно-комплексный катализ с участием ионов металлов переменной валентности. Среди реакций, в которых осуществляется этот вид катализа, следует отметить: гидрирование, карбонилирование, гидроформилирование алкенов, реакции гомологизации метанола, реакции внедрения диоксида углерода по связям $\text{C}-\text{M}$, $\text{M}-\text{H}$, $\text{M}-\text{O}$, $\text{M}-\text{N}$, реакции полимеризации алкенов и их изомеризации и другие реакции. Большая часть этих реакций проходит при участии координационных соединений переходных металлов VIII группы.

Значительное место в органической химии занимают также кислоты и основания Льюиса, каталитическое действие которых основано на промежуточном образовании комплексов донорно-акцепторного типа. Например, при

реакции алкилирования бензола по Фриделю—Крафтсу вначале образуется донорно-акцепторный комплекс, который выступает в роли электрофильного реагента:



Окислительно-восстановительный катализ. Окислительно-восстановительный катализ в основном встречается в реакциях, протекающих по радикальному механизму. Так, жидкофазное гомогенное окисление парафинов ускоряется добавками стеаратов Co, Mn, Fe и других металлов четвертого — шестого периодов периодической системы элементов Д. И. Менделеева, т. е. металлов с незаполненными *d*-оболочками.

Краун-эфир и межфазный катализ. Среди различных областей, в которых краун-соединения нашли свое применение, наибольший прогресс достигнут в области органического синтеза, где краун-эфиры выполняют функцию катализаторов. Их применение в органической химии обусловлено:

- способностью краун-соединений растворять неорганические реагенты даже в неполярных растворителях;
- образованием «обнаженного» (несольватированного) иона;
- возможностью применения в межфазном катализе незначительных количеств катализатора.

Особый интерес представляет способность краун-соединений действовать в качестве межфазных катализаторов на границе твердой и жидкой фаз. Схема реакции такого катализа в реакции алкилгалогенида с KCN представлена на рис. 7.11.

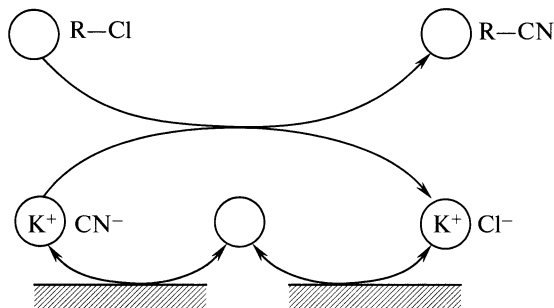
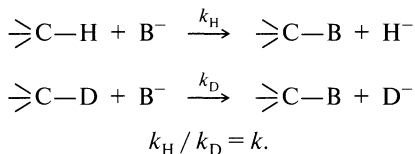


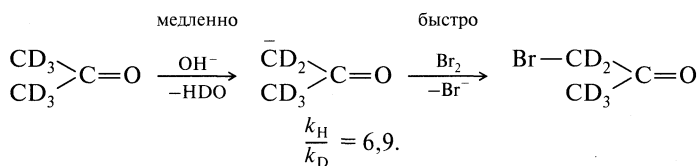
Рис. 7.11. Межфазный катализ на границе твердой и жидкой фаз

Влияние изотопного состава на скорость реакции. Константа скорости реакции изменяется, если в реакционном центре реагирующего вещества один атом заменяется на его изотоп:

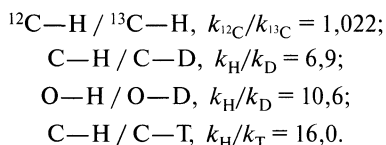


Изменение константы скорости реакции при введении изотопа называется кинетическим изотопным эффектом.

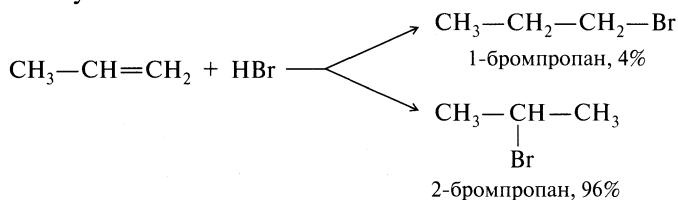
Причина кинетического изотопного эффекта лежит в различии энергии связи C—H и C—D. Энергия диссоциации связи C—D больше, поэтому энергия активации для дейтерированного соединения выше, и, соответственно, оно реагирует медленнее. Например, при реакции бромирования ацетона, которая катализируется основанием, наблюдается значительный изотопный эффект, который указывает на то, что на лимитирующей стадии реакции происходит разрыв связи C—H (C—D) в метильной группе ацетона:



Наличие кинетического изотопного эффекта указывает на то, что на самой медленной стадии процесса химического взаимодействия раскрывается именно эта связь и является важнейшим средством в изучении механизма органических реакций. Ниже приведены наблюдаемые максимальные значения кинетических изотопных эффектов:



Термодинамически и кинетически контролируемые реакции. Исходные вещества могут превращаться в два или большее число альтернативных продуктов, как, например, при электрофильном присоединении бромоводорода к пропилену:



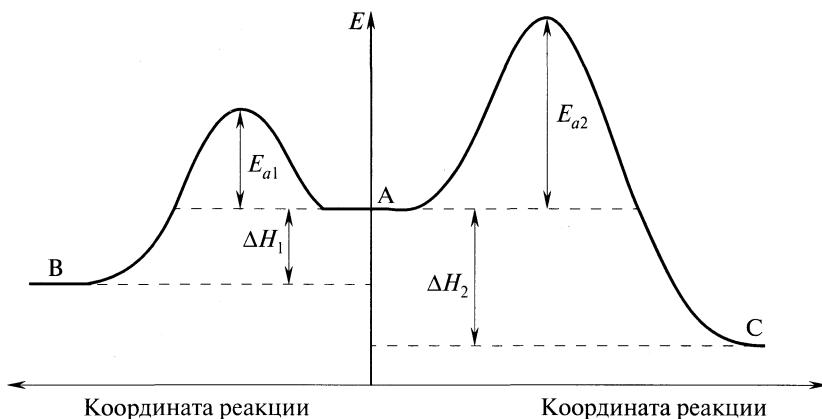
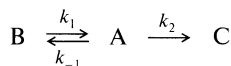


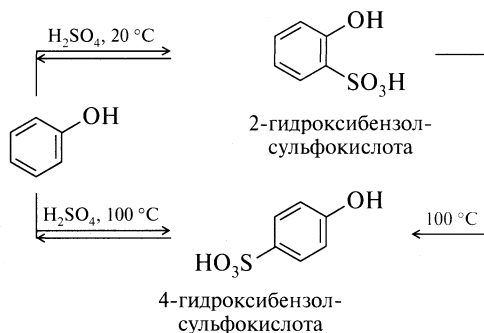
Рис. 7.12. Энергетическая диаграмма реакции $B \rightleftharpoons A \rightarrow C$

Соотношение между образующимися продуктами во многих реакциях определяется относительными скоростями их образования: чем быстрее образуется продукт, тем выше его содержание в смеси конечных продуктов. Такие реакции называются кинетически контролируруемыми. Однако этот вид контроля не всегда имеет место. На рис. 7.12 приведена энергетическая диаграмма для реакции



Если продукт С термодинамически более устойчив, чем А и В, но энергия активации превращения А в В меньше, чем А в С, тогда можно подобрать такие внешние условия протекания реакции (температура, растворитель и т. д.), когда конечным продуктом реакции будет преимущественно продукт С или преимущественно продукт В. Если, например, реакцию проводить в условиях, когда не преодолевается энергетический барьер E_{a2} , тогда основным продуктом будет продукт В. В этом случае говорят, что образуется *кинетически контролируемый продукт* реакции (так как он образуется с большей скоростью). При увеличении продолжительности реакции, а также в том случае, если условия реакции позволяют преодолеть барьер E_{a2} , вещество А будет превращаться в термодинамически более стабильный продукт С. Продукт В также будет превращаться в А и затем в С. В этих условиях продукт С становится основным продуктом, и он называется *термодинамически контролируемым продуктом* реакции.

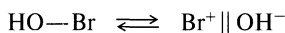
Сульфирование фенола при комнатной температуре приводит к преимущественному образованию *орто*-изомера (кинетически контролируемая реакция). При более высокой температуре образуется в основном *пара*-изомер (термодинамически контролируемая реакция). Путем нагревания *орто*-изомер можно превратить в более устойчивый продукт — *пара*-изомер:



Характер переходного состояния и селективность. Как правило, два или несколько реакционных центра в субстрате мало отличаются по энергии. Конечные продукты реакции, получаемые при атаке действующего реагента на эти центры, различаются больше. Отсюда вытекает очень важный вывод: при высокоэкзотермическом процессе, когда переходное состояние по структуре приближается к исходному реагенту, нельзя ожидать высокой избирательности.

И наоборот, при низкой реакционной способности действующего реагента достигается высокая избирательность. Например, бромирование толуола бромноватистой кислотой в водном растворе диоксана дает смесь *n*- и *m*-бромтолуолов в отношении 10 : 1. Если бромирование толуола осуществлять действием брома в уксусной кислоте, то это соотношение составляет 200 : 1. Этот экспериментальный факт можно объяснить, если воспользоваться постулатом Хэммонда.

В первом случае, когда в качестве действующего реагента выступает бром-катион Br^+ или его сольватированная форма $\text{Br}^+ \parallel \text{OH}^-$, реакция более экзотермична:



чем в том случае, когда действующий реагент — сольватированная молекула брома:



Отсюда в первом случае переходное состояние будет ближе к исходным реагентам и влияние метильной группы толуола будет относительно невелико. Бромирование молекулярным бромом — эндотермический процесс, и переходное состояние можно отождествлять с карбокатионом (σ -комплексом), который образуется при электрофильном замещении. А так как стабилизирующее влияние метильной группы несомненно больше при атаке в *пара*-положение, чем в *мета*-положение, отношение *пара*-/*мета*- оказывается выше для реакции (2), чем для реакции (1):



В реакциях, в которых молекула может подвергаться атаке реагентов в более чем одно положение или если реагент взаимодействует с двумя близкими соединениями, *избирательность тем выше, чем ниже реакционная способность реагента*.

Принцип микроскопической обратимости. Согласно принципу микроскопической обратимости, который является следствием специальной теории относительности, все химические реакции обратимы.

Отсюда следует, что прямая и обратная реакции должны проходить по одному пути через один и тот же активированный комплекс с одними и теми же затратами энергии. Если в прямой реакции образуется какой-либо интермедиат, то он должен образоваться и в обратной реакции.

7.4. Методы установления механизмов реакций

Истинный путь, по которому протекает химическая реакция, называется механизмом. Механизм должен включать данные о том, какие связи разрываются и в какой последовательности, из скольких стадий состоит реакция, каковы относительные скорости каждой реакции и т. д. Предполагаемый механизм должен учитывать все имеющиеся факты, и с появлением новых данных механизм всегда претерпевает изменения.

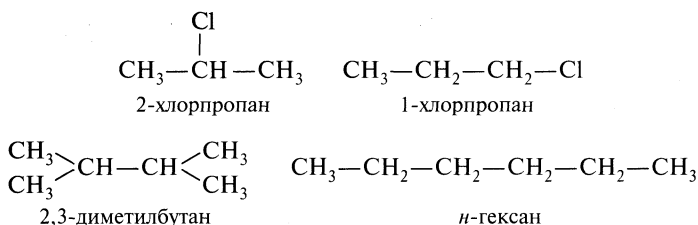
Обычно подход к постулированию механизма состоит в следующем: сначала постулируют общие особенности реакции, а затем подробно рассматривают более тонкие детали ее протекания, чтобы по возможности дать наиболее точное описание.

Практически невозможно получить детальную информацию о структурных, энергетических и стереохимических параметрах, характеризующих все состояния, через которые проходит химическая реакция, — слишком много таких состояний. Тем не менее часто удается собрать достаточное количество данных, свидетельствующих о том, что один из теоретически возможных механизмов несовместим с экспериментальными результатами, или показать, что один из нескольких возможных механизмов более вероятен по сравнению с другими.

Существует большое число общепризнанных методов для установления механизма реакции. И очень часто бывает недостаточно одного метода, потому что, как правило, проблема требует всестороннего рассмотрения.

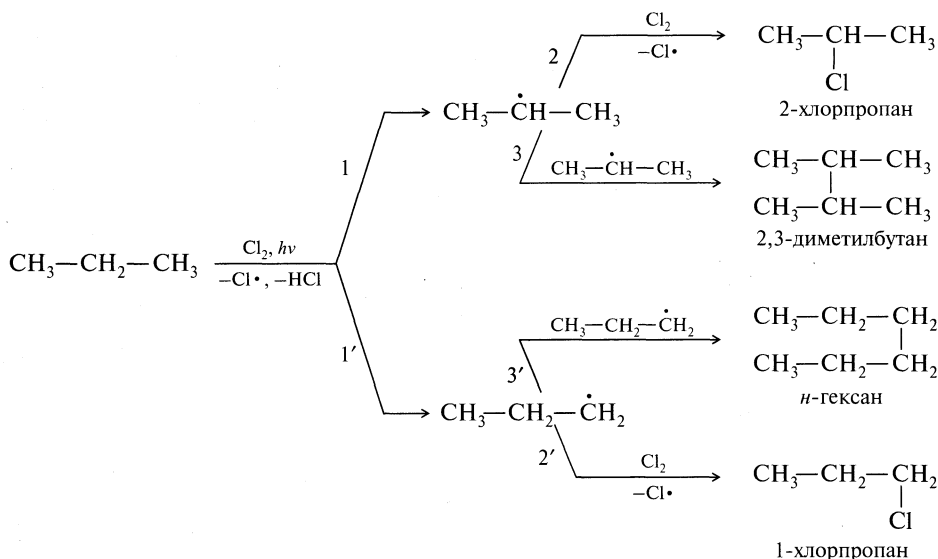
Идентификация продуктов. Очевидно, что любой постулируемый для реакции механизм должен учитывать все полученные продукты и их относительное содержание, включая продукты, образующиеся в результате побочных реакций. В противном случае могут возникнуть неверные представления.

Предполагаемый механизм не может быть верным, если он не позволяет предсказывать образование продуктов, хотя бы приблизительно в том соотношении, которое наблюдается экспериментально. Например, в реакции хлорирования пропана наблюдается образование 2- и 1-хлорпропана и ничтожные количества 2,3-диметилбутана и *n*-гексана:



Образование всех продуктов объясняет механизм радикального замещения, включающий следующие стадии:

- 1, 1' — образование радикалов;
- 2, 2' — взаимодействие образовавшихся радикалов с Cl_2 ;
- 3, 3' — взаимодействие радикалов внутри клетки растворителя:

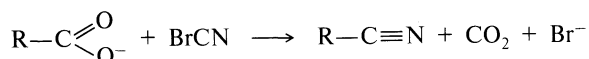


Определение и установление структуры интермедиата. Во многих случаях механизм реакции предполагает образование интермедиата. Для его идентификации используют самые разнообразные способы: выделение и идентификация, улавливание или получение независимым способом.

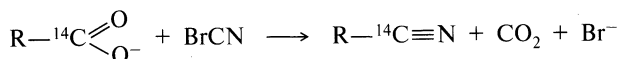
Изучение влияния катализатора и его природы. Точно так же, как в механизм реакции должны укладываться получаемые продукты, с механизмом должны быть совместимы и участвующие в реакции катализаторы.

Влияние катализаторов, повышающих скорость реакций, состоит в том, что они направляют реакцию по другому пути, требующему меньшей свободной энергии; часть реакций сопровождается при этом образованием новых, более устойчивых промежуточных соединений.

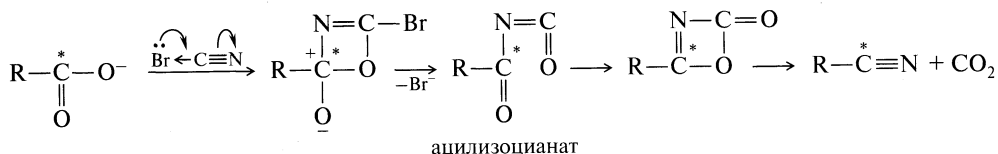
Введение изотопной метки и изотопные эффекты. Очень полезную информацию о механизмах дает использование изотопно-меченых соединений, позволяющих проследить путь реакции. Например, на основании схемы реакции взаимодействия солей алифатических или ароматических карбоновых кислот с бром- или хлорцианидом



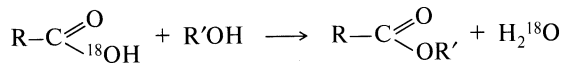
можно сделать вывод о том, что данный процесс является *реакцией замещения*, но в действительности это не так. При использовании карбоновой кислоты, меченной ^{14}C , был получен однозначный ответ:



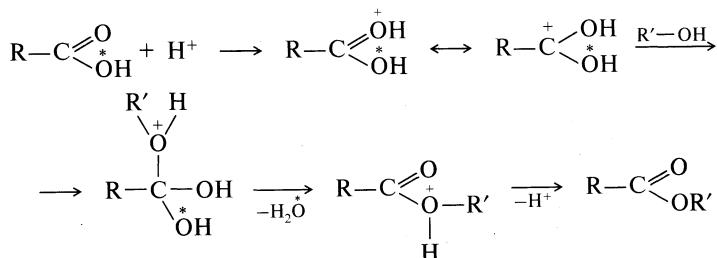
Этот удивительный результат сразу же отверг механизм прямого замещения карбоксильной группы на CN-группу, так как метка оказалась в нитриле, а не в CO_2 . Кроме того, изучение стереохимии этой реакции, выделение промежуточного продукта (ацилизоцианата) свидетельствует в пользу механизма, протекающего по схеме:



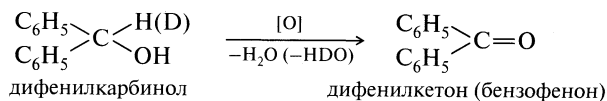
Чтобы установить, какая именно связь раскрывается при взаимодействии карбоновых кислот со спиртами, использовали радиоактивную метку ^{18}O :



что однозначно указало на раскрытие связи $\text{C}_{\text{ацил}}-\text{O}$ в реакции этерификации:



Обычные кинетические данные, как правило, не содержат информации о том, в какой именно момент происходит разрыв данной связи: на стадии, лимитирующей скорость реакции, или на какой-то другой стадии. Решению этого вопроса помогает использование изотопов и установление тех эффектов, которые наблюдаются при этом. Например, в случае разрыва связи C—H на лимитирующей стадии, сравнение скоростей реакций исследуемого соединения и соединения, в котором атом водорода замещен на дейтерий, приведет к приблизительно семикратному (при 25 °C) различию в скоростях (связь C—D всегда прочнее, чем связь C—H). Так было показано, что в случае реакции окисления



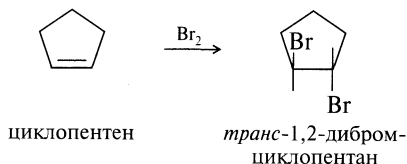
протекающей в щелочном растворе перманганата, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CHON}$ окисляется в 6,7 раза быстрее, чем $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CDOH}$, т. е. для этой реакции характерен первичный изотопный эффект, свидетельствующий о том, что разрыв связи C—H происходит именно на стадии, лимитирующей скорость этой реакции.

Изменение скорости реакции на лимитирующей стадии в цепи последовательных превращений, отражающих механизм реакции, вследствие замены атома водорода на дейтерий, называется *первичным изотопным эффектом*.

Другая ситуация возникает при реакции нитрования бензола. Как показало сравнительное кинетическое исследование, скорости нитрования C_6H_6 и C_6D_6 практически не различаются, и это свидетельствует о том, что разрыв связи C—H осуществляется не на лимитирующей стадии.

Еще одним видом изотопных эффектов является *изотопный эффект растворителя*. Очень часто скорость реакции меняется при переходе от обычного растворителя к дейтерированному, например, при замене H_2O на D_2O или $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ на $\text{C}_2\text{H}_5\text{OD}$ и т. п.

Стереохимические доказательства. Если продукты реакции могут существовать в стереоизомерных формах, то та или иная форма полученного продукта может дать определенную информацию о механизме реакции. Это положение можно хорошо проиллюстрировать на примере реакции электрофильного присоединения к непредельным циклическим соединениям. Так, при бромировании циклопентена реакция приводит к образованию исключительно *транс*-1,2-дибромциклопентана:



Кинетические доказательства. Скорость гомогенной реакции определяется скоростью расходования реагентов или скоростью появления продуктов.

Почти всегда скорость реакции меняется во времени, так как она пропорциональна концентрации, а концентрация реагентов во времени уменьшается. Однако не всегда скорость реакции пропорциональна концентрации всех реагентов. В некоторых случаях изменение концентрации какого-либо реагента не оказывает никакого влияния на скорость, в то же время в других случаях скорость может быть пропорциональна концентрации вещества (например, катализатора), которое даже не фигурирует в стехиометрическом уравнении реакции. Изучение вопроса о том, какие именно реагенты оказывают влияние на скорость, может очень много сказать о механизме реакции.

Установление вида кинетического уравнения, его порядка в исследуемой реакции укажет на тип химического превращения и поможет сделать отнесение к механизму.

По-видимому, самыми полезными кинетическими данными являются сами константы скорости, поскольку по ним можно судить о влиянии на скорость реакции таких факторов, как строение реагентов, природа растворителя, катализатора и так далее, т. е. перевод на количественные соотношения в оценке реакционной способности.

Влияние растворителя на скорость реакции. Если реакция проводится вначале в растворителе 1, а затем в растворителе 2 или 3, то в большинстве случаев можно отметить разницу в скорости реакции, причем подчас различие скоростей может быть очень существенным.

Вопрос о влиянии растворителя на скорость реакции сводится в значительной степени к нахождению свободных энтальпий сольватации реагентов и активированного комплекса, причем последняя величина не может быть определена экспериментально. Ее можно оценить косвенно, причем оценочно, по величине полярности активированного комплекса (степень полярности переходного состояния, привлекая сюда весь арсенал косвенных данных — принцип Хэммонда, уравнение Гаммета — абсолютное значение величины ρ).

И если хотят предсказать влияние растворителя на константу скорости реакции k , то следует оценить взаимодействие с растворителем всех образующихся промежуточных частиц, как каждого из реагентов, так и активированного комплекса. А для этого необходимо знать свойства растворителей, которые, как правило, тоже являются органическими соединениями.

И в заключение этого, одного из наиболее интересных разделов органической химии, необходимо заметить следующее (и частично обобщить).

Для выяснения механизма какой-либо реакции прежде всего необходимо знать ее суммарное уравнение. Следующим шагом является написание всех мыслимых рациональных механизмов. Затем провести исследования (экспериментальные), позволяющие исключить те или иные механизмы, противоречащие наблюдениям или измерениям. В идеальном случае после этих шагов должен остаться один-единственный механизм, который можно считать доказанным.

Важным в этой работе является написание мыслимых рациональных механизмов. Ясно, что они должны опираться на факты и прежде всего на хими-

ческие свойства как субстрата, так и реагента. При отборе мыслимых рациональных механизмов целесообразно использовать аналогии, а также руководствоваться *принципом наименьших структурных изменений*, который гласит: наиболее благоприятны те элементарные процессы, при которых изменения положения атомов и электронных состояний реагентов минимальны. Причина этого проста, она заключается в том, что энергия активации резко возрастает с ростом числа разрываемых в элементарном процессе связей.

ГЛАВА 8

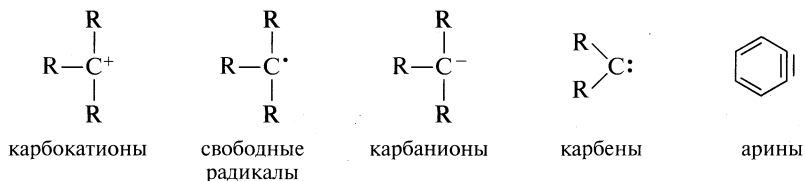
ИНТЕРМЕДИАТЫ В ОРГАНИЧЕСКИХ РЕАКЦИЯХ

8.1. Классификация интермедиатов

Углубление наших знаний о тонких деталях и особенностях протекания органических реакций приводит к выводу о том, что многие, казалось бы совершенно различные, реакции проходят через образование промежуточных продуктов одного и того же характера. И действительно, как увидим далее, такие промежуточные частицы, как карбокатионы, в свободном виде или в составе ионных пар образуются в реакциях нуклеофильного замещения у насыщенного атома углерода, при присоединении протона или катиона к ненасыщенным системам в реакциях электрофильного присоединения и, наконец, в виде σ -комплексов в реакциях электрофильного замещения в ароматическом ряду. Кроме того, с участием карбокатионов осуществляются многочисленные молекулярные перегруппировки.

Изучение образования, свойств и превращений промежуточных продуктов (интермедиатов) является важнейшей задачей в изучении основной проблемы органической химии — установление связи между составом и строением с реакционной способностью — и составляет значительную часть современной органической химии.

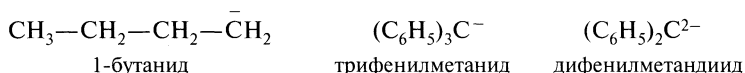
В органической химии известно пять типов частиц, в которых валентность атомов углерода равна двум или трем. Обычно это короткоживущие частицы, существующие (по крайней мере в растворах) только в виде интермедиатов, которые претерпевают быстрое превращение в более устойчивые молекулы. Однако некоторые из них отличаются большой устойчивостью, и их удалось выделить: *карбокатионы, свободные радикалы, карбанионы, карбены и арины* — вот те короткоживущие интермедиаты, которые интенсивно изучаются с целью предсказания хода реакции и ее результата:



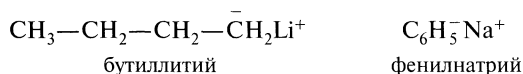
8.2. Карбанионы

Карбанионы, по определению, имеют неподеленную пару электронов и потому являются основанием Брёнстеда. Принимая протон, карбанион превращается в сопряженную кислоту, поэтому образование карбанионов, их устойчивость и реакционная способность напрямую связаны с силой сопряженной кислоты. Чем слабее кислота, тем больше сила основания и тем меньше устойчивость карбаниона. Таким образом, определение порядка устойчивости карбаниона эквивалентно определению порядка кислотности сопряженной кислоты.

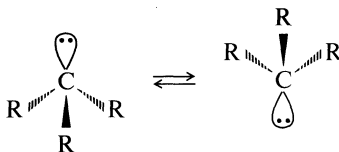
Номенклатура. В соответствии с правилами IUPAC, анионы, образованные отнятием протона или протонов от атома углерода, называют, добавляя окончания *-ид*, *-диид* и т. д. к названию соединения — основы. Например:



Такие названия, как бутиллитий, фенилнатрий, сохраняются:



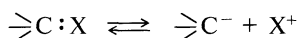
Строение. В связи с невозможностью получения в устойчивом состоянии простых незамещенных карбанионов, их строение неизвестно. Существуют два мнения. Согласно первому, полагают, что центральный атом углерода находится в sp^3 -гибридном состоянии, а неподеленная электронная пара занимает одну из вершин тетраэдра. Таким образом, карбанион должен иметь пирамидальную структуру подобно аммиаку. Пирамидальная структура должна легко претерпевать инверсию:



Скорость инверсии зависит от «степени свободы» карбаниона от противоиона.

Согласно другому мнению, карбанион имеет плоскую структуру и, следовательно, центральный атом углерода находится в sp^2 -гибридном состоянии.

Способы получения. Карбанионы получают в растворах в результате гетеролитического расщепления связи:



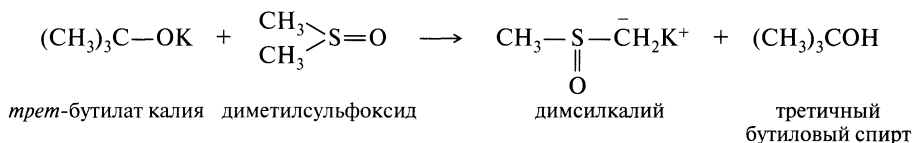
Легкости гетеролиза связи будут способствовать внутренние факторы — делокализация заряда и внешние — способность растворителя к сольватации образующихся ионов.

Основными источниками карбанионов в органическом синтезе служат C—H-кислоты или металлоорганические соединения. Реже используются та-

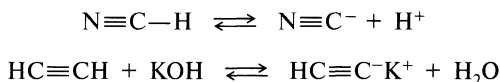
кие реакции, как декарбоксилирование солей карбоновых кислот или присоединение аниона к двойной связи.

Отрыв протона от С—Н-кислот. Для получения карбанионов из С—Н-кислот обычно используют два типа оснований. Из нейтральных оснований чаще всего применяют аммиак и органические основания: трипропиламин, пиридин, анилин. Из других оснований используют производные металлов и четвертичные аммониевые основания: гидроксиды, алкоголяты, феноляты и ацетаты металлов; алкил-, арил- и бензилметаллы; гидриды металлов; амиды металлов; четвертичные аммониевые основания. При этом эффективность каждого типа основания сильно меняется в зависимости от растворителя и стабильности карбаниона.

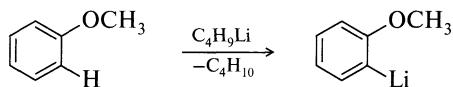
Для увеличения основности реагента, участвующего в отрыве протона, часто используются смешанные системы, например *трет*-бутилат калия в диметилсульфоксиде:



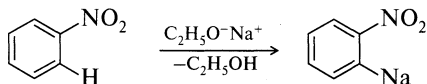
Легкость отрыва протона тем больше, чем более устойчив образующийся анион. При отсутствии специальной активации протон легко отрывается только от атомов углерода в состоянии *sp*-гибридизации:



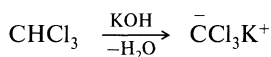
В ароматическом ряду легкость отрыва протона зависит от природы и положения имеющихся в ядре заместителей. Метоксильная группа в *орто*-положении увеличивает скорость реакции отрыва протона в 10^4 раз, а фтор — в 10^6 раз:



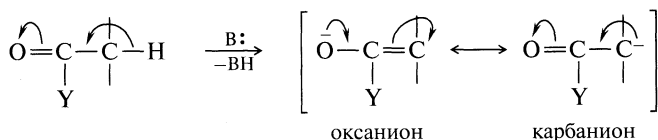
Если на ядро влияют *—M*-эффекты заместителей, то отрыв протона значительно облегчен и может происходить под действием алкоголятов:



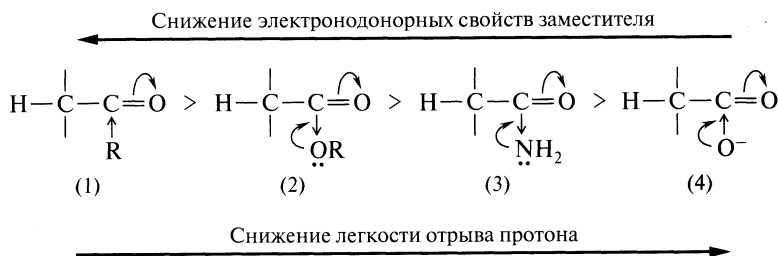
Накопление групп с *—I*-эффектом (галогенов, $^+\text{N}(\text{CH}_3)_3$ и т. п.) позволяет осуществлять отрыв протона, например, в CHCl_3 , действием гидроксида калия:



Присутствие групп-акцепторов с $-M$ -эффектом, таких как карбонил, нитрогруппа, в высшей степени благоприятствует образованию резонансных карбанионов, например енолят-анионов:

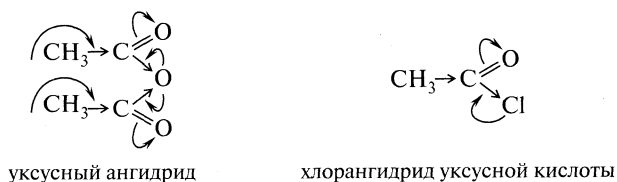


Легкость отрыва протона зависит от природы групп, связанных с карбонилем. Если $-M$ -эффекту карбонила противостоит $+M$ -эффект заместителя, то легкость отрыва протона уменьшается с ростом величины $+M$:

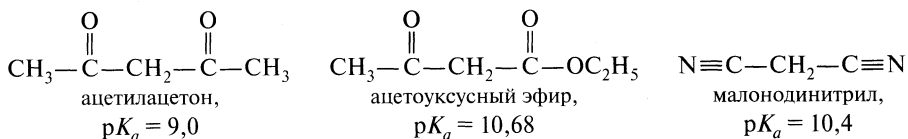


Обычно применяют: щелочи — для кетонов (1), алголяты — для сложных эфиров (2), амиды металлов — для амидов (3) и нитрилов, пространственно затрудненные магнийорганические производные или щелочные и щелочно-земельные металлы — для солей карбоновых кислот (4).

Легкость отрыва протона значительно облегчается, если $-M$ -эффекту «помогает» $-I$ -эффект соседних групп, например ацетильная группа в уксусном ангидриде или хлор в хлорангидриде уксусной кислоты:

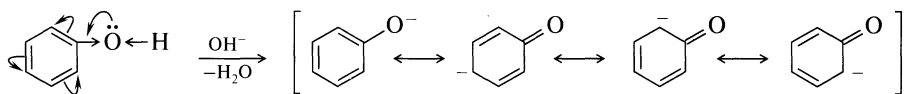


Образование енолят-ионов еще легче происходит, если атомы углерода расположены между активирующими функциональными группами. В этом случае енолизация протекает даже под действием аминов:



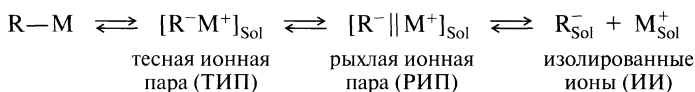
Присутствие трех активирующих групп увеличивает кислотность протона еще больше, однако соответствующие соединения используются в синтезах реже, чем перечисленные выше.

Фенолят-анионы. Фенолы представляют собой частный случай енолов, стабилизированных сопряжением. Вследствие взаимодействия свободной пары электронов гидроксильной группы с π -электронами бензольного кольца (+ M -эффект) фенолы проявляют повышенную кислотность и легко образуют при действии на них NaOH или KOH феноляты:



Таким образом, вследствие + M -эффекта заместителя фенолы и еще в большей степени феноляты проявляют карбанионный характер (в *орто*- и *пара*-положениях).

Диссоциация металлоорганических соединений. Процесс диссоциации металлоорганических соединений на ионы протекает через ряд стадий:



Как видно из этой схемы, процесс диссоциации не останавливается на стадии образования тесной (контактной) ионной пары. В зависимости от природы карбаниона и катиона металла, характера растворителя (его основности и диэлектрической проницаемости) и температуры может образовываться рыхлая (сольватно разделенная) ионная пара и далее — изолированные ионы. Рыхлые ионные пары отличаются от тесных тем, что в них одна или несколько молекул растворителя внедрены между ионами. Дальнейшая агрегация ионов и ионных пар приводит к образованию кластеров с характерными для них физическими и химическими свойствами.

Реакционная способность карбанионов, образованных при ионизации металлоорганических соединений, зависит от:

- природы металла, с которым связан углеводородный остаток. Они тем более реакционноспособны, чем меньше электроотрицательность металла:

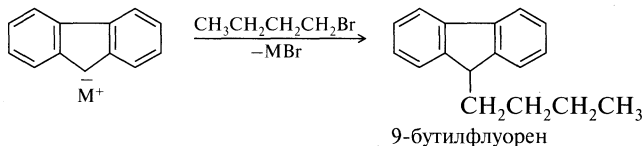
| | | | | | | |
|--------------------------------|--|-----|-----|-----|-----|-----|
| Реакционная способность | $R-K > R-Na > R-Li > R-Mg > R-Al > R-Hg$ | | | | | |
| Электроотрицательность металла | 0,8 | 0,9 | 1,0 | 1,2 | 1,5 | 1,9 |

- степени диссоциации в растворе. Установлено, что реакционная способность убывает в ряду:



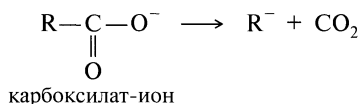
где R_{Sol}^- — сольватированный растворителем ион.

Так, в реакциях солей флуорена с бутилбромидом рыхлые ионные пары реагируют в 3–5 раз, а тесные ионные пары приблизительно в 50 раз медленнее, чем свободные ионы:

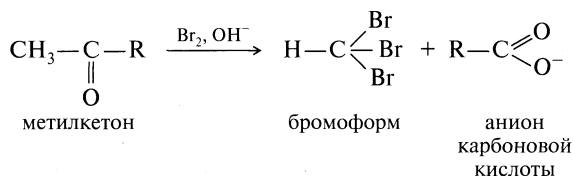


Значительный эффект достигается при использовании макроциклических соединений: краун-эфиров и криптанов, которые способны избирательно сольватировать катионы, оставляя карбанион свободным от влияния противоиона. Например, в присутствии дициклогексил-18-краун-6 анионная полимеризация бутадиена-1,3 (инициатор *n*-бутилнатрий) приводит к образованию высокомолекулярного полибутадиена, содержащего до 80% винильных связей. Степень превращения бутадиена при этом составляет около 100%. В отсутствие краун-эфира был получен в этих же условиях только низкомолекулярный полимер с небольшим выходом.

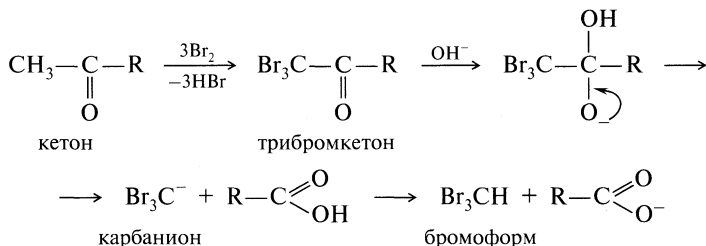
Декарбоксилирование солей карбоновых кислот. В процессе гетеролитической диссоциации связи >C—X в качестве уходящей группы чаще всего выступает протон или катион металла. Однако известны и другие уходящие группы:



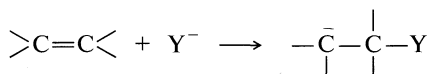
В этих реакциях расщепляется связь углерод—углерод. Подобные реакции успешно протекают с такими карбоновыми кислотами или их солями, у которых R — акцептор электронов. Типичным примером такого способа образования карбаниона является *галоформная реакция*:



В ходе галоформной реакции метилкетоны (или уксусный альдегид) расщепляются под действием галогена или основания, при этом реакция протекает через стадию образования тригалогенкетона с последующей атакой на него гидроксид-иона. В качестве интермедиата в этой реакции образуется устойчивый карбанион:

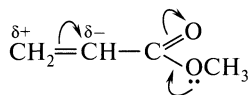


Присоединение анионов к ненасыщенным соединениям. Отрицательный ион, присоединяясь к двойной или тройной углерод-углеродной связи, образует карбанион:

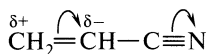


При атаке нуклеофила на π -связь он отдает свою пару электронов на образование с одним из атомов углерода двойной или тройной связи, приводя тем самым к локализации π -электронов на другом атоме углерода, в результате чего образуется карбанион.

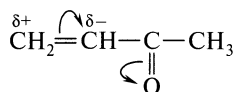
Наиболее успешно присоединение атома к двойной связи происходит, когда последняя активирована электроноакцепторным заместителем:



метильный эфир
акриловой кислоты

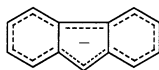


нитрил акриловой кислоты
(акрилонитрил)



метилвинилкетон

Устойчивость и реакционная способность. Одними из самых устойчивых анионов являются циклические карбанионы, в которых отрицательный заряд равномерно распределен между всеми атомами цикла:



флуоренил-анион



циклопентадиенил-анион

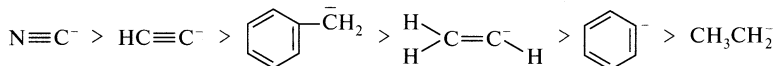
Общее число электронов в этих анионах соответствует правилу Хюккеля ($4n + 2$), что придает анионам особую устойчивость.

Из других факторов, влияющих на устойчивость карбанионов, следует отметить:

- состояние гибридизации атома углерода, несущего отрицательный заряд;
- наличие индуктивных или мезомерных эффектов у атомов или групп, соседних с карбанионным центром.

Состояние гибридизации атома углерода оказывает влияние, придавая атому углерода определенную электроотрицательность. Присутствие электроотрицательного атома азота делает цианид-ион более устойчивым, чем ацетиленид-ион:

Ряд устойчивости
карбанионов



$\text{p}K_a$ сопряженной
кислоты

11

25

35

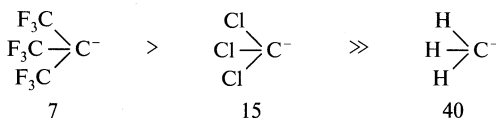
36

37

41

Заместители, проявляющие отрицательные индуктивные эффекты, оказывают стабилизирующую роль, оттягивая свободную электронную пару:

Ряд устойчивости
карбанионов



$\text{p}K_a$ сопряженной
кислоты

7

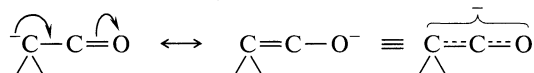
15

40

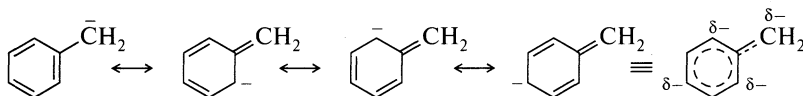
Напротив, электронодонорные заместители увеличивают основность карбаниона, что приводит к его дестабилизации:

| | | | | | | | |
|-----------------------------------|-----------------|---|-----------------------------|---|--|---|---|
| Ряд устойчивости карбанионов | CH_3^- | > | $\text{CH}_3-\text{CH}_2^-$ | > | $\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \diagup \\ \text{CH}^- \\ \diagdown \\ \text{H}_3\text{C} \end{array}$ | > | $\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \diagup \\ \text{C}^- \\ \diagdown \\ \text{H}_3\text{C} \end{array}$ |
| $\text{p}K_a$ сопряженной кислоты | 40 | | ~41 | | ~42 | | ~43 |

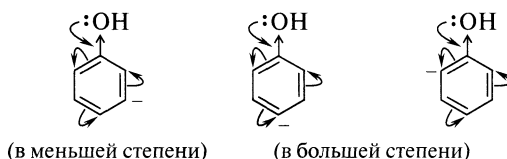
Наибольшее стабилизирующее действие оказывают заместители с отрицательным мезомерным эффектом, так как в этом случае электронная пара смещается к элементу с большей электроотрицательностью и локализуется на нем:



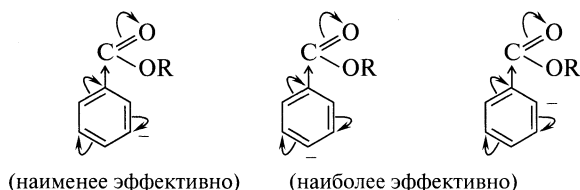
В ароматических системах стабилизация карбаниона достигается за счет еще большей делокализации отрицательного заряда:



Электронодонорные заместители *дестабилизируют* карбанион:



Электроноакцепторные заместители *стабилизируют* карбанион:



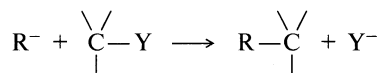
Относительная стабильность карбанионов тем выше, чем в большей степени делокализован отрицательный заряд атома углерода. Чем труднее образуется карбанион, тем выше его энергия и тем в большей степени он реакционноспособен.

Химические свойства. Карбанионы способны участвовать во многих реакциях с образованием как нейтральных молекул, так и заряженных частиц.

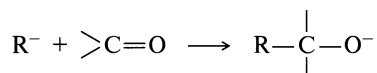
1. Наиболее распространенной реакцией карбанионов является их рекомбинация с положительно заряженными частицами, обычно с протоном или с другой частицей, имеющей вакантную орбиталь на внешней оболочке (реакция между основанием и кислотой Льюиса):



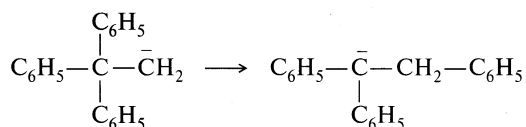
2. Карбанионы способны образовывать связь с насыщенным атомом углерода, замещая одну из четырех групп (реакция S_N2):



3. Карбанионы могут вступать в реакции, при которых они превращаются не в нейтральные молекулы, а опять в отрицательно заряженные частицы. Так, они могут присоединяться по двойным (обычно $>C=O$) связям:



4. Перегруппировки в ряду карбанионов встречаются очень редко, хотя и известны:



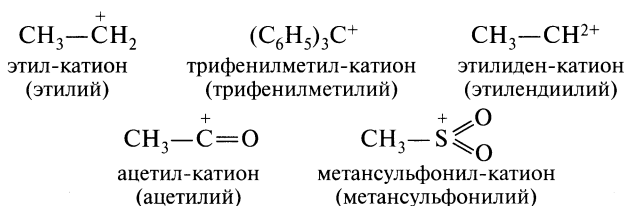
8.3. Карбокатионы

Строение и связанные с ним свойства органических соединений определяются всего двумя принципиальными характеристиками атома углерода — *четырёхвалентностью* и *тетраэдрической направленностью* его связей. На основе этих фундаментальных постулатов удалось описать и предсказать практически все типы структур соединений углерода и все виды изомерии.

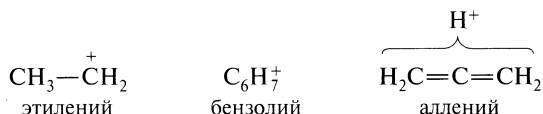
Ситуация стала быстро меняться в последние десятилетия, когда были получены неопровержимые экспериментальные доказательства наличия в молекулах электронодефицитных карбокатионных систем, в металлоорганических соединениях и в других углеродсодержащих системах пента-, гекса- и даже октакоординированных атомов углерода. Соединения подобного типа вошли составной частью в органическую химию как химия гиперкоординированного углерода (Дж. Ола).

Номенклатура. Органические катионы, содержащие положительно заряженный атом углерода, могут быть двух типов: *карбокатионы* с трехвалентным атомом углерода R_3C^+ и *ониевые катионы*, получающиеся при присоединении протона к насыщенному атому углерода.

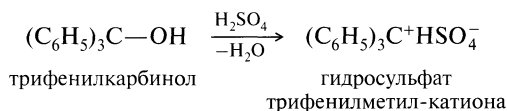
Если катион образован из радикала отнятием электрона или электронов от атома со свободной валентностью, то используют название радикала, добавляя к нему слово *катион* или заменяя суффикс *-ил* в названии одновалентного радикала на суффикс *-илий*. Катионы, в которых положительный заряд несет углерод, называют *карбокатионами*:



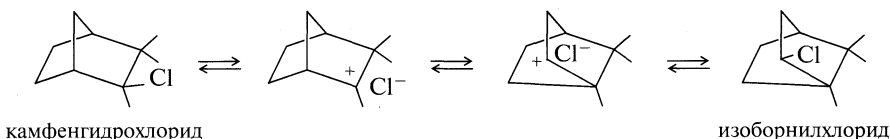
По второму способу, органическим катионам, образующимся при присоединении протона к ненасыщенному углеводороду, дают названия, добавляя суффикс **-ий** к названию соответствующего углеводорода:



Строение. Представление о природе органических катионов первого типа появилось в начале XIX в. в результате исследований производных трифенилметана (А. Гантч). При изменении электрической проводимости раствора трифенилметилгалогенидов в жидком диоксиде серы было обнаружено, что они ведут себя как ионные соединения. Для раствора трифенилкарбинола в серной кислоте была предложена структура соли:

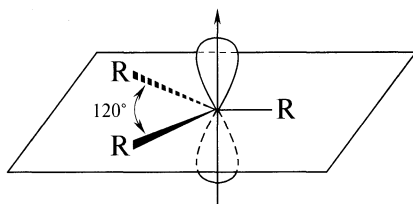


В 1922 г. Г. Меервейн, изучая кинетику реакции перегруппировки гидрохлорида камфена в изоборнилхлорид, пришел к выводу, что реакция протекает не как миграция атома хлора, а как перегруппировка образующегося катионного интермедиата:



Этот фундаментальный вывод Меервейна послужил отправной точкой для современных исследований по изучению свойств и строения карбокатионов, по их участию в химических превращениях.

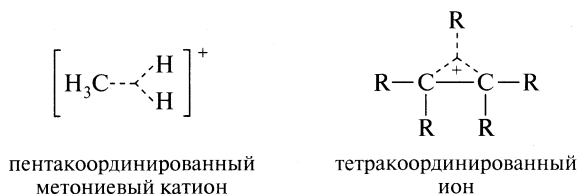
В карбокатионах первого типа положительно заряженный атом углерода имеет на внешней оболочке шесть электронов и, следовательно, находится в sp^2 -состоянии: все три атома, соединенные с ним σ -связями, расположены в углах правильного треугольника; в центре этого треугольника находится атом углерода, имеющий вакантную p -орбиталь, ось которой перпендикулярна плоскости треугольника:



Согласно квантово-механическим расчетам, плоская sp^2 -конфигурация карбокатиона на 84 кДж/моль стабильнее пирамидальной.

Карбокатионы изоэлектронны соединениям бора, в которых, как показало электронографическое исследование, атом бора также находится в центре треугольника.

Карбокатионы второго типа содержат гиперкоординированный атом углерода. CH_5^+ — простейший метониевый катион имеет так называемую *двух-электронную трехцентровую связь*, изображаемую по предложению Дж. Ола, открывшего эти катионы, следующим образом:

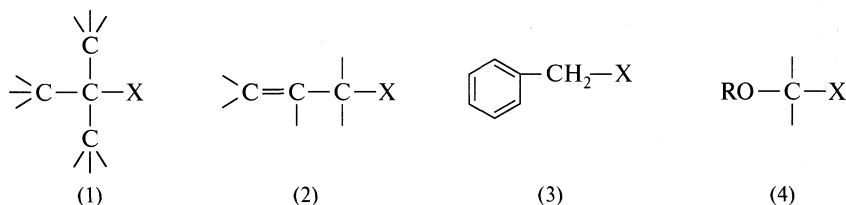


Способы получения. Реакция сольволиза. В ионизирующем растворителе, например в воде, в спиртах или карбоновых кислотах, фрагменты и группы с ярко выраженной способностью к анионоидному отрыву могут отщепляться от атома углерода и давать карбокатионы. Образовавшийся катион в зависимости от его природы и внешних условий может претерпевать различные превращения. Как и карбанионы, они могут образовывать с противоионом и растворителем тесную ионную пару, рыхлую ионную пару и изолированные ионы.

Влияние структуры на легкость образования. Анионоидный отрыв сильно облегчается:

- структурными эффектами пространственного сжатия или напряженности цикла;
- электронными эффектами, особенно +M-эффектами.

Отсюда сольволиз протекает особенно быстро в случае четвертичных производных (1), а также аллильных (2), бензильных (3) и α -алкоксильных соединений (4):



Соединения, содержащие эти группы, подвергаются сольволизу со скоростью, значительно большей, чем соответствующие насыщенные соединения, например, при сольволизе нижеприведенных соединений скорость меняется почти в 100 тыс. раз:

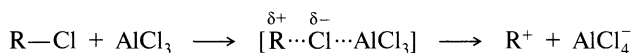
| Соединение | $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ | $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Br}$ | $(\text{CH}_3)_3\text{CBr}$ |
|--------------------|---------------------------------|--|-----------------------------|
| | этилбромид | бензилбромид | <i>трет</i> -бутилбромид |
| $\nu_{\text{отн}}$ | 1 | $\sim 10^3$ | $\sim 10^6$ |

Сольволиз ускоряется в еще большей степени, если эффект пространственного сжатия и мезомерный эффект действуют одновременно и в одном направлении:

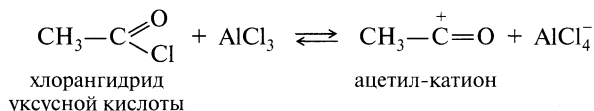
| | | |
|--------------------|--|--------------------------------------|
| Соединение | $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Br}$ | $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CBr}$ |
| $\nu_{\text{отн}}$ | 1 | $\sim 10^6$ |

Электрофильные реакции гетероатомов. Карбокатионы, которые образуются в реакциях сольволиза, не всегда могут быть использованы в тех превращениях органических соединений, которые протекают в более жестких условиях, в частности в реакциях электрофильного ароматического замещения. Для этих целей, как правило, используются галоген- или кислородсодержащие производные углеводов.

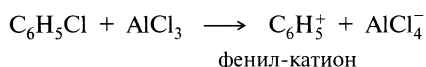
Галоген относится к трудноуходящим группам. Чтобы вызвать отрыв аниона, используют кислоты Льюиса, такие как AlCl_3 или SbCl_4 :



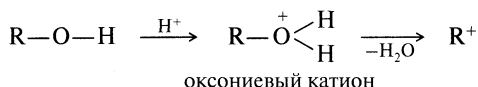
Ангидриды и галогенангидриды карбоновых кислот при взаимодействии с AlCl_3 или SbCl_4 дают ацилиевые катионы:



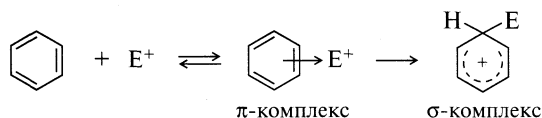
Эта реакция лежит в основе образования ароматических катионов:



Чтобы вызвать отрыв аниона гидроксильной группы в спиртах, чаще всего прибегают к использованию концентрированных минеральных кислот (H_2SO_4 , H_3PO_4 и др.). Спирт, взаимодействуя с протоном кислоты, образует оксониевый катион, в котором легко осуществляется анионоидный отрыв воды (легко уходящая группа):

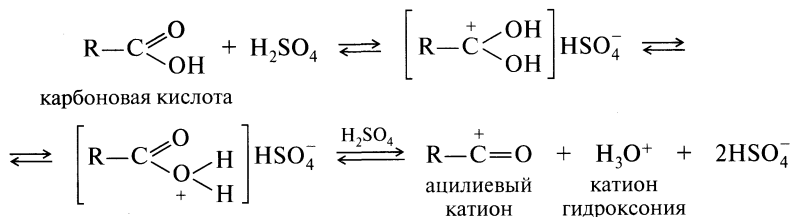


Присоединение электрофильных реагентов к этиленовым или к ароматическим соединениям протекает через стадию образования π -комплекса с последующей его перестройкой в так называемый σ -комплекс, представляющий собой карбокатион:

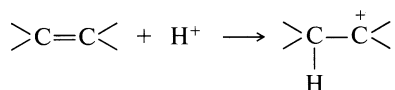


Этот процесс будет подробно рассматриваться в реакциях электрофильного замещения в ароматическом ряду (см. 15.8, книга 2).

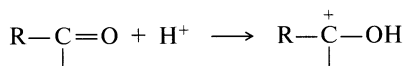
В концентрированной минеральной кислоте карбоновая кислота может образовывать ацилиевый катион:



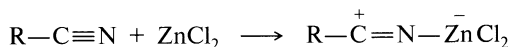
Присоединение катионоидных частиц по кратным связям. Двойные связи алкенов легко протонируются минеральными кислотами с образованием карбокатионов:



Протонирование полярных двойных связей также приводит к образованию карбокатионов:

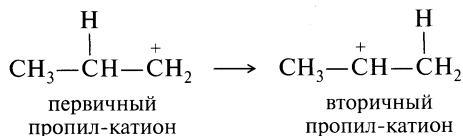


В тех случаях, когда есть вероятность гидролиза, как в случае нитрилов, используются кислоты Льюиса:

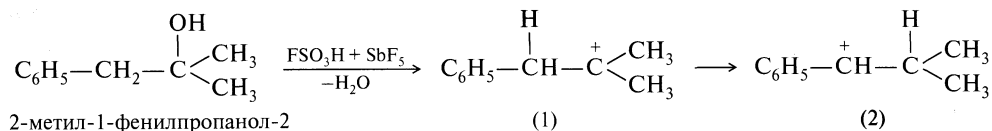


Перегруппировки карбокатионов. Это еще один способ их получения. Перегруппировки могут протекать без изменения углеродного скелета и с изменением.

Перегруппировки без изменения углеродного скелета протекают как 1,2-сдвиг атома водорода с электронной парой. Движущей силой перегруппировки является образование нового более устойчивого катиона:

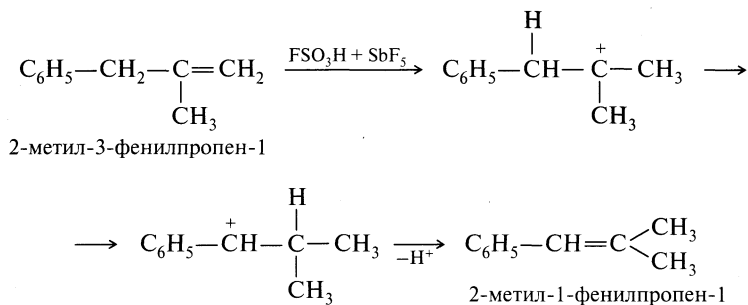


Сдвиг в обратном направлении может происходить только в том случае, если образующийся вторичный катион (из третичного) более устойчив:



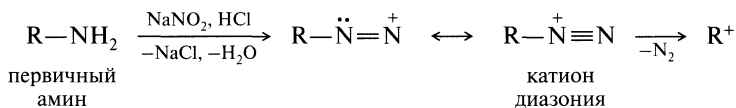
Повышенная устойчивость катиона (2) по сравнению с катионом (1) связана с присутствием в α -положении бензольного кольца.

Перегруппировки алкенов, легко протекающие под действием кислот, проходят через стадию образования карбокатионов:

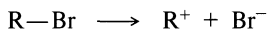


Рассмотренные выше перегруппировки имеют одну общую черту: миграция водорода, алкильной или фенильной группы со своей электронной парой происходит к тому атому углерода, который является электронодефицитным. Кроме атома углерода, электронодефицитным центром могут быть другие атомы, например атом азота или кислорода. Можно ожидать, что и к таким центрам будет происходить перемещение алкильных или ацильных групп. И действительно, в перегруппировках Гофмана, Курциуса, Лоссена, Шмидта, Бекмана электронодефицитным центром является атом азота, а в гидрооксидной перегруппировке электронодефицитным центром является атом кислорода.

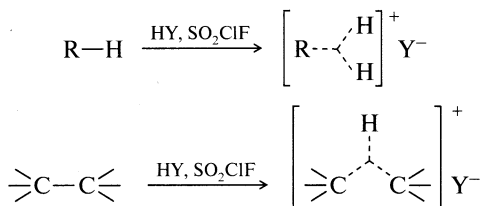
Гетеролитический распад диазокатионов. Нитрозирование первичных алифатических аминов, например, нитритом натрия и разбавленной кислотой ведет к образованию катионов диазония, которые самопроизвольно распадаются с выделением азота и образованием карбокатиона:



Образующийся в этом процессе карбокатион обладает повышенной реакционной способностью, значительно большей, чем катионы, получаемые другими методами, например в реакции



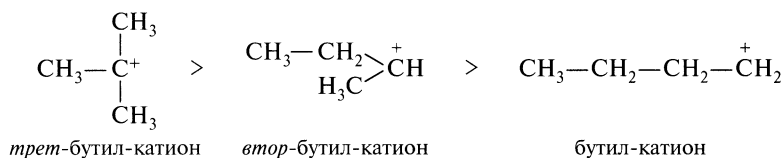
Получение гиперкоординированных карбокатионов (карбониевых ионов). Наиболее эффективными системами для получения гиперкоординированных карбокатионов являются суперкислоты: $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$, $\text{FSO}_3\text{H} + \text{SbF}_5$, $\text{HF} + \text{SbF}_5$. К числу удобных растворителей, обладающих низкой нуклеофильностью для получения карбониевых ионов, принадлежат SO_2 , SO_2ClF и SO_2F_2 :



где $\text{Y}^- = \text{FSO}_3^-, \text{SbF}_5\text{X}^-, \text{SbF}_5(\text{FSO}_3)^-, \text{SbF}_6^-$.

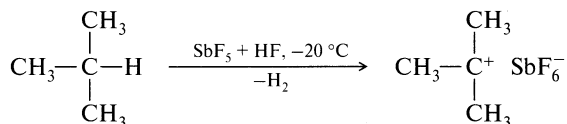
Для подавления нежелательных побочных реакций реакции образования карбониевых ионов ведут при низкой температуре: -120°C (смесь этанола и жидкого азота) или -78°C (ацетон + сухой лед).

Устойчивость. Карбокатионы тем устойчивее, чем в большей степени компенсирован их электронный дефицит электронными эффектами соседних групп. Отсюда в ряду простых алкильных катионов устойчивость падает в ряду: третичные, вторичные, первичные:

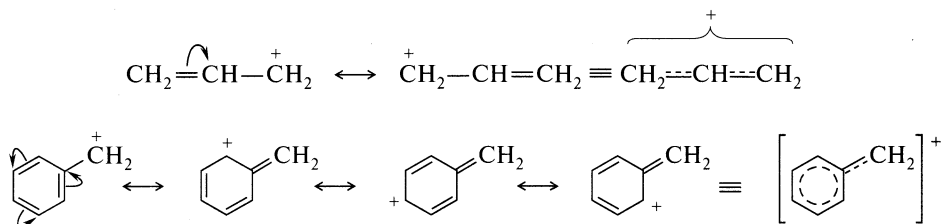


Наблюдаемый порядок устойчивости можно объяснить сверхсопряжением и эффектом поля.

Известно много перегруппировок, при которых первичные или вторичные карбокатионы превращаются в третичные. Более того, все известные алкил-катионы, содержащие четыре и более атомов углерода, при нагревании образуют *трет*-бутил-катион. С помощью суперкислот можно получить в твердом состоянии устойчивые соли *трет*-бутил- и *трет*-пентил-катионов:

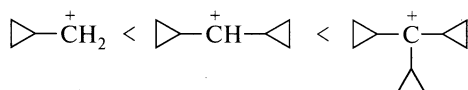


Если положительно заряженный атом углерода находится в сопряжении с двойной связью, устойчивость катиона повышается вследствие увеличения делокализации. Наиболее устойчивы аллильные и бензильные катионы:

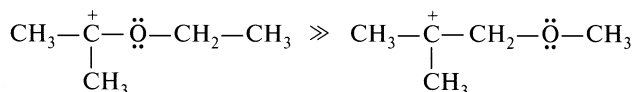


Еще в большей степени устойчивы диарилметил- и триарилметил-катионы.

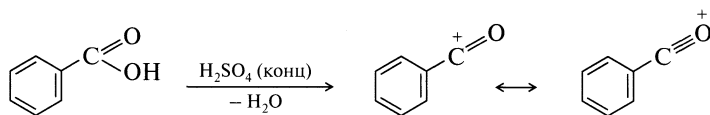
Считается, что циклопропилметил-катионы даже более устойчивы, чем бензильные:



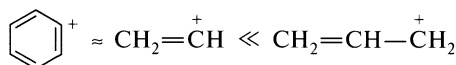
Наличие в положении, соседнем к электронодефицитным центрам, гетероатома, несущего неподеленную электронную пару, заметно увеличивает устойчивость карбокатиона:



Даже такие катионы, как ацилиевые, проявляют устойчивость, сравнимую с устойчивостью *трет*-бутил-катиона:




При отсутствии резонансной стабилизации устойчивость карбокатиона намного меньше. Низкой устойчивостью обладают винил- и фенил-катионы:



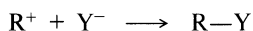
Химические свойства. Независимо от способа образования и типа карбокатионы чаще всего представляют собой короткоживущие промежуточные частицы, которые без выделения вступают в дальнейшие реакции с образованием устойчивых продуктов. И если трехвалентные карбокатионы играют главенствующую роль в электрофильных реакциях с π - и n -донорами, то пентакоординированные карбониевые ионы являются ключевыми промежуточными соединениями для электрофильных реакций σ -доноров, т. е. простых C—H- и C—C-связей (табл. 8.1).

Таблица 8.1. Сореагенты карбокатионов

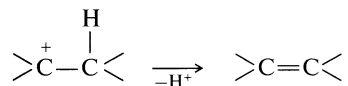
| n -Доноры (с неподеленной парой электронов) | π -Доноры | σ -Доноры (со связанной парой электронов) |
|---|---|--|
| $-\ddot{\text{O}}-$ $-\ddot{\text{S}}-$ $\text{>}\ddot{\text{N}}$ $-\ddot{\text{H}}\text{al:}$ | >C=C< $-\text{C}\equiv\text{C}-$  | >C-H >C-C< H-H |

Отсюда возможны следующие направления химических превращений карбокатионов:

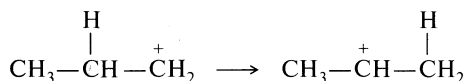
- взаимодействие с частицами, имеющими электронную пару:



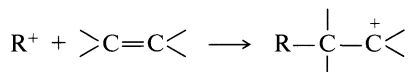
- фрагментация карбокатиона с образованием непредельного соединения:



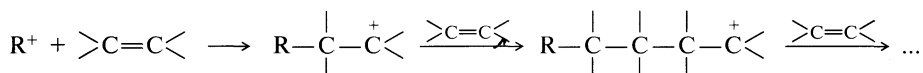
- перегруппировки с образованием более устойчивого катиона:



- присоединение к ненасыщенным системам:

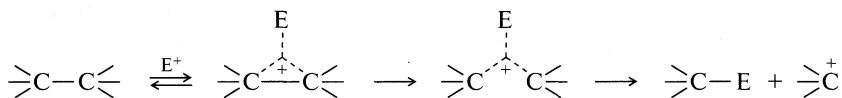


В последних двух превращениях карбокатиона образуются новые катионы, которые далее реагируют по первому или второму пути и таким образом стабилизируются. Стабилизация может пойти и по пути образования высокомолекулярных соединений, как, например, при катионной полимеризации алкенов:

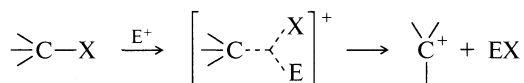


Реакции в суперкислых средах. При сближении электрофила E^+ , полученного в суперкислых средах (им может быть как H^+ , так и карбокатион $\geq C^+$), с субстратом атака осуществляется на те участки молекулы, которые в наибольшей степени обогащены электронами, в первую очередь на несвязанные пары электронов атомов O, N, Cl и т. д. и π -центры. При их отсутствии электрофилы будут атаковать электроны σ -связей.

При этом реакция электрофила с субстратом протекает через стадию образования гиперкоординированного катиона (карбониевого иона):



Подобным же образом в условиях катализа сильными кислотами, включающего образование интермедиатов пентакоординированным атомом, расщепляются и многие связи углерод–гетероатом:

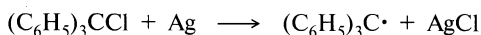


Дальнейшая стабилизация образовавшегося карбокатиона будет идти по одному из вышеобозначенных направлений.

8.4. Радикалы

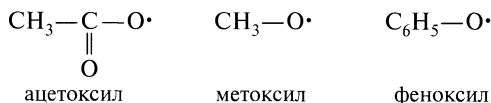
Понятие о радикалах впервые было введено А. Л. Лавуазье в его теории кислот, согласно которой радикалы — элементы или группы элементов, которые при соединении с кислородом дают кислоту. Кислородная теория кислот вскоре утратила свои позиции, но термин «радикал» стали употреблять для обозначения групп, сохраняющихся в неизменном виде в реакциях.

Первыми исследованиями в химии радикалов стали работы М. Гомберга (1900) по изучению трифенилметильного радикала, который он получил по реакции



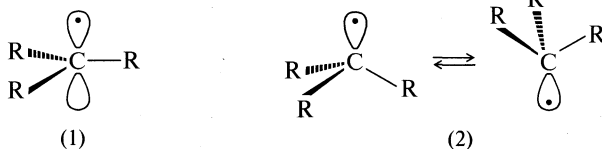
После работы Ф. А. Паннета (1929) представление о короткоживущих свободных радикалах в газофазных реакциях широко утвердилось. Вслед за этим были получены неоспоримые доказательства протекания радикальных реакций в растворе. Исследованию реакций в растворах в значительной степени способствовало возникновение хроматографических и спектроскопических методов количественного анализа продуктов. Еще важнее было то, что методом ЭПР удалось обнаружить свободнорадикальные частицы во многих реакциях.

Номенклатура. Свободные радикалы из алканов или циклических структур получают те же названия, что и замещающие группы, например: метил CH_3 , фенил C_6H_5 . Если название радикала оканчивается на **-и** (ацетокси-, метокси-), то этот суффикс меняется на **-ил**:

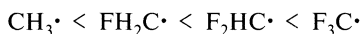


Строение. Радикал лучше всего определять как *атом или группу атомов с неспаренным электроном*. Углеродные радикалы можно рассматривать как промежуточную форму между карбокатионами и карбанионами.

Как было отмечено выше, карбокатионы имеют плоскую структуру. Центральным атомом углерода образует систему гибридных sp^2 -орбиталей, перпендикулярно к которым расположена вакантная p_z -орбиталь. Карбанионы имеют пирамидальную структуру с sp^3 -гибридизованным центральным атомом углерода. Углеродные радикалы могут существовать в двух формах. Если неспаренный электрон находится на p -орбитали sp^2 -гибридизованной системы, то радикал имеет плоское расположение заместителей (1). Если неспаренный электрон занимает одну из четырех sp^3 -гибридизованных орбиталей, то образуется пирамидальная структура (2):



Физико-химическими методами (ИК-, УФ- и ЭПР-) установлено, что простые алкильные радикалы имеют плоскую структуру. Однако, если углеродный радикал содержит высокоэлектроотрицательный заместитель, конфигурация становится более пирамидальной, и это отклонение увеличивается с увеличением числа электроотрицательных заместителей. В ряду фторзамещенных алкильных радикалов степень «пирамидальности» возрастает:



Инициаторы и ингибиторы радикальных реакций. Стабильные свободные радикалы можно обнаружить и охарактеризовать обычными методами — ИК- и УФ-спектроскопии, а методом ЭПР можно изучить их тонкую структуру.

Однако в большинстве своем радикалы существуют лишь короткое время и не присутствуют в сколько-нибудь значительных количествах. Тем не менее протекание реакции по радикальному механизму можно установить исходя из природы реагентов и продуктов реакции, а также особенностей поведения реакционной системы в различных условиях. Например:

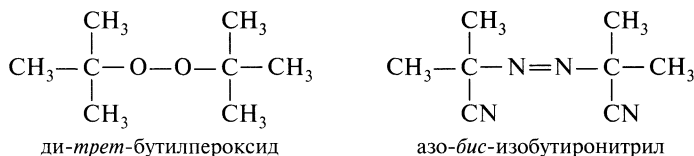
1. Обнаружение в составе продуктов реакции димеров или соединений, которые образовались против правила Марковникова, является хорошим свидетельством протекания реакции по радикальному механизму.

2. Чувствительным химическим тестом на присутствие свободных радикалов может служить сополимеризация смеси стирола и метилметакрилата. Если сополимеризация происходит в присутствии катионов, то полимер содержит только стирол; если же в системе есть свободные радикалы, то сополимер содержит равные доли стирола и метилметакрилата. При полимеризации в присутствии анионов полимерный продукт содержит метилметакрилат.

3. Протеканию реакции по радикальному механизму благоприятствуют неполярные растворители, по ионному — полярные с высокой диэлектрической проницаемостью.

4. Свободнорадикальные реакции можно затормозить ингибиторами или ускорить введением инициаторов.

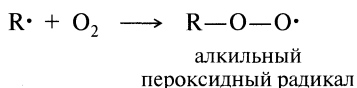
Инициаторы. Это соединения, которые легко подвергаются гомолитическому расщеплению с образованием радикалов, например:



Эффективным инициатором радикальных реакций является тетраэтилсвинец $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$. Если добавить к смеси хлора и метана незначительное количество тетраэтилсвинца (~0,1%), температура, необходимая для инициирования реакции, понижается с 400 до 150 °С.

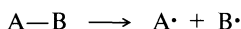
Ингибиторы. Это вещества, активно взаимодействующие с радикалами и замедляющие ход реакции. Обычными ингибиторами являются кислород, иод, фенолы, амины и другие соединения. Механизм их действия заключается

в образовании с радикалом нового, более устойчивого (и малореакционноспособного) радикала. Таковыми, например, являются пероксидные радикалы:



Способы получения. Существуют два способа, посредством которых могут образовываться радикалы:

- гомолитический разрыв ковалентной связи:



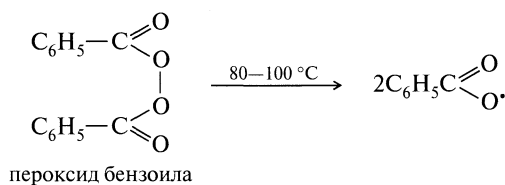
- перенос одного электрона на ион или с иона:



Энергия, необходимая для разрыва ковалентной связи, может передаваться молекуле при *термолизе*, *фотолизе* и *радиолизе*, а также в процессах механохимического синтеза.

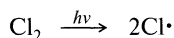
Одноэлектронный перенос осуществляется с помощью неорганических ионов или электрохимическим путем; при этом перенос электрона на субстрат является восстановлением, а отрыв электрона от субстрата — окислением.

Термолиз. При термолизе любых органических соединений при достаточно высокой температуре (~800 °C) образуются радикалы. Молекулы со сравнительно слабыми связями (80—100 кДж/моль) диссоциируют с достаточно высокой скоростью в растворах при температурах ниже 150 °C. Такие процессы представляют собой удобный метод получения свободных радикалов. Особенно легко распадаются в гомолитических реакциях соединения с пероксидной связью:

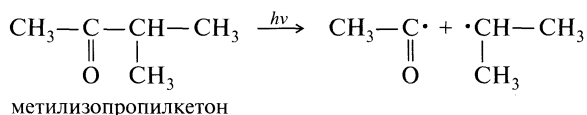


Фотолиз. Гомолитический разрыв связи может осуществляться в результате поглощения УФ-излучения. Энергия света с длиной волны от 600 до 300 нм составляет 200—400 кДж/моль, что соответствует энергии ковалентных связей. При поглощении кванта света молекулой *n*- или *π*-электроны переходят на возбужденный синглетный уровень π^* , на котором спины электронов спарены. Это возбужденное состояние обычно имеет избыточную колебательную энергию, которая приводит к следующим процессам: а) испускается излучение (флуоресценция) и молекула возвращается в основное состояние; б) энергия передается молекулам растворителя; в) переход из возбужденного синглетного в возбужденное триплетное состояние; г) гомолитический распад с образованием двух радикалов, в которых спины антипараллельны.

Типичным примером реакции фотолиза, используемого для получения радикалов, является фотохимическое расщепление молекулы хлора в реакции галогенирования алканов:



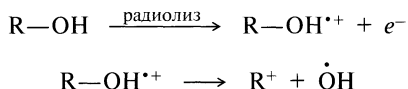
или кетонов под действием УФ-излучения:



В отличие от термоллиза при фотолизе энергия поступает к молекулам квантами определенной величины, поэтому фотолиз представляет собой более селективный метод гомолитического распада.

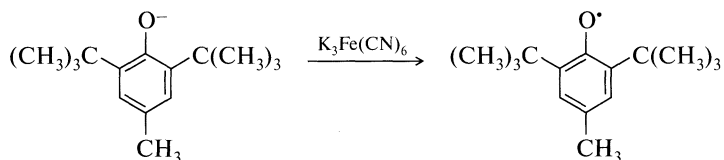
Радиолиз. Энергию, необходимую для гомолитического разрыва ковалентных связей, можно сообщить молекуле от источника излучения высокой энергии, например γ -излучением от ^{60}Co , рентгеновского излучения или электронов высокой энергии.

Поглощаемое излучение при радиолизе характеризуется намного большей энергией, чем при фотолизе, поэтому возбуждение приводит к образованию так называемых *горячих радикалов*. Другое важное отличие радиолиза состоит в том, что излучение высокой энергии может привести к образованию катион-радикалов. Катион-радикал может затем распадаться по гомолитическому механизму с образованием радикала и катиона:

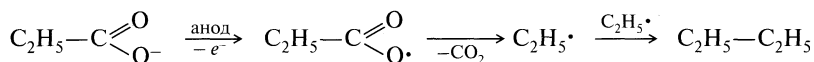


Радиолиз и фотолиз различаются еще и в том отношении, что в первом случае радикалы образуются в кластерах вдоль всего пути ионизирующей частицы, тогда как при фотолизе радикалы образуются во всем объеме системы случайным образом.

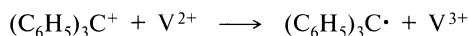
Окисление. Если анион теряет один электрон, то он становится нейтральным радикалом. Процессы этого типа чрезвычайно распространены в биологических системах. Один из методов образования стабильных радикалов заключается в окислении $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ феноксильных ионов:



В синтезе алканов по Кольбе окисление осуществляется электрохимически:



Восстановление. Перенос электрона на карбокатион приводит к образованию радикалов. Стабильный трифенилметил-катион можно восстановить до стабильного трифенилметил-радикала, если на первый подействовать хлоридом ванадия (V^{2+}):

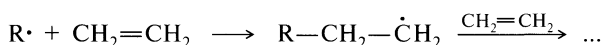


Этот процесс можно провести электрохимически.

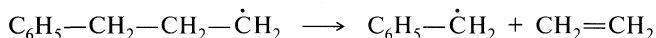
Механохимический синтез. Измельчение, вальцевание, быстрое перемешивание, гомогенизация, криолиз, обработка ультразвуком, а также другие методы физико-механической переработки высокомолекулярных соединений (пластмасс, синтетических волокон, пищевых продуктов, каучуков и т. д.) широко используются в производстве с целью получения новых продуктов, характеризующихся более широким набором свойств. Возникающие в этих процессах свободные радикалы инициируют целый ряд химических процессов.

Другие методы. Свободные радикалы могут образовываться из других свободных радикалов:

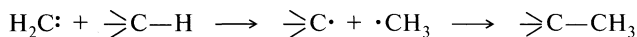
- при реакции между радикалом и молекулой:



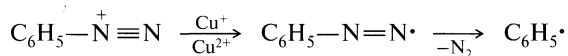
- при расщеплении радикала:



- из триплетного карбена в реакциях отщепления—присоединения:



Разложение солей диазония солями металлов, способных отдавать электрон, нашло применение в органическом синтезе (см. реакции Меервейна, Зандмейера, Гаттермана и др.):



катион фенилдиазония

фенил-радикал

Устойчивость радикалов. Стабильность свободных радикалов зависит от трех факторов:

- способности атомов или групп атомов, соединенных с радикальным центром, делокализовать неспаренный электрон (электронные эффекты заместителей);

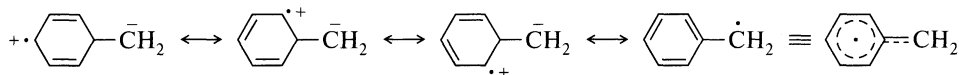
- пространственных факторов;
- конформационных факторов.

Электронные эффекты заместителей. Подобно тому, как карбокатионы стабилизируются за счет $+I$ - и $+K$ -эффектов соседних групп и атомов, а также за счет делокализации заряда по π -орбитальной системе (например, ароматического кольца), стабилизация радикала также обеспечивается этими эффектами. Вместе с тем необходимо отметить, что индуктивный эффект в минимальной степени влияет на стабильность радикалов. Наибольший эффект вносят $+K$ - и $+M$ -эффекты заместителей.

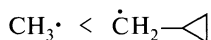
Стабильность алкильных радикалов, как и карбокатионов, повышается в ряду:

| | | | | | | | |
|--|--------------------|-----|-------------------------------|-----|--|-----|---|
| Устойчивость радикалов | $\text{CH}_3\cdot$ | $<$ | $\text{CH}_3\text{CH}_2\cdot$ | $<$ | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{CH} \cdot \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$ | $<$ | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C} \cdot \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ |
| | (1) | | (2) | | (3) | | (4) |
| Энергия диссоциации связей >C-H , кДж/моль | 435 | | 410 | | 393 | | 370 |

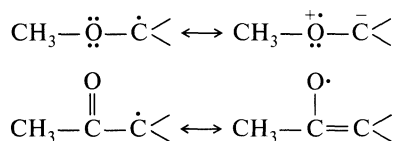
Способность алкильных групп стабилизировать радикалы определяется сверхсопряжением. При этом наибольшее влияние оказывают электроны $\beta\text{-C-H}$ -связи. В *трет*-бутильном (4) радикале 9 C—H-связей участвуют в стабилизации радикала, в изопропильном (3) — 6, в этильном (2) — только 3, а в метильном (1) — 0. Замена атома водорода на фенильную группу приводит к значительному повышению стабильности радикала вследствие делокализации неспаренного электрона:



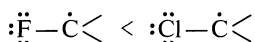
Циклопропильные группы также резко повышают стабильность радикала вследствие резонансного взаимодействия между циклопропильной группой и радикальным центром. Так, метилциклопропильный радикал более устойчив, чем метильный:



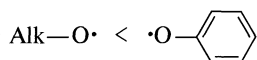
Интересно, что электронодонорные и электроноакцепторные заместители способствуют делокализации электрона в радикале:



В ряду галогенов α -атомы хлора более эффективно стабилизируют радикал, чем α -атомы фтора:



Вследствие делокализации неспаренного электрона феноксильные радикалы более устойчивы, чем алкоксильные:



Количественной мерой стабилизирующего действия заместителей служит понижение спиновой плотности у радикального центра (%). На основании определения констант сверхтонкого взаимодействия с протонами $\beta\text{-CH}_3$ -групп

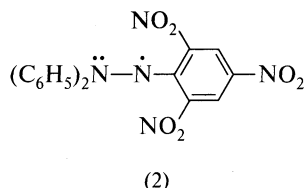
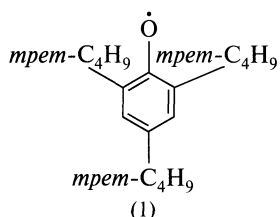
в спектрах ЭПР радикалов $\text{CH}_3-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{X}$ были получены следующие значения понижения спиновой плотности заместителями X:

| Заместитель X | C_6H_5 | OC_2H_5 | $\text{C}\equiv\text{N}$ | $\text{C}(=\text{O})-\text{C}_2\text{H}_5$ | OH | $\text{C}(=\text{O})-\text{OC}_2\text{H}_5$ | CH_2OH |
|---------------------------------|------------------------|-------------------------|--------------------------|--|-------------|---|------------------------|
| Понижение спиновой плотности, % | 30 | 15 | 15 | 17 | 16 | 7 | 8 |

Влияние пространственных факторов. На стабильность радикалов оказывают сильное влияние пространственные факторы, которые могут затруднить бимолекулярные реакции радикалов, приводящие к диспропорционированию или димеризации. При этом стабильность радикала повышается в большей степени:

- при введении заместителя в *орто*-, чем в *пара*- и *мета*-положения;
- с ростом числа и размеров *орто*-заместителей.

Стерическое экранирование радикального центра, как, например, в 2,4,6-три-*трет*-бутилфеноксильном радикале (1), приводит к исключительно высокой его устойчивости и, соответственно, к низкой реакционной способности. Димеризация подобного типа радикалов затруднена из-за стерических препятствий. По этой же причине они не могут диспропорционировать. Самым известным стабильным органическим радикалом, по-видимому, является 2,2-дифенил-1-пикрилгидразин (2):



Наряду со стерическим экранированием радикального центра объемными заместителями стабильность радикалам придает высокая степень делокализации неспаренного электрона по ароматическим кольцам молекулы.

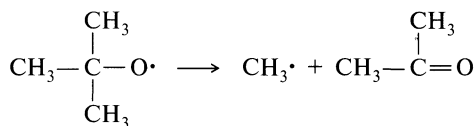
Роль стерических факторов незначительна в реакциях радикалов с малыми молекулами, например с кислородом.

Конформационные эффекты. Третий фактор существенный главным образом для углеводородных радикалов. Это способность радикального центра принимать плоскую конформацию. Отклонения от плоской структуры обычно понижают стабильность радикала.

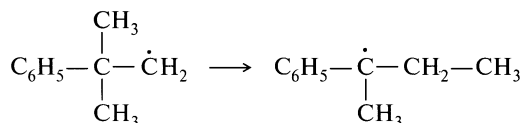
Химические свойства. В противоположность карбокатионам и карбанионам, которые возникают в результате гетеролитического распада, свободные радикалы образуются при гомолитическом расщеплении и электрически нейтральны. Вследствие дефицита одного электрона они обладают *электрофильным характером* и склонны атаковать электронные пары π -, n - и даже $\geq\text{C}-\text{H}$ -связей.

В соответствии с принятой классификацией различают мономолекулярные реакции радикалов и бимолекулярные реакции между двумя радикалами и молекулами.

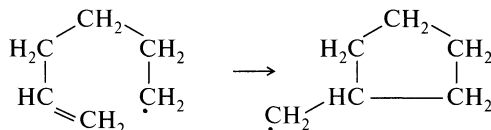
Мономолекулярные реакции. Реакции фрагментации могут проходить как в растворах, так и в газовой среде. Эти реакции являются обратными реакциями присоединения радикалов:



Перегруппировки радикалов, которые встречаются гораздо реже, чем перегруппировки в ряду карбокатионов:

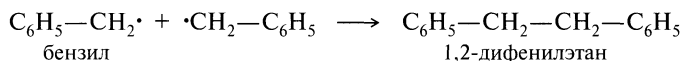


Реакции циклизации радикалов, например:

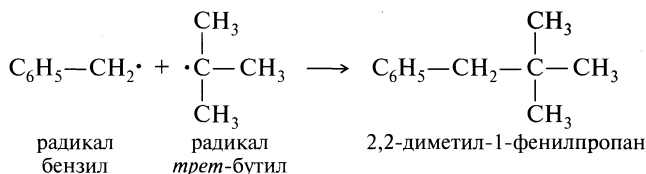


Бимолекулярные реакции между двумя радикалами. Они могут быть реакциями рекомбинации и реакциями диспропорционирования.

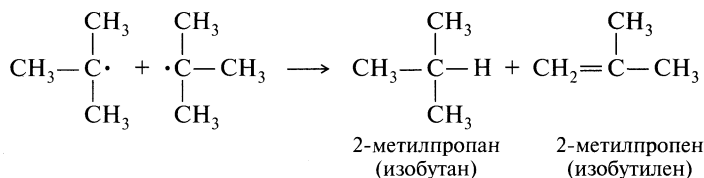
Реакции соединения одинаковых радикалов называются **реакциями димеризации**:



Подобные реакции протекают и между различными радикалами. В этом случае их называют **реакциями рекомбинации**:

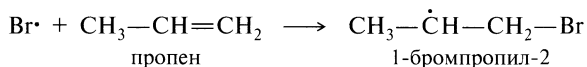


Реакции диспропорционирования — это реакции, которые включают перенос атома водорода от одного радикала к другому:



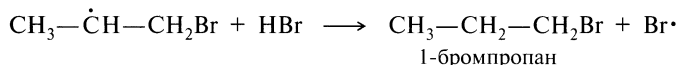
Бимолекулярные реакции между радикалами и молекулами. Их классифицируют как реакции присоединения, отщепления и замещения.

В реакциях присоединения ненасыщенный субстрат может быть алкеном, алкином, ареном или другим ненасыщенным соединением:

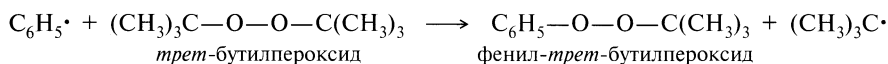


Большое значение реакций присоединения связано с их участием в процессах роста цепи при радикальной полимеризации.

Реакции отщепления — это вторая стадия в суммарной реакции присоединения к ненасыщенной системе, которая протекает по радикальному механизму:



Реакции замещения — гомолитические реакции замещения, аналогичные реакциям нуклеофильного замещения (см. реакции S_N2), встречаются гораздо реже. Как правило, они включают атаку радикала по гетероатомам:



Реакции с переносом электрона. Радикалы могут окисляться (или восстанавливаться) в результате переноса электрона. Реакции этого типа протекают с участием металла переменной валентности:



Реакционная способность радикалов. Короткоживущие радикалы проявляют очень широкий спектр реакционной способности. Относительный ряд реакционной способности, основанный на прочности связей углерод—водород при радикальном центре, включает следующую последовательность:

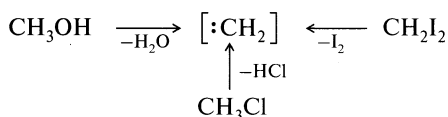


где R — алкил.

8.5. Карбены

Карбены — нестабильные соединения двухвалентного углерода — наряду с ионами и радикалами являются в органической химии одним из основных классов высокореакционных интермедиатов, определяющих направление протекания химических реакций и характер образующихся частиц.

Первые работы по химии карбенов появились в середине XIX в., т. е. еще до создания теории химического строения. Это были попытки Ж. Б. А. Дюма, А. М. Бутлерова и других исследователей получить метилен как стабильное соединение дегидратацией метанола, дегидрохлорированием метилхлорида и деиодированием диiodметана:

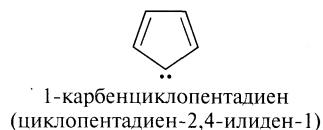
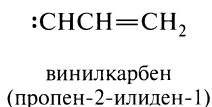
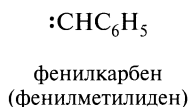
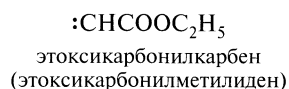
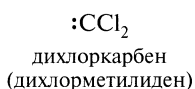
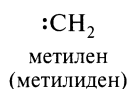


Химия карбенов началась с классических работ Г. Штаудингера. Он получил первые надежные данные о том, что карбены представляют собой лишь

промежуточные частицы и не могут быть идентифицированы традиционными химическими методами.

Карбены участвуют во многих химических реакциях. С участием карбенов связаны прежде всего многие пиролизические процессы переработки углеводородов, получения тетрафторэтилена и другие технологические процессы. Широкие перспективы открывают реакции тонкого органического синтеза, в основе которых лежат карбены. Все возрастающую роль играют комплексы переходных металлов с карбенами. С их участием протекают такие важные процессы, как реакция Фишера—Тропша, метатезис алкенов, полимеризация циклоалкенов с раскрытием цикла, синтез хиральных циклопропановых соединений.

Номенклатура. Существует две системы названия карбенов: *карбеновая* и *илиденовая*. Согласно карбеновой номенклатуре карбены рассматривают как производные простейшего их представителя — *метилена*. В рамках данной системы названия производных метилена (карбена) строят по обычным правилам заместительной номенклатуры. Для циклических карбенов с карбеновым атомом в цикле используют основу *-карбен*. Более логичной и универсальной является *илиденовая* номенклатура, согласно которой карбеновый центр обозначается окончанием *-илиден* с соответствующим цифровым локантом:



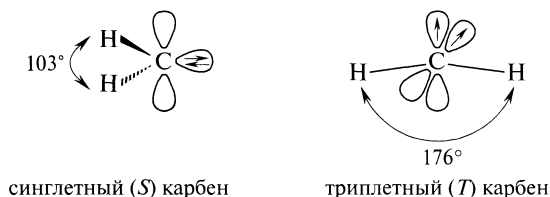
Строение. В табл. 8.2 карбены сопоставлены с другими интермедиатами, которые образуются в химических реакциях.

Таблица 8.2. Электронное строение основных интермедиатов

| Название | Символ | Число ковалентных связей | Число валентных электронов | Число неспаренных электронов |
|--------------|---------------------|--------------------------|----------------------------|------------------------------|
| Карбанионы | >C^- | 3 | 8 | 0 |
| Радикалы | >C^\bullet | 3 | 7 | 1 |
| Карбокатионы | >C^+ | 3 | 6 | 0 |
| Карбены: | | | | |
| синглетные | $(S)\text{>C:}$ | 2 | 6 | 0 |
| триплетные | $(T)\text{>C:}$ | 2 | 6 | 2 |

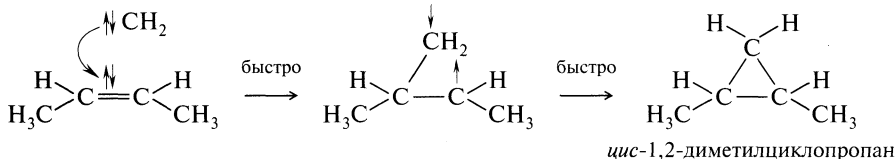
Наличие электронного секстета на внешней электронной оболочке атома углерода в карбенах сближает их (формально) с карбокатионами. Однако карбены могут существовать в двух электронных состояниях, отличающихся своей мультиплетностью. В более богатом энергией синглетном состоянии несвязанные электроны занимают одну и ту же орбиталь и имеют противополо-

ложные спины, а в более стабильном триплетном состоянии эти электроны занимают разные орбитали, но имеют параллельные спины:

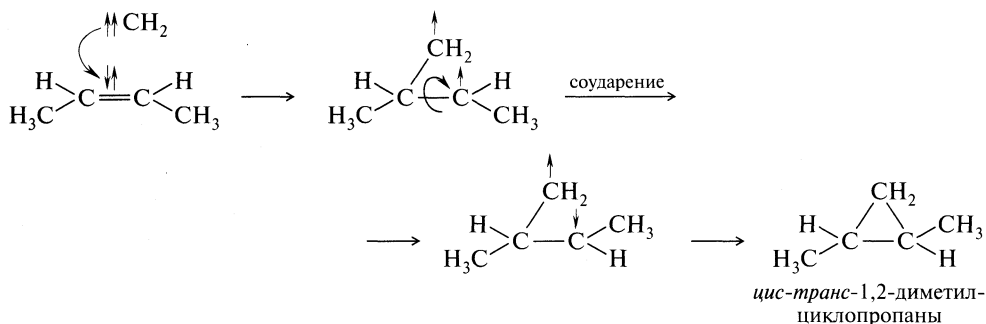


Состояние карбенов определяется способом их получения. Расчет по методу молекулярных орбиталей показывает, что разность энергий синглетного и триплетного состояний простейшего карбена :CH_2 составляет 37,7—41,8 кДж/моль.

Простой метод распознавания синглетных и триплетных частиц (метод С. Скелла) основан на известной реакции присоединения карбенов по двойной связи с образованием производных циклопропана. Если к *цис*-бутену-2 присоединяется синглетная частица, образующийся циклопропан должен представлять собой *цис*-изомер, поскольку перенос двух пар электронов должен происходить либо одновременно, либо в быстрой последовательности:

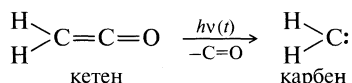


При атаке триплетной частицей новая ковалентная связь не может быть образована неспаренными электронами, так как, согласно правилу Гунда, они имеют параллельные спины. Неспаренные электроны могут образовывать связь с электроном двойной связи, имеющим противоположный спин; при этом остаются два неспаренных электрона с одинаковыми спинами, которые не могут образовывать связь сразу, а должны ждать процесса соударения, при котором один из электронов поменяет свой спин на противоположный. За это время происходит свободное вращение вокруг связи C—C, и в результате образуется смесь *цис*- и *транс*-1,2-диметилциклопропанов:

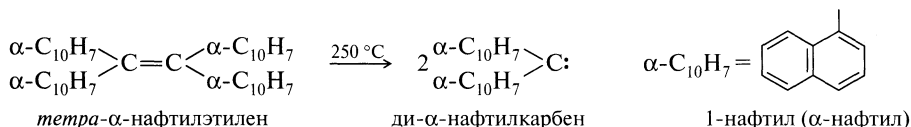


Способы получения. Методы получения карбенов принято разделять на две большие группы: методы, основанные на высокоэнергетическом воздей-

Расщепление соединений с двойными связями — фотолиз или термолиз кетена — один из важнейших способов получения карбена:

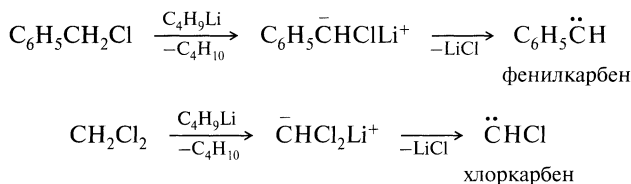


Расщепление неполяризованной двойной связи лишь в редких случаях приводит к карбенам. В случае пространственно затрудненных двойных связей реакция может протекать в более мягких условиях. Так, тетра- α -нафтилэтилен при 250 °C распадается на две молекулы ди- α -нафтилкарбена:

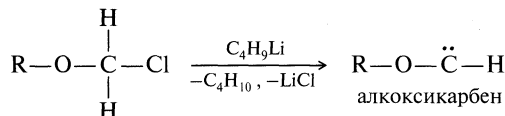


Сольволитические методы. Основу сольволитических методов генерирования карбенов составляют реакции α -элиминирования, отличающиеся от термических и фотохимических процессов ионным характером промежуточных частиц и условиями их проведения. Они, как правило, протекают в полярных растворителях под действием органических или неорганических оснований.

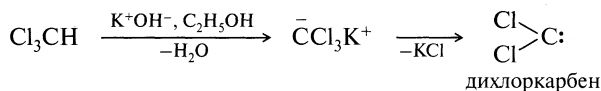
Дегидрогалогенирование (отщепление H^+ и X^-) в среде сильных оснований ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{KOH}$, $\text{NaNH}_2 - \text{Na}$ в жидком NH_3 и т. п.) осуществляется по следующей схеме:



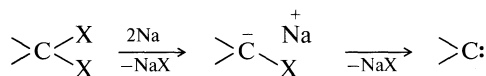
Этот метод позволяет получать алкоксикарбены:



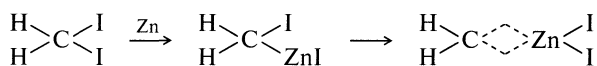
Дигалогенкарбены получают при обработке галоформов щелочью (KOH в спирте):



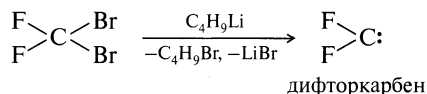
При дегалогенировании уходящим элементом является галогенид металла:



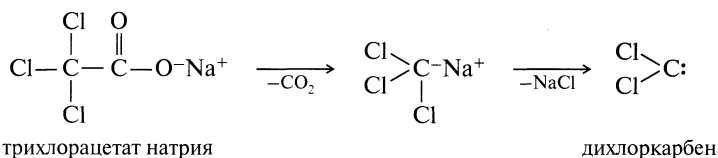
Диодметан, обработанный цинком, образует комплекс карбена с иодидом цинка (реактив Симмонса—Смита):



В качестве действующего реагента при дегалогенировании геминальных дигалогенопроизводных можно использовать металлоорганическое соединение:



При дегалогендекарбоксилировании уход CO_2 сопровождается анионоидным отрывом галогена и приводит к карбену:

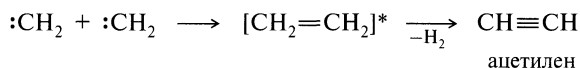


Химические свойства. Независимо от способа получения карбены представляют собой короткоживущие промежуточные частицы, которые невозможно выделить и которые вступают в дальнейшие превращения.

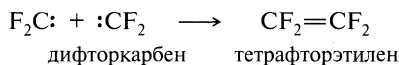
Вследствие дефицита электронов карбены относятся к электрофильным активным частицам, способным атаковать электронные пары π - и σ -связей. Очевидно также то, что триплетные карбены по свойствам должны быть близки к свободным радикалам, но обладать большей реакционной способностью. В то же время реакционная способность синглетных карбенов двойственна: дважды занятая МО придает им нуклеофильные, анионоподобные свойства, а вакантная МО — свойства электрофильные, катионоподобные.

Наиболее характерными реакциями карбенов являются четыре типа реакций: реакции ди- и полимеризации, реакции присоединения, реакции внедрения и перегруппировки.

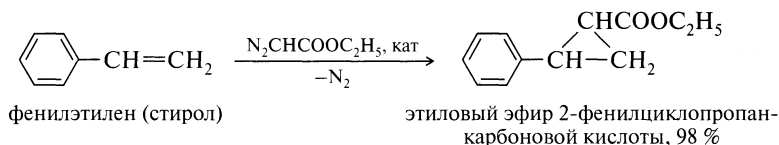
Реакции ди- и полимеризации. Простейшим случаем межмолекулярного взаимодействия карбенов и их аналогов являются *рекомбинация* с образованием димеров и (или) полимеров. Димеризация триплетного метилена вследствие высокого теплового эффекта реакции (~ 730 кДж/моль) приводит к распаду образующегося «горячего» этилена:



Димеризация синглетного дифторкарбена в газовой фазе лежит в основе промышленного метода получения тетрафторэтилена:



Присоединение по кратным связям. Взаимодействие карбенов с непредельными соединениями, приводящее к образованию циклопропанов и циклопропенов, — самая распространенная реакция карбенов, которая наиболее широко используется в синтезе. Стирол в присутствии $\text{Pd}(\text{OCOCH}_3)_2$ усиленно циклопропанируется этилдиазоацетатом:

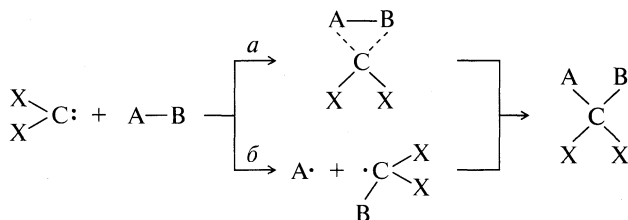


Диазометан в присутствии солей меди взаимодействует с кратными связями бензольного кольца. При этом первоначально образующийся норкарadiен в условиях синтеза нацело изомеризуется в циклогептатриен:



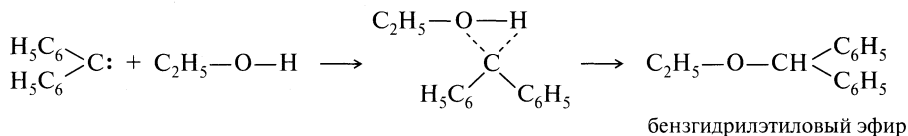
Реакции внедрения. Внедрение карбенов в простые связи типа C—H, C—Hal, O—H, N—H, S—H, M—H, M—Hal (M=Si, Ge, Sn и т. п.) является наиболее общей реакцией карбенов и их аналогов.

Для внедрения карбена $:\text{CX}_2$ в одинарную связь A—B возможны два альтернативных механизма — трехцентровый синхронный (a) и свободнорадикальный (б) типа «обрыв—рекомбинация»:



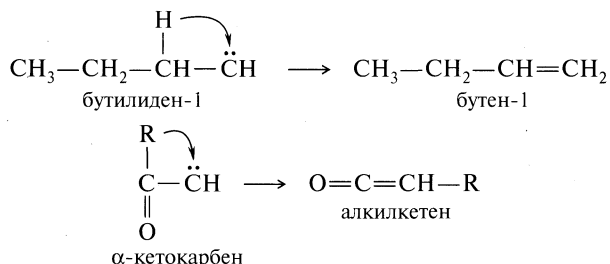
Считают, что триплетные карбены взаимодействуют по механизму (б), синглетные — по механизму (a).

Реакция внедрения в связь O—H алифатических спиртов типична для синглетных карбенов:

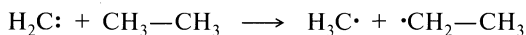


Перегруппировки. Алкилкарбены могут подвергаться перегруппировкам с миграцией алкила или водорода. В отличие от перегруппировок кар-

бокатионов, перегруппировки карбенов приводят сразу к устойчивым молекулам:



Образование радикалов. Триpletные карбены способны отрывать от молекулы атом водорода или другие атомы, давая свободные радикалы:



Синглетные карбены способны отрывать только атом галогена, но не водород.

Реакционная способность. Самой реакционноспособной из известных органических частиц является синглетный метилен :CH_2 , полученный фотолизом диазометана. Триpletный :CH_2 несколько менее реакционноспособен; другие карбены еще менее реакционноспособны.

На основании различий в реакциях внедрения и присоединения был установлен следующий ряд реакционной способности карбенов:



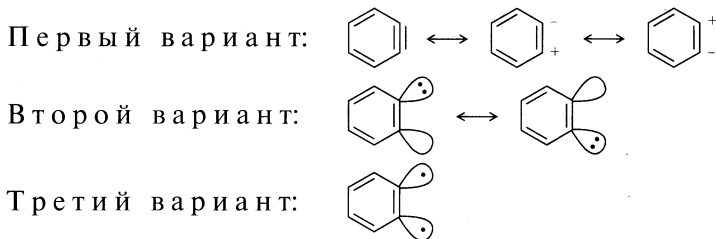
8.6. Арины

Арины представляют собой двухвалентные активные частицы, производные дегидробензола (циклогексадиенина):



Арины, как и карбены, не могут быть выделены, однако они фиксируются некоторыми физико-химическими методами и могут быть пойманы в подходящую ловушку.

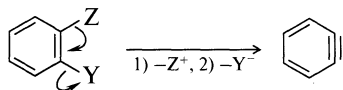
Строение. Приведенная структура хотя и удобна для написания, но не совместима с валентными углами 180° , отвечающими тройной связи $\text{—C}\equiv\text{C—}$ (sp -гибридизация). Структуру аринов можно представить несколькими вариантами.



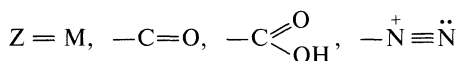
Третий вариант — представление о дегидробензоле, как о бирадикале, в наибольшей степени соответствует истинному их строению.

Вместе с тем неизвестно, имеют ли электроны антипараллельные (синглетное состояние) или параллельные спины (триплетное состояние).

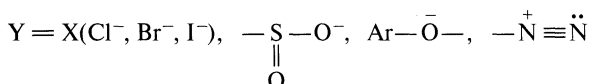
Способы получения. Арины, как и карбены, образуются при последовательном катионоидном и анионоидном отрывах (*орто*-элиминирование):



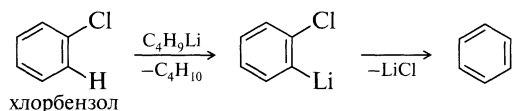
Электрофильная группа Z может быть протоном, атомом металла, карбонильной или карбоксильной группой, азотом диазогруппы:



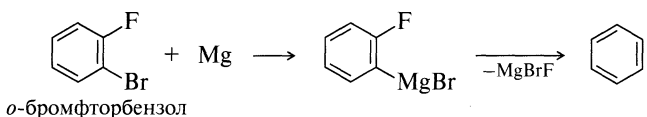
Нуклеофильная группа Y может быть атомом галогена, сульфо-анионом, фенолят-анионом, азотом катиона диазония:



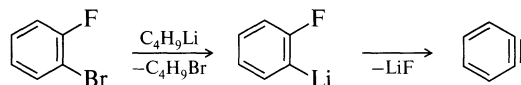
Дегидрогалогенирование арилгалогенидов. Под влиянием сильных оснований (амидов металлов) или очень сильных оснований (бутиллития) ароматические галогенопроизводные дают арины:



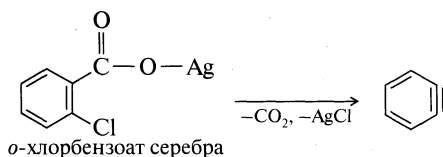
Дегалогенирование орто-дигалогенопроизводных. Реакция протекает через промежуточное образование металлоорганического соединения:



или при обменной реакции:

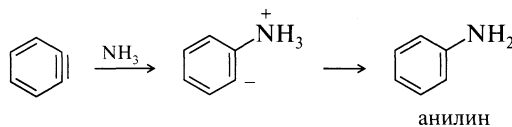


Декарбоксилирование орто-замещенных кислот. Декарбоксилирование кислот, замещенных в *орто*-положении заместителями, склонными к анионоидному отрыву, приводит к аринам. К таким заместителям относятся галогены, $-\text{N}_2^+$ и др.:

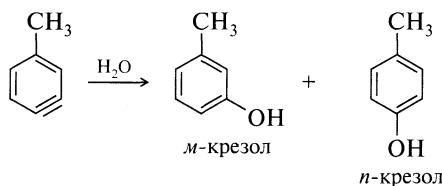


Химические свойства. Арины представляют собой чрезвычайно реакционные соединения. Являясь электрофильными реагентами, арины склонны взаимодействовать с большим числом нуклеофильных реагентов. Они вступают в реакции нуклеофильного присоединения, димеризации и циклоприсоединения (Дильса—Альдера).

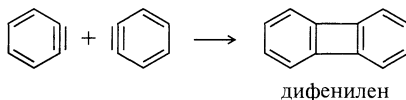
Реакции нуклеофильного присоединения. Дегидробензол быстро взаимодействует с любым присутствующим в реакционной системе нуклеофилом:



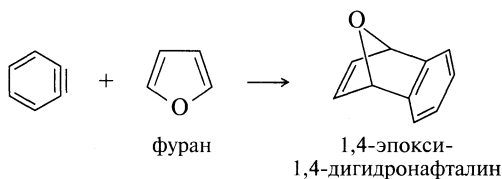
Нуклеофильной атаке подвергается любой атом углерода, включенный в электронодефицитную (ариновую) систему. Поэтому в случае замещенного дегидробензола образуются два продукта:



Реакции [2 + 2]-циклоприсоединения. В отсутствие подходящего реагента (например, в газовой фазе) дегидробензол способен вступать в реакции димеризации:

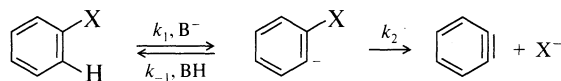


Реакции [4 + 2]-циклоприсоединения. Реакция Дильса—Альдера. Если возможен выбор из числа нескольких реагентов, то дегидробензол реагирует с каждым из них, почти не проявляя селективности, даже если они сильно различаются по своей нуклеофильной реакционной способности. С диеновыми соединениями он вступает в реакцию Дильса—Альдера:

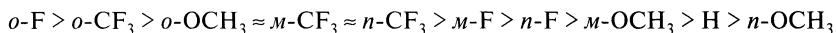


Реакционная способность дегидробензола (и других аринов) необычайно велика, и вследствие этого экспериментальное определение их реакционной

способности затруднено. Вместе с тем, если в последовательности полного отщепления



$k_1 \gg k_2$ (как это имеет место в случае $\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$), а концентрация B^- велика, то ряд устойчивости образующихся монозамещенных арил-анионов находится в соответствии с индуктивными константами заместителей:



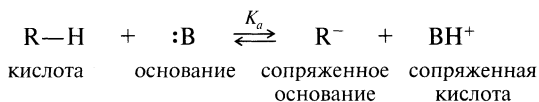
ГЛАВА 9

ТЕОРИИ КИСЛОТ И ОСНОВАНИЙ. РОЛЬ СРЕДЫ В ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ

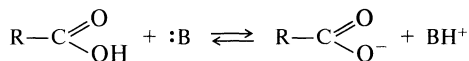
9.1. Кислотность и основность органических соединений

Кроме теории кислот и оснований С. Аррениуса, в органической химии используется две концепции кислот и оснований: Брэнстеда—Лоури (1923) и Льюиса (1926).

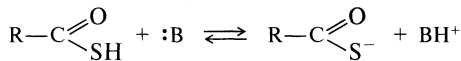
Кислотность и основность по Брэнстеду и Лоури. По Брэнстеду и Лоури *кислотами* являются соединения, способные отщеплять протон, а *основаниями* — соединения, способные присоединять протон:



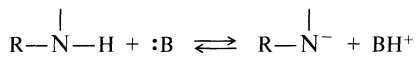
С позиций данного определения в органической химии различают:
О—Н-кислоты:



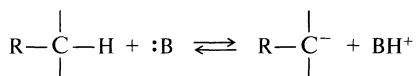
S—Н-кислоты:



N—Н-кислоты:



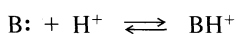
C—Н-кислоты:



Кислотность характеризуется *константой кислотности* K_a :

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{R}^-]}{[\text{RH}]}, \quad \text{p}K_a = -\lg K_a.$$

Основания представляют собой нейтральную частицу или анион с неподеленной парой электронов:



Основность оснований принято характеризовать константой кислотности сопряженной кислоты K_{BH^+} :

$$K_{BH^+} = \frac{[H^+][B]}{[BH^+]}, \quad pK_{BH^+} = -\lg K_{BH^+}.$$

Между силой кислоты и сопряженного с ней основания существует зависимость: чем слабее кислота, тем больше сила сопряженного с ней основания, и наоборот.

Табл. 9.1 характеризует некоторые классы соединений по их кислотным свойствам. В последних рядах табл. 9.1 приведены очень слабые кислоты, так называемые C—H-кислоты. Значения pK_a для таких слабых кислот трудно определить, и они оцениваются приблизительно.

Таблица 9.1. Кислотные свойства некоторых соединений

| Кислота | Сопряженное основание | pK_a | Кислота | Сопряженное основание | pK_a |
|----------------------------------|-------------------------------|--------|---|--|--------|
| HClO ₄ | ClO ₄ ⁻ | -10 | ArNH ₃ ⁺ | ArNH ₂ | 3—5 |
| HI | I ⁻ | -10 | CH(CN) ₃ | (CN) ₃ C ⁻ | -5 |
| H ₂ SO ₄ | HSO ₄ ⁻ | -3 | CH ₂ (CN) ₂ | (CN) ₂ CH ⁻ | 11 |
| HBr | Br ⁻ | -9 | HC≡CH | HC≡C ⁻ | 25 |
| HCl | Cl ⁻ | -7 | Ar ₃ CH | Ar ₃ C ⁻ | 31,5 |
| RNO ₂ H ⁺ | RNO ₂ | -12 | C ₆ H ₅ CH ₃ | C ₆ H ₅ CH ₂ ⁻ | 41 |
| ArNO ₂ H ⁺ | ArNO ₂ | -11 | C ₆ H ₅ H | C ₆ H ₅ ⁻ | 43 |
| ArCOOH ₂ ⁺ | ArCOOH | -7,0 | CH ₂ =CH ₂ | CH ₂ =CH ⁻ | 44 |
| RCOOH ₂ ⁺ | RCOOH | -6,0 | CH ₄ | CH ₃ ⁻ | 48 |
| ArOH ₂ ⁺ | ArOH | -6,4 | (CH ₃) ₂ CH ₂ | (CH ₃) ₂ CH ⁻ | 51 |
| Ar ₃ NH ⁺ | Ar ₃ N | -5 | CH ₃ OH | CH ₃ O ⁻ | 15,2 |
| R ₃ NH ⁺ | R ₃ N ⁺ | 10—11 | HOH | HO ⁻ | 15,74 |
| NH ₃ | NH ₂ ⁻ | 38 | | | |

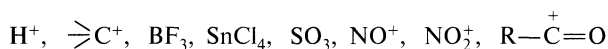
В настоящее время самыми сильными кислотами оказались системы HSO₃F—SbF₅ и HF—SbF₅ с различным молярным соотношением компонентов. Эти системы называют «магическими» или *сверхкислотными*. Определение количественных характеристик протонирующей способности «магических» кислот сопряжено с рядом трудностей. Наиболее вероятные значения функции кислотности H_0 этих кислот приведены в табл. 9.2. Здесь же для сравнения приведены значения H_0 некоторых минеральных кислот.

Таблица 9.2. Значения H_0 для кислот и кислотных систем

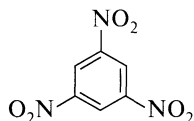
| Кислота | H_0 | Кислотная система (молярное соотношение) | H_0 |
|-----------|-------|---|-------|
| H_2SO_4 | -11,9 | $H_2SO_4-SO_3$ (3:1) | -13,6 |
| HSO_3F | -13,9 | HSO_3F-SbF_5 (1:1) | -17,5 |
| HSO_3Cl | -12,8 | $HF-SbF_5$ (9:1) | -20 |
| HF | -9,7 | $HF-SbF_5$ (1:1) | >-20 |

Кислотность и основность по Льюису. Г. Льюис ввел новое представление о природе кислот и оснований. По мнению Льюиса, кислотами являются не только протонодонорные соединения, но и все соединения и катионы, способные за счет своей вакантной орбитали соединяться с основаниями — анионами и соединениями с неподеленной парой электронов.

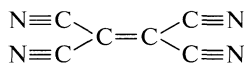
Кислоты Льюиса. К кислотам Льюиса относятся:



К кислотам Льюиса относятся также ненасыщенные органические соединения, в которых π -связи сопряжены с мощными электроноакцепторными заместителями, например тринитробензол, тетрацианэтилен и др.:

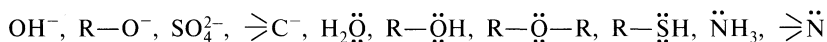


1,3,5-тринитробензол

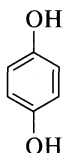


тетрацианэтилен

Основания Льюиса. Основания Льюиса — это анионы и соединения с неподеленной парой электронов:



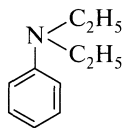
К основаниям Льюиса относятся также ненасыщенные органические соединения, включая ароматические и гетероциклические, в которых π -связи сопряжены с такими электронодонорными заместителями, как OH , Cl , $(C_2H_5)_2N$, и др.:



гидрохинон



1,4-диоксан



N,N-диэтиланилин

В зависимости от электронного строения взаимодействующих партнеров они могут выступать в роли как кислот, так и оснований Льюиса.

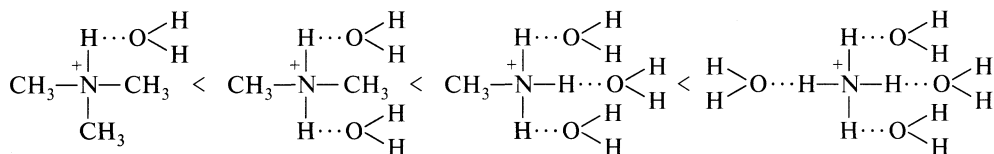
К сожалению, до сих пор не создана единая шкала для оценки силы кислот и оснований Льюиса, что вызвано специфичностью их взаимодействия и зависит от того, какое вещество принято за стандарт.

Влияние среды на силу кислот и оснований. На кислотность или основность оказывают влияние не только структурные особенности молекул и связанные с ними электронные факторы. Одно и то же соединение может менять свои кислотно-основные свойства при смене условий. Особенно велико значение природы растворителя, заключающееся в различной сольватации, вызывающей очень часто значительные изменения силы кислот и оснований.

Как видно из значений pK_{BH^+} , метиламин по отношению к протону более сильное основание, чем аммиак, а диметиламин еще более сильное основание:

| Соединение | NH_3 | CH_3NH_2 | $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ | $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ |
|--------------------|---------------|--------------------------|----------------------------|---------------------------|
| pK_{BH^+} | 9,25 | 10,6 | 10,7 | 9,8 |

Это легко понять, если допустить, что метильные группы являются электронодонорными. Однако триметиламин, который должен был бы быть еще более сильным основанием, в действительности — более слабое основание, чем диметиламин и метиламин. Это аномальное явление объясняется влиянием воды (растворителя) на степень гидратации в ряду:



Установлено, что в результате этого эффекта сила основания в случае аммиака повышается на 11 единиц pK_a . При замене водорода метильными группами это различие в гидратации становится меньше, и разница в силе основания для триметиламина составляет только 6 единиц pK_a .

Таким образом, имеет место действие двух эффектов в противоположном направлении: за счет индуктивного эффекта основность повышается при увеличении числа метильных групп, а за счет эффекта гидратации она уменьшается. При суммировании этих двух эффектов самым сильным основанием оказывается диметиламин, а самым слабым — аммиак.

При отсутствии среды (сольватирующего влияния растворителя нет), т. е. при исследовании в газовой фазе, основность аминов по отношению к протону уменьшается в ряду

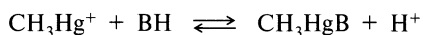


Этот порядок получил подтверждение не только для метилпроизводных, но и для этил- и пропиламинов.

9.2. Концепция жестких и мягких кислот и оснований (ЖМКО)

Несмотря на казалось бы универсальность величины pK_a , она все же не в полной мере отражает способность кислот и оснований к химическому взаимодействию. Льюисовские кислоты и основания по Пирсону подразделяют на два типа: жесткие и мягкие. Такое деление принято называть принципом ЖМКО, который можно сформулировать следующим образом: *жесткие кислоты* — это те кислоты Льюиса, которые более энергично реагируют с жесткими основаниями с образованием более прочных соединений, а *мягкие кислоты* — это кислоты Льюиса, которые более энергично взаимодействуют с мягкими основаниями с образованием более прочных соединений.

В рамках теории возмущений это объясняется предпочтительностью взаимодействия орбиталей с близкой энергией. Данное правило было установлено исходя из экспериментальных данных, полученных при изучении относительной устойчивости комплексных соединений, образующихся в водных растворах следующей системы:



Если константа равновесия больше 1, то основание В — мягкое, если меньше 1, то — жесткое.

Сравнение стабильности комплексов кислот с F^- и I^- и оснований с H^+ и CH_3Hg^+ позволило классифицировать жесткие и мягкие кислоты и основания (табл. 9.3).

Т а б л и ц а 9.3. Классификация кислот и оснований по Пирсону

| Название | Жесткие | Пограничные | Мягкие |
|-----------|---|---|---|
| Кислоты | H^+ $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+$ $\text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}$ Al^{3+} SO_3 BF_3 AlCl_3 $\text{R}-\overset{+}{\text{C}}=\text{O}$ $\text{HX} (\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I})$ | $\text{Fe}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$ Sn^{2+} $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ R_3C^+ | CH_3Hg^+ Cu^+, Ag^+ $\text{Hg}^+, \text{Pd}^{2+}$ I_2, Br_2 Карбены, радикалы, тринитробензол хиноны |
| Основания | $\text{H}_2\text{O}, \text{HO}^-$ CH_3COO^- ROH, RO^- R_2O $\text{NH}_2, \text{R}-\text{NH}_2$ N_2H_4 F^-, Cl^- $\text{PO}_3^-, \text{ClO}_4^-$ | $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ N_3^- Br^- | I^- R_3P $\text{R}_2\text{S}, \text{RSH}, \text{RS}^-$ CN^-, CO $\text{C}_2\text{H}_4, \text{C}_6\text{H}_6$ H^- R^- |

Акцепторные атомы жестких кислот характеризуются: низкой энергией незаполненной граничной орбитали; большой электроотрицательностью; небольшим радиусом атома; низкой поляризуемостью; большим положительным зарядом.

Акцепторные атомы мягких кислот характеризуются: высокой энергией незаполненной граничной орбитали; небольшой электроотрицательностью; большим радиусом атома; высокой поляризуемостью; большим положительным зарядом.

Донорные атомы жестких оснований характеризуются: низкой энергией заполненной граничной орбитали; большой электроотрицательностью; низкой поляризуемостью; устойчивостью к действию окислителя; легкостью образования водородных связей.

Донорные атомы мягких оснований характеризуются: высокой энергией заполненной граничной орбитали; небольшой электроотрицательностью; высокой поляризуемостью; неустойчивостью к действию окислителя.

Представление о жестких и мягких кислотах и основаниях является плодотворным эвристическим принципом, позволяющим качественно объяснять многие явления в химии. Так, соединение CF_3I (где CF_3^+ — жесткая кислота, а I^- — мягкое основание) менее стабильно, чем CF_4 (все составные части жесткие). Мягкие катионы Ag^+ , Cu^+ хорошо координируются с мягким ацетонитрилом, а Pt^{2+} и Pd^{2+} — с мягким атомом серы в диметилсульфоксиде. Жесткие основания (вода, спирты) легко реагируют с протоном. В соответствии с принципом ЖМКО сила галогеноводородных кислот должна повышаться в ряду $\text{HF} < \text{HCl} < \text{HBr} < \text{HI}$, что соответствует действительности.

9.3. Растворители и их роль в химических процессах

Подавляющее число реакций органических соединений протекает в растворах. Развитие наших знаний о растворах, по справедливому замечанию П. Вальдена (1910), в известной степени отражает процесс всей химической науки. Интерес к растворителям и растворам можно проследить с давнейших времен — от интереса древнегреческих философов к природе растворов и самому процессу растворения и до наших дней, когда считается очевидным, что природа реагирующих соединений, их способность образовывать в растворе ионы и ионные пары различного типа не только изменяют скорость реакции, но и оказывают влияние на стереохимический результат реакции и вообще на механизм ее протекания в целом.

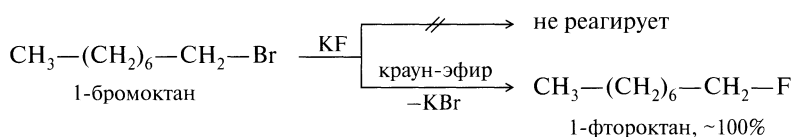
В силу сложных межмолекулярных взаимодействий жидкое состояние вещества по сравнению с газообразным или твердым изучено в меньшей степени. Экспериментальное и теоретическое изучение структуры жидкостей представляет одну из труднейших проблем физической химии. Структура даже самого важного растворителя — воды — остается предметом оживленной дискуссии. Предложено более 50 вариантов ее структуры.

Допущение о наличии сил взаимодействия между растворителем и растворимым веществом привело к известному принципу «подобное растворяется в подобном» (*similia similibus solventur*). В основе этого правила (в современном его понимании) должно лежать представление о взаимодействии между молекулами растворителя и растворимого вещества. Соединение А растворяется в растворителе В только тогда, когда силы взаимодействия E_{AB} в растворе

могут преодолеть молекулярные силы притяжения E_{AA} и E_{BB} , действующие в соответствующих чистых соединениях.

Необходимость учета влияния среды на электронную структуру молекулы очевидна: подавляющее большинство органических реакций протекает в условиях, когда молекулы ассоциированы или сольватированы растворителем. Влияние среды на реакционную способность во многих случаях бывает определяющим. Вот несколько примеров.

При проведении реакций щелочного гидролиза метилбромида в растворителе по сравнению с газовой фазой скорость снижается почти на 20 порядков. Характерным примером влияния специфической сольватации на реакционную способность может служить реакция нуклеофильного замещения в присутствии краун-эфиров. В присутствии дибензо-18-крауна-6 бром легко замещается на фтор, в его отсутствие реакция не идет:



Эффекты ассоциации и сольватации оказывают влияние на полярность молекул — в газовой среде они, как правило, выше:

| Соединение | CHCl_3 | $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ | CH_3NO_2 |
|----------------------------|-----------------|---------------------------------|--------------------------|
| μ , D (в газовой фазе) | 1,86 | 2,02 | 3,54 |
| μ , D (в бензоле) | 1,64 | 1,89 | 3,13 |

Эффекты самоассоциации и сольватации оказывают значительное влияние на смещение характеристических полос поглощения в ИК-спектре, химического сдвига в спектрах ЯМР, например при переходе из газовой фазы в конденсированную частоты колебания карбонильной группы всегда снижаются:

| Соединение | $\text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})\text{Cl}$ | $\text{C}(\text{Cl})_2=\text{O}$ | $\text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})\text{CH}_3$ | $\text{CH}_3-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{C}(=\text{O})\text{H}$ |
|---|--|----------------------------------|--|---|
| | ацетилхлорид | фосген | ацетон | диметилформамид |
| Снижение частоты $\Delta\nu_{\text{C}=\text{O}}$, см^{-1} | 15 | 13 | 21 | 50 |

Классификация растворителей. В силу различий в физических и химических свойствах между большим числом органических и неорганических растворителей существует несколько подходов в их классификации. Для химиков-органиков важными являются те подходы, которые в наибольшей степени отражают процессы специфического взаимодействия растворителя с взаимодействующими молекулами, с активированным комплексом и с продуктами реакции на всем пути протекания реакции.

В соответствии с таким подходом все растворители можно разделить на три большие группы: неполярные апротонные растворители; полярные апротонные растворители; протонные растворители.

индуцированный диполь, реакционная способность анионов может быть очень высокой.

Эмпирические параметры полярности растворителей. Полярность растворителя определяется как способность сольватировать реагенты или активированные комплексы, а также молекулы в основном и возбужденном состояниях.

Очевидно, определяемую таким образом полярность растворителя нельзя описать каким-либо одним физическим параметром, например диэлектрической проницаемостью ϵ или ее функцией $1/\epsilon$; $(\epsilon - 1)/(\epsilon + 2)$ и др. Эмпирической полуколичественной мерой нуклеофильных свойств растворителей служит так называемое *донорное число* DN (В. Гутманн, У. Маркус), определяемое по величине ΔH реакции

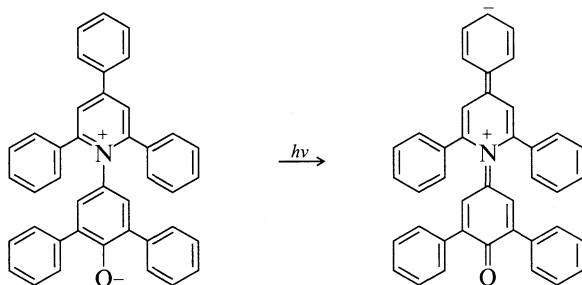


Аналогичный эмпирический параметр, характеризующий электрофильные свойства растворителей, получают путем измерения химических сдвигов сигнала в спектре ЭПР ^{31}P при электрофильной атаке растворителя-акцептора A на триэтилфосфиноксид:



Этот параметр получил название *акцепторного числа* AN .

К. Димрот и К. Райхардт предложили *параметр полярности растворителей* E_T , основанный на зависимости от растворителя энергии электронного перехода, которому соответствует полоса длинноволнового поглощения сольватохромного N -феноксипиридинийбетанинового красителя:



Для N -фенилпиридинийбетанина зависящая от растворителя полоса поглощения, которая отвечает переходу $\pi \rightarrow \pi^*$ с внутримолекулярным переносом заряда, расположена в широком диапазоне, что позволяет регистрировать сольватохромный эффект от $\lambda = 810$ нм до $\lambda = 453$ нм.

Так как параметр E_T имеет внесистемную размерность (ккал/моль) и его нельзя сочетать с величинами, выраженными в единицах СИ, то рекомендовано применять так называемый нормализованный параметр E_T^N :

$$E_T^N = \frac{E_T(\text{p-ль}) - E_T(\text{TMC})}{E_T(\text{H}_2\text{O}) - E_T(\text{TMC})}.$$

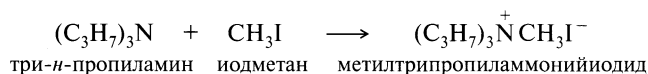
В качестве стандартных растворителей с экстремальными параметрами выбраны вода (1,00) и тетраметилсилан (ТМС) (0,00).

В табл. 9.4 приведены представители некоторых классов органических соединений, которые используются в качестве растворителей.

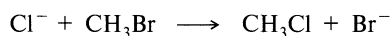
Таблица 9.4. Эмпирические параметры полярности E_T^N , диэлектрическая проницаемость ϵ , донорные DN и акцепторные AN числа органических растворителей

| Растворитель | E_T^N | ϵ | DN | AN |
|-------------------------------------|---------|------------|------|------|
| Алканы и циклоалканы | | | | |
| Гексан | 0,009 | 1,88 | — | 0,0 |
| Циклогексан | 0,006 | 2,02 | — | — |
| Ароматические углеводороды | | | | |
| Бензол | 0,111 | 2,27 | — | 8,2 |
| Толуол | 0,099 | 2,38 | — | — |
| Галогеналканы и галогенарены | | | | |
| Дихлорметан | 0,309 | 8,93 | — | 20,4 |
| Хлороформ | 0,259 | 4,81 | — | 23,1 |
| Тетрахлорметан | 0,052 | 2,23 | — | — |
| 1,2-Дихлорэтан | 0,327 | 10,37 | 0,0 | 16,7 |
| Хлорбензол | 0,188 | 5,62 | — | — |
| Спирты | | | | |
| Метанол | 0,762 | 32,66 | — | 41,5 |
| Этанол | 0,654 | 24,55 | — | 37,9 |
| Пропанол-1 | 0,617 | 20,45 | — | 37,3 |
| Пропанол-2 | 0,546 | 19,92 | — | 33,6 |
| Простые эфиры | | | | |
| Диэтиловый эфир | 0,117 | 4,00 | 0,49 | 3,9 |
| Тетрагидрофуран | 0,207 | 7,58 | 0,52 | 8,0 |
| 1,4-Диоксан | 0,164 | 2,21 | 0,38 | 10,8 |
| Сложные эфиры | | | | |
| Этилацетат | — | — | 0,44 | 9,3 |
| Кетоны | | | | |
| Ацетон | 0,355 | 20,56 | 0,44 | 12,5 |
| Бутанон-2 | 0,327 | 18,51 | 0,45 | — |
| Циклогексанон | 0,281 | 16,10 | — | — |
| Гетероциклические соединения | | | | |
| Пиридин | 0,302 | 12,91 | 0,85 | 14,2 |
| Сернистые соединения | | | | |
| Диметилсульфоксид | 0,444 | 46,4 | 0,77 | 19,3 |
| Другие соединения | | | | |
| <i>N,N</i> -Диметилформамид | 0,404 | 36,7 | 0,69 | 16,0 |
| Вода | 1,000 | 78,3 | — | 54,8 |

Влияние растворителей на скорость гомогенных реакций. Природа растворителя оказывает большое влияние на скорость и порядок гомогенных химических реакций. Н. А. Меншуткин — профессор Петербургского университета (1890) был первым, кто провел систематическое исследование влияния природы растворителя на скорость реакции три-*n*-пропиламина с иодметаном:



Изучение реакций изолированных ионов и молекул в газовой фазе в отсутствие растворителей привело к поразительным результатам. Так, реакция нуклеофильного замещения (реакция Финкельштейна)



в газовой фазе протекает в 10^{15} раз быстрее, чем в воде.

Снижение константы скорости реакции в воде в 10^{15} раз свидетельствует об определяющей роли растворителя.

Влияние растворителей на скорость образования и устойчивость переходного состояния в реакциях с участием реагентов различной полярности были систематизированы Э. Хьюзом и К. Ингольдом в виде правил:

Правило 1. Повышение полярности растворителя приводит к росту скорости реакций, в которых активированный комплекс имеет большую плотность заряда, чем исходные реагенты.

Правило 2. Повышение полярности растворителя приводит к снижению скорости реакций, в которых плотность заряда в активированном комплексе меньше, чем в реагентах.

Правило 3. Изменение полярности растворителя практически не будет влиять на скорость реакций, в которых при переходе от реагентов к активированному комплексу плотность заряда остается постоянной или изменяется незначительно.

В табл. 9.5 суммированы следствия из этих правил для реакций нуклеофильного замещения.

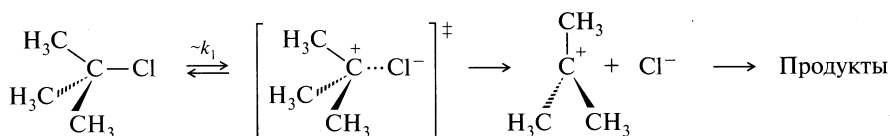
Таблица 9.5. Влияние полярности растворителя на скорость реакций

| Пример | Тип реакции | Реагенты | Активированный комплекс | Изменение заряда в активированном комплексе | Влияние роста полярности растворителя на скорость реакции |
|--------|-------------|------------------------------------|--|---|---|
| 1 | S_N1 | $\text{R}-\text{X}$ | $\text{R}^+\cdots\text{X}^-$ | Разделение разнорименных зарядов | Сильное увеличение |
| 2 | S_N1 | $\text{R}-\text{X}^+$ | $\text{R}^{\delta+}\cdots\text{X}^{\delta+}$ | Делокализация заряда | Снижение |
| 3 | S_N2 | $\text{Y} + \text{R}-\text{X}$ | $\text{Y}^{\delta+}\cdots\text{R}\cdots\text{X}^{\delta-}$ | Разделение разнорименных зарядов | Сильное увеличение |
| 4 | S_N2 | $\text{Y}^- + \text{R}-\text{X}$ | $\text{Y}^{\delta-}\cdots\text{R}\cdots\text{X}^{\delta-}$ | Делокализация заряда | Снижение |
| 5 | S_N2 | $\text{Y}^- + \text{R}-\text{X}^+$ | $\text{Y}^{\delta-}\cdots\text{R}\cdots\text{X}^{\delta+}$ | Нейтрализация заряда | Сильное снижение |

Приведенные в табл. 9.5 данные были подтверждены экспериментально на большом числе примеров и могут быть использованы для предсказания влияния полярности растворителя на скорость любой гетеролитической реакции, если известен механизм ее протекания.

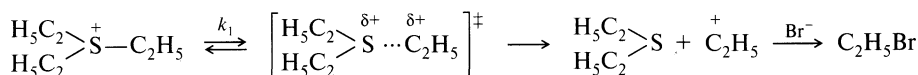
В приведенных ниже конкретных примерах представлены числовые значения параметров полярности растворителей (E_T^N) и относительные константы скоростей.

Пример 1. Сольволиз 2-хлор-2-метилпропана в воде протекает в 335 000 раз быстрее, чем в менее полярном этаноле:



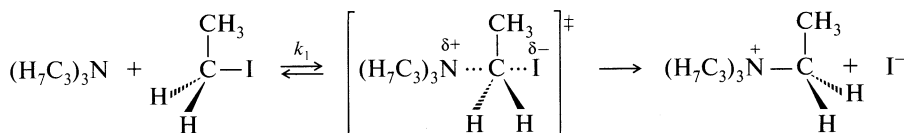
| Растворитель | $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ | CH_3OH | HCONH_2 | H_2O |
|--------------------|---------------------------------|------------------------|------------------|----------------------|
| E_T^N | 0,654 | 0,762 | 0,799 | 1,000 |
| $k_{1,\text{отн}}$ | 1,0 | 9,0 | 430 | 335 000 |

Пример 2. Как и предсказано в правилах Хьюза—Ингольда, термолиз триэтилсульфонийбромида в полярных растворителях осуществляется медленнее:



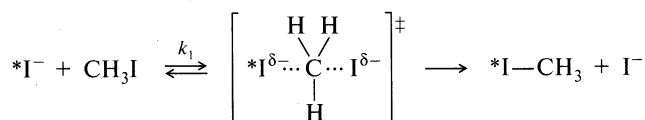
| Растворитель | CHCl_3 | $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ | $i\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$ | $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$ |
|--------------------|-----------------|-----------------------------------|--------------------------------------|--|
| E_T^N | 0,259 | 0,324 | 0,565 | 0,608 |
| $k_{1,\text{отн}}$ | >230 | 180 | 4,5 | 1,0 |

Пример 3. Примером реакции типа S_N2 , в которой происходит разделение заряда в активированном комплексе, может служить выше упомянутая реакция Меншуткина:



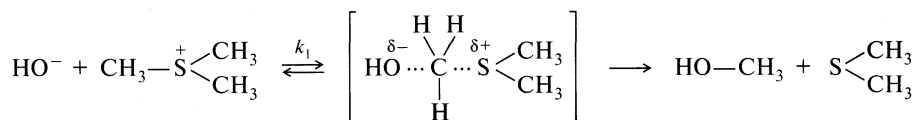
| Растворитель | CH_3NO_2 | CHCl_3 | $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$ | C_6H_{14} |
|--------------------|--------------------------|-----------------|---|---------------------------|
| E_T^N | 0,489 | 0,259 | 0,117 | 0,009 |
| $k_{1,\text{отн}}$ | 110 000 | 13 000 | 120 | 1,0 |

Пример 4. В реакции Финкельштейна, заключающейся в обмене атомами галогена между иодметаном и радиоактивным иодом:



| Растворитель | CH ₃ COCH ₃ | C ₂ H ₅ OH | (CH ₂ OH) ₂ | H ₂ O |
|--------------|-----------------------------------|----------------------------------|-----------------------------------|------------------|
| E_T^N | 0,355 | 0,654 | 0,790 | 1,000 |
| $k_{1,отн}$ | 13 000 | 44 | 17 | 1 |

Пример 5. Примером полярной реакции может служить щелочной гидролиз иона триметилсульфония, скорость которого, как и предсказывает теория, резко снижается при повышении полярности среды:



| Растворитель | Водный этанол | | | |
|-----------------------------------|---------------|-------|-------|-------|
| Объемная доля H ₂ O, % | 0 | 20 | 40 | 100 |
| E_T^N | 0,654 | 0,710 | 0,760 | 1,000 |
| $k_{1,отн}$ | 19 600 | 480 | 40 | 1,0 |

ЧАСТЬ II

ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ И РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ АЦИКЛИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ. МЕТОДЫ ИХ СИНТЕЗА

ГЛАВА 10

АЛКАНЫ

10.1. Классификация. Номенклатура. Изомерия

Алканами называются насыщенные углеводороды, молекулы которых состоят из атомов углерода и водорода, связанных между собой только σ -связями.

Родовое название ациклических насыщенных углеводородов — *алканы*. В технической литературе их называют *парафиновыми* углеводородами. Термин «парафины», происходящий от лат. *parum affinis* (малое сродство), указывает на химическую инертность этих соединений, так как долгое время их считали малореакционноспособными, подразумевая под этим, что при обычных температурах алканы очень медленно или совсем не реагируют с большинством химических реагентов. В настоящее время это справедливо только отчасти, и о малой реакционной способности алканов можно говорить только в сравнении с другими классами органических соединений в каких-либо обычных реакциях. Парафином называется также воскообразное вещество, которое получается из нефти и состоит из смеси высших алканов.

Простейшим представителем алканов является метан CH_4 . Начиная с него, можно построить ряд, в котором каждый последующий углеводород будет отличаться от предыдущего на одно метиленовое звено CH_2 . Члены этого ряда называются *гомологами*, а сам ряд — *гомологическим рядом предельных (насыщенных) углеводородов*.

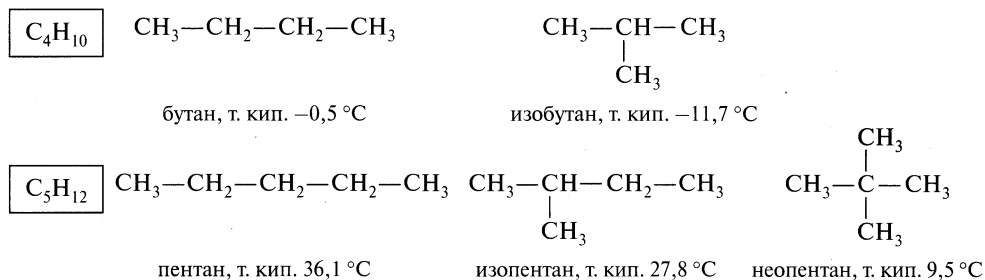
Гомологическим называется ряд соединений, имеющих однотипное строение и обладающих близкими химическими свойствами, но различающимися на гомологическую разность.

Гомологические ряды — типичное явление для органической химии. Они существуют для всех классов соединений.

Общая формула гомологического ряда алканов $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ показывает соотношение между числом атомов углерода и водорода у каждого члена гомологического ряда, n равно целым числам, т. е. 1, 2, 3, ..., n .

Алканы могут иметь *неразветвленную цепь* (нормальные алканы или *n*-алканы) и *разветвленную цепь* (изоалканы, разветвленные алканы).

Структурные изомеры



С увеличением числа атомов углерода в молекулах алканов резко возрастает количество структурных изомеров. Число теоретически возможных структурных изомеров некоторых алканов приведено в табл. 10.1.

Таблица 10.1. Число изомеров для некоторых алканов

| Число углеродных атомов n | Число изомеров | Число углеродных атомов n | Число изомеров | Число углеродных атомов n | Число изомеров |
|-----------------------------|----------------|-----------------------------|----------------|-----------------------------|------------------------|
| C_4H_{10} | 2 | $C_{10}H_{22}$ | 75 | $C_{20}H_{42}$ | 366 319 |
| C_5H_{12} | 3 | $C_{11}H_{24}$ | 159 | $C_{25}H_{52}$ | $36,79 \cdot 10^6$ |
| C_6H_{14} | 5 | $C_{12}H_{26}$ | 355 | $C_{30}H_{62}$ | $4,11 \cdot 10^9$ |
| C_7H_{16} | 9 | $C_{13}H_{28}$ | 802 | $C_{40}H_{82}$ | $6,24 \cdot 10^{13}$ |
| C_8H_{18} | 18 | $C_{14}H_{30}$ | 1858 | $C_{100}H_{202}$ | $36,921 \cdot 10^{40}$ |
| C_9H_{20} | 35 | $C_{15}H_{32}$ | 4347 | | |

Необходимо обратить внимание на то, что атомы углерода различаются по месту положения в цепи. Атом углерода, стоящий в начале цепи и связанный с одним атомом углерода, называется *первичным*. Атом углерода, связанный с двумя углеродными атомами, называется *вторичным*, с тремя — *третичным*, с четырьмя — *четвертичным*. Третичные и четвертичные атомы углерода содержатся только в алканах с разветвленной цепью.

Структурная изомерия обуславливает многообразие углеводородных остатков. Если от молекулы алкана условно «отнять» один атом водорода, то получается углеводородный остаток алкана со свободной валентностью R—. Название углеводородного остатка производят от названия соответствующего алкана, заменяя суффикс *-ан* на *-ил*. В общем виде радикалы, получающиеся от алифатических углеводородов, называют *алкильной группой* либо алкильным заместителем и обозначают Alk или R.

Изомерия алкильных групп начинается с пропана, для которого возможны два радикала. Если атом водорода отнять от первичного атома углерода, то получается радикал пропил (*n*-пропил). Если атом водорода отнять от вторич-

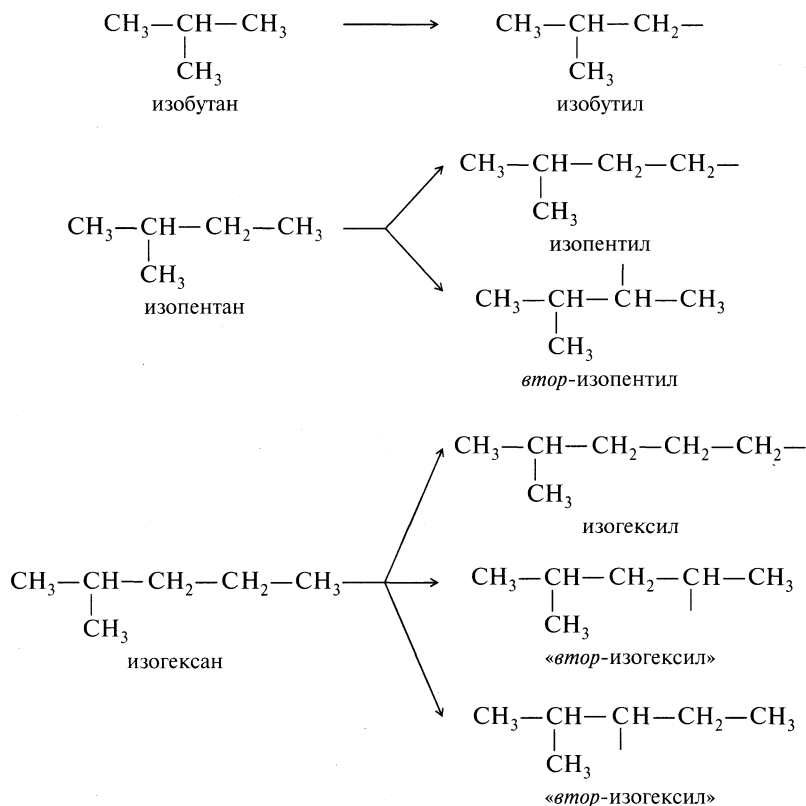
ного атома углерода, то получается радикал вторичный пропил или изопропил (табл. 10.2).

Каждый из структурных изомеров углеводорода C_4H_{10} — бутан и изобутан — образует по два алкильных остатка (см. табл. 10.2). Обозначение вторичный (сокращенно *втор-*) и третичный (*трет-*) указывает на то, что свободная валентность находится соответственно у вторичного или третичного атомов углерода.

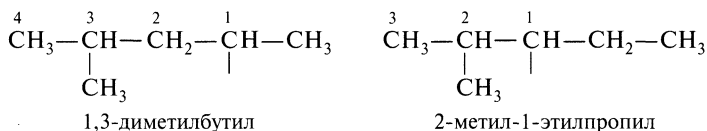
Т а б л и ц а 10.2. Типичные алкильные группы

| Алкан | | Алкильная группа | |
|---------------------------------------|-----------|--|--------------------------------|
| Строение | Название | Строение | Название |
| Первичные $R-CH_2-$ | | | |
| CH_4 | Метан | CH_3- | Метил |
| CH_3CH_3 | Этан | CH_3-CH_2- | Этил |
| $CH_3CH_2CH_3$ | Пропан | $CH_3-CH_2-CH_2-$ | <i>n</i> -Пропил |
| $CH_3CH_2CH_2CH_3$ | Бутан | $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-$ | <i>n</i> -Бутил |
| $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3$ | Пентан | $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$ | <i>n</i> -Пентил |
| $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$ | Гексан | $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$ | <i>n</i> -Гексил |
| CH_3CHCH_3 | Изобутан | $CH_3-\underset{\begin{array}{c} \\ CH_3 \end{array}}{CH}-CH_2-$ | Изобутил |
| $CH_3CH(CH_3)CH_2CH_3$ | Изопентан | $CH_3-\underset{\begin{array}{c} \\ CH_3 \end{array}}{CH}-CH_2-CH_2-$ | Изопентил |
| $CH_3CH(CH_3)CH_2CH_2CH_3$ | Изогексан | $CH_3-\underset{\begin{array}{c} \\ CH_3 \end{array}}{CH}-CH_2-CH_2-CH_2-$ | Изогексил |
| $CH_3-C(CH_3)_3$ | Неопентан | $CH_3-\underset{\begin{array}{c} \\ CH_3 \end{array}}{C}-CH_2-$ | Неопентил |
| Вторичные R_2CH- | | | |
| $CH_3CH_2CH_3$ | Пропан | $CH_3-\underset{\begin{array}{c} \\ CH_3 \end{array}}{CH}-$ | <i>втор</i> -Пропил, изопропил |
| $CH_3CH_2CH_2CH_3$ | Бутан | $CH_3-CH_2-\underset{\begin{array}{c} \\ CH_3 \end{array}}{CH}-$ | <i>втор</i> -Бутил |
| Третичные R_3C- | | | |
| $CH_3CH(CH_3)CH_3$ | Изобутан | $CH_3-\underset{\begin{array}{c} \\ CH_3 \end{array}}{C}-$ | <i>трет</i> -Бутил |
| $CH_3CH(CH_3)CH_2CH_3$ | Изопентан | $CH_3-CH_2-\underset{\begin{array}{c} \\ CH_3 \end{array}}{C}-$ | <i>трет</i> -Пентил |

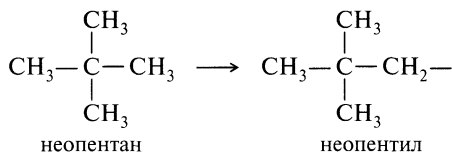
Приставка **изо-** используется для названия соединения, в котором две метильные группы находятся на конце неразветвленной цепи. Например:



В последнем примере два различных радикала имеют одинаковое название, что является недопустимым. Такие радикалы нужно называть по систематической номенклатуре:

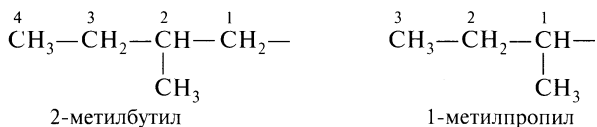


Приставка **нео-** указывает на наличие трех метильных групп на конце неразветвленной цепи:



Одновалентные разветвленные радикалы алканов называют, добавляя к названию неразветвленного алкила, соответствующего самой длинной це-

пи, которая начинается от атома углерода со свободной валентностью, префикс, обозначающий боковую (дополнительную) цепь, причем атом углерода со свободной валентностью получает номер 1. Например:

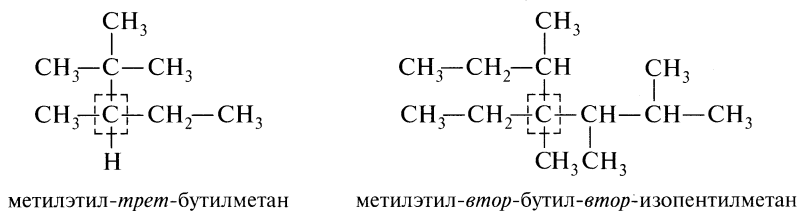


Для наименования предельных углеводородов используют тривиальные названия и названия на основе различных систем структурной номенклатуры. К последним относится рациональная номенклатура и систематическая номенклатура IUPAC.

Тривиальные названия не вытекают из каких-либо единых систематических принципов номенклатуры, они не отражают строения данного соединения, а в основном отражают происхождение веществ или подчеркивают какой-либо характерный признак вещества.

Например, метан получил свое название в связи с тем, что является углеводородным предшественником метанола (метилового спирта), который получался сухой перегонкой дерева и был назван «древесным духом». Сам префикс «метил» происходит от греческих слов μένω (вино) и ὄλη (дерево, лес). Название бутан является производным от соединения с четырьмя атомами углерода — бутановой кислоты (*butyric acid*, масляная кислота), которая была выделена впервые из прогорклого масла (*butter*). Некоторые из этих тривиальных названий (метан, этан, пропан и бутан) широко используются и включены в систему номенклатуры IUPAC.

По *рациональной номенклатуре* за основу наименования алканов принимают метан, а остальные соединения рассматриваются как производные метана, образованные замещением в нем атомов водорода углеводородными остатками. Например:



По *номенклатуре IUPAC* за основу названия предельного углеводорода принимается самая длинная углеводородная цепь, так называемая *главная цепь*.

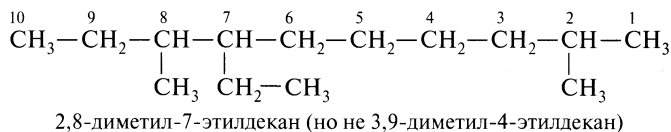
Первые четыре представителя ряда предельных углеводородов с неразветвленной цепью имеют тривиальные названия: метан, этан, пропан, бутан.

Для наименования последующих гомологов, начиная с C_5 , названия образуются от греческих или латинских числительных и окончания **-ан**, служащего для обозначения насыщенных углеводородов (табл. 10.3). В отсутствие специальной приставки углеводород рассматривается как «нормальный» (неразветвленный).

Таблица 10.3. Названия неразветвленных насыщенных углеводородов

| Число атомов углерода | Формула | Название | Число атомов углерода | Формула | Название |
|-----------------------|------------------------------|----------|-----------------------|--------------------------------|--------------|
| 1 | CH_4 | Метан | 11 | $\text{C}_{11}\text{H}_{24}$ | Ундекан |
| 2 | C_2H_6 | Этан | 12 | $\text{C}_{12}\text{H}_{26}$ | Додекан |
| 3 | C_3H_8 | Пропан | 20 | $\text{C}_{20}\text{H}_{42}$ | Эйкозан |
| 4 | C_4H_{10} | Бутан | 21 | $\text{C}_{21}\text{H}_{44}$ | Генэйкозан |
| 5 | C_5H_{12} | Пентан | 22 | $\text{C}_{22}\text{H}_{46}$ | Докозан |
| 6 | C_6H_{14} | Гексан | 23 | $\text{C}_{23}\text{H}_{48}$ | Трикозан |
| 7 | C_7H_{16} | Гептан | 30 | $\text{C}_{30}\text{H}_{62}$ | Триаконтан |
| 8 | C_8H_{18} | Октан | 40 | $\text{C}_{40}\text{H}_{82}$ | Тетрактонтан |
| 9 | C_9H_{20} | Нонан | 50 | $\text{C}_{50}\text{H}_{102}$ | Пентактонтан |
| 10 | $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$ | Декан | 100 | $\text{C}_{100}\text{H}_{202}$ | Гектан |

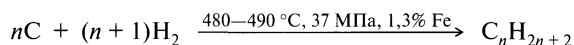
Ниже приведено два примера использования правил IUPAC для построения названия алканов:



10.2. Способы получения

В настоящее время алканы можно получать практически в неограниченном количестве из природного газа и нефти. Вместе с тем разработано много и синтетических способов их получения. Некоторые из этих методов уже сейчас стали источниками получения алканов в промышленности.

Гидрирование угля. В 1869 г. М. Бертло показал, что при воздействии водорода на каменный уголь образуются алканы:

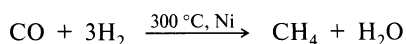
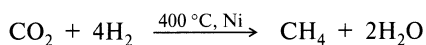


С тех пор исследования в этой области с каждым годом приобретают все больший размах, так как имеются большие запасы угля, а запасы нефти уменьшаются с катастрофической быстротой.

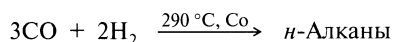
В настоящее время разработано и внедрено в производство много вариантов получения различных химических продуктов гидрирования каменного угля. Этим способом в промышленности получают газолин, дизельное масло, керосин, мазут, смазочное масло и другие продукты. По одной из существующих технологий гидрирования из 1 т низкосортного угля получают до 25 кг газообразных и до 600 кг жидких углеводородов, содержащих приблизительно одинаковое количество алканов и циклоалканов.

Метод Фишера—Тропша. Непрерывный рост цен на нефть, истощение ее запасов и в то же время наличие больших резервов сырья биологического происхождения, особенно угля, вызвали усиливающийся интерес к получению оксида углерода CO и водорода H₂ из этих источников. Используя каталитические методы, смесь CO и H₂ (синтез-газ), полученную действием паров воды на раскаленный кокс, можно переработать в товарные углеводороды или углеводородное сырье.

В 1902 г. П. Сабатье и Ж. Б. Сандеран, используя в качестве катализатора никель, получили метан:

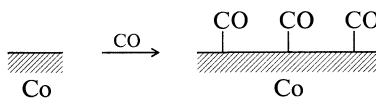


Наибольший вклад в изучение этой реакции внесли Ф. Фишер и Г. Тропш (1913—1926). Синтез Фишера—Тропша можно рассматривать как восстановительную олигомеризацию оксида углерода на гетерогенном катализаторе. При этом всегда образуется сложная многокомпонентная смесь, спирты, альдегиды, кетоны, кислоты и эфиры. Варьируя температуру, давление и катализатор, можно направить реакцию в сторону образования одного из названных классов органических соединений. Например, при использовании кобальтового катализатора образуется смесь углеводородов преимущественно *нормального строения*:

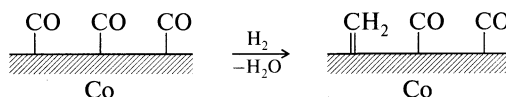


Механизм реакции Фишера—Тропша. Этот механизм может быть представлен следующей последовательностью стадий.

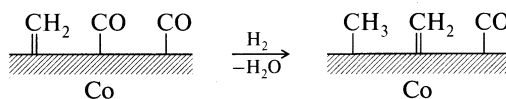
Первая стадия. Сорбция оксида углерода на поверхности катализатора с образованием карбониллов кобальта:



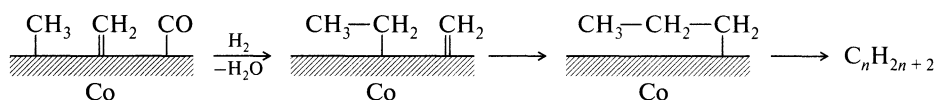
Вторая стадия. Присоединение водорода к сорбированному оксиду углерода с образованием карбена:



Третья стадия. Присоединение водорода с образованием карбена и метильного радикала:

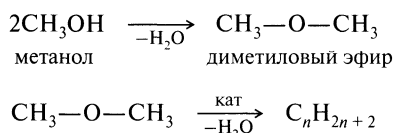


Четвертая стадия. Внедрение карбена по связи $\text{H}_3\text{C}-\text{Co}$ и рост углеводородной цепи:



В настоящее время методом Фишера—Тропша могут быть получены как моторные топлива, так и отдельные углеводороды (алканы, циклоалканы, арены, спирты).

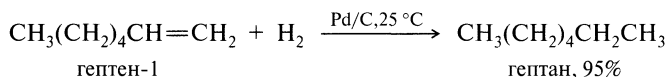
Процесс Mobil Oil. Эффективной модификацией метода Фишера—Тропша является синтез моторного топлива по технологии Mobil Oil. Синтез-газ, получаемый газификацией низкосортных углей, используется в этом процессе для получения метанола. Дальнейшее превращение метанола в высокооктановое топливо осуществляется на цеолитах:



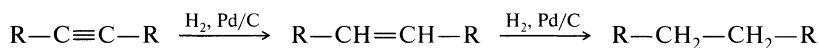
Полученный в этом процессе бензин практически на 25% дешевле бензина, получаемого по методу Фишера—Тропша. В ближайшем будущем возможность применения процесса скорее всего будет ограничена производством ценных исходных продуктов для химических синтезов, таких как алкены, спирты или высокомолекулярные алканы.

Переработка отходов биологического происхождения. В безвоздушной среде при разложении остатков животных и растительных организмов образуется метан. Этот способ в настоящее время начинают использовать на практике, так как он позволяет бытовые отходы и другие загрязнители окружающей среды (биологического происхождения) превращать в ценное топливо.

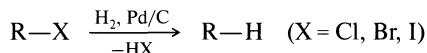
Гидрирование алкенов и алкинов. Почти все известные алкены присоединяют водород при температуре в интервале от 0 до 275 °С. В качестве катализаторов часто используют никель Ренея Ni, палладий на угле Pd/C, металлическую платину Pt или ее оксид PtO₂, оксид рения ReO₂, родий Rh, рутений Ru:



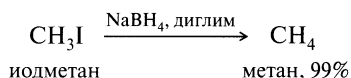
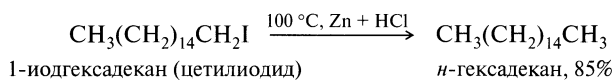
Тройные связи также присоединяют водород и, как правило, легче, чем двойные (сравнительная реакционная способность двойных и тройных связей зависит от природы применяемого катализатора). Тем не менее в присутствии избытка водорода получается алкан:



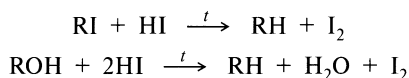
Восстановление галогеналканов. Одним из широко используемых и важным в лабораторной практике является способ получения алканов из галогеналканов:



Часто проводят восстановление водородом в присутствии катализаторов — металлов платиновой группы. Однако довольно широко применяются и другие восстановители — амальгама натрия Na/Hg, алюмогидрид лития LiAlH_4 , гидриды металлов MН_x , натрий в спирте ($\text{Na} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), цинк в соляной кислоте ($\text{Zn} + \text{HCl}$), боргидрид натрия NaBH_4 , никель Ренея:

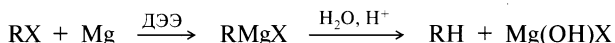


Одним из методов замещения атома галогена является восстановление галогеналканов и спиртов действием иодоводородной кислоты:

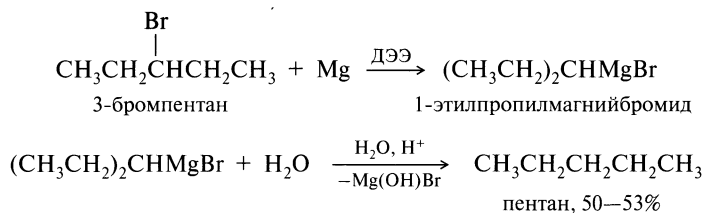


Реакция проходит при многочасовом кипячении с обратным холодильником восстанавливаемого соединения с иодоводородной кислотой. Реакции с трудно восстанавливаемыми соединениями проводят в запаянных трубках (ампулах). В качестве растворителей применяют ледяную уксусную кислоту и уксусный ангидрид.

Получение из металлоорганических соединений. При реакции галогеналканов с магнием в абсолютном диэтиловом эфире (ДЭЭ) образуются алкилмагнийгалогениды (*реактив Гриньяра*):



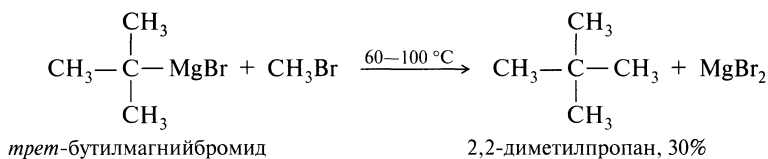
Эти соединения легко вступают в реакцию с веществами, содержащими «активный водород», в частности с водой. Реакция протекает в кислой среде:



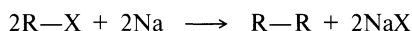
Реактивы Гриньяра, вступая в реакцию с алкилгалогенидами, также образуют алканы:



Этот синтез особенно ценен для получения алифатических углеводородов с четвертичным атомом углерода и моноалкилароматических углеводородов:

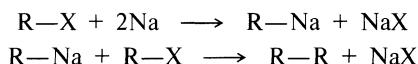


Реакция Вюрца. Эта реакция во многих отношениях аналогична конденсации реактива Гриньяра:

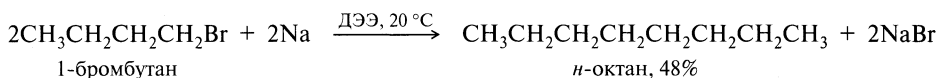


Этот метод синтеза алифатических углеводородов заключается в действии натрия на галогенопроизводные алканов. Вместо натрия можно применять и другие металлы: калий, сплав калия с натрием 1 : 2, литий, амальгамы, алюминий, цинк и др.

Реакция протекает через стадию образования металлоорганических соединений (П. П. Шорыгин):

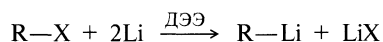


Реакционная способность галогенидов падает в ряду: $\text{RI} > \text{RBr} > \text{RCl}$. Реакция пригодна прежде всего для получения высших алканов с четным числом атомов углерода:



Наиболее успешно реакция проходит с первичными алкилгалогенидами; она была использована для получения *n*-гектана $\text{C}_{100}\text{H}_{202}$. Роль побочных реакций элиминирования (отщепления) и перегруппировки настолько велика, что эта реакция редко используется в синтетических целях.

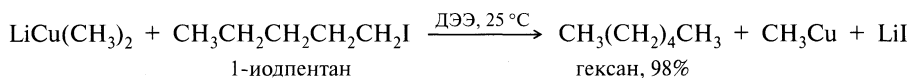
Получение через диалкилкупраты лития. Синтез осуществляют двухстадийным способом. На первой стадии алкилгалогениды ($\text{R}-\text{X}$) реагируют с металлическим литием с образованием алкиллитиевого соединения ($\text{R}-\text{Li}$), содержащего связь углерод—литий:



На второй стадии алкиллитий реагирует с иодидом меди(I), образуя желаемый диалкилкупрат лития:



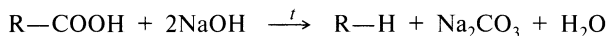
Одним из наиболее применяемых соединений этого типа является диметилкупрат лития $\text{LiCu}(\text{CH}_3)_2$:



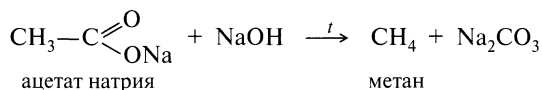
Наибольшие выходы алканов получаются, когда:

- алкильная группа в диалкилкупрате является первичной или вторичной;
- алкильная группа в алкилгалогениде первичная.

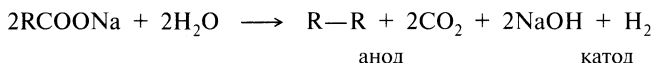
Декарбоксилирование карбоновых кислот. Реакция Дюма. В качестве исходных реагентов для этой реакции, кроме карбоновых кислот, можно использовать соли карбоновых кислот, сложные эфиры и другие производные карбоновых кислот:



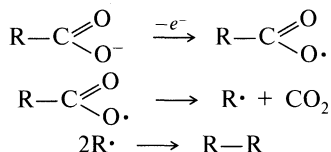
Декарбоксилирование дает более удовлетворительные результаты в случае ароматических и гетероциклических карбоновых кислот. При использовании других алифатических карбоновых кислот углеводороды получаются с низкими выходами. Однозначно эта реакция протекает только с ацетатом натрия:



Электролиз солей карбоновых кислот. Реакция Кольбе. Декарбоксилирование карбоксилат-ионов в процессе электролиза называется реакцией Кольбе:

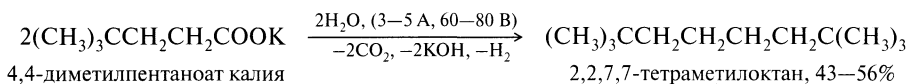


На аноде:



Реакция может быть успешнее использована для получения симметричных углеводородов.

Наилучшие выходы алканов получаются из карбоновых кислот с нормальной цепью, содержащих шесть или большее число атомов углерода:

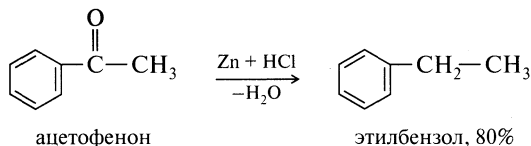


Реакции Клемменсена и Кижнера—Вольфа. Карбонильная группа альдегидов и кетонов легко превращается в метиленовую группу различными путями, которые можно использовать для синтеза. Наиболее важными являются методы восстановления по Клемменсену и Кижнеру—Вольфу.

Восстановление по Клемменсену проводят в сильноокислой среде, а восстановление по Кижнеру—Вольфу — в сильнощелочной среде. Оба метода дополняют друг друга: альдегиды и кетоны, чувствительные к кислотам, восста-

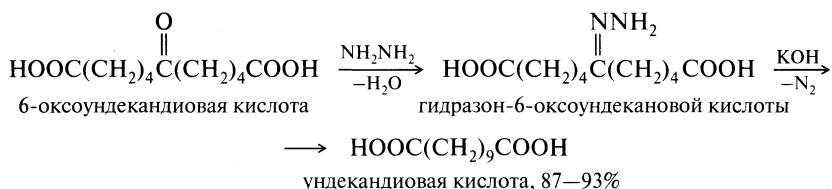
навливают по методу Кижнера—Вольфа, при противоположной ситуации используют метод Клемменсена.

При восстановлении по Клемменсену чаще всего используют амальгаму цинка в соляной кислоте:



Наиболее легко эта реакция идет с арилкетонами.

При восстановлении по Кижнеру—Вольфу карбонильное соединение сначала превращают в гидразон, который при действии щелочи дает углеводород:



Переработка нефти, природного газа. Несмотря на большое число разработанных к настоящему времени методов синтеза предельных углеводородов, наибольшее их количество получают в промышленности в процессах переработки природного органического сырья: нефти и газа.

10.3. Физические свойства

Метан, этан, пропан и бутан в обычных условиях — газы, углеводороды C_5 — C_{17} — жидкости, высшие углеводороды — твердые вещества. Газообразные и твердые алканы не имеют запаха, тогда как жидкие представители этого ряда обладают бензиноподобным запахом.

Все алканы легче воды и не растворяются в ней. Они растворимы в диэтиловом эфире и в этаноле, с повышением молекулярной массы растворимость падает. Плотность жидких алканов колеблется в пределах от 424 до 779 кг/м³ (табл. 10.4).

Т а б л и ц а 10.4. Физические свойства *n*-алканов

| Название | Формула | Т. пл., °С | Т. кип., °С | d_4^{20} | n_D^{20} |
|----------|---------------------------|------------|-------------|-----------------------|---------------------|
| Метан | CH_4 | −182 | −164 | 0,466 ^{−164} | — |
| Этан | C_2H_6 | −183 | −89 | 0,572 ^{−188} | 1,0377 ⁰ |
| Пропан | C_3H_8 | −190 | −42 | 0,585 ^{−45} | — |
| Бутан | C_4H_{10} | −138 | −0,5 | 0,579 | 1,3326 |
| Пентан | C_5H_{12} | −130 | 36 | 0,626 | 1,3575 |
| Гексан | C_6H_{14} | −95 | 69 | 0,660 | 1,3751 |
| Гептан | C_7H_{16} | −91 | 98 | 0,684 | 1,3878 |

Окончание табл. 10.4

| Название | Формула | Т. пл., °С | Т. кип., °С | d_4^{20} | n_D^{20} |
|-------------|------------------|------------|-------------|------------|------------|
| Октан | C_8H_{18} | -57 | 126 | 0,703 | 1,3974 |
| Нонан | C_9H_{20} | -51 | 151 | 0,718 | 1,4054 |
| Декан | $C_{10}H_{22}$ | -30 | 174 | 0,730 | 1,4102 |
| Ундекан | $C_{11}H_{24}$ | -26 | 196 | 0,740 | 1,4172 |
| Додекан | $C_{12}H_{26}$ | -10 | 216 | 0,749 | 1,4216 |
| Триаконтан | $C_{30}H_{62}$ | 66 | 450 | 0,810 | 1,4536 |
| Тетраконтан | $C_{40}H_{82}$ | 81 | — | — | — |
| Пентаконтан | $C_{50}H_{102}$ | 92 | — | — | — |
| Гексаконтан | $C_{60}H_{122}$ | 99 | — | — | — |
| Гептаконтан | $C_{70}H_{142}$ | 105 | — | — | — |
| Гектан | $C_{100}H_{202}$ | 115 | — | — | — |

Температуры кипения возрастают с увеличением молекулярной массы. Каждая дополнительная CH_2 -группа вносит довольно постоянный вклад в температуру кипения. Однако инкремент Δt на каждую новую группу CH_2 уменьшается.

Так, в ряду от бутана до додекана среднее повышение на каждую CH_2 -группу составляет 30 °С, а от тридекана до эйкозана оно равно 16 °С. Это означает, что низшие алканы легче разделить фракционной перегонкой, чем высшие (рис. 10.1).

В гомологическом ряду с увеличением молекулярной массы температуры плавления увеличиваются. В ряду от C_9 до C_{25} инкременты температур Δt соседних гомологов альтернируют и постепенно уменьшаются (см. табл. 10.4).

Интересен тот факт, что от метана до *n*-тетраконтана углеводороды с четным числом атомов углерода плавятся выше, чем с нечетным (рис. 10.2). Эта закономерность объясняется тем, что температура плавления является функ-

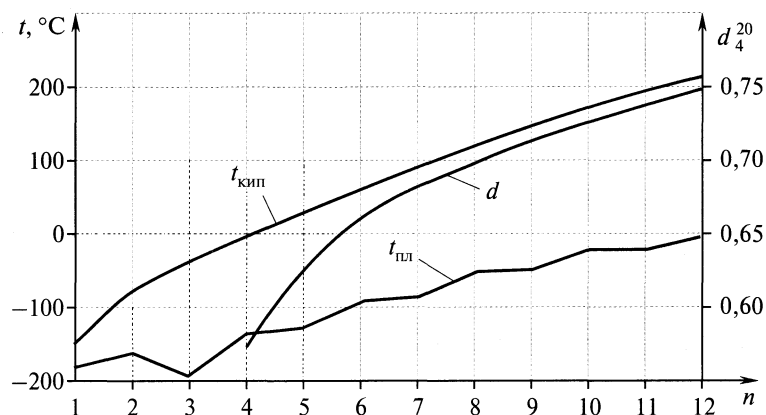


Рис. 10.1. Зависимость температуры плавления и кипения, а также плотностей алканов с неразветвленной цепью $CH_3(CH_2)_{n-2}CH_3$ от числа углеродных атомов n

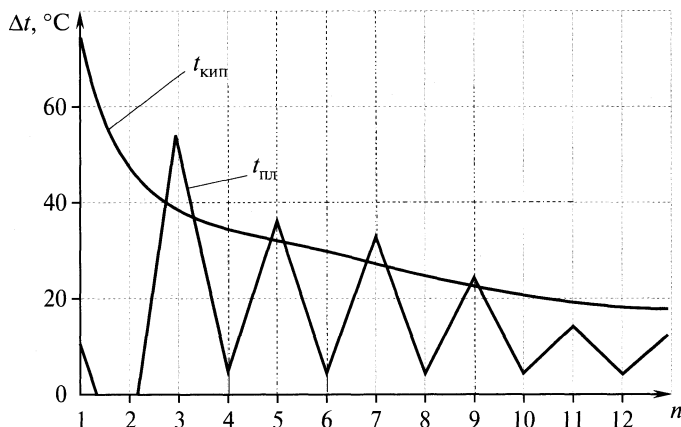


Рис. 10.2. Зависимость Δt (разность температур кипения и плавления для соседних членов ряда нормальных алканов) от числа углеродных атомов n

цией энергии кристаллической решетки. Энергия в свою очередь зависит от типа и формы молекулы. Углеводороды с четным n имеют моноклинную кристаллическую решетку, а с нечетным n — ромбическую.

Алканы с разветвленной цепью не проявляют столь определенно выраженной систематичности в изменении физических свойств. Возможно, что вариации в форме и объеме молекул разветвленных соединений слишком велики для проявления закономерностей. Наличие разветвления обычно снижает температуру плавления. Для одного семейства изомерных углеводородов летучесть возрастает с увеличением разветвленности (табл. 10.5).

Таблица 10.5. Физические свойства изомерных гексанов

| Изомер | Т. пл., $^{\circ}\text{C}$ | Т. кип., $^{\circ}\text{C}$ | d_4^{20} |
|------------------|----------------------------|-----------------------------|------------|
| <i>n</i> -Гексан | −95 | 68,9 | 0,660 |
| 3-Метилпентан | −118 | 63,3 | 0,664 |
| 2-Метилпентан | −154 | 60,3 | 0,653 |
| 2,3-Диметилбутан | −129 | 58,0 | 0,662 |
| 2,2-Диметилбутан | −100 | 49,7 | 0,649 |

Разница в температуре кипения *n*-гексана и неогексана (2,2-диметилбутана) составляет 19°C . Как правило, температура кипения тем ниже, чем выше степень разветвления, т. е. чем меньше поверхность молекулы, что уменьшает межмолекулярные взаимодействия.

10.4. Спектральные методы идентификации

Электронная спектроскопия. Алканы поглощают только в вакуум-ультрафиолетовой области (125—140 нм), поэтому жидкие алканы являются очень подходящими растворителями для снятия электронных спектров поглощения или испускания различных веществ.

ИК-спектроскопия. В ИК-спектрах алканов четко проявляются частоты валентных колебаний связи С—Н в области $3000\text{--}2850\text{ см}^{-1}$. Частоты валентных колебаний связи С—С переменны, малоинтенсивны.

Характеристические деформационные колебания связи С—Н в метильной CH_3 - и метиленовой CH_2 -группах обычно лежат в интервале $1470\text{--}1400\text{ см}^{-1}$. Метильная группа также обнаруживает в спектре слабую полосу при 1380 см^{-1} . Все перечисленные полосы отчетливо видны на рис. 10.3.

ЯМР-спектроскопия. ПМР-спектры алканов весьма характеристичны, однако их довольно сложно интерпретировать, поскольку химические сдвиги для различных типов протонов в них невелики. Резонансное поглощение группы CH_3 происходит при 0,9 м. д., а CH_2 — в районе 1,25 м. д. (рис. 10.4). По отношению интегралов поглощения этих групп можно решить вопрос о разветвленности алкана.

Спектроскопия ЯМР ^{13}C более информативна (рис. 10.5). В табл. 10.6 приведены данные по химическим сдвигам ряда алканов, из которых следует, что идентификацию можно осуществить довольно легко.

Таблица 10.6. Химические сдвиги ядер ^{13}C в спектрах алканов

| Соединения | $\delta(\text{C1})$, м. д. | $\delta(\text{C2})$, м. д. | $\delta(\text{C3})$, м. д. | $\delta(\text{C4})$, м. д. |
|------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| Метан | -2,3 | — | — | — |
| Этан | 5,7 | — | — | — |
| Пропан | 15,4 | 15,9 | — | — |
| Бутан | 13,0 | 24,8 | — | — |
| Пентан | 13,7 | 22,6 | 34,5 | — |
| Гексан | 13,9 | 22,9 | 32,0 | — |
| Гептан | 13,9 | 23,0 | 32,4 | 29,5 |

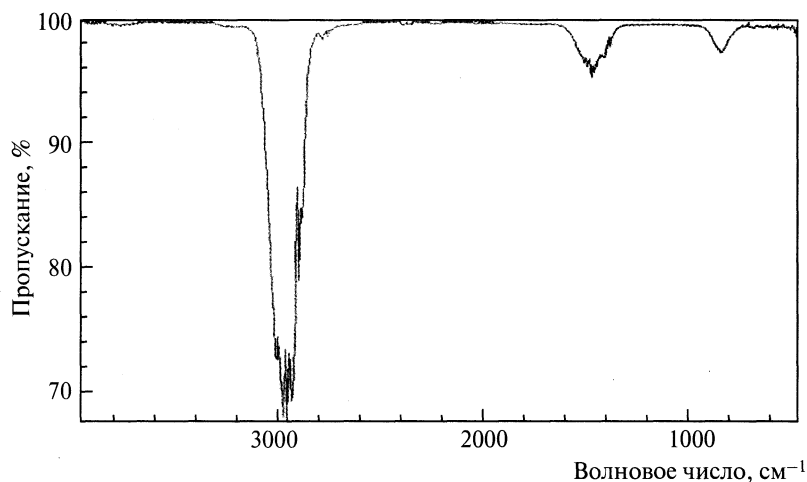


Рис. 10.3. ИК-спектр этана

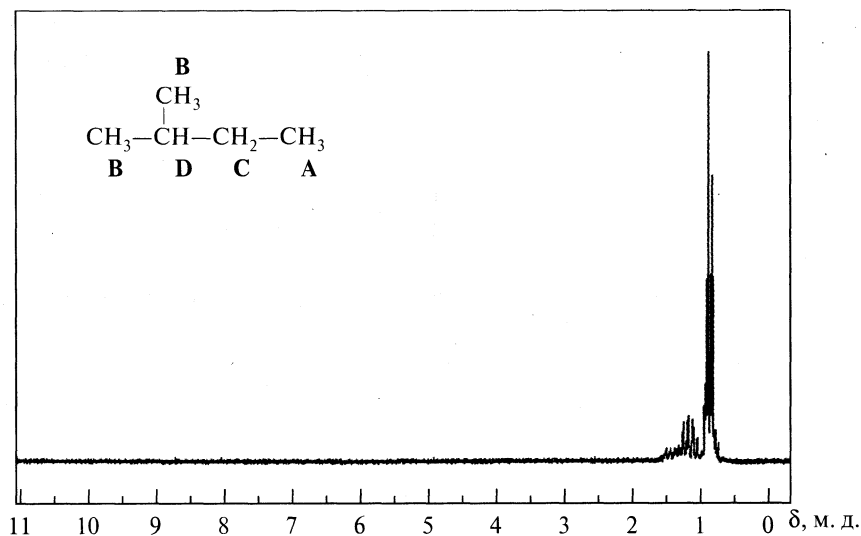
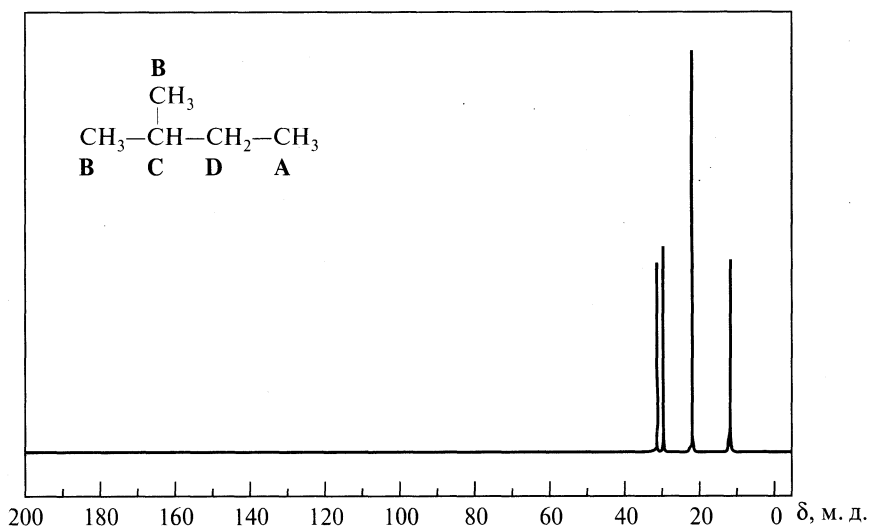


Рис. 10.4. ПМР-спектр 2-метилбутана:

A — 0,865 м. д.; B — 0,869 м. д.; C — 1,20 м. д.; D — 1,447 м. д.

Рис. 10.5. ЯМР ^{13}C -спектр 2-метилбутана:

A — 11,83 м. д.; B — 22,32 м. д.; C — 30,02 м. д.; D — 31,87 м. д.

Масс-спектрометрия. Молекулярный ион представляет собой пик средней интенсивности, уменьшающейся с увеличением длины и разветвленности цепи.

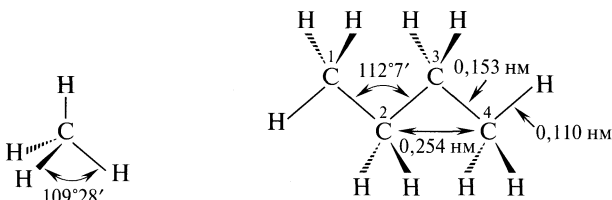
Алкильные фрагменты большего размера ($\text{C}_n > 4$) образуются главным образом при прямом распаде, который сопровождается перегруппировками с участием атомов Н и скелета. Алкильные фрагменты меньшего размера

(от C_2 до C_4) образуются при вторичном распаде более крупных алкильных фрагментов. Одновременно происходит элиминирование групп из середины цепи (и рекомбинация ее концов). У разветвленных алканов расщепление связи происходит преимущественно у узловых атомов C , на которых в основном остается положительный заряд.

Поскольку углеводороды имеют четные молекулярные массы, то для их масс-спектров характерны преимущественно осколки с нечетными массами. Расщепление нечетно-электронных ионов осуществляется в соответствии с правилом Стивенсона. Пики C_nH_{2n+1} (m/z 29, 43, 57, 71, ...) сопровождаются сигналами C_nH_{2n-1} (m/z 27, 41, 55, 69, ...) и C_nH_{2n} (m/z 28, 42, 56, 70, ...) меньшей интенсивности. Наиболее интенсивны пики ионов m/z 43 ($C_3H_7^+$) и m/z 57 ($C_4H_9^+$).

10.5. Электронное и пространственное строение

Длины связей и валентные углы. Атомы водорода в метане расположены вокруг атома углерода в вершинах правильного тетраэдра. Последовательным замещением атомов водорода в метане на метильные (или алкильные) группы можно образовывать алканы. Таким образом, все алканы построены на основе скелета, в котором валентные углы близки к значениям углов в тетраэдре ($109,5^\circ$). Молекулы алканов имеют преимущественно зигзагообразную форму:



Во всех алканах линейного строения независимо от их фазового состояния у атома углерода сохраняются тетраэдрические углы и стандартные значения длин связей $C-H$ и $C-C$. В табл. 10.7 приведены усредненные данные электронографических измерений для n -бутана, n -пентана, n -гексана, n -гептана.

Таблица 10.7. Геометрические характеристики алканов

| Характеристика | Связь | Числовые значения |
|----------------|------------|---------------------|
| Длина, нм | $C-H$ | $0,1108 \pm 0,0004$ |
| Длина, нм | $C1-C2$ | $0,1532 \pm 0,0002$ |
| Угол, град | $C1-C2-C3$ | $112,7 \pm 0,0001$ |

Отличительной характеристикой длин связей алканов является их относительная неизменяемость. Длины связей $C-H$ составляют $0,110$ нм, а длины связей $C-C$ в таких различных структурах, как этан и алмаз, различаются меньше чем на 1%. Длины связей $C-C$ в некоторых алканах приведены в табл. 10.8.

Таблица 10.8. Длины связей в алмазе и различных алканах

| Соединение | Длина связи С—С, нм | Соединение | Длина связи С—С, нм |
|------------|---------------------|------------------------------|---------------------|
| Алмаз | 0,1544 | 2-Метилпропан | 0,1535 |
| Этан | 0,1534 | 2,2-Диметилпропан | 0,1541 |
| Пропан | 0,1532 | Три- <i>трет</i> -бутилметан | 0,1611 |

Длина связи С—С увеличивается по мере накопления у углеродных атомов алкильных групп. Этот эффект невелик, за исключением сильно пространственно затрудненных структур, например три-*трет*-бутилметана. Это следует учитывать при оценке реакционной способности соединения, поскольку между прочностью связи и ее длиной имеется корреляция. Как правило, чем связь короче, тем она прочнее.

В соответствии с теорией валентных связей углы между связями в алканах должны составлять $109,5^\circ$. В действительности это справедливо только в случае симметрично замещенных алканов, например для метана или неопентана. ССС-углы в *n*-алканах, как правило, порядка $112,5^\circ$, и для большинства ациклических алканов это значение лежит в пределах $111\text{—}113^\circ$ (см. табл. 10.7). Раскрытие ССС-углов является следствием несвязанного отталкивающего взаимодействия между водородными атомами.

Энергия связей. Значения энергий и диссоциации связей С—С и С—Н для некоторых алканов приведены в табл. 10.9.

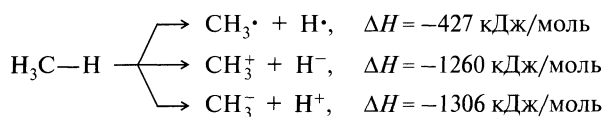
Таблица 10.9. Энергия диссоциации связей С—Н и С—С в алканах

| Соединение | Энергия диссоциации связей С—Н, кДж/моль | Соединение | Энергия диссоциации связей С—С, кДж/моль |
|---|--|--|--|
| $\text{CH}_3\text{—H}$ | 434 | $\text{CH}_3\text{—CH}_3$ | 368 |
| $\text{C}_2\text{H}_5\text{—H}$ | 409 | $\text{C}_2\text{H}_5\text{—CH}_3$ | 355 |
| <i>изо</i> - $\text{C}_3\text{H}_7\text{—H}$ | 393 | <i>изо</i> - $\text{C}_3\text{H}_7\text{—CH}_3$ | 351 |
| <i>трет</i> - $\text{C}_4\text{H}_9\text{—H}$ | 380 | <i>трет</i> - $\text{C}_4\text{H}_9\text{—CH}_3$ | 334 |

Энергия диссоциации связей С—Н более высокая, чем С—С, однако чаще превращения протекают с участием именно этой связи вследствие того, что она стерически более доступна. А термические или фотохимические реакции сопровождаются, как правило, разрывом связей С—С, как менее прочных.

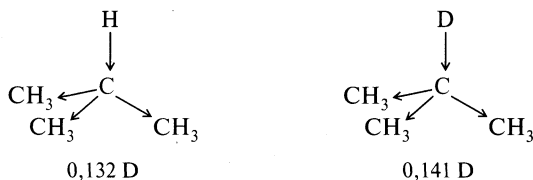
Необходимо отметить, что связь С—Н при третичном атоме углерода менее прочна ($E_{\text{дис}} = 380$ кДж/моль), чем при вторичном (393 кДж/моль) и первичном (409 кДж/моль) атомах углерода.

Кроме гомолитического разрыва связи, возможен и гетеролитический:



Полярность и поляризуемость связей. *Полярность* — это неравномерность распределения электронного облака связи из-за различия в электроотрицательности образующих ее атомов.

Поскольку разность электроотрицательностей углерода и водорода крайне низка, дипольные моменты столь малы, что их очень трудно измерить. Например, дипольный момент пропана составляет 0,085 D, изобутана — 0,132 D и дейтерированного изобутана — 0,141 D:



В силу малой полярности связей С—С и С—Н в алканах сравнительно невелики и межмолекулярные силы. Теоретические оценки показывают, что каждая дополнительная метиленовая группа увеличивает силы притяжения между соседними молекулами алифатического углеводорода в среднем на 4—6 кДж/моль. Это, безусловно, отражается на физических свойствах алканов, таких как температура плавления, температура кипения, плотность.

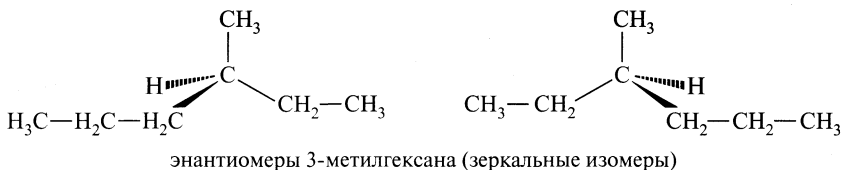
Поляризуемость — это деформация электронного облака связи под действием электромагнитного поля или полярного реагента (растворителя).

Связи С—Н и С—С в алканах поддаются поляризации в очень незначительной степени и, как правило, в суперсредах (например, суперкислых).

Пространственное строение. В насыщенных молекулах типа этана атомы углерода связаны σ -связью, которая совершенно симметрична относительно линии, соединяющей ядра. Вокруг этой связи возможно (и происходит) вращение, в результате которого молекула может принять бесконечное число структур.

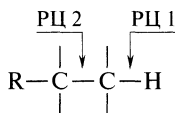
О конформационных превращениях алканов см. 2.3.

Начиная с гептана изомеры, имеющие асимметрический атом углерода, проявляют оптическую активность. Оптическая активность является следствием *хиральности* молекулы (хиральность — свойство неидентичности объекта его зеркальному отображению). Например, 3-метилгексан содержит асимметрический атом углерода с четырьмя различными заместителями:



10.6. Прогноз направлений химических превращений и реакционной способности

В алканах с учетом их состава и строения следует выделить следующие реакционные центры:



где РЦ 1 — реакционный центр слабо поляризованной $\sigma\text{—C—H}$ -связи; РЦ 2 — реакционный центр неполярной $\sigma\text{—C—C}$ -связи.

Высокая прочность углерод-водородных и углерод-углеродных связей (402—415 и 331—356 кДж/моль соответственно) в сочетании с низколежащими σ -связывающими орбиталями (ВЗМО) и высоколежащими незаполненными антисвязывающими σ^* -орбиталями (НСМО) является одним из главных факторов, определяющим чувствительность алканов к действию реагентов. Необходимо отметить также низкую полярность и поляризуемость углерод-углеродных и углерод-водородных связей.

Прогнозируя поведение алканов при действии на реакционные центры этих соединений различных по характеру реагентов, следует иметь в виду дополнительно к перечисленным их особенностям и то, что, несмотря на более низкую прочность C—C -связи по сравнению с прочностью C—H -связи, последняя связь более доступна для действующих реагентов. Поэтому независимо от характера действующего реагента C—H -связь должна атаковаться в первую очередь. И это во многих случаях оправдывается, за исключением тех реакций, где основным или одним из основных действующих «реагентов» является тепловая энергия (см., например, такие реакции, как фторирование, нитрование по Коновалову и Гессу, а также многочисленные промышленные процессы переработки углеводородного сырья). Реакции, проходящие при высоких температурах, будут сопровождаться наряду с разрывом связей C—H разрывом C—C -связей.

Учитывая насыщенную природу алканов, следует отметить, что независимо от характера действующего реагента конечным результатом их взаимодействия будет замещение. При этом возможны четыре способа взаимодействия атакующего реагента с σ -связью алкана.

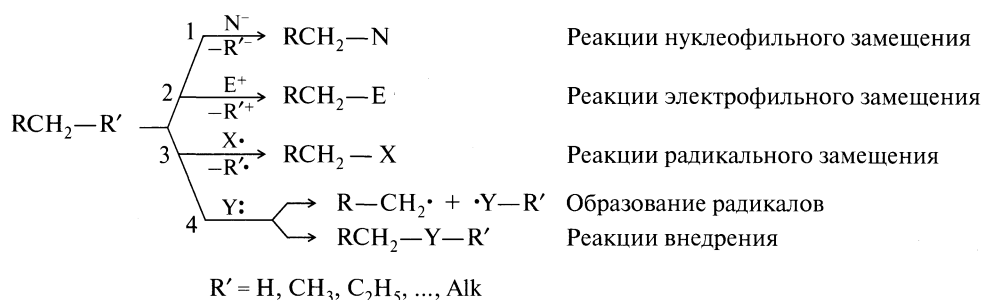
1. Реагент — донор электронов по отношению к σ^* -орбитали. Результатом реакции будет нуклеофильное замещение (направление 1).

2. Реагент — акцептор электронов и принимает электроны с орбиталей C—H - и C—C -связей. Результатом реакции станет электрофильное замещение (направление 2).

3. Реагент — электронейтральная частица и действует одновременно как донор электронов по отношению к σ^* -(НСМО) и акцептор электронов по отношению к σ -(ВЗМО) алкана. Реакция осуществляется как радикальное замещение (направление 3).

4. Реагент — карбен, электрофильная частица. В зависимости от электронного состояния карбены могут выступать как в роли генератора радикалов, так и частицы, способной к реакциям внедрения.

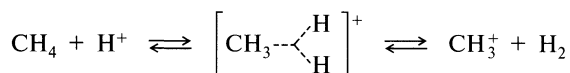
Ниже приведены направления химических превращений алканов:



Если физические и спектральные свойства индивидуальных углеводородов определяются только особенностями их электронного и пространственного строения, то на химические свойства значительное влияние будут оказывать природа и характер действующего реагента (реакционная способность сореагента).

Нуклеофильное замещение в алканах теоретически возможно. Однако в незамещенных алканах оно трудно осуществимо вследствие высокого энергетического барьера.

Простые С—С- и С—Н-связи всех типов (т. е. относящиеся к третичному, вторичному и первичному атому углерода) обнаруживают значительную реакционную способность в реакциях *электрофильного замещения*, таких как протолитические процессы (изомеризация, водородно-дейтериевый обмен, протолитиз), алкилирование, нитрование и галогенирование. Этот тип реакционной способности связан с третьим основным типом электронодонорной способности, а именно σ -донорной способностью (σ -основностью) поделенных электронных пар простых связей за счет образования двухэлектронной трехцентровой связи:



Следует ожидать, что в реакциях алканов с электрофильными реагентами основной стадией станет образование карбокатионов. Образование устойчивых интермедиатов является движущей силой молекулярных перегруппировок в химических превращениях карбокатионов, что в свою очередь определит состав конечных продуктов реакции.

Из приведенных выше данных по энергии диссоциации связи С—Н в метане следует, что гомолитический тип разрыва связи в алканах будет энергетически предпочтительным. В связи с этим он широко представлен в превращениях алканов. Реакции *радикального замещения* наиболее характерны для них.

Основная проблема, которая возникает в правильном описании поведения алканов в их радикальных превращениях, должна сводиться к решению двух задач:

1. Определение направления первичного акта — предсказание предпочтительного разрыва связи C—C (или C—H) из всех возможных вариантов.
2. Предсказание направления химических превращений образующихся радикалов.

Как и в случае реакций, протекающих под влиянием высокой температуры, в реакциях радикального замещения алканов первой стадией является реакция образования алкильного радикала.

Из всех возможных направлений образования углеродных радикалов наиболее вероятным будет то, которое реализуется с наименьшей затратой энергии, и то, которое приводит к образованию наиболее устойчивого радикала.

Легкость образования радикалов зависит от энергии диссоциации связи C—H. Для углеводородов со связями $C_{перв}-H$, $C_{втор}-H$, $C_{трет}-H$ она уменьшается (см. табл. 10.9).

Очень важным фактором, который в значительной степени будет контролировать состав образующихся на лимитирующей стадии интермедиатов (радикалов) и, следовательно, определять состав продуктов реакции, является реакционная способность сорреагента — радикала X.

Как и во всех других реакционных системах, в которых возникают альтернативные варианты в образовании интермедиатов, в реакции радикального замещения будет работать *общий термодинамический принцип*: чем выше реакционная способность реагента, тем ниже его избирательность (селективность).

Из всех известных в настоящее время активных углеводородсодержащих частиц *карбены* самые высокореакционные. Как и радикалы, карбены представляют собой незаряженные частицы, что позволяет считать их удобными реагентами для неполярных алканов. Причем следует ожидать в силу высокой реакционной способности карбенов статистического состава продуктов реакции.

10.7. Химические свойства

Во всех, пожалуй, без исключения органических соединениях присутствуют связи C—H, и тем не менее для предельных углеводородов они являются теми функциональными группами, которые олицетворяют этот класс органических соединений. Отсюда основная проблема органической химии, но уже та ее часть, которая относится к алканам, заключается в том, чтобы оценить реакционную способность связей C—H и C—C в зависимости от состава и строения углеводородной цепи, предсказать скорости химических превращений не только с различного типа реагентами, но и, что самое важное, предсказать влияние внешних факторов на скорость и глубину химических превращений.

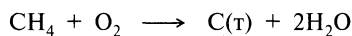
Химическая переработка алканов — ведущая отрасль мировой химической промышленности. В определенных условиях алканы подвергаются целому ряду превращений, приводящих либо сразу к образованию целевых продуктов, либо к ценным промежуточным продуктам для синтеза других соединений.

Термические превращения. Под термическим превращением углеводородов понимают два процесса: крекинг и пиролиз. В основе крекинга и пиролиза лежит один и тот же тип химической реакции — деструкция, однако эти термины связывают обычно с различными температурными режимами.

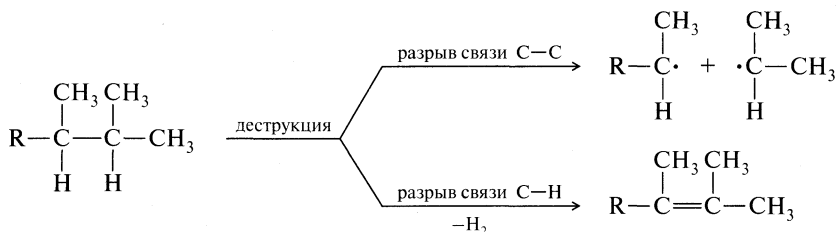
Крекинг — термическое разложение углеводородов, происходящее при 350—650 °С, а пиролиз — термическое разложение, протекающее при температуре выше 650 °С.

Крекинг и пиролиз нефтяных фракций осуществляют в промышленности в очень больших масштабах, преимущественно для получения высокооктанового бензина и разнообразных непредельных углеводородов, в том числе ароматических.

Пиролиз. Из всех алканов термически наиболее устойчив метан. При температуре порядка 1400 °С, а у его гомологов при более низких температурах разрываются не только С—С-связи, но и С—Н. В результате получается углерод (газовая сажа) и водород. Если эту реакцию проводить в условиях контролируемого окисления только водорода, то энергоэффективность процесса значительно повышается:

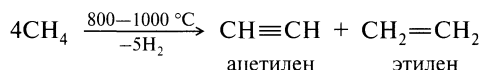


Крекинг. Основными факторами, определяющими протекание процессов крекинга, являются температура, давление, наличие катализатора и продолжительность пребывания углеводорода в зоне реакции. Главными продуктами при термическом крекинге углеводородов являются непредельные соединения. Различают термический и каталитический крекинг. Температура определяет, какой из двух термодинамически возможных процессов деструкции будет преобладать — разрыв С—С-связи или дегидрирование (разрыв С—Н-связи):

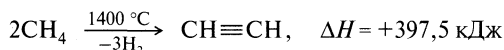


Температура влияет также на стабильность образующихся продуктов. При высоких температурах алкены и ароматические углеводороды — более устойчивые соединения, чем алканы.

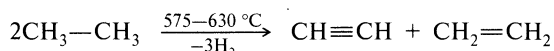
Механизм реакции и реакционная способность. Из всех углеводородов термически наиболее устойчив метан. При температуре 800—1000 °С в продуктах его пиролиза присутствуют этилен и ацетилен:



При температуре 1400 °С метан подвергается термическому распаду в соответствии с уравнением



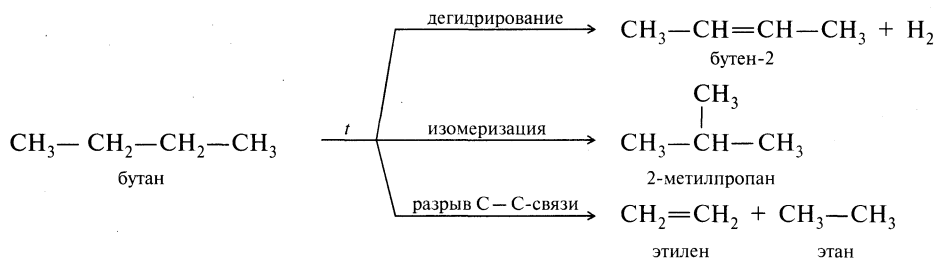
Этан дегидрируется при более низких температурах:



Начальная температура распада алканов зависит от их молекулярной массы и строения. Чем больше молекулярная масса, тем легче расщепляется углеводород при нагревании.

При 300—700 °С предельные углеводороды образуют разнообразную по составу смесь предельных, непредельных и ароматических углеводородов.

Основные процессы, которые протекают при крекинге и пиролизе, состоят в разрыве углеродной цепи, дегидрировании, изомеризации и циклизации:



Соотношение между реакцией дегидрирования и разрыва углеродной цепи в значительной степени зависит от состава и строения углеводорода (табл. 10.10). В случае этана и изобутана протекает преимущественно реакция дегидрирования.

Т а б л и ц а 10.10. Степень дегидрирования некоторых углеводородов при температуре 650 °С

| Углеводород | Формула | Степень дегидрирования, % |
|---------------|---|---------------------------|
| Этан | CH_3CH_3 | Высокая |
| Пропан | $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$ | 42 |
| Бутан | $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ | 16 |
| Изобутан | $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_3$ | 63 |
| Изопентан | $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$ | 2 |
| Пентан и выше | $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ | 0 |

О влиянии характера С—С-связей в алканах на их термическую устойчивость можно сделать вывод по результатам исследования кинетических параметров реакции расщепления некоторых углеводородов, полученных из эксперимента в ударных трубах (табл. 10.11):

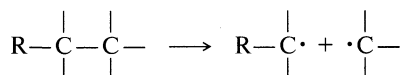


Таблица 10.11. Энергия активации реакции диссоциации некоторых углеводородов

| Элементарная стадия | ΔE_a , кДж/моль |
|--|-------------------------|
| $\text{CH}_3-\overset{\textstyle \text{CH}_3}{\underset{\textstyle \text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{CH}_3 \xrightarrow{k_1} \text{CH}_3-\overset{\textstyle \text{CH}_3}{\underset{\textstyle \text{CH}_3}{\text{C}}}\cdot + \cdot\text{CH}_3$ | 327,2 |
| $\text{CH}_3-\overset{\textstyle \text{CH}_3 \text{ CH}_3}{\underset{\textstyle \text{CH}_3 \text{ H}}{\text{C}}}-\overset{\textstyle \text{CH}_3}{\underset{\textstyle \text{H}}{\text{C}}}-\text{CH}_3 \xrightarrow{k_2} \text{CH}_3-\overset{\textstyle \text{CH}_3}{\underset{\textstyle \text{CH}_3}{\text{C}}}\cdot + \cdot\overset{\textstyle \text{CH}_3}{\underset{\textstyle \text{H}}{\text{C}}}-\text{CH}_3$ | 305,4 |
| $\text{CH}_3-\overset{\textstyle \text{CH}_3 \text{ CH}_3}{\underset{\textstyle \text{CH}_3 \text{ CH}_3}{\text{C}}}-\overset{\textstyle \text{CH}_3}{\underset{\textstyle \text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{CH}_3 \xrightarrow{k_3} 2\text{CH}_3-\overset{\textstyle \text{CH}_3}{\underset{\textstyle \text{CH}_3}{\text{C}}}\cdot$ | 286,6 |

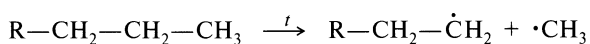
Обращает на себя внимание следующая закономерность: энергия активации заметно снижается при увеличении числа метильных групп, окружающих разрываемую связь.

Таким образом, для реакций термического расщепления С—С- и С—Н-связей в алканах можно сделать следующий обобщающий вывод.

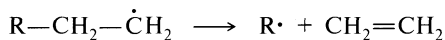
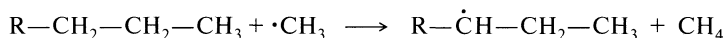
Реакционная способность предельных углеводородов в реакции термического расщепления возрастает по мере увеличения электронного облака вблизи разрываемой связи. Этот вывод согласуется с современными представлениями о механизме термического крекинга алканов.

Термический крекинг включает радикальный цепной процесс, при котором первой стадией реакции является гомолиз связи С—С с образованием двух алкильных радикалов. Далее образовавшийся метильный радикал, как более реакционноспособный, атакует молекулу алкана с образованием нового алкильного радикала и метана. В реакцию роста цепи может быть включен радикал, который образуется при термоллизе длинноцепочечного алкана. Этот процесс приводит к образованию этиленовых углеводородов и радикалов, поддерживающих цепную реакцию.

Первая стадия. Реакция инициирования:

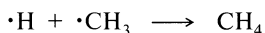
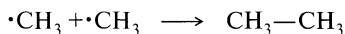
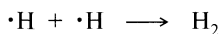


Вторая стадия. Реакции роста цепи:

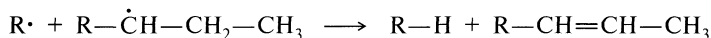


Третья стадия. Реакции обрыва цепи:

рекомбинация радикалов:



диспропорционирование радикалов:

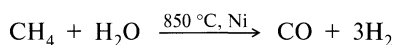


отщепление атома водорода:

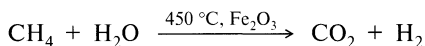


Термохимические превращения. Конверсия метана. Логика развития органического синтеза подсказывает те источники углеродсодержащего сырья, которые должны прийти в новом тысячелетии на смену нефти. Три соединения — оксид углерода, диоксид углерода и водород, очевидно, составят основу технологических процессов, которые будут определять качество жизни человека в будущем. Теоретическая основа этих процессов закладывается в наши дни.

Большое промышленное значение имеет высокотемпературная реакция метана с водой (конверсия). Ее осуществляют в двух направлениях. Получение синтез-газа для реакции Фишера—Тропша осуществляется при температуре 850 °С над никелевым катализатором:

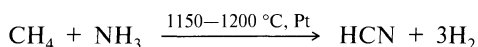


Эта же реакция, но в других условиях, используется в промышленности в больших масштабах для получения водорода:



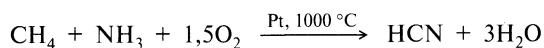
Получение синтез-газа и производство на базе этой смеси самых разнообразных химических продуктов (метанол, уксусная кислота, ацетальдегид и др.), включая его использование для реакции Фишера—Тропша, осуществляется в настоящее время в больших масштабах.

Термолиз метаноаммиачной смеси. Производство циановодородной кислоты является одним из крупнотоннажных процессов термохимической переработки метана, который протекает в присутствии катализатора или в его отсутствие:



Выход HCN достигает 90—91% в расчете на CH₄.

В реакции Андрусова применяется катализатор из платины (или Rh, или Ir). Выход продукта при этом составляет 60—65%:

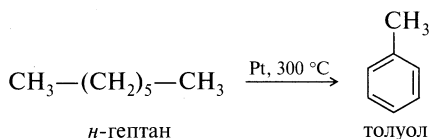


Термокаталитические превращения. Конечным результатом каталитического крекинга углеводородов является превращение высококипящих нефтяных фракций (газойль и более высококипящие фракции) в высокооктановое моторное топливо. Использование кислотных катализаторов на алюмосиликатах, молекулярных ситах или цеолитах позволяет не только снизить температуру процесса до 200—450 °С, но и в значительной степени изменить состав продуктов реакции.

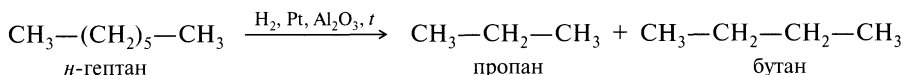
Гидрокрекинг. Данный процесс является разновидностью каталитического крекинга. Его назначение — снизить содержание непредельных углеводородов в продуктах термического расщепления нефтяных фракций. При его осуществлении нефтяные фракции подвергают термообработке в присутствии водорода на бифункциональных катализаторах, обладающих как расщепляющей, так и гидрирующей активностью. Катализатором крекинга выступает, как правило, алюмосиликат, а катализатором гидрирования — металлы: никель, платина или палладий.

Каталитический риформинг. Каталитический риформинг проводят с целью повышения октанового числа моторного топлива и получения ароматических углеводородов. Подобно гидрокрекингу, каталитический риформинг проводится с использованием бифункциональных катализаторов, например платины (*платформинг*) на оксиде алюминия. Основными реакциями, которые проходят при этом, являются следующие.

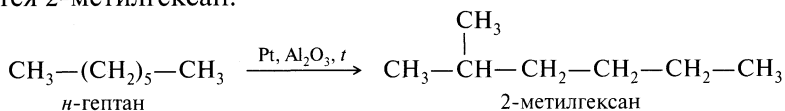
Дегидроциклизация алканов в ароматические углеводороды. Реакция открыта Н. Д. Зелинским, В. Б. Казанским и А. Ф. Платэ:



Гидрокрекинг алканов. При термической обработке *n*-гептана в присутствии водорода идет образование пропана и бутана:



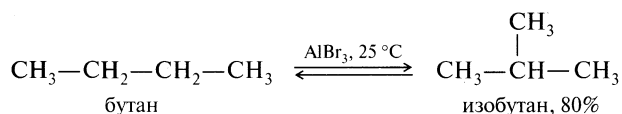
Изомеризация *n*-алканов в изоалканы. При термической обработке *n*-гептана в присутствии платины (на Al_2O_3) наряду с вышеуказанными продуктами образуется 2-метилгексан:



Механизм этих процессов в присутствии как монофункциональных, так и бифункциональных катализаторов до конца не выяснен.

Каталитическая изомеризация. Наряду с каталитическим риформингом в промышленности в больших масштабах реализован этот очень сходный по своему назначению процесс — получение углеводородов с разветвленной цепью углеродных атомов. Каталитическая изомеризация алканов осуществляется в присутствии таких катализаторов, как галогениды алюминия, серная кислота, фтороводород, некоторые оксиды и т. д.

Процесс изомеризации обычно сопровождается и другими реакциями — крекингом и полимеризацией. Однако путем подбора экспериментальных условий их роль можно свести к минимуму. Так, если реакцию изомеризации *n*-бутана проводить в присутствии AlBr_3 , то уже при комнатной температуре в равновесной смеси будет находиться 80% изобутана:



Механизм реакции и реакционная способность. Движущей силой реакции изомеризации алканов является повышение термодинамической устойчивости образующегося углеводорода с разветвленной цепью углеродных атомов.

В табл. 10.12 приведены экспериментальные данные энтальпий образования некоторых изомерных алканов, свидетельствующих о заметном выигрыше в энергии при изомеризации нормальной цепи углеродных атомов в разветвленную. Наибольшее значение в величинах ΔH достигается при изомеризации.

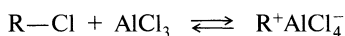
Таблица 10.12. Теплота образования ΔH (кДж/моль) и теплота разветвления цепи $\Delta\Delta H$ некоторых алканов

| Изомеризация | $\Delta\Delta H$, кДж/моль |
|---|-----------------------------|
| $\text{C—C—C—C} \rightarrow \text{C—}\overset{\text{C}}{\underset{ }{\text{C}}}\text{—C}$ $\Delta H = -125,66 \quad \Delta H = -134,19$ | –8,53 |
| $\text{C—C—C—C—C} \rightarrow \text{C—}\overset{\text{C}}{\underset{ }{\text{C}}}\text{—C—C}$ $\Delta H = -146,77 \quad \Delta H = -153,68$ | –6,91 |
| $\text{C—}\overset{\text{C}}{\underset{ }{\text{C}}}\text{—C—C} \rightarrow \text{C—}\overset{\text{C}}{\underset{\text{C}}{\underset{ }{\text{C}}}}\text{—C}$ $\Delta H = -153,68 \quad \Delta H = -167,95$ | –14,27 |
| $\text{C—C—C—C—C} \rightarrow \text{C—}\overset{\text{C}}{\underset{\text{C}}{\underset{ }{\text{C}}}}\text{—C}$ $\Delta H = -146,77 \quad \Delta H = -167,95$ | –21,18 |

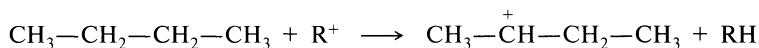
Все имеющиеся в настоящее время экспериментальные данные свидетельствуют о том, что реакция каталитической изомеризации алканов осуществляется через цепь последовательных реакций.

Считается общепризнанным, что инициатором реакции является соединение типа $R^+AlX_4^-$, которое образуется из галогенида алюминия и примесей в алкане, например $R-Cl$.

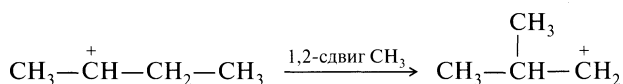
Первая стадия. Реакция инициирования:



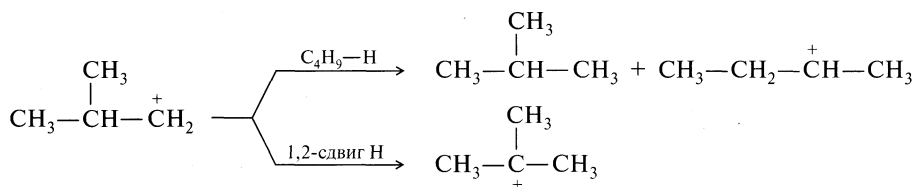
Вторая стадия. Образование карбокатиона:



Третья стадия. Перегруппировка карбокатиона:

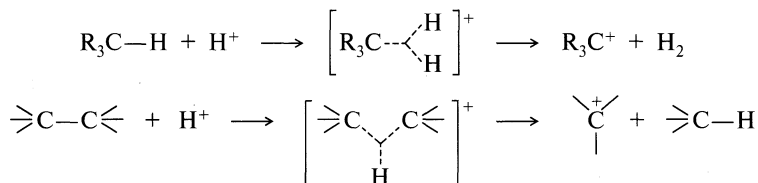


Четвертая стадия. Стабилизация карбокатиона путем внутримолекулярного и межмолекулярного гидридного переноса:

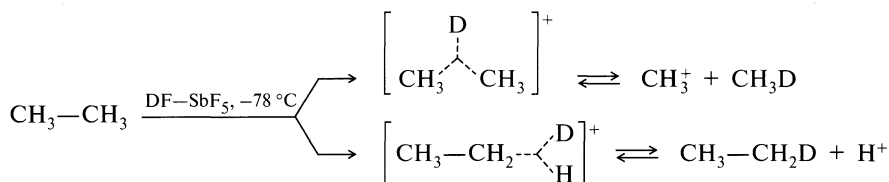


На второй стадии реакции образовавшийся катион R^+ вырывает атом водорода с его парой электронов из молекулы бутана. Образовавшийся вторичный карбокатион претерпевает перегруппировку путем 1,2-сдвига CH_3 -группы, при этом образуется первичный карбокатион, стабилизация которого осуществляется либо путем 1,2-сдвига атома водорода, либо при его межмолекулярном взаимодействии с углеводородом.

Крекинг и гидрокрекинг в суперкислых средах. Первые сообщения о прямых доказательствах протонирования алканов в сильнокислых средах (суперкислотах) были сделаны Дж. Ола и интерпретированы как общая способность к электрофильным реакциям простых связей $C-H$ и $C-C$:



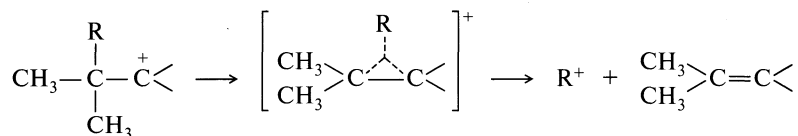
Так, в реакциях этана с $DF-SbF_5$ при $-78^\circ C$ конкурируют H/D -обмен в CH_3 -группах и разрыв $C-C$ -связей, причем разрыв $C-C$ -связей преобладает над разрывом $C-H$ -связей:



Аналогичная закономерность наблюдается и для других алканов.

Электродонорный характер простых связей С—Н и С—С, обуславливающий возможности образования из алканов пентакоординированных карбоновых ионов с последующим их превращением, объясняет поведение алканов в суперкислых средах и многие их реакции с электрофильными реагентами.

Наряду с рассмотренным процессом прямого протонирования связей С—С, катализируемый кислотами крекинг алканов может включать образование трехвалентных карбокатионов. Образовавшиеся карбокатионы подвержены β-расщеплению с промежуточным образованием гиперкоординированных карбокатионов:



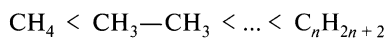
В суперкислых средах, но под давлением водорода высшие углеводороды подвергаются крекингу с образованием низкомолекулярных углеводородов. Например, полиэтилен в этих условиях количественно деполимеризуется, давая алканы C_3-C_6 , 85% которых приходится на изобутан и изопентан.

Галогенирование. Радикальные реакции алканов — это их «визитная карточка». Действующим реагентом-радикалом в реакции может выступать любой атом или группа атомов. Его образование осуществляется в процессе иницирования. Иницирование может быть фотохимическое, термическое или каталитическое.

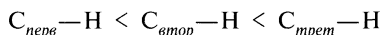
Замещение атома водорода на галоген — одна из наиболее характерных и наиболее изученных реакций алканов.

Механизм реакции и реакционная способность. В соответствии с ранее изложенными методами оценки достоверности постулируемого механизма реакции, механизм галогенирования алканов должен объяснять наблюдаемые особенности ее протекания, а именно:

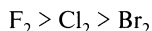
- галогенирование начинается только под влиянием инициатора радикальных реакций;
- такие реакции галогенирования, как фторирование и хлорирование, могут выйти из-под контроля и приобрести взрывной характер;
- в реакции образуется большое количество побочных продуктов;
- реакционная способность алканов возрастает в ряду



• реакционная способность водорода у третичного атома углерода выше, чем у вторичного, а у вторичного выше, чем у первичного:



• реакционная способность галогенов уменьшается при переходе от фтора к бром:



с иодом в обычных условиях реакция не идет;

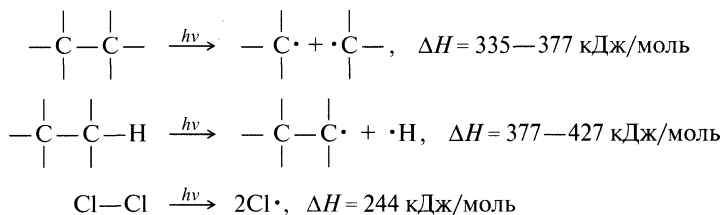
- при галогенировании в жидкой фазе с ростом основности растворителя избирательность действующего реагента возрастает;
- реакция тормозится присутствием соединений, активно взаимодействующих с радикалами;
- оптически активные алканы при замещении водорода у хирального атома углерода образуют рацемические смеси галогенопроизводных;
- в реакции наблюдается значительный первичный изотопный эффект;
- высокий квантовый выход реакций фторирования и хлорирования.

Все эти данные указывают на протекание реакции галогенирования *по цепному свободнорадикальному механизму*.

Реакции, в которых превращение исходных веществ в продукты осуществляется путем регулярного чередования нескольких стадий с участием свободных радикалов, называются цепными радикальными реакциями.

Развитие теории цепных свободнорадикальных реакций связано с именами Н. Н. Семенова и С. Н. Хиншелвуда (лауреаты Нобелевской премии, 1956).

В случае, например, хлорирования на свету возможно несколько альтернативных вариантов образования радикалов:



Энергия кванта света (кДж/моль), зависящая от длины волны, может быть вычислена по уравнению

$$E = 119780 / \lambda.$$

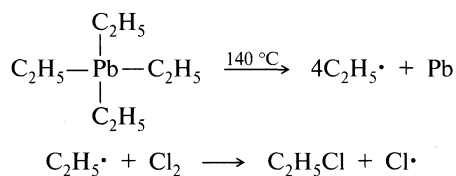
Из этого выражения следует, что энергия синего света с длиной волны 400 нм составляет 299 кДж/моль, а ультрафиолетового с длиной волны 200 нм — 599,6 кДж/моль. На первый взгляд может показаться, что такая энергия достаточна для разрыва любой ковалентной связи, если она поглощается полностью. Алканы, в отличие от галогенов, прозрачны в видимой части спектра, поэтому инициирование реакции по первому и второму вариантам следует отвергнуть как маловероятное.

Еще одним подтверждением того, что реакция начинается с диссоциации молекулы хлора на два атома, является инициирование реакции соедине-

ниями, которые имеют сравнительно низкий энергетический порог гомолитического расщепления связи. К соединениям — *инициаторам радикального процесса* относятся: пероксиды (1) и гидропероксиды (2) алканов, пероксиды (4) и гидропероксиды (3) ацилов, некоторые металлоорганические соединения (5):



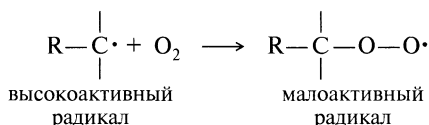
Эти соединения при нагревании легко распадаются на свободные радикалы. Например, к особым свойствам тетраэтилсвинца относится то, что при нагревании до 140 °С он распадается на свинец и свободные этильные радикалы. И если к смеси метана и хлора добавить даже незначительное количество тетраэтилсвинца (менее 0,1%), то реакция начинается не при 400 °С, а при 140 °С. Этот факт подтверждает цепной радикальный механизм галогенирования алканов:



К соединениям, которые, наоборот, способны не только замедлить радикальные реакции, но иногда и полностью их остановить, относятся так называемые *ингибиторы*. Таким свойством, например, обладает молекулярный кислород.

При взаимодействии кислорода с алкильными радикалами образуется малореакционноспособный пероксидный радикал, и скорость реакции замедляется. При повышенной концентрации кислорода в реакционной системе индукционный период может быть значительным и продолжается до тех пор, пока весь кислород не провзаимодействует.

Ингибиторами цепных радикальных реакций называются вещества, добавление которых в реакционную систему приводит к замене активных свободных радикалов на малоактивные, не способные к продолжению цепей, например:



Таким образом, принимая во внимание перечисленные экспериментальные наблюдения, механизм реакции галогенирования алканов по современным представлениям складывается из трех стадий.

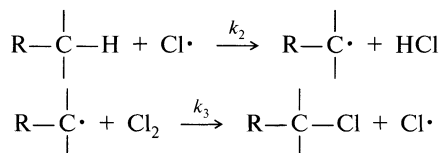
Первая стадия. Реакция инициирования:



Как только образовались атомы хлора, становятся энергетически благоприятными сразу две реакции: отрыв атома водорода от алкана с образованием молекулы хлороводорода и алкильного радикала и взаимодействие образовавшегося алкильного радикала с молекулой хлора с образованием продукта замещения и нового атома хлора.

Таким образом стадия роста цепи включает две реакции.

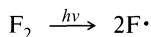
Вторая стадия. Реакции роста цепи:



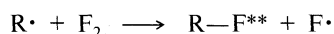
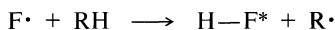
Важной особенностью механизма реакции галогенирования алканов, объясняющей высокий квантовый выход, является то, что радикал хлора, израсходованный в первой реакции роста цепи, заменяется на другой радикал хлора на этой же стадии. Это типично для цепных процессов и, в принципе, один радикал может вызвать галогенирование бесконечного числа молекул алкана.

В обычных цепных реакциях один реакционный центр — радикал на стадии роста цепи заменяется на другой, при этом общее количество реагирующих центров остается неизменным. Однако, если образующиеся в очень экзотермической реакции (или при повышенных температурах) продукты реакции возбуждены до такой степени, что в состоянии вызвать диссоциацию молекулы реагента, то на стадии роста цепи образуется не один новый радикал, а несколько. Это приводит к аномальному ходу цепного процесса, и реакция переходит в режим неконтролируемой. Например, простейшая последовательность реакции фторирования алкана включает следующие стадии:

иницирование



рост цепи



где * — термически возбужденный; ** — термически очень возбужденный.

Образовавшийся термически очень возбужденный алкилфторид $\text{R}-\text{F}^{**}$ может передать часть своей избыточной энергии молекулам фтора, что приведет к возрастанию концентрации радикалов



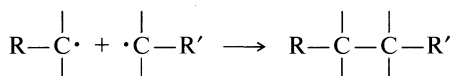
и реакция приобретает взрывной характер.

Цепные радикальные реакции, в которых на стадии роста цепи образуются два или более новых реакционных центра взамен одного исчезающего, называются цепными разветвленными реакциями.

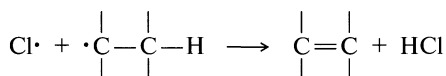
При нормальном ходе реакции длина цепи ограничена конкурирующими реакциями стадии обрыва цепи. Эти реакции включают рекомбинацию радикалов, распад и диспропорционирование.

Третья стадия. Реакции обрыва цепи:

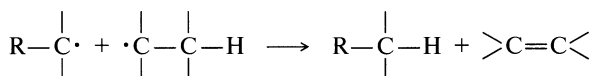
рекомбинация радикалов:



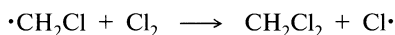
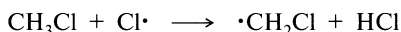
распад радикалов:



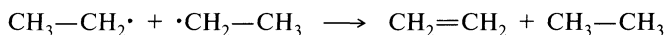
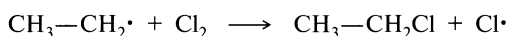
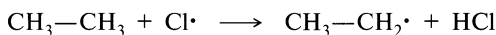
диспропорционирование:



Показанные выше стадии роста цепи приводят непосредственно к образованию продукта реакции. В случае метана им будет метилхлорид. Однако в реальных условиях реакции возможно много других стадий роста цепи, приводящих к другим продуктам. Образовавшийся метилхлорид может прореагировать дальше с образованием продукта дизамещения и т. д.:



Аналогично на третьей стадии возможны самые разнообразные варианты рекомбинации радикалов или их диспропорционирования, что приводит в итоге к большому количеству продуктов реакции. С учетом этого в результате галогенирования даже простейшего алкана в качестве побочных продуктов образуются высшие алканы и высшие алкилгалогениды:



Лимитирующая стадия реакции. Для описания механизма реакции галогенирования алканов чрезвычайно важным является знание тонких деталей

и особенностей каждой ступени реакции. И все же наибольшую ценность представляет та информация, которую можно получить об энергетических, структурных и стереохимических параметрах *лимитирующей стадии реакции*.

Прежде чем делать вывод о реакционной способности галогенов и алканов при их взаимодействии, необходимо установить, какая из вышеописанных реакций в постулируемом механизме является лимитирующей.

Лимитирующая стадия реакции — это стадия, которой на энергетическом профиле реакции соответствует максимальная энергия активации.

Для раскрытия механизма реакции радикального замещения из трех стадий реакции галогенирования метана необходимо определить ту, которая имеет наибольшую энергию активации.

Информацию о самой медленной стадии в цепи последовательных реакций, отражающих механизм галогенирования алканов, можно получить из анализа результатов термохимического расчета как в целом всей реакции, так и отдельных ее стадий. В основу этого расчета положены энергии диссоциации связей (табл. 10.13).

Таблица 10.13. Энергия диссоциации связей, кДж/моль

| Связь | Энергия диссоциации | Связь | Энергия диссоциации | Связь | Энергия диссоциации |
|-------|---------------------|--------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| H—H | 439 | F—F | 155 | CH ₃ —F | 453 |
| H—F | 565 | Cl—Cl | 244 | CH ₃ —Cl | 340 |
| H—Cl | 432 | Br—Br | 193 | CH ₃ —Br | 281 |
| H—Br | 364 | I—I | 152 | CH ₃ —I | 223 |
| H—I | 297 | CH ₃ —H | 427 | | |

На основании простых рассуждений можно рассчитать изменение энергии на каждой стадии реакции.

В табл. 10.14 представлены результаты такого расчета по всем стадиям взаимодействия метана с галогенами.

Таблица 10.14. Изменения энтальпии ΔH реакции галогенирования метана

| Стадия | Реакция | | ΔH , кДж/моль | | | |
|---------------|--|-----|-----------------------|------|------|------|
| | | | F | Cl | Br | I |
| Инициирование | $X_2 \longrightarrow 2X^\bullet$ | (1) | +155 | +244 | +193 | +152 |
| Рост цепи | $X^\bullet + CH_4 \longrightarrow \bullet CH_3 + H-X$ | (2) | -138 | -5 | +63 | +130 |
| | $\bullet CH_3 + X_2 \longrightarrow CH_3X + X^\bullet$ | (3) | -298 | -96 | -88 | -71 |
| | $\bullet CH_3 + \bullet X \longrightarrow CH_3X$ | (4) | -155 | -244 | -193 | -152 |
| Обрыв цепи | | | -436 | -101 | -25 | +59 |

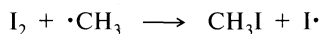
Как видно из данных табл. 10.14, суммарные значения энтальпий согласуются с теми наблюдениями, которые сделаны ранее: реакционная способность

галогенов в реакциях с алканами уменьшается в ряду, а тепловой эффект реакции снижается с уменьшением реакционной способности галогенов:

| | | | | | | | |
|---------------------------------------|-------|---|--------|---|--------|---|-------|
| Реакционная способность галогенов | F_2 | > | Cl_2 | > | Br_2 | > | I_2 |
| Тепловой эффект ΔH , кДж/моль | -436 | | -101 | | -25 | | +59 |

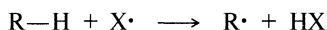
Теперь обратим внимание на тепловые эффекты элементарных стадий реакций (см. табл. 10.14). Реакция (1) представляет собой диссоциацию молекул на атомы, при этом для хлора энергия диссоциации наибольшая, а для иода — наименьшая. Это является убедительным фактом в пользу того, что реакция диссоциации галогена на атомы не может быть лимитирующей стадией.

Реакция (3) — взаимодействие галогена с метильным радикалом — также не может быть лимитирующей по той причине, что является для всех галогенов, включая и иод, экзотермической реакцией, что предполагает весьма эффективное взаимодействие метильного радикала с иодом:

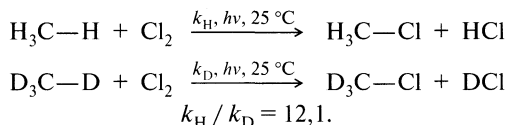


И это действительно так. Иод очень легко взаимодействует с большинством известных свободных радикалов, полученных другими способами. Более того, он очень часто используется в качестве *ловушки радикалов*. И если бы эта стадия была лимитирующей, то тогда нужно было признать, что иод сравнительно легко взаимодействует с алканами, что противоречит экспериментальному факту.

Лимитирующей стадией, которая контролирует скорость реакции взаимодействия алканов с галогенами и тем самым определяет не только реакционную способность галогенов, но и алканов, является реакция взаимодействия углеводорода с атомом галогена на стадии роста цепи [реакция (2)]:



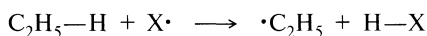
Важные доказательства тому, что лимитирующей стадией реакции является реакция образования алкильного радикала, были получены при исследовании кинетики дейтерированного метана с хлором. Был найден значительный первичный изотопный эффект:



Реакционная способность галогенирующих агентов. По мере снижения теплового эффекта реакции метана с атомом галогена энергия активации возрастает, что и является определяющим в наблюдаемом порядке реакционной способности галогенов в реакциях радикального замещения.

Дополнительным фактором, способствующим наблюдаемому порядку в реакционной способности галогенов, является образование более прочной связи. И действительно, анализ нижеприведенных данных галогенирования этана подтверждает, что энергия активации образования связи $H-X$ закономерно возрастает с уменьшением прочности связи $H-X$ (табл. 10.15).

Таблица 10.15. Термохимический анализ лимитирующей стадии реакции галогенирования этана



| Х· | Энергия диссоциации связи H—X, кДж/моль | E_a , кДж/моль |
|-----|---|------------------|
| F· | 564,8 | 1,25 |
| Cl· | 431,9 | 4,18 |
| Br· | 364,0 | 55,2 |
| I· | 297,1 | > 108,8* |

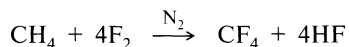
* Смысл теплового эффекта реакции: E_a должна быть не менее теплового эффекта реакции.

Несмотря на большую разницу в реакционной способности галогенов с алканами и, казалось бы, невозможность использования в синтетических целях реакций фторирования и хлорирования вследствие повышенной реакционной способности фтора и хлора и реакции иодирования из-за инертности иода, к настоящему времени в органической химии накоплен достаточно богатый опыт, позволяющий изменить реакционную способность в нужном направлении.

Фторирование. Фтор очень активно взаимодействует с алканами. Если этот процесс не контролируется, то он принимает характер взрыва и приводит к получению углерода и фтороводорода:

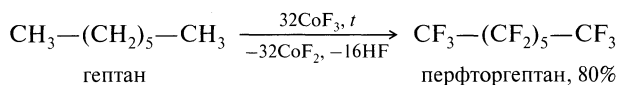


Для снижения реакционной способности фтора реакцию проводят, разбавляя фтор азотом или проводя ее в перфторуглеводородах:

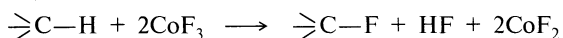


В качестве фторирующего агента можно использовать CoF_3 . Последний при температуре 200 °С разлагается на CoF_2 и F·.

Если пары *n*-гептана смешать с азотом и газовую смесь пропустить при температуре 225—350 °С над трифторидом кобальта, то получается перфторгептан с выходом 80%:

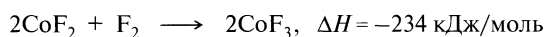


Для реакции

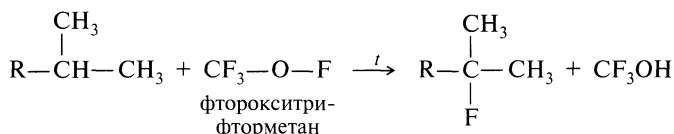


ΔH составляет от –209 до –230 кДж/моль, в то время как для прямого фторирования она равна –418 кДж/моль.

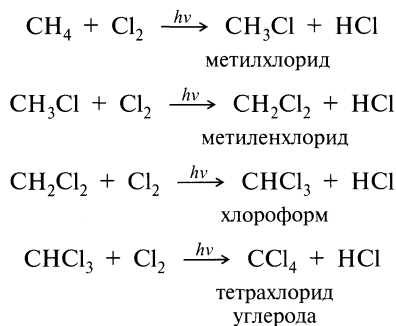
Образующийся при этом CoF_2 можно регенерировать:



В органических соединениях, где фтор ковалентно связан, его реакционная способность понижена в еще большей степени. Некоторые из таких соединений могут быть использованы в качестве фторирующих агентов. К таким соединениям, например, относится фторокситрифторметан. В отсутствие УФ-облучения этот реагент позволяет профторировать с хорошим выходом алкан избирательно, замещая только водород у третичного атома углерода:

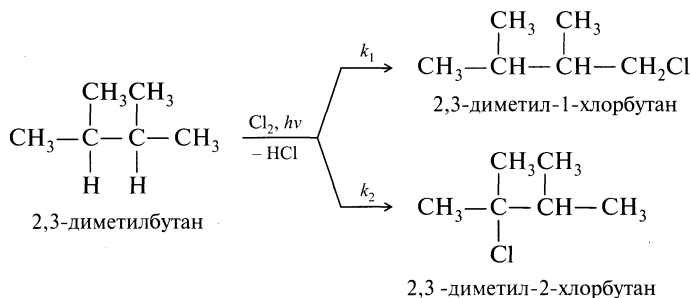


Хлорирование. Хлор при обычной температуре и в темноте с алканами не реагирует. Однако при освещении начинается бурная реакция, которая также может завершиться взрывом. В контролируемых условиях из метана могут быть получены все его хлоропроизводные:



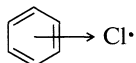
Реакцию хлорирования обычно проводят молекулярным хлором. Однако в том случае, если нужно понизить его реакционную способность (с целью повышения избирательности), реакцию можно проводить в жидкой фазе.

И хотя, как отмечалось ранее, растворитель обычно оказывает незначительное влияние на свободнорадикальные реакции в отличие от ионных, в некоторых случаях он может оказать ощутимый эффект как на скорость, так и на направление галогенирования. Так, при хлорировании 2,3-диметилбутана следует ожидать образование двух галогенопроизводных: 2,3-диметил-1-хлорбутана и 2,3-диметил-2-хлорбутана:

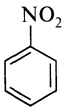
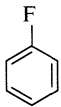

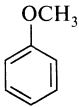


Причем если учитывать только статистический фактор, то в реакции должны образоваться продукты в соотношении 12 : 2. В действительности же при проведении реакции в среде алифатических углеводородов соотношение составляет 6 : 4, в бензоле — 1 : 9.

Этот результат находит объяснение в образовании π -комплекса между ароматическим углеводородом и атомом хлора, что снижает реакционную способность галогена и делает его более избирательным:



И действительно, с увеличением донорных свойств ароматического углеводорода реакционная способность хлора заметно снижается: скорость образования третичного галогеналкана повышается (k_2/k_1):

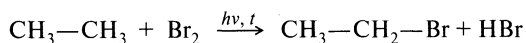
| Соединение |  |  |  |  |
|-------------------------------|---|---|---|--|
| | нитробензол | фторбензол | бензол | анизол |
| σ_p -Константа Гаммета | 0,778 | 0,062 | 0,00 | -0,265 |
| k_2/k_1 | 4,9 | 10,3 | 14,6 | 18,4 |

Хлорирование алканов можно проводить молекулярно связанным хлором — такими реагентами, как сульфурилхлорид, *трет*-бутилгипохлорит, хлорид иода и дихлорид иодбензола:



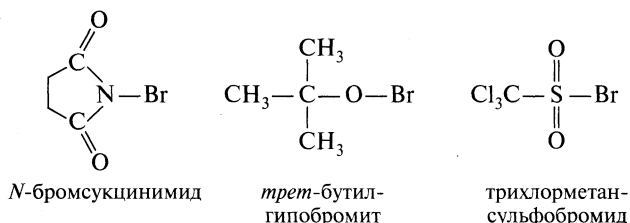
Во всех этих случаях необходим катализатор, инициирующий цепную реакцию.

Бромирование. Бромирование алканов протекает аналогично хлорированию, однако не столь энергично. Для осуществления реакции требуется инициирование и нагрев. Метан практически не взаимодействует с бромом. Этан при нагревании образует этилбромид:



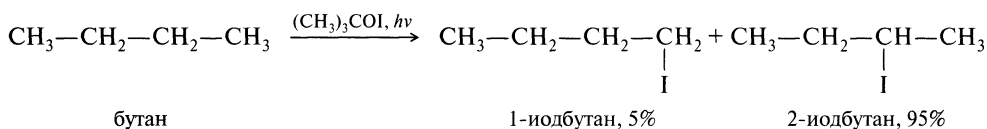
Атом брома намного более селективен, чем атом хлора. С целью повышения реакционной способности брома его используют в смеси с HgO . При этом полагают, что бромирующим агентом является монооксид брома Br_2O . Широ-

ко применяются и такие бромлирующие агенты, как *N*-бромсукцинимид, *трет*-бутилгипобромит, трихлорметансульфобромид:

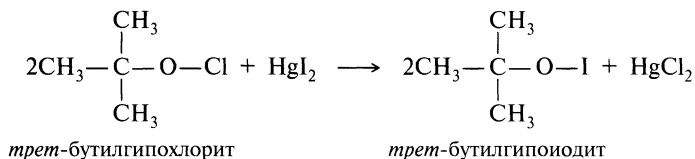


В качестве инициатора цепной реакции в реакциях бромирования этими реагентами также используются пероксиды или УФ-облучение.

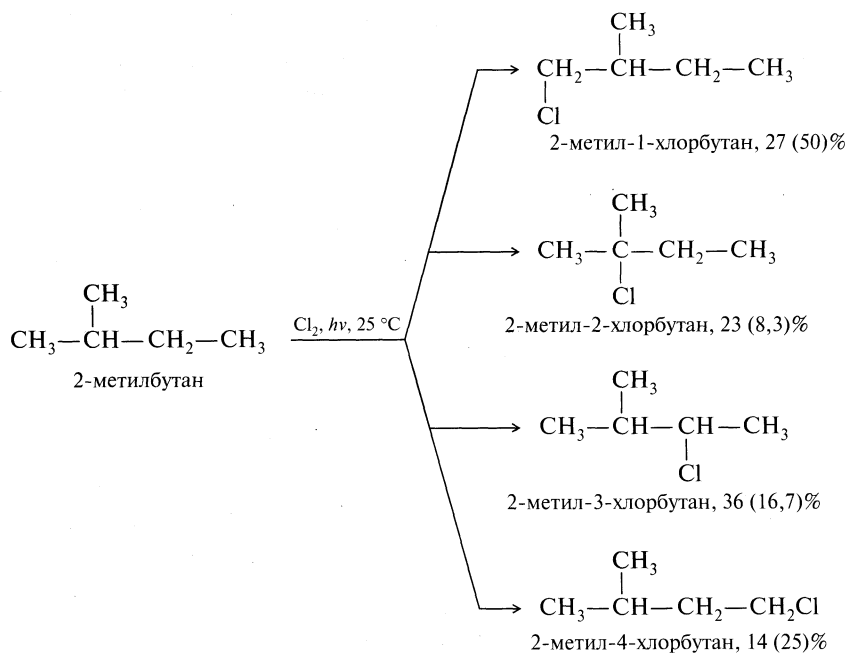
Иодирование. Иодирование алканов можно осуществить с хорошим выходом *трет*-бутилгипоидитом, используя активирующее УФ-облучение с длиной волны 184,9 нм:



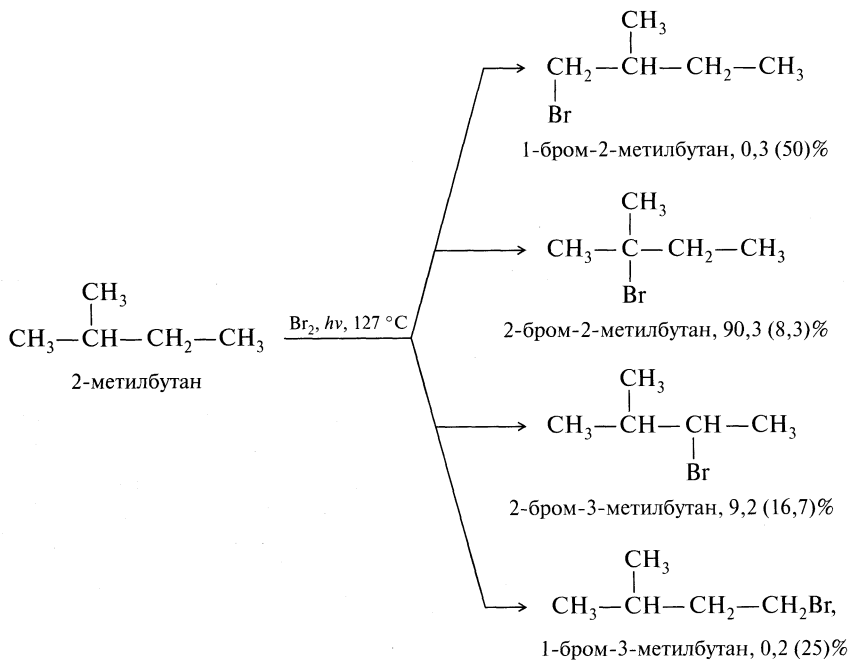
Используемый в качестве иодирующего агента *трет*-бутилгипоидит обычно получают из HgI_2 и *трет*-бутилгипохлорита:



Селективность в реакции галогенирования. При анализе реакционных систем, как в теоретическом плане, так и в плане их пригодности для получения конкретных продуктов, вопрос о селективности действия реагента всегда выступает как важнейший. Теоретический аспект этой проблемы связан с пониманием тонких деталей механизма реакции, практический — с предсказанием вероятности образования структурных или геометрических изомеров и их относительного количества. Так, при галогенировании 2-метилбутана могут образовываться все возможные изомеры, однако их относительные количества зависят от реакционной способности галогенирующего реагента. Например, при хлорировании 2-метилбутана при комнатной температуре газообразным хлором количество каждого изомера составляет 27 (50%); 23 (8,3%); 36 (16,7%); 14 (25%) вместо количества, которое определено статистическим распределением различных по характеру атомов водорода (цифры, указанные в скобках):



Бромирование 2-метилбутана при температуре 127 °С на свету приводит к образованию совершенно другого соотношения изомеров:



В табл. 10.16 представлены результаты кинетических исследований реакции бромирования различных углеводородов, свидетельствующие о высокой чувствительности атома брома к характеру замещаемого атома водорода. Высокая избирательность брома позволяет получать с большим выходом (до 95–99%) продукт замещения по третичному атому углерода.

Т а б л и ц а 10.16. Избирательность в реакции бромирования алканов

| Алкан | Относительная скорость бромирования | Алкан | Относительная скорость бромирования |
|---|-------------------------------------|--|-------------------------------------|
| CH_3-H | $7 \cdot 10^{-4}$ | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{H} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$ | $1,9 \cdot 10^4$ |
| $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{H}$ | 1 | | |
| $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{CH}-\text{H} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$ | 220 | | |

Таким образом, селективность в реакции галогенирования зависит от трех основополагающих факторов:

- реакционной способности галогенирующего агента;
- реакционной способности атомов водорода в алкане;
- условий галогенирования (температура реакции, природа растворителя, природа катализатора).

Использование реакций хлорирования и особенно фторирования в синтетических целях возможно только в том случае, если исходный алкан содержит водородные атомы одного типа (метан, этан, неопентан).

Структура переходного состояния и реакционная способность. При рассмотрении влияния природы действующего реагента, структуры субстрата, возможного влияния изменений условий реакции — температуры, природы катализатора или растворителя на скорость реакции прежде всего следует выяснить, какой эффект эти изменения будут оказывать на устойчивость (энергию активации) переходного состояния.

Любые факторы, способствующие стабилизации переходного состояния, снижают энергию активации реакции и приводят к его более быстрому образованию, и наоборот.

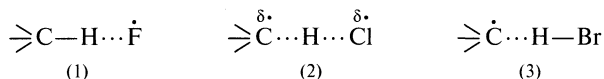
Детальную информацию о структуре переходного состояния получить очень трудно. Поэтому существуют два очень близких подхода к описанию структуры переходного состояния. Первый подход основан на предположении, что структура переходного состояния близка к структуре интермедиата, и тогда он рассматривается как его модель. Второй подход основан на использовании принципа Бэлла—Эванса—Поляни.

Из принципа Бэлла—Эванса—Поляни (*постулат Хэммонда*) следует:

чем более эндотермична реакция, тем ближе структура переходного состояния к структуре реагентов.

Этот вывод позволяет не только представить структуру переходного состояния при реакции галогенирования алкана, но и ответить на очень важный вопрос: *в какой степени в переходном состоянии произошел разрыв старой связи и образование новой?*

Структуру переходного состояния на лимитирующей стадии реакции фторирования, хлорирования и бромирования алканов схематически можно представить следующими идеализированными структурами:



Отщепление водорода сильнореакционноспособным фтором имеет низкую энергию активации E_a . Согласно постулату, переходное состояние достигается очень быстро, когда связь С—Н только слегка растянута. Распределение электронов практически такое же, как в исходных соединениях [структура (1)]. Такая структура переходного состояния достигается при атаке атомом фтора любого атома водорода. Избирательность реагента низка. Реакционная способность повышена.

Отщепление водорода менее реакционноспособным атомом брома, напротив, имеет очень высокую E_a . Переходное состояние достигается только после того, как образуется новая связь Н—Br, а старая С—Н уже почти разорвется [структура (3)]. При этом переходное состояние быстрее достигается с атомами углерода, имеющими более низкие значения энергии диссоциации. Устойчивость переходного состояния также возрастает с усилением электронодонорных свойств радикалов, связанных с атомом углерода, несущим неспаренный электрон. Избирательность реагента достаточно высока. Реакционная способность понижена.

При таком подходе структура переходного состояния в реакции хлорирования, очевидно, будет занимать промежуточное положение.

Рис. 10.6 иллюстрирует изменение потенциальной энергии в процессе реакции алканов с различными радикальными реагентами.

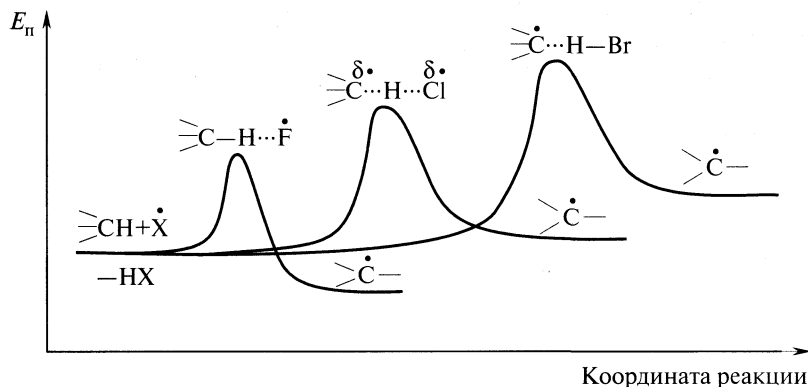


Рис. 10.6. Структура переходного состояния в реакции алканов с различными радикалами

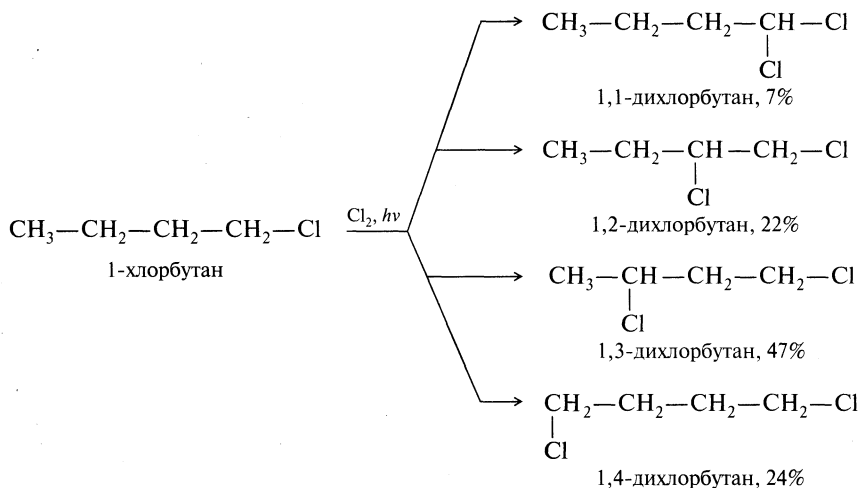
Дополнительным фактором, влияющим на реакционную способность различных по характеру связей С—Н, является устойчивость образующегося радикала, которая определяется двумя эффектами: *+I-эффектом алкильных групп* у реакционного центра и *эффектом гиперконъюгации К*.

Влияние полярных эффектов. Галогенирование, особенно хлорирование алканов, редко останавливается на стадии образования продукта монохлорирования. Поэтому очень важным является предсказание места вступления второго атома хлора.

В отличие от большинства радикальных реакций направление хлорирования заметно зависит от присутствия в субстрате полярных заместителей.

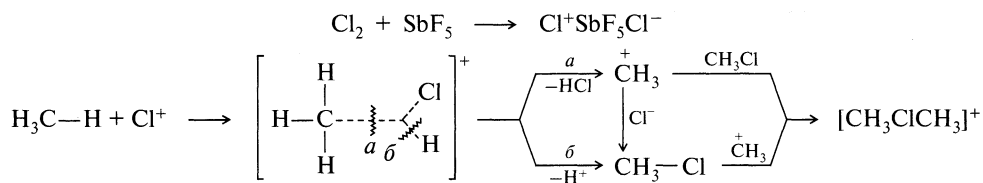
Атом Cl в силу своей электроотрицательности является электрофильным реагентом и поэтому преимущественно атакует участки с более высокой электронной плотностью.

Так, в реакции галогенирования 1-хлорбутана второй атом хлора вступает преимущественно в удаленное от первого атома хлора место.

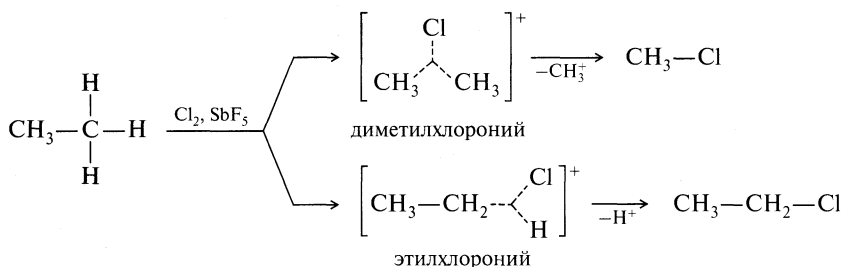


По мере удаления от атома хлора его электроноакцепторное влияние затухает, что увеличивает устойчивость переходного состояния и стабилизирует образующийся при этом свободный радикал. Снижение выхода продукта замещения по γ -положению отражает снижение реакционной способности водородов у первичного атома углерода.

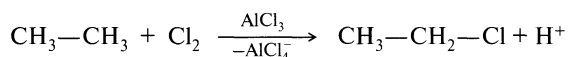
Электрофильное галогенирование. Метан и его гомологи при электрофильном хлорировании комплексом $\text{SbF}_5 \cdot \text{Cl}_2$ претерпевают ряд превращений, в которых в качестве интермедиатов выступают пентакоординированные катионы:



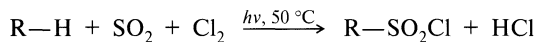
Реакционная способность и направление электрофильного галогенирования определяются электронной структурой исходного алкана и реагента:



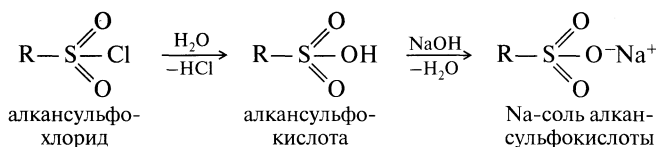
Диметилхлороний- и этилхлороний-ионы образуются в соотношении 7 : 3. Снижение активности катализатора ведет к дальнейшему смещению соотношения реакций в пользу взаимодействия по C—H-связи:



Сульфохлорирование. При действии на алканы эквимолекулярной смеси SO_2 и Cl_2 идет реакция замещения на сульфохлоридную группу:



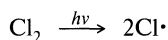
Продукты реакции представляют собой хлорангидриды алкансульфокислот. При гидролизе последние дают алкансульфоновые кислоты:



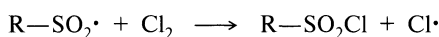
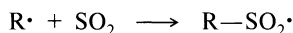
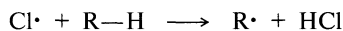
Натриевые соли этих кислот при длине углеродной цепи, содержащей 10—14 атомов углерода, проявляют поверхностно-активные свойства.

Механизм реакции и реакционная способность. Сульфохлорирование алканов может быть описано следующей последовательностью химических реакций.

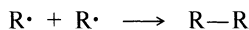
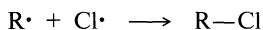
Первая стадия. Инициирование:



Вторая стадия. Реакции роста цепи:

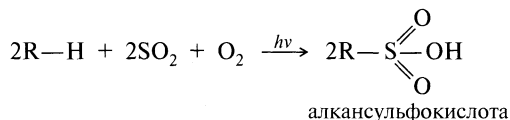


Третья стадия. Реакции обрыва цепи:



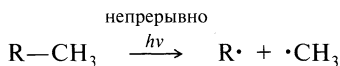
Самой медленной стадией реакции является реакция образования алкильного радикала. В реакцию фотохимического сульфохлорирования вступают все алканы, начиная с метана. При комнатной температуре замещение водородных атомов на сульфохлоридную группу происходит избирательно: атомы водорода, связанные с вторичными углеродными атомами, замещаются легче, чем связанные с первичными. Вследствие, очевидно, пространственных затруднений водороды у третичного атома углерода на сульфохлоридную группу не замещаются.

Сульфоокисление. В присутствии кислорода при УФ-облучении алканы взаимодействуют с триоксидом серы с образованием сульфоновых кислот:

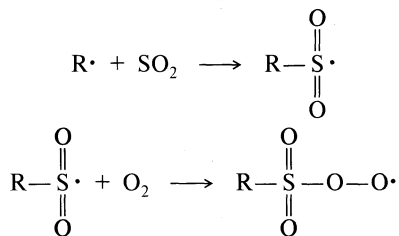


Механизм реакции и реакционная способность. Вследствие низкой реакционной способности радикального реагента — кислорода для осуществления реакции требуется непрерывное УФ-облучение, так как только в этих условиях алканы способны инициировать цепной процесс.

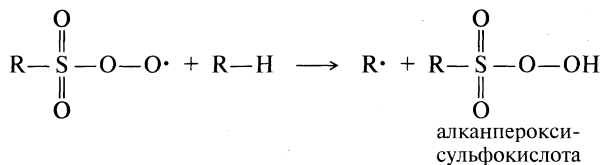
Первая стадия. Инициирование:



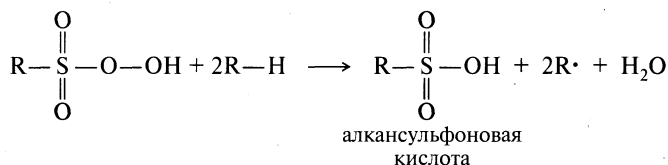
Вторая стадия. Реакции роста цепи:



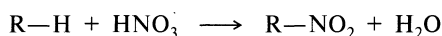
Третья стадия. Образование алканпероксисульфокислоты:



Четвертая стадия. Конечный продукт реакции — алкансульфоно-вая кислота образуется в результате взаимодействия алканпероксисульфокислоты с алканом:



Нитрование. При взаимодействии алканов с азотной кислотой или оксидами азота происходит замещение водородных атомов нитрогруппой и образуются нитроалканы:

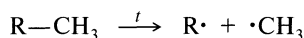


Реакцию можно осуществить двумя способами. По одному из способов на алкан действуют разбавленной (10—25%) азотной кислотой под давлением при температуре 140—150 °С (реакция Коновалова). По второму способу на алкан действуют азотной кислотой при температуре 420—480 °С (парофазный способ Гесса).

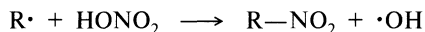
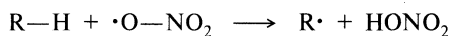
Парофазное нитрование. Реакцию парофазного нитрования алканов проводят в специальных реакторах. Время контакта азотной кислоты с алканом составляет 0,2—2 с, после чего реакционная смесь быстро охлаждается.

Механизм реакции и реакционная способность. Реакция протекает по свободнорадикальному механизму. Инициаторами реакции являются радикалы, образующиеся при термическом разложении азотной кислоты или алкана.

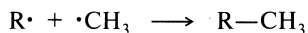
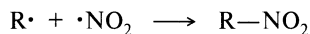
Первая стадия. Реакции инициирования:



Вторая стадия. Реакции роста цепи:



Третья стадия. Реакции обрыва цепи:



Из алканов труднее всего нитруется метан. Этан нитруется несколько легче. Реакционная способность пропана и высших алканов намного выше.

Состав продуктов парофазного нитрования алканов чрезвычайно разнообразен и определяется гомолитическим расщеплением всех С—Н- и С—С-связей исходного углеводорода, проходящем не только под воздействи-

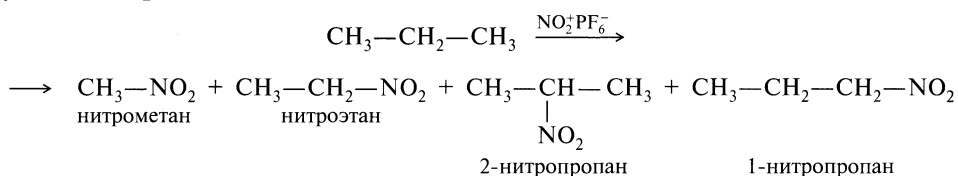
В качестве побочных продуктов при парофазном нитровании алканов образуются низкомолекулярные альдегиды и кислоты. Реакция окисления не является вторичным процессом, а протекает одновременно с нитрованием.

Жидкофазное нитрование. При жидкофазном нитровании изменения в реакционной способности алканов аналогичны тем, которые наблюдаются при парофазном нитровании, а именно: *реакционная способность водородных атомов у третичного атома углерода выше, чем у вторичного, а у вторичного — выше, чем у первичного.* Нитрование сопровождается также разрывом углерод-углеродной связи, однако в отличие от парофазного метода разрыв углерод-углеродных связей происходит не во время нитрования, а в результате вторичных реакций.

Механизмы жидкофазного и парофазного нитрования отличаются друг от друга. На это указывает появление в продуктах жидкофазного нитрования как элементарного азота, так и полинитросоединений, которые отсутствуют при парофазной реакции. Механизм жидкофазного нитрования алканов не выяснен. Можно предполагать, что при умеренных температурах (до 500 °C) реакция реализуется преимущественно по ионному механизму.

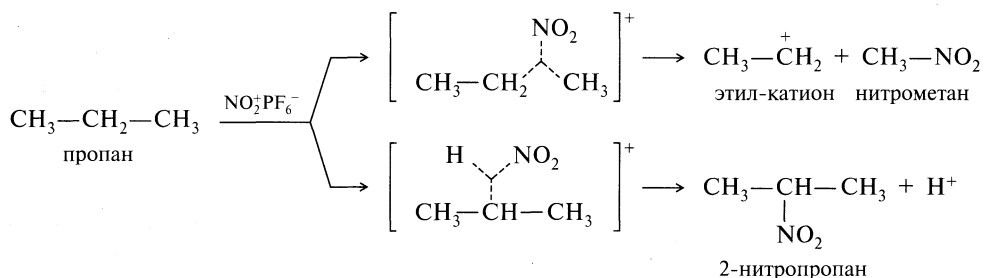
Электрофильное нитрование. Реакция электрофильного нитрования ароматических углеводородов — со времен ее открытия Э. Митчерлихом (1834) — одна из фундаментальных синтетических реакций. В то же время реакции электрофильного нитрования алканов начали изучаться лишь с 1980 г. Это стало возможным после того, как было установлено, что соли катиона нитрония NO_2^+ с такими противоионами, как PF_6^- , SbF_6^- и BF_4^- , являются мощными нитрующими агентами.

Нитрование проходит как по C—C-, так и по C—H-связям и приводит к образованию смеси нитроалканов. Так, при нитровании пропана при помощи $\text{NO}_2^+\text{PF}_6^-$ в растворе смеси ТМС (тетраметилсульфона) образуются следующие нитроалканы:



при молярном соотношении 2,8 : 1 : 0,5 : 0,1, соответственно.

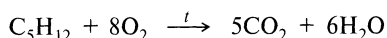
Реакция включает образование пентакоординированных карбокатионов с двухэлектронными трехцентровыми связями:



Состав продуктов нитрования свидетельствует, что реакция протекает преимущественно с разрывом С—С-связей.

Окисление. Окисление алканов — одна из важнейших реакций в ряду их химических превращений. Ее важность заключается прежде всего в том, что она лежит в основе многих технических и технологических процессов. Энергия, освобождающаяся в результате высокотемпературного окисления алканов, используется во всех типах двигателей и во многих энергетических установках. Широкое применение нашла эта реакция и в химической технологии, так как позволяет получать такие кислородсодержащие соединения, как спирты, альдегиды, кетоны, карбоновые кислоты.

Высокотемпературное окисление. При обычных температурах даже такие сильные окислители, как хромовая смесь или перманганат калия, на алканы не действуют. Однако при температуре выше 300 °С они начинают бурно взаимодействовать с кислородом воздуха — воспламеняются и сгорают с образованием диоксида углерода и воды:



Реакция сопровождается выделением большого количества теплоты, благодаря чему алканы используются как источник энергии (табл. 10.17).

Т а б л и ц а 10.17. Теплоты сгорания некоторых органических соединений

| Соединение | Формула | Теплота сгорания* | |
|-----------------|---|-------------------|-------|
| | | кДж/моль | кДж/г |
| Водород (г) | H ₂ | 286 | 143 |
| Метан (г) | CH ₄ | 890 | 56 |
| Этилен (г) | CH ₂ =CH ₂ | 1411 | 50 |
| Ацетилен (г) | CH≡CH | 1247 | 48 |
| Октан (ж) | CH ₃ (CH ₂) ₆ CH ₃ | 5472 | 48 |
| Бензол (ж) | C ₆ H ₆ | 3268 | 42 |
| Циклогексан (ж) | C ₆ H ₁₂ | 3920 | 47 |
| Этанол (ж) | C ₂ H ₅ OH | 1368 | 30 |
| Глюкоза (т) | C ₆ H ₁₂ O ₆ | 2803 | 16 |
| Сахароза (т) | C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁ | 5641 | 17 |



* Для реакции с выделением жидкой воды.

Таким образом, по теплотворной способности алканы уступают только водороду, к тому же водород легкодоступен и не является источником загрязнения окружающей среды. Спирты, такие как этанол, более пригодны для двигателей внутреннего сгорания, чем алканы.

Особенность поведения неразветвленных и разветвленных углеводородов в двигателе внутреннего сгорания находит объяснение при рассмотрении

механизма реакции окисления предельных углеводородов. Эталонном сравнения для оценки качества моторного топлива взят 2,2,4-триметилпентан (изооктан), которому приписано *октановое число*, равное 100, а неразветвленному углеводороду гептану — 0 (табл. 10.18). Если топливо детонирует так же, как смесь 80% изооктана и 20% *n*-гептана, то топливу присваивают октановое число, равное 80. Октановое число можно значительно повысить путем добавления в моторное топливо небольших количеств антидетонаторов. Наиболее известным антидетонатором является тетраэтилсвинец.

Таблица 10.18. Октановые числа некоторых органических соединений

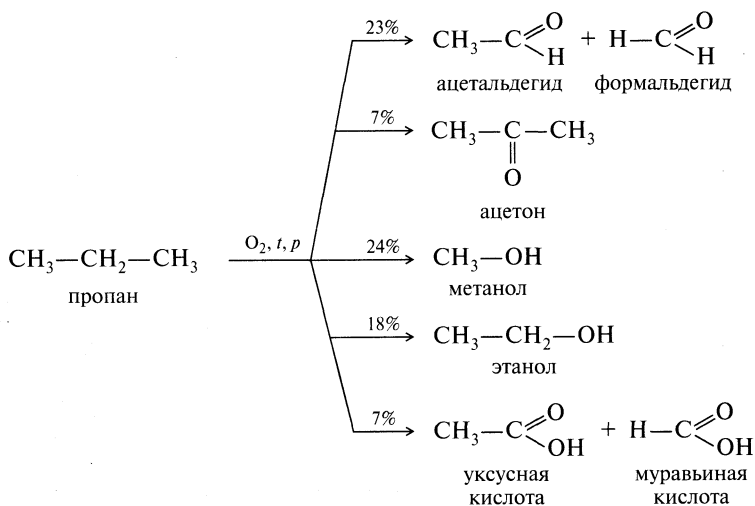
| Соединение | Формула | Октановое число |
|------------------------------------|--|-----------------|
| Гексан | $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ | 26 |
| Гептан | $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ | 0 |
| 2,2,4-Триметилпентан (изооктан) | $ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_3 \\ \qquad \qquad \\ \text{CH}_3 \qquad \qquad \text{CH}_3 \end{array} $ | 100 |
| 2,2,3-Триметилбутан | $ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{CH} - \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} $ | 104 |
| 2,2,3,3-Тетраметилпентан | $ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array} $ | 125 |
| Нонан | $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ | 44 |
| Циклогексан |  | 77 |
| Бензол |  | 108 |
| Гексен-1 | $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ | 63 |
| Метанол | CH_3OH | 112 |

В дизельных и ракетных двигателях, наоборот, самым ценным свойством является способность топлива к самовоспламенению и быстрому сгоранию. Таким качеством обладают углеводороды нормального строения. В качестве эталонов взяты углеводороды $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$ (гексадекан, цетан) и α -метилнафталин. Условно принято, что первый имеет *цетановое число*, равное 100, второй — 0. Цетановое число современных дизельных топлив колеблется в пределах 40—55.

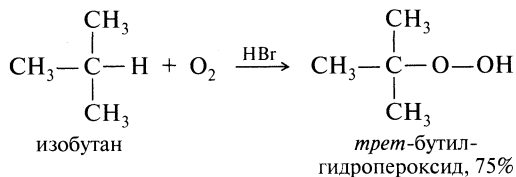
Парофазное окисление. Метан и его ближайшие гомологи реагируют с кислородом в газовой фазе уже при температуре 250 °С и выше, образуя

спирты, альдегиды, кетоны и оксиды. В случае высших углеводородов всегда происходит разрыв углеродной цепи. Твердые катализаторы не влияют на ход процесса. Давление повышает выход и несколько ограничивает степень окисления.

При окислении пропана (температура 350 °С, давление 15 МПа, продолжительность реакции составляет 10 с) образуются следующие продукты:



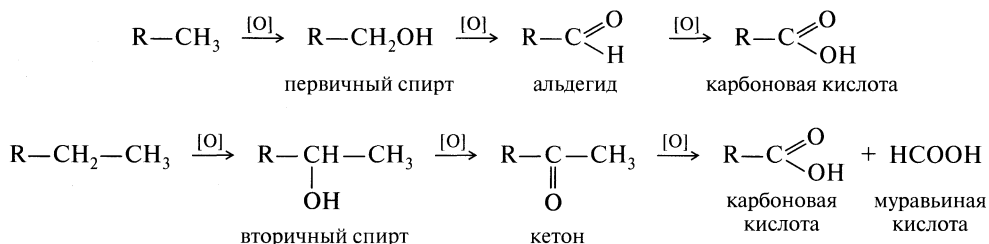
Температуру реакции можно значительно понизить и, следовательно, снизить степень деструкции исходного углеводорода, если окисление в паровой фазе проводить в присутствии кислотного катализатора. Так, из смеси изобутана, кислорода и бромоводорода, взятых в соотношении 10 : 10 : 1, при 160 °С получают *трет*-бутилгидропероксид с выходом до 75%:



трет-Бутилгидропероксид используется в промышленности в качестве катализатора полимеризационных процессов.

Жидкофазное окисление. Основным отличием жидкофазного способа окисления алканов от парового является температура процесса (130—180 °С) и использование катализаторов (соли металлов переменной валентности). В качестве основных продуктов при этом образуются преимущественно органические кислоты, небольшое количество спиртов и кетонов. Реакцию жидкофазного окисления предельных углеводородов можно направить в сторону преимущественного образования спиртов, которые, являясь проме-

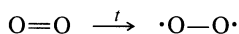
жуточными продуктами в условиях реакции, легко окисляются до альдегидов или кетонов:



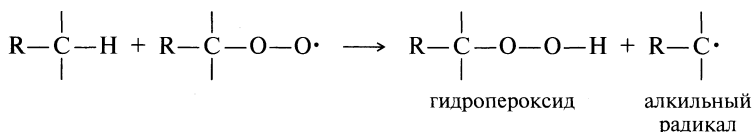
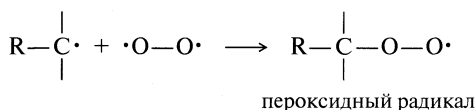
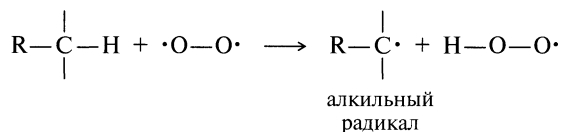
Механизм реакции и реакционная способность. По современным представлениям, окисление предельных углеводородов представляет собой цепную реакцию, которая протекает с промежуточным образованием гидропероксидов углеводородов.

Молекулярный кислород, содержащий два неспаренных электрона в условиях реакции, особенно при повышенных температурах, ведет себя как дивергент.

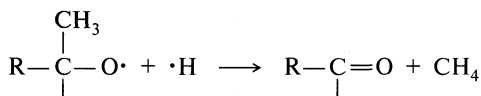
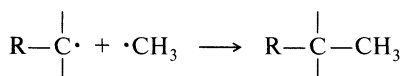
Первая стадия. Реакция инициирования:



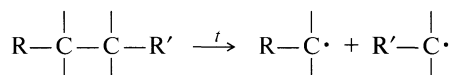
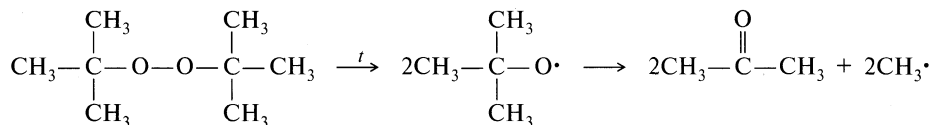
Вторая стадия. Реакции роста цепи:



Третья стадия. Реакции обрыва цепи:



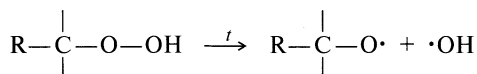
В присутствии инициаторов радикальных реакций или при повышенных температурах стадия инициирования цепи может включать образование пероксидных или соответственно алкильных радикалов:



Лимитирующей стадией в последовательности реакций, отражающих вероятный механизм окисления алканов, является стадия образования алкильного радикала. Дирадикал кислорода, как и пероксидный радикал, обычно обладает сравнительно низкой реакционной способностью, вследствие чего атака на С—Н-связи алкана как при реакции образования алкильных радикалов идет высокоизбирательно.

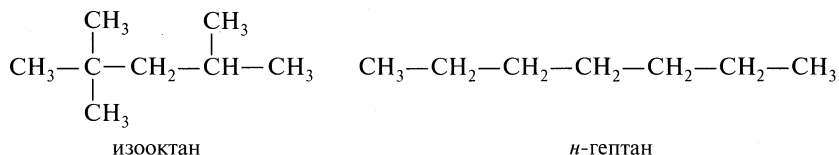
В первую очередь атаке подвергаются водороды у третичного атома углерода, затем у вторичного и первичного. В этой последовательности возрастает и энергия диссоциации связи С—Н.

При повышенных температурах образовавшийся гидропероксид распадается на радикалы:

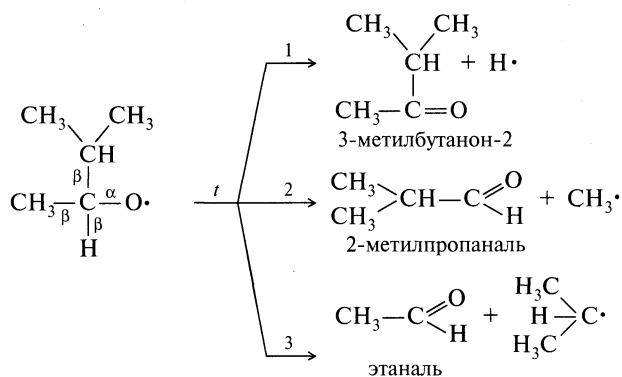


Образовавшиеся радикалы проявляют себя как активные инициаторы. Реакция в этом случае переходит в режим автокаталитической. Образовавшиеся в реакции свободные радикалы обладают значительно большей реакционной способностью, следовательно, их селективность по отношению к атаке на атомы водорода уменьшается.

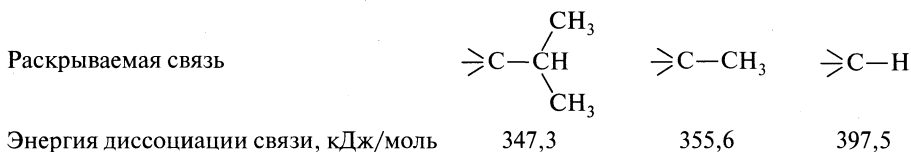
Эти обстоятельства создают более благоприятные условия для окисления метиленовых групп ($-\text{CH}_2$) в молекуле *n*-гептана, чем метильных групп ($-\text{CH}_3$) в молекуле изооктана:



При повышенных температурах стабилизация алкоксирадикалов происходит за счет разрыва С—С-связей. При этом предпочтительным будет то направление, которое приводит к образованию более устойчивых радикалов:

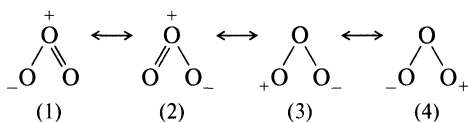


Из трех возможных направлений распада 1,2-диметилпропилоксильного радикала в реальных условиях осуществления реакции окисления будут реализовываться все три, однако их вклад в образование конечных продуктов будет возрастать в ряду $1 < 2 < 3$. Причиной тому являются два обстоятельства: легкость гомолиза связи и стабильность образующихся радикалов. Энергия диссоциации связи уменьшается в ряду и составляет:



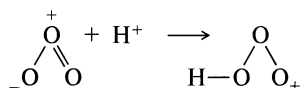
В этой же последовательности уменьшается стабильность образующихся радикалов.

Окисление озоном. Особая окислительная способность озона связана с его строением. Молекулу озона можно представить как резонансный гибрид канонических структур (1)–(4), что позволяет предсказать его поведение в реакциях с различными субстратами:



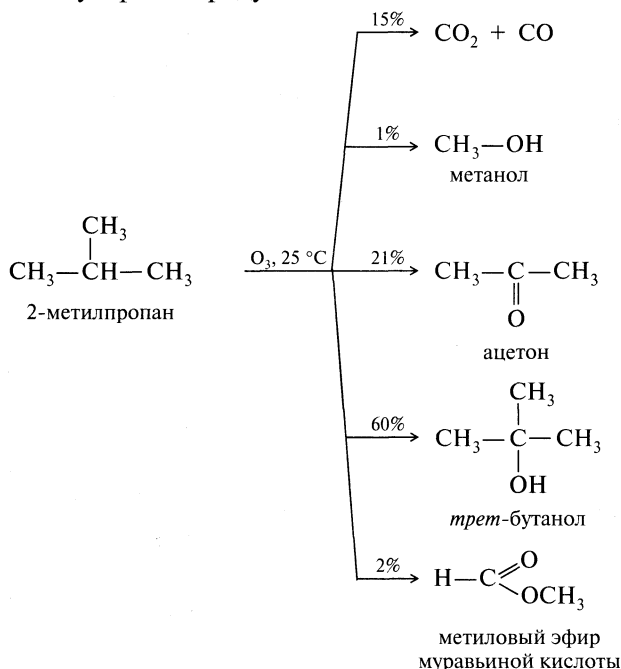
Озон может реагировать как 1,3-диполярный ион, как электрофил (в реакциях с нуклеофилами) и как нуклеофил (в реакциях с электрофилами).

Электрофильная реакционная способность озона может быть усилена в присутствии кислот:

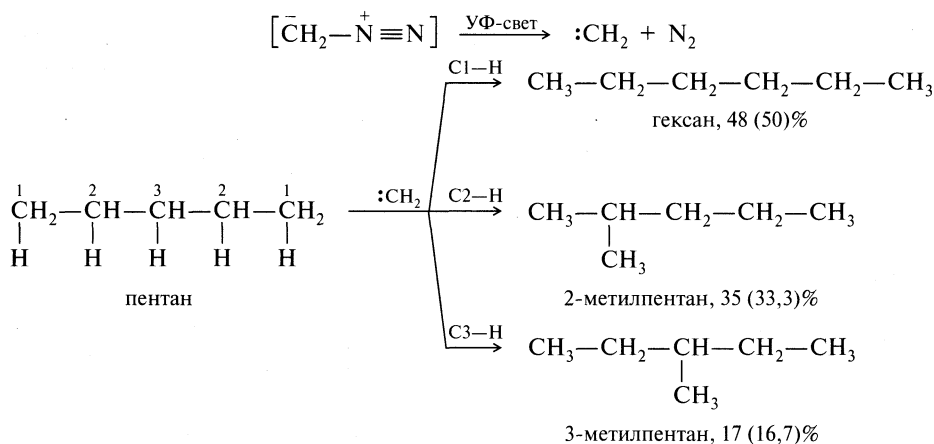


С алканами озон взаимодействует при более низких температурах, чем кислород, хотя продукты реакции по своему составу близки: кетоны, карбоновые кислоты, спирты и пероксиды. Окисление сопровождается не только

замещением атома водорода, но и разрывом углерод-углеродной цепи с образованием низкомолекулярных продуктов:



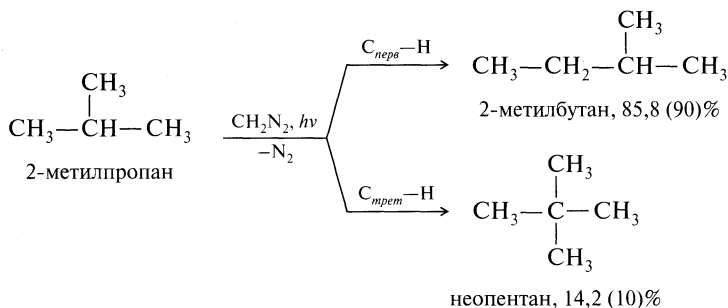
Реакция с карбенами. Наиболее важной и наиболее интересной реакцией синглетных карбенов является реакция внедрения. Особенно она характерна для метилена. Например, жидкофазный фотолиз (или пиролиз) диазометана в среде пентана приводит к образованию следующих продуктов:



В скобках указан ожидаемый статистический выход продукта внедрения.

Механизм реакции и реакционная способность. Как видно из предыдущего примера, реакция синглетного карбена в жидкой фазе осуществляется неизбирательно и метиленовая группа внедряется с равной скоростью в лю-

бую С—Н-связь. В газовой фазе, например, при фотолизе смеси диазометана с *n*-бутаном или изобутаном реакция по вторичным С—Н-связям проходит на 15—20% быстрее, а по третичным С—Н-связям примерно на 50% быстрее, чем с первичными С—Н-связями:



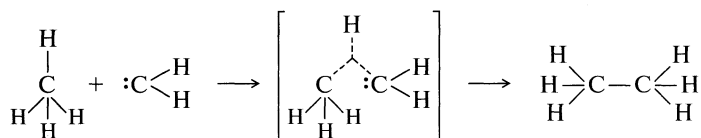
В скобках указан ожидаемый статистический выход продукта внедрения.

Такое влияние среды на реакционную способность синглетного карбена объясняется тем, что в газовой фазе метилен еще до того, как провзаимодействует с алканом, теряет часть своей энергии при столкновении с другими частицами (например, азотом или диазометаном) и превращается в энергетически обедненный триплетный карбен.

В жидкой фазе синглетный карбен окружен только молекулами алкана и реагирует быстро и неизбирательно.

Предполагается, что реакция внедрения реализуется через стадию образования гиперкоординированного углерода. На промежуточной стадии реакции происходит перенос атома водорода к нуклеофильному центру метилена.

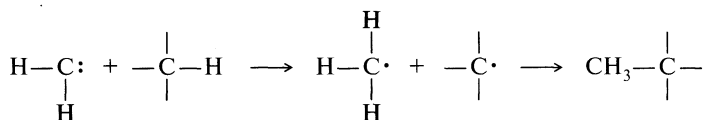
Механизм прямого внедрения:



Реакций внедрения синглетных карбенов и нитренов по связям С—С неизвестно.

В отличие от синглетных карбенов, триплетные карбены представляют собой интермедиат с двумя неспаренными электронами, т. е. бирадикалы.

Являясь менее реакционноспособным, триплетный карбен проявляет несколько большую избирательность и взаимодействует с алканами по механизму *отщепления—присоединения*, в соответствии с которым на первой стадии реакции метилен отрывает водород с образованием двух свободных радикалов, соединяющихся на второй стадии реакции:



10.8. Отдельные представители. Применение

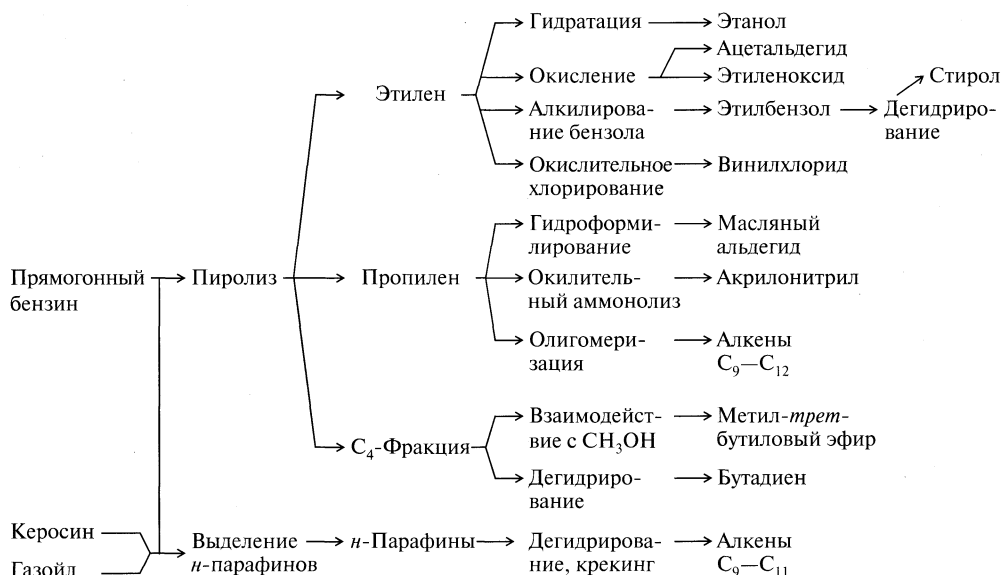
Сфера применения алканов весьма широка и разнообразна. Они являются не только простым и относительно дешевым топливом, применяемым в быту и производстве, но и сырьем для химической промышленности.

Полученные при разгонке нефти смеси алканов и других углеводородов применяются в качестве моторного топлива для двигателей внутреннего сгорания и реактивных двигателей.

Фракции, получаемые при разгонке нефти, приведены в табл. 10.19.

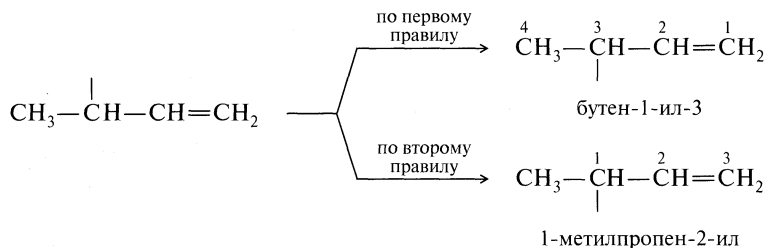
Результаты научных исследований и достижений в области нефтехимии находят практическое применение в производстве многих крупнотоннажных органических полупродуктов. Нефтехимическое производство характеризуется выпуском продуктов нетопливного назначения, ограниченным и стабильным ассортиментом (около 50 наименований), крупными партиями производства. Основные пути и продукты нефтепереработки представлены на схеме 10.1.

Схема 10.1. Продукты нефтехимической переработки отдельных фракций нефти

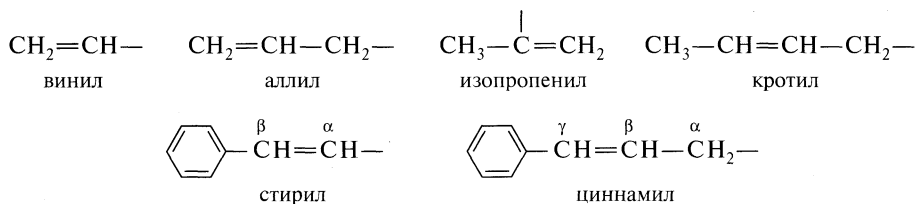


На химическую переработку сейчас тратится во всем мире более 8% добываемой нефти. По отдельным странам эти цифры колеблются и составляют для России около 7%, для США — 12%. В соизмеримых по тоннажу с общим количеством нефтепродуктов, расходуемых на нефтехимические цели, используется природный газ. Доля его добычи, поступающая на химическую переработку, составляет в мире 12%, в России — 11%, в США — 15%. Общий объем выпуска нефтехимических продуктов в мире может быть оценен в 300 млн т/год (1988). В последние годы наметилась тенденция к увеличению расхода нефти на химическую переработку.

Для радикалов, имеющих свободную валентность у одного из внутренних атомов цепи, существуют два правила: по первому из них нумерацию начинают с С-атома, связанного с родоначальной структурой, а по второму — от первого атома со свободной валентностью:



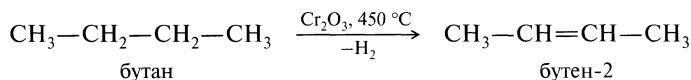
Для некоторых типичных групп более употребительны тривиальные названия:



11.2. Способы получения

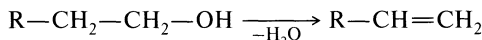
Большинство реакций получения алкенов основывается на отщеплении атомов или атомных групп от алканов и их производных. В меньшей степени применяются реакции, в которых алкен образуется из соединений с тройной связью или с несколькими двойными связями, и реакции конденсации.

Дегидрирование и крекинг алканов. Реакции идут при повышенной температуре и в присутствии катализаторов (оксиды различных металлов), например:



При температуре около 600 °С протекает реакция с образованием бутадиена-1,3. При более высокой температуре происходит деструкция углеводорода.

Дегидратация спиртов. Реакция протекает по общей схеме:

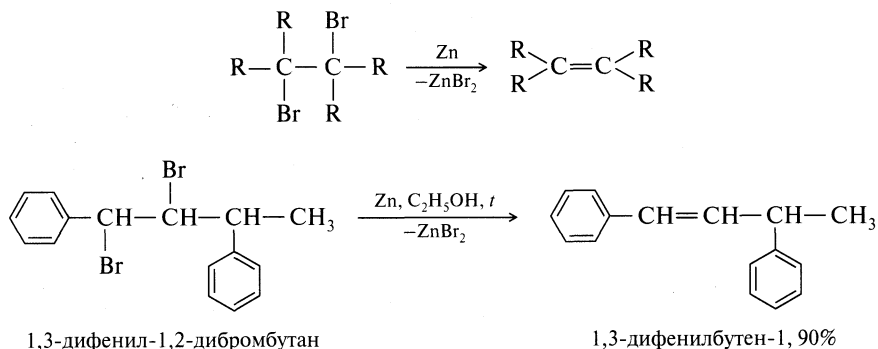


Отщепление воды может быть достигнуто при нагревании спирта в присутствии сильных кислот, например H_2SO_4 :

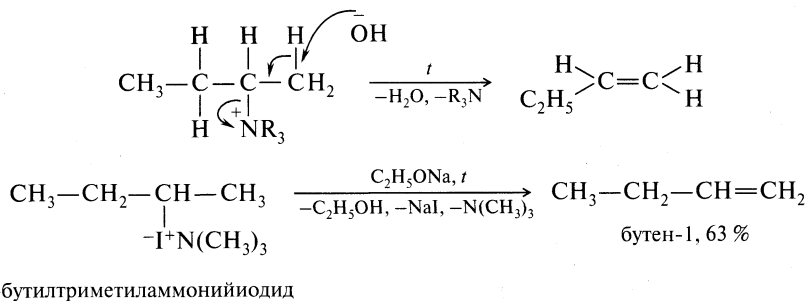
Е. Е. Вагнер, развивая работы А. М. Зайцева, показал, что отщепление галогеноводорода или воды происходит с уходом водорода преимущественно от наименее гидрогенизированного атома углерода.

Таким образом, согласно правилу Зайцева—Вагнера, в реакциях дегидрогалогенирования и дегидратации образуется *наиболее замещенный алкен*.

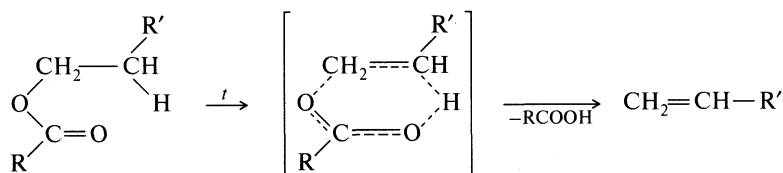
Дегалогенирование 1,2-дигалогеналканов. Действием цинка или иодида натрия в метаноле 1,2-дибромиды могут быть превращены в алкены:



Расщепление гидроксидов четвертичных аммониевых оснований. Гидроксиды четвертичных аммониевых оснований при нагревании претерпевают β-элиминирование. Эта реакция представляет собой *E2*-процесс и протекает по правилу Гофмана:

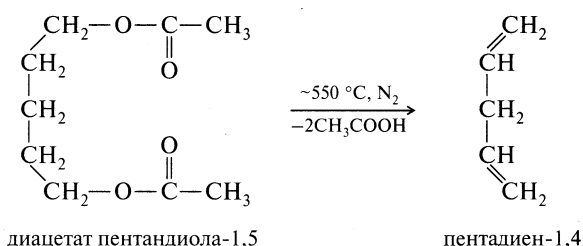
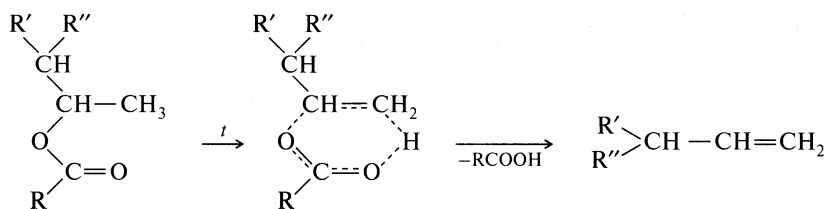


Пиролиз эфиров карбоновых кислот. При нагревании алкиловых эфиров карбоновых кислот до температуры около 500 °С получают алкены:

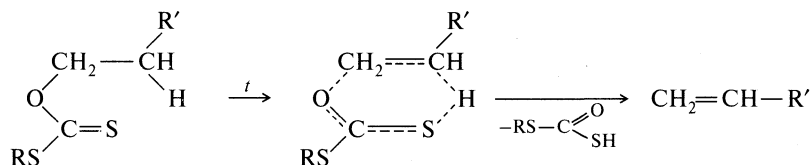


Реакция протекает через стадию образования циклического переходного состояния, вследствие чего идет *цис*-элиминирование. Пиролиз сложных

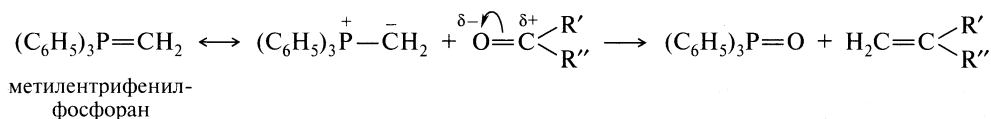
эфиров вторичных и третичных спиртов протекает по правилу Гофмана. Например:



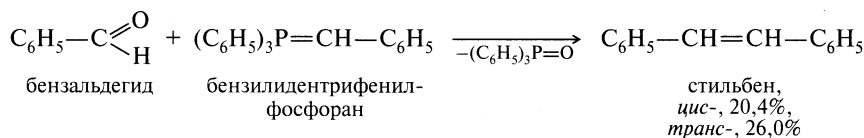
Пиролиз эфиров ксантогеновой кислоты. Реакция Чугаева. Ксантогенаты при нагревании до 200 °С претерпевают превращения, аналогичные термическому разложению сложных эфиров карбоновых кислот:



Реакция Виттига. Метилентрифенилфосфоран при взаимодействии с карбонильными соединениями дает алкен:

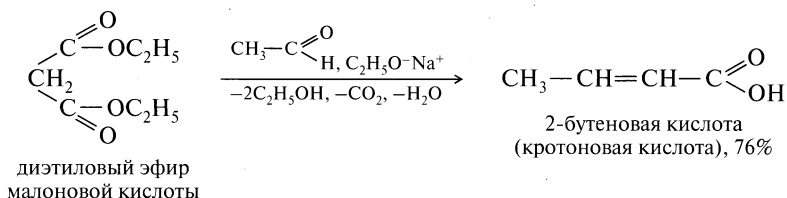


Этот синтез пригоден для получения *цис*- и *транс*-стильбенов:

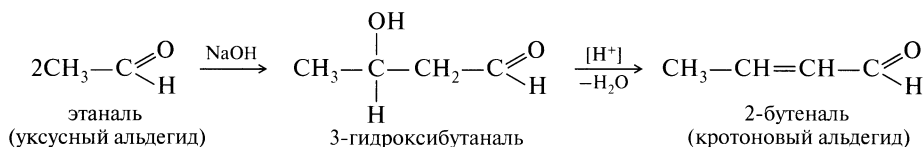


Метилентрифенилфосфоран, являясь сильнейшим нуклеофилом, легко вступает в реакцию как с альдегидами, так и с кетонами.

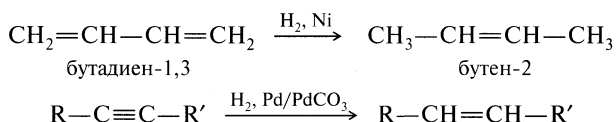
Реакция Кневенагеля. Это реакция конденсации карбонильных соединений с сильными СН-кислотами, например ацетоуксусным или малоновым эфиром:



Альдольно-кротоновая конденсация. В присутствии разбавленных растворов щелочей альдегиды и кетоны, имеющие α -водородные атомы, образуют β -гидроксиальдегиды и β -гидроксикетоны, которые при нагревании легко отщепляют воду; при этом образуются α, β -ненасыщенные альдегиды и кетоны. В случае уксусного альдегида конечным продуктом реакции является кротоновый альдегид:



Гидрирование диенов и алкинов. При использовании селективных катализаторов удастся прогидрировать диены и алкины до алкенов:



Вот далеко не полный перечень реакций, использование которых в лабораторной практике или в промышленности приводит к образованию непредельных соединений.

11.3. Физические свойства

Физические свойства алкенов и алканов во многих отношениях сходны (табл. 11.1). Прежде всего это относится к высшим алкенам, в которых влияние двойной связи на алкильный радикал снижается. Из данных табл. 11.1 видно, что алкены имеют более низкие температуры кипения и плавления, чем соответствующие алканы. Алкены с двумя, тремя и четырьмя атомами углерода при нормальных условиях газообразны. Следующие за ними соединения до C_{17} представляют собой нерастворимые в воде жидкости. Более высокие гомологи — твердые вещества.

Среди *цис-транс*-изомеров, как правило, (*E*)-диастереомеры имеют более высокие температуры плавления, более низкие температуры кипения, меньшую плотность и более низкие показатели преломления по сравнению с (*Z*)-диастереомерами.

Таблица 11.1. Сравнение физических свойств *n*-алканов и алкенов

| Углеводород | Формула | Т. пл., °C | Т. кип., °C | d_4^{20} | n_D^{20} |
|------------------------|---|------------|-------------|-----------------------|-----------------------|
| Этан | CH_3-CH_3 | -183 | -89 | 0,572 ⁻¹⁸⁸ | 1,0377 ⁰ |
| Этилен | $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ | -169 | -104 | 0,384 ⁻¹⁰ | — |
| Пропан | $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ | -190 | -42 | 0,585 ⁻⁴⁵ | — |
| Пропен | $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$ | -185 | -47 | 0,519 | 1,3667 ⁻⁷⁰ |
| <i>n</i> -Бутан | $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ | -138 | -0,5 | 0,579 | 1,3326 |
| Бутен-1 | $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ | -185 | -6 | 0,595 | 1,3962 |
| <i>цис</i> -Бутен-2 | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 > \text{C} = \text{C} < \text{CH}_3 \\ \text{H} < > \text{H} \end{array}$ | -140 | 4 | 0,621 | 1,3931 ⁻²⁵ |
| <i>транс</i> -Бутен-2 | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 > \text{C} = \text{C} < \text{H} \\ \text{H} < > \text{CH}_3 \end{array}$ | -106 | 1 | 0,604 | 1,3841 ⁻²⁵ |
| Пентан | $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ | -130 | 36 | 0,626 | 1,3575 |
| Пентен-1 | $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ | -138 | 30 | 0,640 | 1,3715 |
| <i>цис</i> -Пентен-2 | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 > \text{C} = \text{C} < \text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \text{H} < > \text{H} \end{array}$ | -151 | 37 | 0,656 | 1,3830 |
| <i>транс</i> -Пентен-2 | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 > \text{C} = \text{C} < \text{H} \\ \text{H} < > \text{CH}_2-\text{CH}_3 \end{array}$ | -136 | 36 | 0,648 | 1,3793 |
| Гексан | $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ | -95 | 69 | 0,660 | 1,3751 |
| Гексен-1 | $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ | -140 | 63 | 0,673 | 1,3837 |
| <i>цис</i> -Гексен-2 | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 > \text{C} = \text{C} < \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \text{H} < > \text{H} \end{array}$ | -140 | 69 | 0,687 | 1,3977 |
| <i>транс</i> -Гексен-2 | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 > \text{C} = \text{C} < \text{H} \\ \text{H} < > \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \end{array}$ | -133 | 68 | 0,678 | 1,3935 |
| Гексадекан | $\text{CH}_3-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_{13}-\text{CH}_3$ | 18 | 287 | 0,770 ²⁵ | 1,4325 ²⁵ |
| Гексадец-1 | $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_{13}-\text{CH}_3$ | 4 | 284 | 0,781 | 1,4412 |

Этилен и пропилен имеют слабый запах. При увеличении числа углеродных атомов и разветвлений цепи запах становится едким, раздражающим слизистую оболочку.

11.4. Спектральные методы идентификации

Электронная спектроскопия. Высокая подвижность π -электронной системы алкенов отражается в электронных спектрах поглощения. Максимум поглощения находится в области 180—200 нм. Поглощение электромагнитного излучения в этом случае связано с возбуждением π -электронов. Электрон со связывающей π -орбитали переходит на разрыхляющую π^* -орбиталь. Такой электронный переход обозначается как $\pi \rightarrow \pi^*$.

ИК-спектроскопия. Инфракрасные спектры алкенов значительно отличаются от спектров алканов, что позволяет в большинстве случаев надежно идентифицировать присутствие двойной связи в органическом соединении (рис. 11.1).

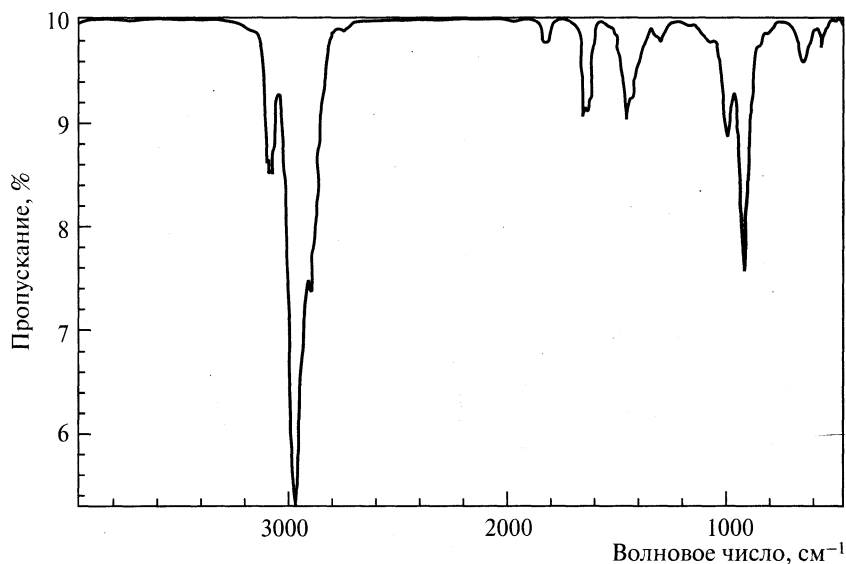


Рис. 11.1. ИК-спектр бутена-1

На рис. 11.1 в ИК-спектре бутена-1 полоса поглощения около 1650 см^{-1} характеристична для валентных колебаний двойной связи. Интенсивность и положение этой полосы зависят в основном от структуры алкена; они изменяются в зависимости от степени разветвления при двойной связи, симметричности замещения при двойной связи.

ЯМР-спектроскопия. Спектры протонного магнитного резонанса алкенов характеризуются двумя группами пиков, соответствующих винильным протонам (если они есть) и алкильным (также если они имеются) (рис. 11.2).

Химические сдвиги винильных протонов обычно попадают в область 4,6—5,3 м. д. Эти сдвиги располагаются на 2,5—4,5 м. д. в более слабом поле, чем сдвиги водородов простых алканов или циклоалканов, отсюда следует, что присутствие или отсутствие винильных протонов в органическом соединении очень легко устанавливается по ПМР-спектру.

Химические сдвиги сигналов атомов углерода при двойной связи в спектрах ЯМР ^{13}C (рис. 11.3) находятся в области $\delta\ 100\text{—}150$ м. д. и отличаются высокой характеристичностью (табл. 11.2), что позволяет с большей достоверностью идентифицировать производные этилена.

Таблица 11.2. Химические сдвиги ядер ^{13}C в спектрах алкенов

| $\begin{array}{c} \text{R} > \text{C}^2 = \text{C}^1 < \text{H} \\ \text{H} < \end{array}$ | | | | | |
|--|-----------------------------|-----------------------------|---------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| R | $\delta(\text{C}1)$, м. д. | $\delta(\text{C}2)$, м. д. | R | $\delta(\text{C}1)$, м. д. | $\delta(\text{C}2)$, м. д. |
| H | 123,3 | 123,3 | C_3H_7 | 113,1 | 137,3 |
| CH_3 | 115,5 | 133,6 | $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ | 108,1 | 148,1 |
| C_2H_5 | 112,1 | 139,0 | | | |

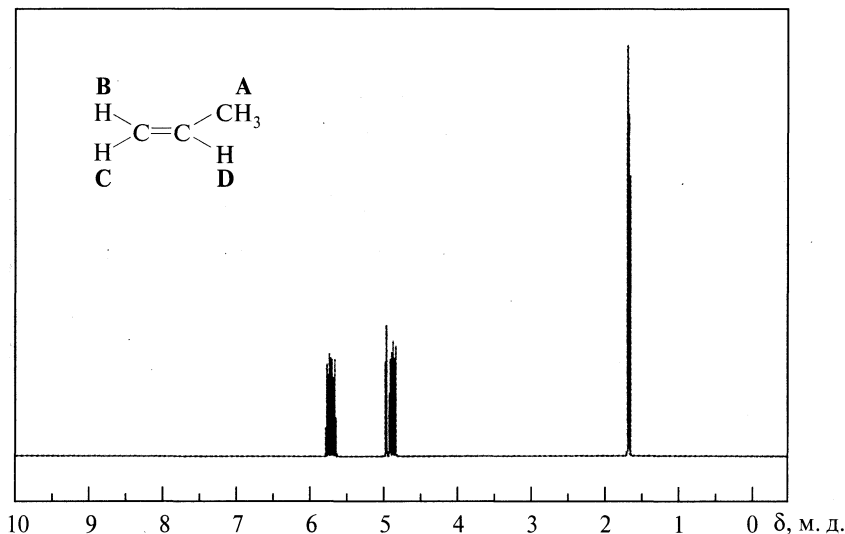
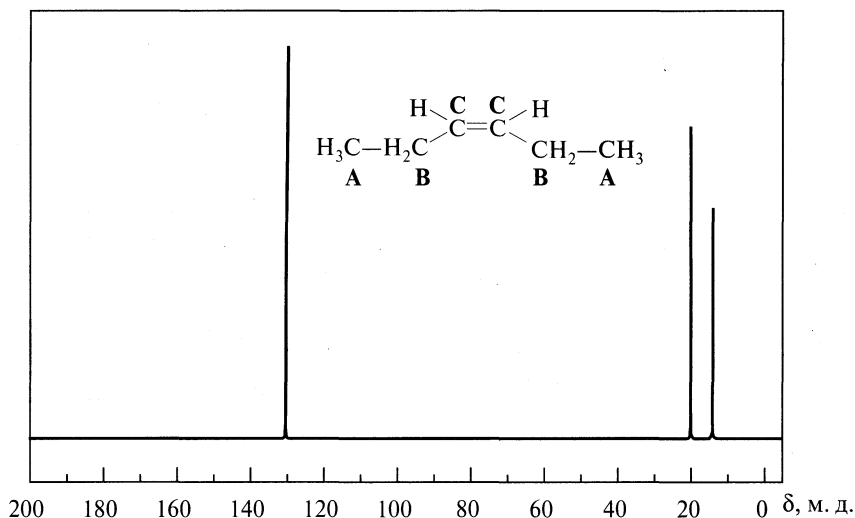


Рис. 11.2. ПМР-спектр пропена:

А — 1,713 м. д.; В — 4,883 м. д.; С — 4,963 м. д.; D — 5,734 м. д.

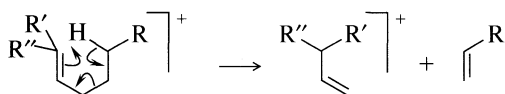
Масс-спектрометрия. Наличие двойной связи, как правило, стабилизирует молекулярный ион. У неразветвленных алкенов пик выше средней интенсивности. У разветвленных — обычно имеет значительную величину.

Преобладает отщепление алкильных остатков и нейтральных алкенов. В этом случае специфической реакцией является реакция типа перегруппировки Мак-Лафферти, что приводит к существенному локальному максимуму

Рис. 11.3. ЯМР ^{13}C -спектр гексена-3:

А — 14,48 м. д.; В — 20,55 м. д.; С — 131,08 м. д.

интенсивности, соответствующему C_nH_{2n} , что позволяет определять положение двойной связи:



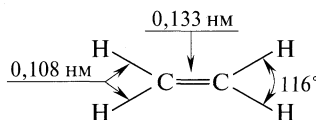
В случае незамещенных двойных связей надежное определение их положения невозможно.

Часто фрагментация протекает с преимущественным расщеплением аллильной С-связи и образованием устойчивого аллильного карбокатиона.

Последовательности пиков, соответствующие C_nH_{2n-1} (m/z 41, 55, 69, 83, ...), сопровождаются сигналами алкильных и алкеновых ионов C_nH_{2n+1} (m/z 43, 57, 71, 85, ...) и C_nH_{2n} (m/z 42, 56, 70, 84, ...) обычно меньшей интенсивности. Локальные максимумы четных масс возникают в результате элиминирования алкенов в случае высокозамещенной двойной связи.

11.5. Электронное и пространственное строение

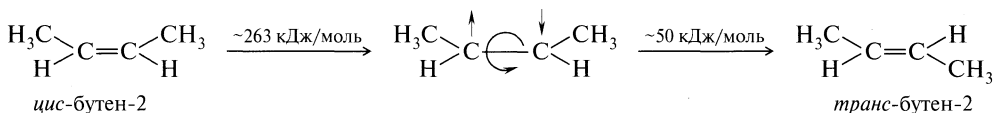
Электронографическое исследование этилена показало, что геометрия молекулы резко отличается от пространственного строения этана:



Молекула этилена плоская, углы между связями близки к 120° (тригональные углы). Связь $C=C$ намного короче связи $C-C$ (0,154 нм).

Термохимическая энергия двойной связи $E_{C=C} = 615$ кДж/моль, что больше, чем энергия простой $C-C$ -связи (343 кДж/моль), но меньше, чем сумма энергий двух одинарных связей. А это означает, что одна из связей может быть разорвана легче, чем σ - $C-C$ -связь.

Поворот по связи $C=C$ в алкенах (в отличие от $C-C$ -связи в алканах) значительно затруднен, так как он требует раскрытие π -связи. Этим объясняется существование стабильных *цис*- и *транс*-изомеров, которые переходят друг в друга только при повышенной температуре или при УФ-облучении:

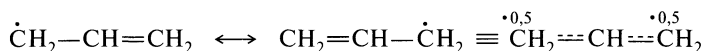


Наличие особой связи — π -связи — объясняет такие свойства алкенов, как повышенная рефракция, пониженная энергия одной связи, легкая поляризуемость. Электроны π -связи находятся на значительном расстоянии от оси $C-C$ -связи, поэтому они подвижны и в большей степени подвержены влиянию внешних и внутренних факторов: энергия π -орбиталей меньше, чем

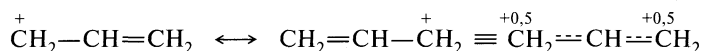
энергия σ -орбиталей. Отрыв электрона от π -орбиталей требует затрат меньшего количества энергии, чем отрыв электрона от σ -орбитали.

Говоря об электронном строении двойной связи, нельзя не отметить ее влияния на состояние связей в так называемом аллильном положении. Это влияние в первую очередь выражается в повышенной устойчивости тех интермедиатов, которые образуются в реакционных системах.

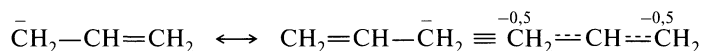
Радикал:



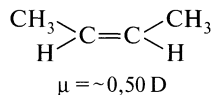
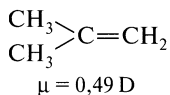
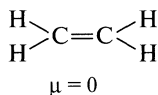
Аллил-катион:



Аллил-анион:



Полярность. Дипольный момент этилена равен 0, т. е. соединение неполярно. Несимметрично замещенные алкены обладают небольшим дипольным моментом:



Поляризуемость. Значительные отличия непредельных соединений от предельных наблюдаются по поляризуемости двойной связи. Для двойной связи величина рефракции равна 4,170, а для простой C—C-связи — 1,296.

Энергия ионизации. Одним из наиболее чувствительных критериев количественной оценки свойств электронной системы молекулы является энергия ионизации (ЭИ). Энергии ионизации алкенов в сравнении с энергиями ионизации алканов представлены ниже:

| | | | |
|--------|---------------------------|---------------------------------------|--|
| Алкан | CH_3-CH_3 | $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_3 \end{array}$ |
| ЭИ, эВ | 11,65 | 11,08 | 10,55 |
| Алкен | $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ | $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2$ | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}=\text{CH}_2 \end{array}$ |
| ЭИ, эВ | 10,51 | 9,73 | 9,23 |

Таким образом, алкены имеют на 1—0,5 эВ более низкие значения ЭИ, чем алканы с тем же числом углеродных атомов, и, следовательно, в значительно большей степени выраженные электронодонорные свойства.

Теплота гидрирования. Экспериментально полученные значения теплот гидрирования для ряда алкенов представлены в табл. 11.3.

Таблица 11.3. Теплоты гидрирования газообразных алкенов (82 °С, 0,1 МПа)

| Название | Формула | $-\Delta H$, кДж/моль |
|------------------------|--|------------------------|
| Этилен | $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ | 137,2 |
| Пропен | $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ | 125,9 |
| Бутен-1 | $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ | 126,8 |
| Пентен-1 | $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ | 125,9 |
| <i>цис</i> -Бутен-2 | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 > \text{C}=\text{C} < \text{CH}_3 \\ \text{H} < < \text{H} \end{array}$ | 119,7 |
| <i>транс</i> -Бутен-2 | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 > \text{C}=\text{C} < \text{H} \\ \text{H} < < \text{CH}_3 \end{array}$ | 115,5 |
| 2-Метилбутен-2 | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 > \text{C}=\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 < \end{array}$ | 112,5 |
| 2,3-Диметилбутен-2 | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 > \text{C}=\text{C} < \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 < \text{CH}_3 \end{array}$ | 111,3 |
| <i>цис</i> -Пентен-2 | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 > \text{C}=\text{C} < \text{CH}_2\text{CH}_3 \\ \text{H} < < \text{H} \end{array}$ | 119,7 |
| <i>транс</i> -Пентен-2 | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 > \text{C}=\text{C} < \text{H} \\ \text{H} < < \text{CH}_2\text{CH}_3 \end{array}$ | 115,5 |

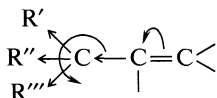
Величина ΔH , вычисленная из энергии связей, равна 125,5 кДж. Разность между экспериментальными значениями и рассчитанной величиной отражает влияние структуры на прочность двойных связей. Из представленных в табл. 11.3 данных можно сделать два важных обобщения:

- чем больше степень замещения при двойной связи, тем меньше выделяется теплоты;
- выделение теплоты в случае *транс*-изомеров 1,2-дизамещенных этиленов меньше, чем в случае *цис*-изомеров.

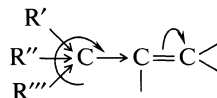
Эти результаты указывают также на то, что замещение на алкильные группы делает двойные связи более стабильными и что *транс*-изомеры более устойчивы, чем *цис*-изомеры.

11.6. Прогноз направлений химических превращений и реакционной способности

Графическое описание распределения электронной плотности в молекулах этиленовых углеводородов в зависимости от характера соседних атомов и групп атомов может быть представлено:

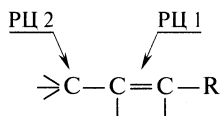


$\text{R}', \text{R}'', \text{R}'''$ — акцепторы электронов



$\text{R}', \text{R}'', \text{R}'''$ — доноры электронов

В связи с этим в алкенах следует выделить два реакционных центра:



где РЦ 1 — нуклеофильный центр — π -электроны двойной С—С-связи; РЦ 2 — электрофильный центр, происхождение которого связано с влиянием двойной связи на электроны σ -связи α -звена.

Опираясь на электронное строение двойной связи и принимая во внимание ее влияние на соседние атомы, для алкенов можно обозначить следующие основные типы реакций:

- реакции присоединения (реакции РЦ 1);
- реакции окисления и восстановления (реакции РЦ 1);
- реакции замещения (реакции РЦ 2).

С точки зрения доступности электронов реакционная способность алкенов по сравнению с алканами должна быть намного выше. Электроны двойной связи как бы «выталкиваются наружу» вследствие их взаимного отталкивания, таким образом, они оказываются более удаленными от оси связи. Отсюда следует ожидать, что:

- реакции с нуклеофильными реагентами не будут характерными для двойной связи, за исключением тех случаев, когда она подготовлена к нуклеофильной атаке присутствием электроноакцепторного заместителя;
- реагенты, действие которых при химических реакциях сопровождается принятием электронов (электрофильные реагенты), окажутся наиболее подходящими для РЦ 1;
- в случае несимметрично построенных алкенов конечный результат реакции будет целиком определяться влиянием радикала R на устойчивость образующихся интермедиатов;
- реакционная способность также будет теснейшим образом связана с электронным характером радикала R и степенью экранирования двойной связи (пространственный фактор);
- значительного влияния двойной связи на РЦ 2: она будет повышать реакционную способность радикалов, анионов или катионов за счет делокализации заряда.

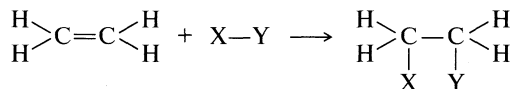
11.7. Химические свойства

Реакции алкенов обусловлены присутствием двойной связи, которая легко поляризуется и обладает электронодонорными свойствами. Кроме того, она значительно влияет на реакционную способность расположенной рядом С—Н-связи (аллильное положение, эффект сверхсопряжения).

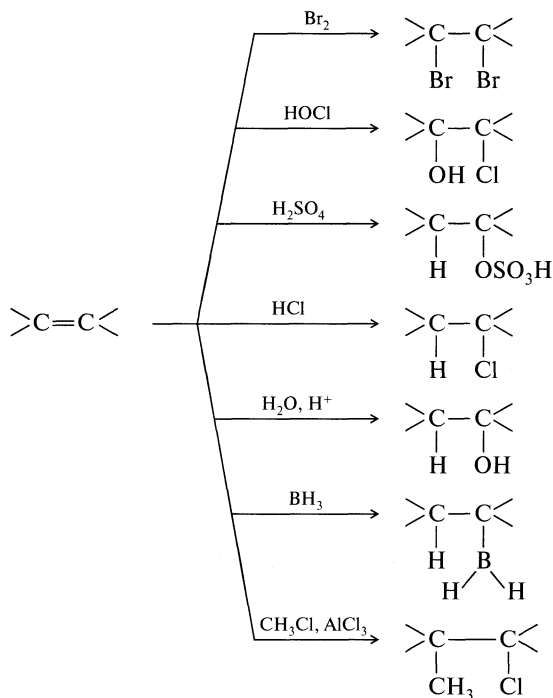
Для алкенов характерны различные реакции: присоединения, олигомеризации, полимеризации, замещения в аллильное положение, окисления.

Реакции электрофильного присоединения. Во всех реакциях присоединения алкенов конечный итог состоит в том, что двойная связь между атома-

ми углерода как бы раскрывается «наполовину» и две группы присоединяются, образуя две новые σ -связи. При этом суммарная энергия новых связей намного превышает энергию π -связи:

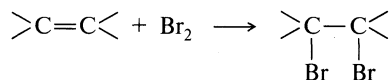


Такие реагенты, как галогены (F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2), галогеноводороды (HCl , HBr), хлорноватистая и бромноватистая кислоты, вода, серная кислота, бораны и множество других реагентов, присоединяются к алкенам, образуя насыщенные соединения:



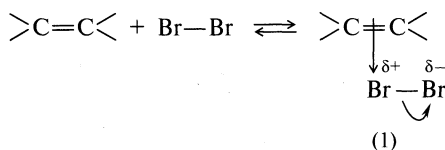
Механизм реакции. Вышеперечисленные и ряд других реакций объединяет механизм их протекания. Исследованию этих реакций и множества других было посвящено значительное количество научных работ, результатом чего явилось детально разработанное представление о механизме их протекания. Это позволило успешно реализовать в промышленности целый ряд процессов, например получение спиртов, галогеналканов из этилена и его производных.

Рассмотрим механизм присоединения на примере взаимодействия алкенов с бромом:

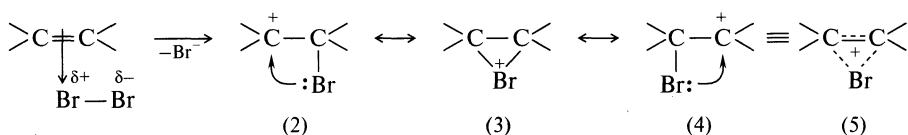


Эта реакция легко выполняется в лабораторных условиях, более того, она очень широко используется для идентификации двойных связей в органических соединениях.

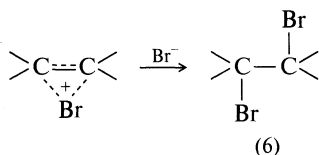
Первая стадия. Образование π -комплекса:



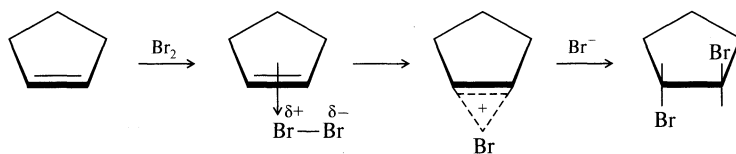
Вторая стадия. Образование карбокатиона:



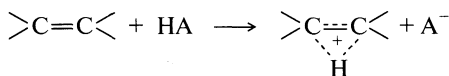
Третья стадия. Стабилизация катиона (образование конечного продукта реакции):



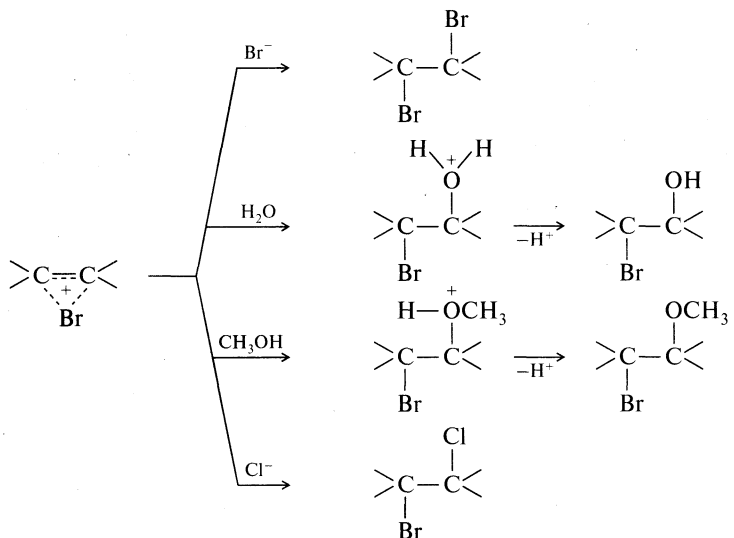
В результате первичного взаимодействия между бромом и π -электронным облаком получается π -комплекс (1), а из него образуется карбониевый ион, в котором бром связан с обоими атомами углерода, образуя циклическое промежуточное соединение (5). Такой «мостиковый ион» получил название *бромониевого иона*, поскольку бром в нем имеет формально положительный заряд. На следующей стадии происходит нуклеофильная атака, приводящая к образованию конечного продукта реакции — дибромид (6). Причем следует особо подчеркнуть, что в силу циклического строения «ониевого катиона», атака нуклеофила может осуществляться только с тыльной стороны, что приводит к образованию продукта *транс*-присоединения:



Аналогично для объяснения *транс*-присоединения к алкенам кислот, например HBr , H_3O^+ , H_2SO_4 и т. д., может быть использовано представление о промежуточных соединениях с водородным мостиком. Такие промежуточные соединения иногда называют *протониевыми ионами*:



Кинетические данные дают основание считать, что скорость всего процесса в целом лимитируется образованием карбокатиона или ониевого катиона, а атака ионами Br^- (или вообще любым нуклеофилом) осуществляется очень быстро. Поэтому при проведении реакции присоединения в присутствии других нуклеофилов можно наблюдать образование смешанных продуктов:



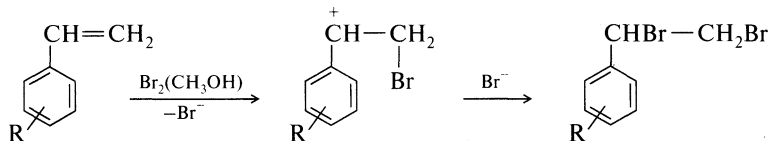
Соотношение же между указанными продуктами реакции будет определяться их относительной нуклеофильностью.

Влияние природы субстрата. Лимитирующей стадией реакции электрофильного присоединения в той последовательности, которая описывает механизм ее протекания, является образование положительно заряженной частицы (бромониевый ион или карбокатион). Отсюда электронодонорные заместители будут стабилизировать электронодефицитный интермедиат, что приведет к увеличению скорости реакции. Противоположный эффект будет наблюдаться при наличии электроноакцепторных заместителей:

| | | | | |
|------------------|-----------------------------------|---------------------------|--|--|
| Алкен | $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Br}$ | $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ | $\text{C}_2\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}_2$ | $\text{C}_2\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$ |
| $v_{\text{отн}}$ | 0,03 | 1,0 | 96 | 4600 |

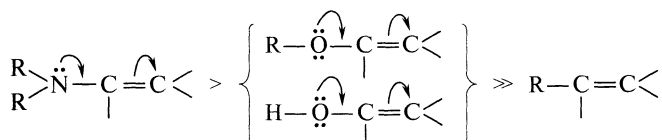
Вместе с тем с увеличением числа алкильных групп у двойной связи увеличиваются пространственные затруднения в переходном состоянии, что отражается на реакционной способности.

Логарифм константы скорости бромирования замещенных стиролов прекрасно коррелирует со значениями σ^+ , при этом реакционная константа имеет большое отрицательное значение ($\rho = -4,3$):

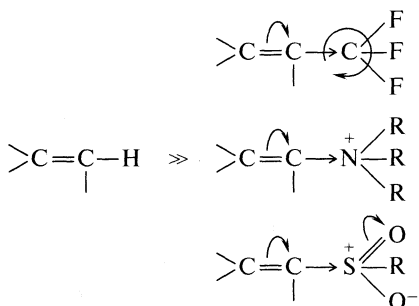


Поэтому реакция электрофильного присоединения протекает тем легче, чем более обогащена электронами структура. Этому благоприятствуют $+I$ - и $+M$ -эффекты заместителей у двойной связи или в ароматическом кольце.

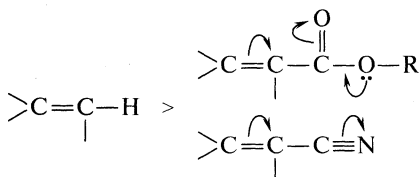
Электроположительные эффекты ($+M$ -эффекты) повышают чувствительность структуры к электрофильной атаке. Наблюдается следующая последовательность:



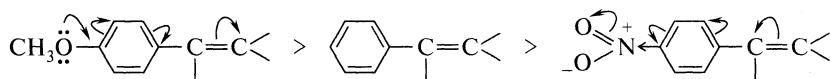
Электроотрицательные эффекты ($-I$ - или $-M$ -эффекты) из-за наличия в молекуле электроотрицательных групп снижают реакционную способность к электрофильным атакам. Именно таково влияние $-I$ -групп, присутствующих в структурах:



Аналогичное влияние оказывают и $+M$ -группы, связанные с двойной связью:



В фенилзамещенных алкенах влияние заместителей передается через ароматическое кольцо. Наблюдается следующая последовательность легкости протекания реакции:



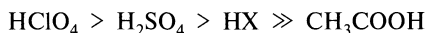
Влияние нитрогруппы не изменяет направление атаки, а только снижает чувствительность двойной связи.

Влияние природы реагента. Реакция протекает тем легче, чем более электроотрицателен элемент, имеющий дефицит электронов в своей элек-

тронной оболочке (F^+ , Cl^+ , Br^+ , I^+). Для межгалогенидных соединений $X-X'$ наблюдаются следующие скорости их реакций с этиленом в CH_3COOH :

| Соединение | I_2 | IBr | Br_2 | ICl | $BrCl$ |
|------------|-------|----------------|--------|--------|----------------|
| $v_{отн}$ | 1 | $3 \cdot 10^3$ | 10^4 | 10^5 | $4 \cdot 10^6$ |

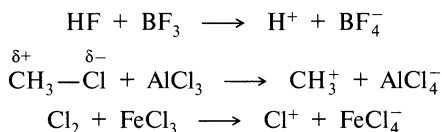
В случае атаки кислотой скорость реакции зависит от силы применяемой кислоты. Наблюдается следующая последовательность в легкости протекания реакций:



Легкость присоединения галогеноводородов также связана с их кислотными свойствами:



Реакционная способность многих электрофильных реагентов может быть усилена путем повышения электрофильности атакующей частицы:

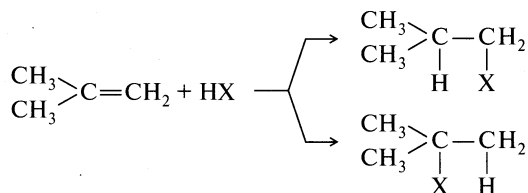


Влияние природы растворителя. С ионным механизмом реакции согласуется зависимость скорости реакции электрофильного присоединения от полярности растворителя:

| Растворитель | H_2O | $CH_3OH(50\%)$ | CF_3CH_2OH | CH_3OH | CH_3COOH |
|--------------------------|------------------|-------------------|-------------------|------------------|------------|
| k , л/(моль \cdot с) | $2,5 \cdot 10^7$ | $9,15 \cdot 10^5$ | $6,85 \cdot 10^4$ | $3,8 \cdot 10^2$ | 1,13 |
| E_T^N | 1,0 | 0,97 | 0,898 | 0,790 | 0,648 |

Таким образом, при увеличении полярности среды скорость реакции электрофильного присоединения растет.

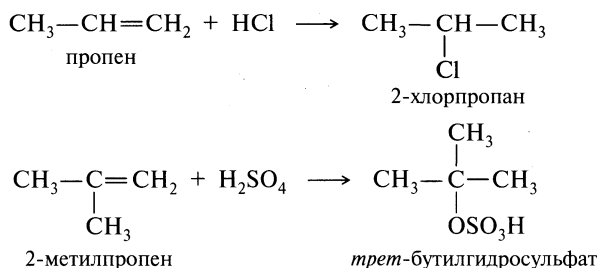
Направление присоединения к алкенам. Правило Марковникова. Присоединение несимметрично построенных соединений типа HX к несимметричным алкенам теоретически может привести к двум продуктам:



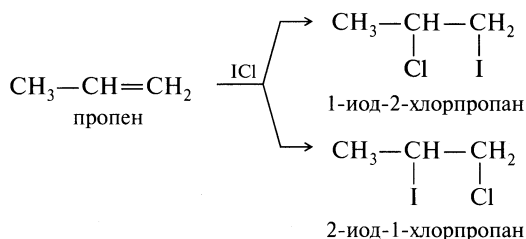
Одним из наиболее важных обобщений, сделанных в раннем периоде развития органической химии алкенов, было правило Марковникова (1870):

при присоединении к непредельным соединениям веществ, содержащих водород, последний присоединяется к наиболее гидрированному углеродному атому.

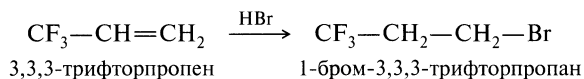
Таким образом, правило Марковникова позволяет предсказывать направление присоединения HX к несимметрично построенным алкенам:



Это правило не универсально, но тем не менее более сотни лет широко используется, хотя и не позволяет, например, предсказать присоединение таких полярных реагентов, как ICl , и др.:

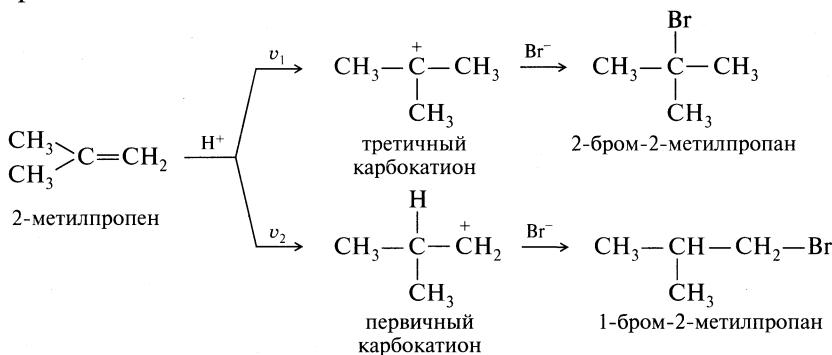


Не объясняет правило Марковникова и результат следующей реакции. Почему при взаимодействии бромоводорода с 3,3,3-трифторпропеном водород присоединяется не к «наиболее гидрированному» атому углерода:



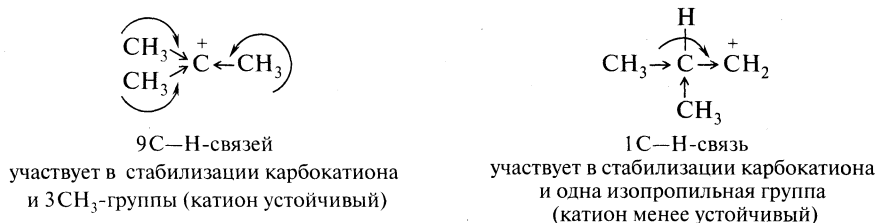
Для лучшего понимания причин, обуславливающих действие правила Марковникова, целесообразно будет еще один раз обсудить некоторые принципы, важные для предсказания направления органических реакций.

Рассмотрим присоединение бромоводорода к 2-метилпропену. При этой реакции промежуточно могут образовываться два различных карбокатиона в зависимости от того, к какому углеродному атому двойной связи присоединится протон:

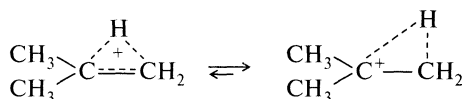


Можно ли предсказать, какое из направлений атаки электрофильного реагента окажется основным? С учетом того, что образование конечного продукта — необратимая реакция, следовательно, она подчиняется кинетическому контролю. Поэтому выход конечного продукта будет определяться скоростью образования третичного и первичного карбокатионов.

Следовательно, соотношение конечных продуктов будет определяться соотношением скоростей v_1 и v_2 . Последнее определяется устойчивостью образующихся катионов. Чем больше алкильных групп находится при положительно заряженном атоме углерода карбониевого иона, тем более стабильным будет карбокатион и тем легче он будет образовываться. Причина этого заключается в частичной компенсации электронного дефицита положительно заряженного углеродного атома электронодонорными группами. Можно предсказать, что *трет*-бутил-катион, в котором при положительном центре находятся три алкильные группы, т. е. третичный карбониевый ион, будет образовываться легче, чем изобутильный катион, в котором при положительном центре находится одна алкильная группа (первичный карбокатион):



Применительно к циклическим ониевым (протониевым) ионам правило Марковникова можно объяснить следующим образом:

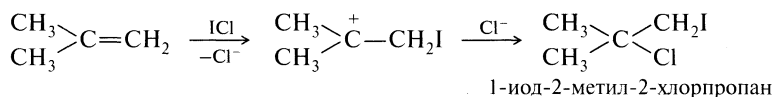


В представленной структуре протон должен быть прочнее связан с первичным атомом углерода (энергия диссоциации связи $C_{перв}-H$ 410 кДж/моль, $C_{втор}-H$ 397 кДж/моль). Отсюда положительный заряд должен быть в большей степени сосредоточен на более замещенном атоме углерода. Атака нуклеофила, например бромид-иона, воды и т. п., должна быть преимущественно направлена на атом углерода, несущий больший положительный заряд, что приведет к продукту присоединения, соответствующему правилу Марковникова.

Присоединение апроtonных электрофильных реагентов к несимметричным алкенам. Правило Марковникова можно распространить и на присоединение реагентов общего типа $X-Y$ (ICl , $HOCl$, CH_3Cl и т. д.) к несимметрично замещенным алкенам; однако при одном условии: необходимо иметь четкое представление о том, какой из атомов — X или Y — является более электронодефицитным.

Например, если известно, что связь в $I-Cl$ поляризована таким образом, что на атоме иода возникает некоторый дефицит электронной плотности, то

присоединение его к 2-метилпропену должно привести к 1-иод-2-метил-2-хлорпропану:

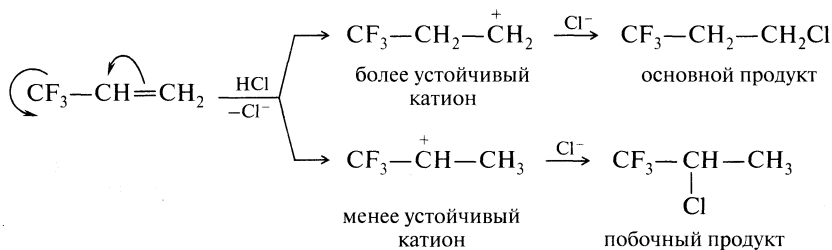


Поляризацию связей X—Y можно установить, рассматривая электроотрицательность различных атомов и атомных групп.

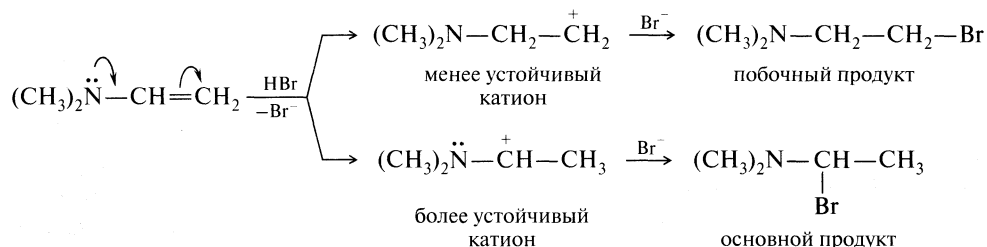
Исходя из вышеизложенного, правило Марковникова можно сформулировать следующим образом:

в реакции электрофильного присоединения к ненасыщенным, несимметрично построенным углеводородам электрофильный реагент присоединяется к тому атому углерода, который приводит к образованию более устойчивого карбокатиона.

Эта формулировка позволяет предсказывать направление присоединения, например:



Устойчивость катионов, образующихся в реакции электрофильного присоединения к алкенам, связана с мезомерным влиянием свободной пары электронов гетероатома:



Следовательно, индуктивный и мезомерный эффекты гетероатома действуют в противоположных направлениях, однако для направления присоединения эффект мезомерии играет, по-видимому, решающее значение.

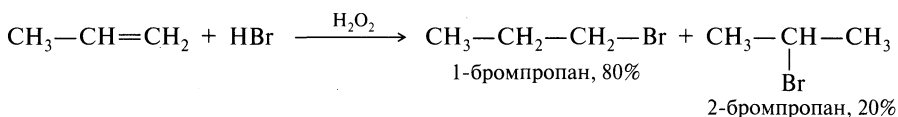
Присоединение в присутствии пероксидов. Пероксидный эффект Караша. Ранние работы по исследованию присоединения бромоводорода к несимметрично построенным алкенам были во многих случаях противоречивыми, а в некоторых работах сообщались результаты для одних и тех же алкенов, говорившие о присоединении как по правилу Марковникова, так и против

этого правила, причем условия реакции, по мнению экспериментаторов, были сходными.

Многие неясности были устранены в результате классических исследований М. С. Караша (1933), которые показали, что для реакции присоединения возможны два механизма, которые приводят к различным продуктам. М. С. Караш установил, что в условиях, исключающих присутствие пероксидов или света, бромоводород присоединяется к пропену довольно медленно, образуя чистый 2-бромпропан:



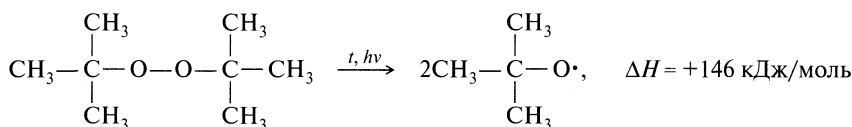
При действии света, пероксидов, свободнорадикальных инициаторов идет быстрая свободнорадикальная цепная реакция присоединения, приводящая к 1-бромпропану с 80%-м или большим выходом:



Аналогичные эффекты были отмечены для хлороводорода, но никогда не наблюдались в случае HI и HF.

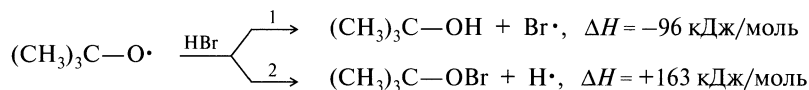
Механизм радикального присоединения. Эффективным катализатором радикальных процессов являются пероксиды, например пероксид *трет*-бутила.

Первая стадия. Реакция инициирования:



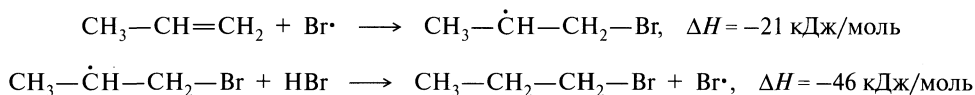
Образовавшиеся на этой стадии радикалы далее взаимодействуют с HBr.

Вторая стадия. Реакция роста цепи:

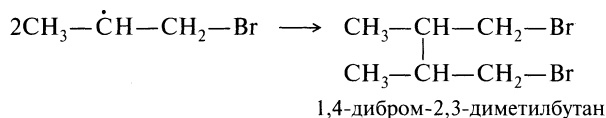
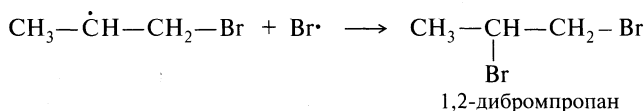


Очевидно, первый путь энергетически более выгоден. Далее процесс 1 иницирует свободнорадикальное присоединение HBr к алкену.

Третья стадия. Реакция развития цепи:



Четвертая стадия. Реакции обрыва цепи:



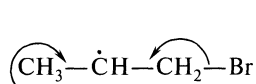
Стадии развития цепи, вместе взятые, экзотермичнее на 67 кДж/моль, и энергетический баланс для отдельных стадий также вполне удовлетворительный.

Вычисленные значения ΔH (кДж/моль) для стадий инициирования и развития цепи при свободнорадикальном присоединении к алкенам всех галогеноводородов (HF, HBr, HCl, HI) указывают на отсутствие пероксидного эффекта для HF и HI и снижение его для HCl:

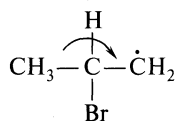
| | F | Cl | Br | I |
|--|--------|-------|--------|--------|
| Рост цепи | | | | |
| $\text{R}\cdot + \text{HX} \longrightarrow \text{RH} + \text{X}\cdot$ | +100,4 | -32,0 | -96,2 | -138,9 |
| Развитие цепи | | | | |
| $>\text{C}=\text{C}< + \text{X}\cdot \xrightarrow{-\text{X}\cdot} >\dot{\text{C}}-\text{C}\leq\text{X}$ | -220,9 | -74,5 | -20,9 | +51,0 |
| $>\dot{\text{C}}-\text{C}\leq\text{X} + \text{HX} \longrightarrow \underset{\text{H}}{\underset{ }{>\text{C}}}-\text{C}\leq\text{X}$ | +150,2 | +18,8 | -46,0 | -114,2 |
| Энергетический баланс реакции | +29,7 | -87,7 | -163,1 | -202,1 |

Таким образом, взаимодействие HF с алкеном по радикальному механизму уже на первой стадии энергетически не благоприятно (+100,4 кДж). Что касается реакции алкена с HI, то она тормозится второй стадией (+51,0 кДж). Реакция с хлороводородом в целом имеет благоприятный энергетический баланс, но третья стадия эндотермична (+18,8 кДж).

Направление радикального присоединения бромоводорода к пропену зависит от того, какой конец двойной связи будет атаковаться атомом брома. Направление атаки будет в свою очередь зависеть от того, какой из двух радикалов, образование которых возможно в этой реакции, окажется более устойчивым — 1-бром-2-пропил или 2-бром-1-пропил:

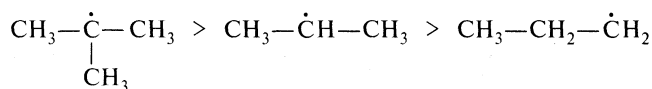


5 C—H-связей
участвует в стабилизации радикала



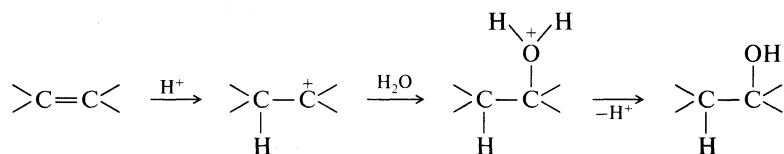
1 C—H-связь
участвует в стабилизации радикала

Кроме того, из энергий диссоциаций связей C—H в алканах следует ($C_{перв}-H = 410$ кДж/моль, $C_{втор}-H = 397$ кДж/моль, $C_{трет}-H = 377$ кДж/моль), что легкость образования и стабильность свободных радикалов со свободной валентностью на углероде изменяются в ряду:



Изучив общетеоретические представления о природе двойной связи, механизм ее взаимодействия с электрофильными реагентами, порядок их присоединения к несимметричным алкенам, а также особенности реакции присоединения в присутствии пероксидов, рассмотрим несколько конкретных реакций.

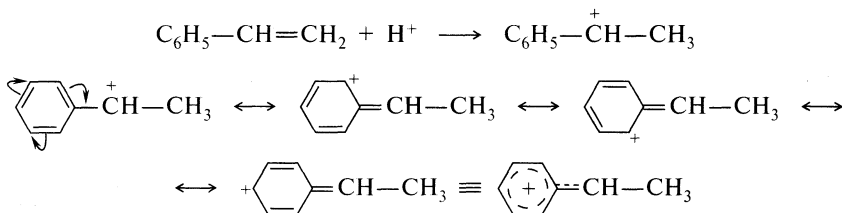
Присоединение воды. Вода, являясь нуклеофильным реагентом, с этиленовыми углеводородами в обычных условиях не взаимодействует. Однако в присутствии кислот легко вступает в реакцию с образованием спиртов:



Скорость реакции зависит от природы заместителей, присутствующих в алкене. Так, в водной $HClO_4$ (29,6%) при 88 °C наблюдаются следующие скорости гидратации:

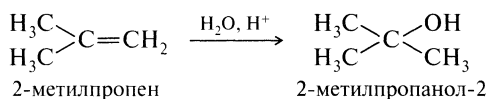
| | | | | |
|-----------|--|---|---|---|
| Алкен | $\begin{array}{c} H_3C \\ \diagup \\ C=CH_2 \\ \\ H \end{array}$ | $\begin{array}{c} H_3C \\ \diagup \\ C=CH_2 \\ \\ H_5C_6 \end{array}$ | $\begin{array}{c} H_3C \\ \diagup \\ C=CH_2 \\ \\ H_3C \end{array}$ | $\begin{array}{c} H_3C \\ \diagup \\ C=CH_2 \\ \\ H_5C_2 \end{array}$ |
| $v_{отн}$ | 1 | 5 000 | 8 000 | 10 000 |

Наличие бензольного кольца заметно ускоряет реакцию присоединения, что на первый взгляд может показаться неожиданным, так как с атомом углерода при двойной связи связана система, содержащая атом углерода в состоянии sp^2 -гибридизации, и другое — если посмотреть на σ -константу Гаммета для группы C_6H_5 , то она имеет значение +0,05, как для p -, так и для o -положения. Однако здесь нужно иметь в виду высокую стабильность образующегося в реакции катиона:

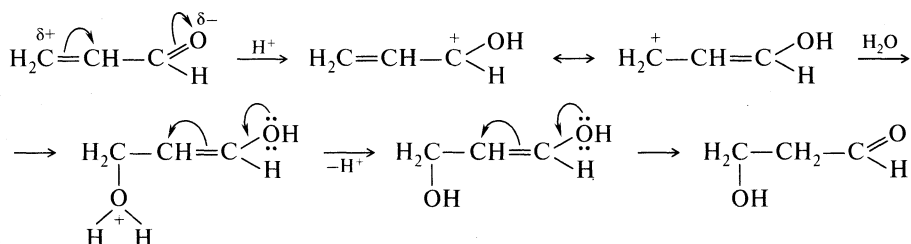
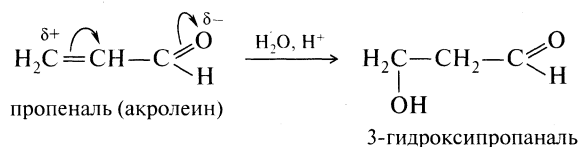


С учетом образования электронодефицитного центра на экзоциклическом атоме углерода для характеристики фенильного радикала (его электронодонорных или электроноакцепторных свойств) нужно использовать не σ -константу Гаммета, а σ^+ -константу Брауна, которая для фенильного радикала равна $-0,18$.

Закономерность в порядке присоединения воды к несимметричным алкенам сохраняется. При гидратации, например, 2-метилпропена образуется наиболее замещенный спирт:

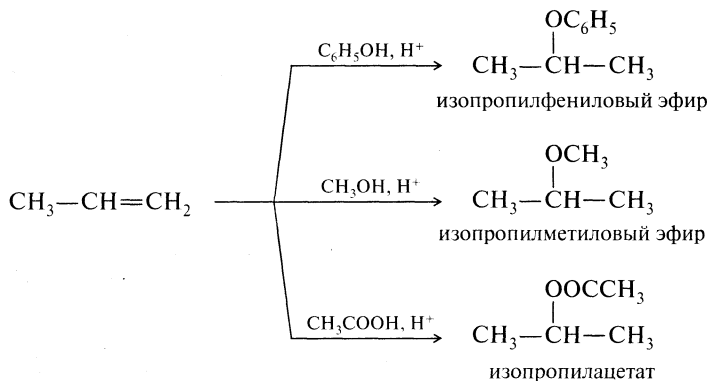


Если рядом с двойной связью находится электроноакцепторная группа, проявляющая $-M$ -эффект, то присоединение идет не в соответствии с правилом Марковникова, например:

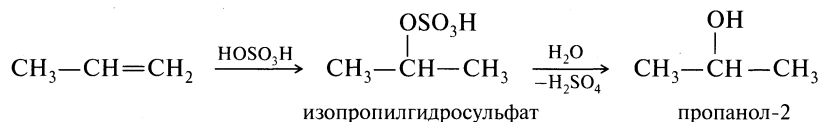


Аналогично протекают реакции с соединениями, содержащими в своем составе $-M$ -группы: $-\text{COOH}$, $-\text{COOR}$ и т. д.

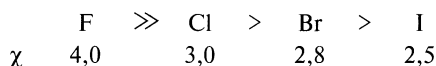
Присоединение спиртов, фенолов, карбоновых кислот. Другие кислородсодержащие соединения взаимодействуют с алкенами, давая соответствующие производные:



Присоединение минеральных кислот. С серной кислотой реакция протекает аналогично: образуется алкилгидросульфат, который далее может гидролизаться до спирта:



Присоединение галогенов. Легкость протекания реакции возрастает с ростом электроотрицательности χ галогена:

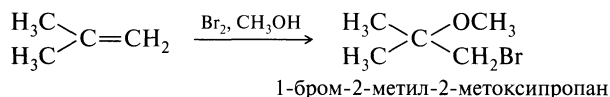


Скорость реакции зависит от присутствующих в молекуле алкена заместителей и в представленном ряду растет, например, для реакций бромирования:

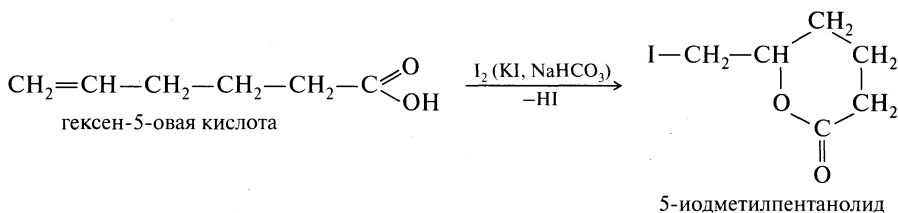
| | | | | | | |
|--------------------|------|---|---|---|----|----|
| Алкен | | | | | | |
| $\nu_{\text{отн}}$ | 0,03 | 1 | 2 | 5 | 10 | 13 |

Из представленных данных видно, что скорость присоединения последовательно возрастает по мере введения метильных групп, хотя увеличение числа этих групп у двойной связи увеличивает стерические препятствия и, наоборот, введение электроноакцепторных заместителей заметно снижает скорость присоединения.

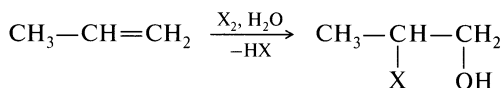
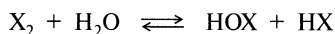
При проведении реакции галогенирования в спирте наряду с галогеном может связываться алкоксильная группа:



Связывание нуклеофильного реагента может осуществляться внутримолекулярно с образованием, например, лактона:

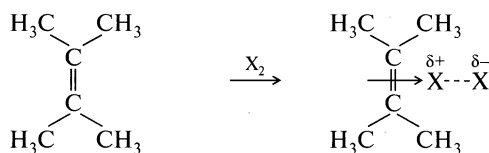


Присоединение оксокислот галогенов(I). Растворы галогенов (Cl_2 , Br_2) в воде реагируют с алкенами с образованием галогенгидринов:

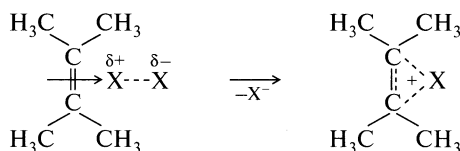


Механизм реакции. Реакция подчиняется правилу Марковникова и протекает по механизму, включающему следующие стадии.

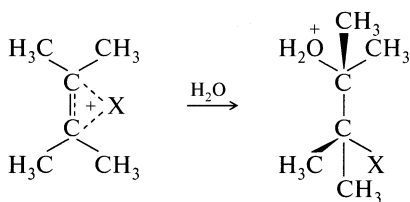
Первая стадия. Образование π -комплекса:



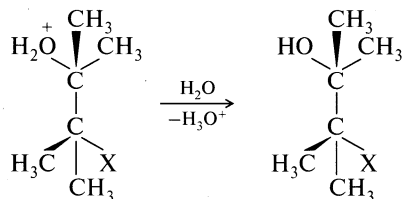
Вторая стадия. Образование промежуточного карбокатиона (медленная стадия реакции):



Третья стадия. Взаимодействие карбокатиона с водой с образованием оксониевого катиона:

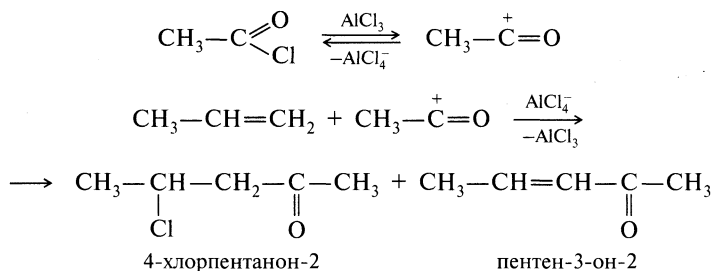


Четвертая стадия. Депротонирование оксониевого катиона:

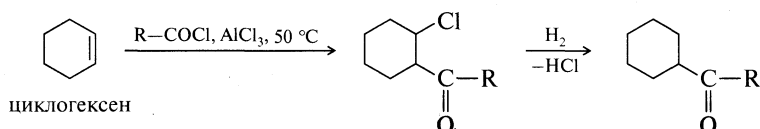


Этот механизм объясняет наблюдаемое на практике *транс*-присоединение оксокислот галогенов(I) к соответствующим алкенам.

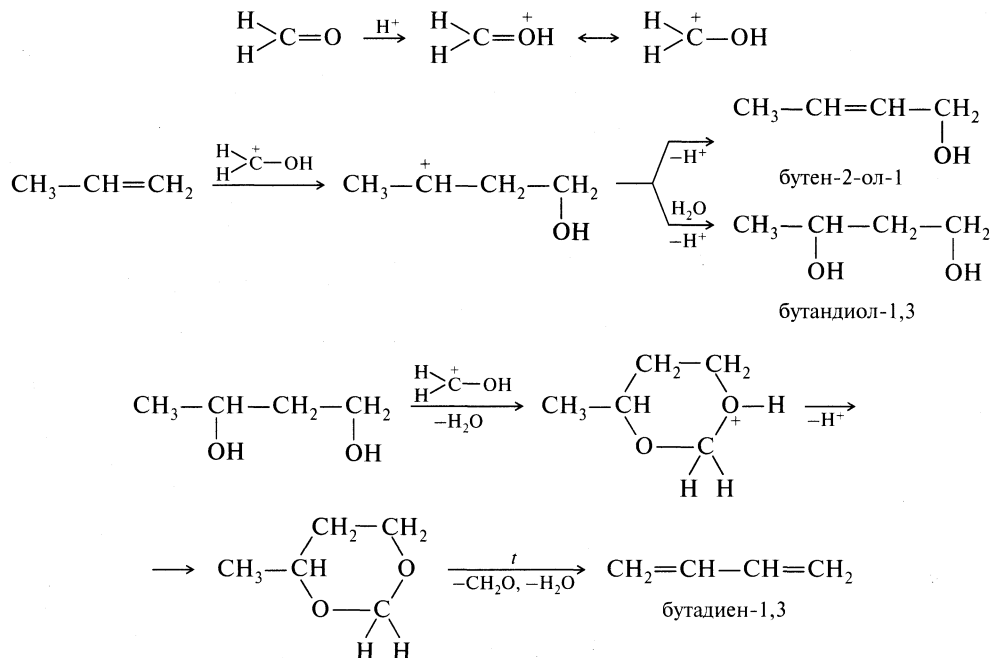
Присоединение ацилгалогенидов. Реакция Неницеску. Как правило, эти реакции идут гладко, так как образующийся карбокатион является довольно сильным электрофилом:



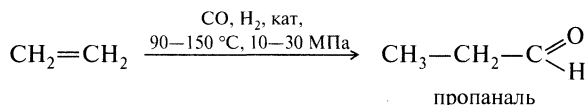
Ацилирование циклоалкенов хлорангидридами карбоновых кислот называется реакцией Неницеску:



Присоединение формальдегида. Реакция Принса. В реакции Принса α -гидроксильные карбокатионы $\text{>C}^+-\text{OH}$, образующиеся при связывании протона карбонильной группой формальдегида, выступают в роли электрофильной частицы, которая активно атакует двойную связь алкена:

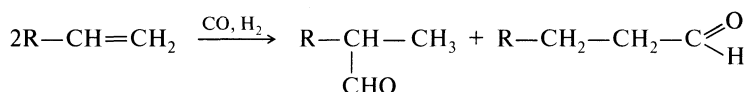


Гидроформилирование (оксосинтез). Алкены реагируют с оксидом углерода и водородом под давлением в присутствии кобальтовых катализаторов. В результате реакции образуются альдегиды, в отдельных случаях кетоны:

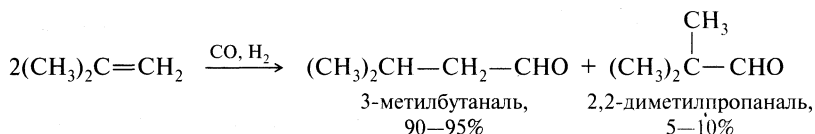


Реакция открыта О. Роэленом (1938) при исследовании реакции Фишера—Тропша.

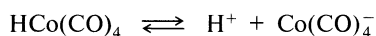
Алкены с неразветвленной цепью дают смесь изомеров:



Стерически затрудненные алкены не вступают в реакцию. В случае несимметричных алкенов присоединение идет не в соответствии с правилом Марковникова:

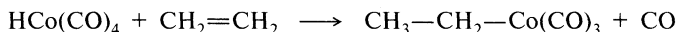


Катализатором оксосинтеза обычно является металлический кобальт, осажденный на пористом носителе, или соли кобальта. Доказано, что действующим катализатором является тетракарбонилгидрид кобальта $\text{HCo}(\text{CO})_4$, который обладает довольно значительными кислотными свойствами (его кислотность находится между кислотностью HNO_3 и HCl):

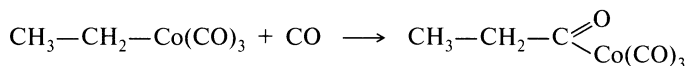


Механизм реакции. Механизм реакции оксосинтеза не установлен. Можно предполагать, что эта реакция протекает через ряд стадий.

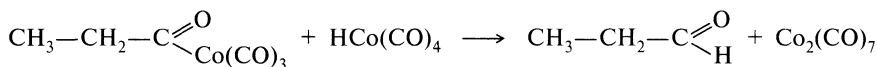
Первая стадия. Присоединение тетракарбонилгидрида кобальта как кислоты к двойной связи:



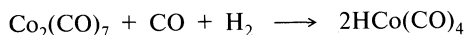
Вторая стадия. Внедрение оксида углерода по связи $\text{C}-\text{Co}$ с образованием пропионилтрикарбонилкобальта:



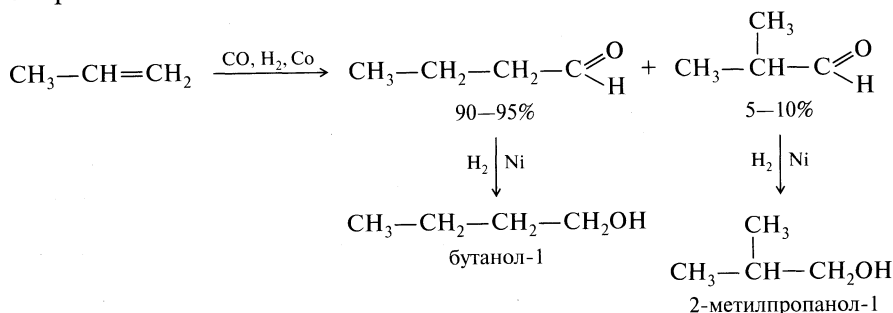
Третья стадия. Расщепление пропионилтрикарбонилкобальта тетракарбонилгидридом кобальта:



Катализатор в условиях реакции регенерируется:

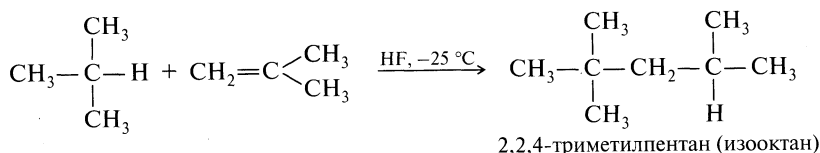


Реакция гидроформилирования широко используется в промышленности для получения альдегидов, а также первичных спиртов. Например, из пропена можно получить бутаналь и 2-метилпропаналь, гидрирование которых дает спирты:



Алкилирование алканами. Реакция Ипатьева. Присоединение насыщенного углеводорода ($\text{R}-\text{H}$) к алкену, приводящее к насыщенному углеводороду большей молекулярной массы, называется *алкилированием* и используется в нефтехимической промышленности для производства углеводородов средней молекулярной массы из молекул меньшего размера.

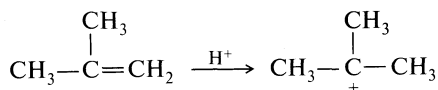
Наибольшее практическое значение имеет присоединение 2-метилпропана к 2-метилпропену в присутствии серной кислоты или безводного фтороводорода, приводящее к 2,2,4-триметилпентану (реакция Ипатьева):



По своему характеру эта реакция резко отличается от рассмотренных ранее, так как при этом происходит присоединение неполярного агента $\text{R}-\text{H}$ к двойной связи. Суть этой «необычности» раскрывает механизм реакции.

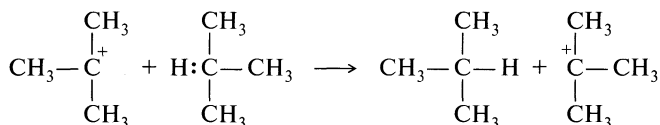
Механизм реакции. Установление механизма реакции стало возможным только после того, как было показано, что генерируемый в системе из 2-метилпропена карбокатион может быстро взаимодействовать с углеводородом, имеющим третичный атом углерода.

Первая стадия. Образование третичного карбокатиона:

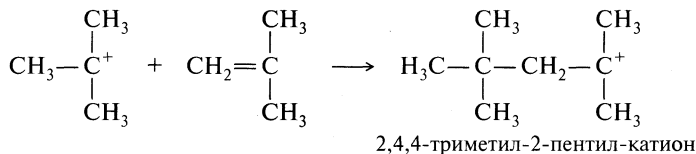


Вторая стадия. Эта стадия является узловой во всем процессе, так как на этой стадии происходит превращение неактивного, неполярного ре-

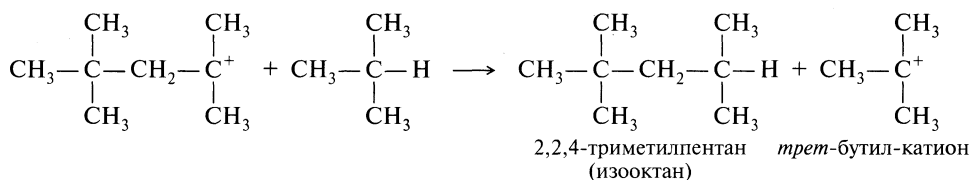
агента — предельного углеводорода, в высокореакционную частицу — карбо-катион, мощный электрофильный реагент:



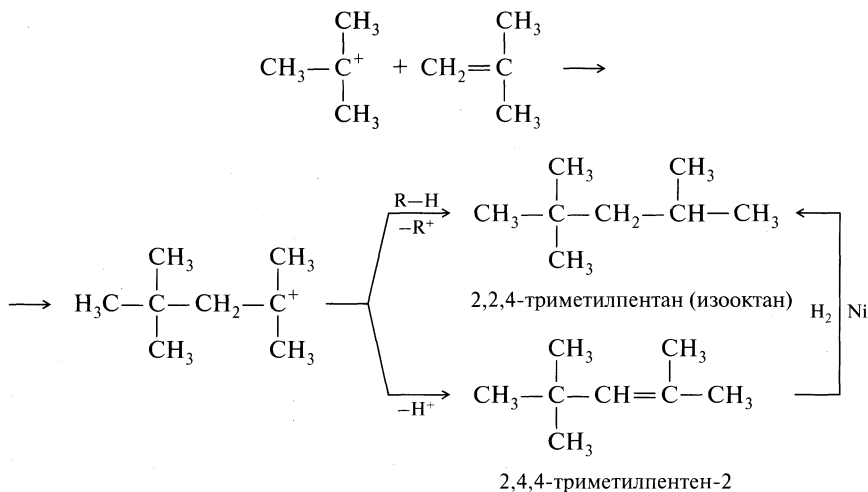
Третья стадия. Образовавшийся на второй стадии электрофильный реагент атакует молекулу 2-метилпропена:



Октильный катион R может далее вступать в реакцию переноса водорода с 2-метилпропаном, что приводит к образованию 2,2,4-триметилпентана и *трет*-бутил-катиона:

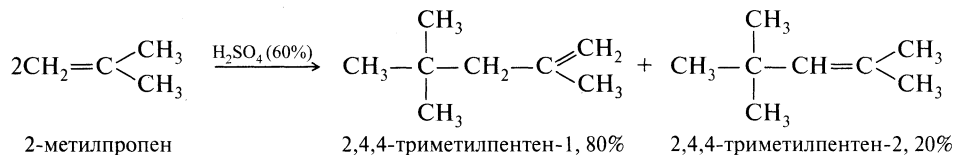


Атака *трет*-бутил-катиона на новую молекулу 2-метилпропена приводит к другому октилкатиону и далее к другой молекуле 2,2,4-триметилпентана и 2,4,4-триметилпентен-2:



Димеризация изобутилена. В присутствии 60%-й серной кислоты 2-метилпропен не превращается в полимер с длинной цепью, а дает смесь димеров. Механизм реакции сходен с механизмом полимеризации, однако обрыв

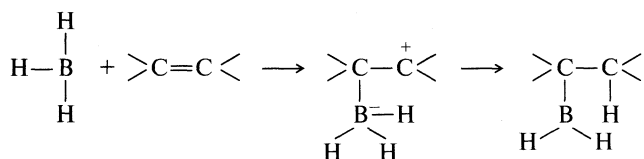
цепи в этом случае происходит после соединения всего лишь двух молекул 2-метилпропена. Малая длина цепи обусловлена высокой концентрацией воды: промежуточный карбокатион теряет протон, отдавая его воде, прежде чем он успеет прореагировать со следующей молекулой алкена:



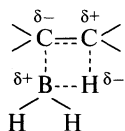
Поскольку стабилизация промежуточного катиона может происходить по двум направлениям, то в результате образуются продукты, содержащие смесь двух неопределенных соединений. Их гидрирование приводит к образованию 2,2,4-триметилпентана:



Гидроборирование. Боран BH_3 , существующий в форме димера B_2H_6 , представляет собой электрофильный реагент, в котором атом бора выступает в виде электрофильного центра:



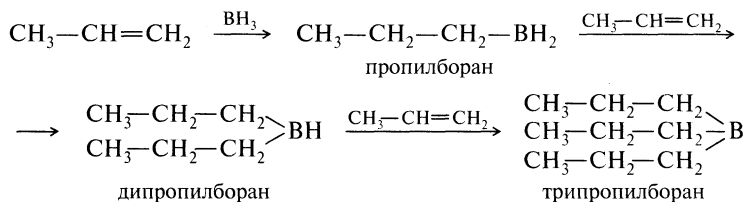
Промежуточно образующийся бетаин (структура, имеющая разноименные заряды) изменяется, передавая гидрид-ион от бора к положительно заряженному углероду. В результате получается алкилборан. Со стереохимической точки зрения присоединение представляет собой *цис*-присоединение. Переходное состояние имеет тетрагональную структуру:



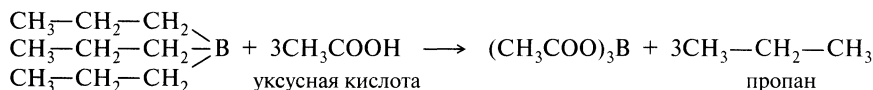
т. е. атака гидрид-анионом осуществляется с той же стороны, что и присоединение бора.

Образовавшийся моноалкилборан содержит еще две связи $\text{B}-\text{H}$, каждая из которых может также присоединиться к двойной связи. Конечным продуктом является триалкилборан $(\text{R})_3\text{B}$.

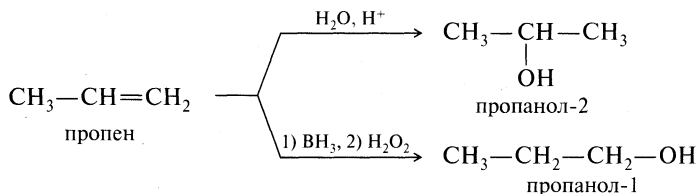
В случае несимметричного алкена бор на каждой стадии связывается с наименее замещенным (наиболее гидрогенизированным) атомом углерода при двойной связи:



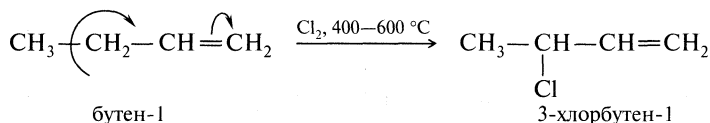
Чрезвычайно ценный продукт этой реакции — алкилборан — может подвергаться большому числу превращений, например, он образует алканы при взаимодействии с карбоновой кислотой RCOOH:



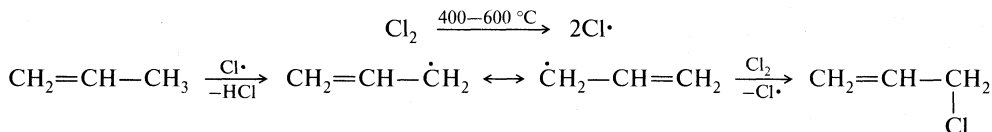
Окисление алкилборана пероксидом водорода в щелочной среде с последующим гидролизом приводит к образованию спирта. Гидратация алкена в спирт этим методом протекает в направлении, обратном прямой гидратации в кислой среде. Следовательно, таким способом можно превратить алкен с концевой двойной связью в первичный спирт:



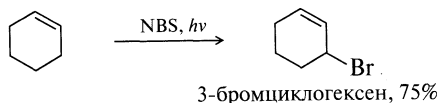
Аллильное замещение. Реакция Львова. Понимание химических свойств алкенов будет неполным, если не отметить еще одну интересную реакцию, направление которой определяет двойная связь, ее влияние на подвижность водорода в α-положении:



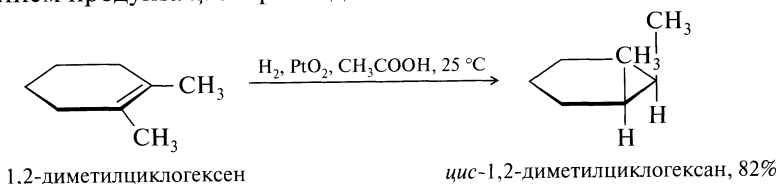
При высокой температуре (400—600 °C) хлор реагирует с алкенами или циклоалкенами, не присоединяясь по кратной связи, а замещая по радикальному механизму аллильный атом водорода с образованием аллилхлоридов. Реакция была открыта и изучена М. Д. Львовым:



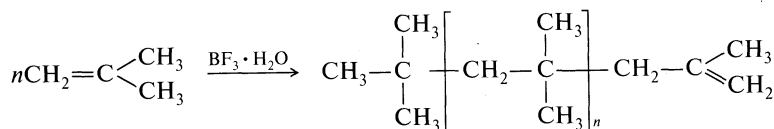
Аллильное замещение наблюдается также и при взаимодействии алкенов с *N*-бромсукцинимидом (NBS) в растворе CCl_4 в присутствии пероксидов или при УФ-облучении (реакция Воля—Циглера):



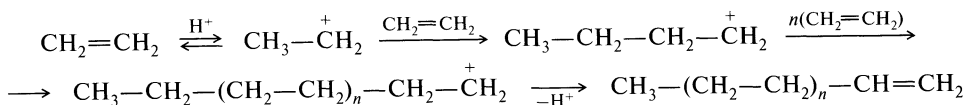
Гидрирование. Алкены при действии водорода в присутствии платины, палладия, никеля Ренея или катализатора Адамса (платиновая чернь), получаемая восстановлением PtO_2 водородом непосредственно в процессе реакции, восстанавливаются до алканов. При этом присоединение водорода идет с образованием продукта *цис*-присоединения:



Катионная полимеризация. Интересными и наиболее важными для современной цивилизации химическими превращениями алкенов являются *реакции полимеризации*. Полимеризация алкенов протекает под влиянием температуры, света, при действии на них свободных радикалов или катализаторов. В качестве катализаторов при катионной полимеризации 2-метилпропена обычно используются серная кислота, фтороводород или комплекс трифторида бора и воды. В условиях, близких к безводным (за счет точного соотношения 1 : 1), образуется полимер с очень длинной цепью, называемой полиизобутиленом:



Механизм реакции и реакционная способность. Полимеризация алкенов при действии кислотных агентов протекает по механизму, аналогичному рассмотренному, за исключением одной детали: в реакционной системе не будет алкана. Катализатор (протонная кислота) на первой стадии присоединяется к алкену, образуя карбокатион. Далее, в отсутствие какого-либо другого достаточно сильного нуклеофильного агента, следующая молекула алкена вступает в реакцию за счет электронной пары двойной связи, и образуется катион с более длинной цепью. Многократное повторение этого процесса может привести к катиону с большой молекулярной массой. Обрыв цепи происходит за счет потери протона:

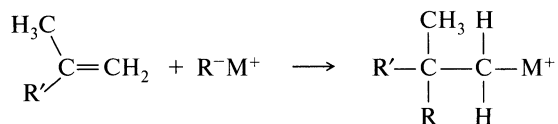


По этому механизму этилен полимеризуется с трудом, так как в нем нет групп, обладающих электронодонорными свойствами, а это неблагоприятно сказывается на образовании катиона растущей цепи. α -Метилпропен содержит алкильные группы и полимеризуется по катионному механизму намного легче, чем этилен.

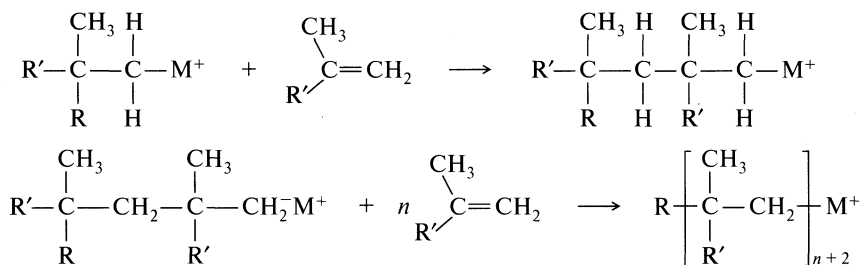
Анионная полимеризация. Катализаторами анионной полимеризации служат щелочные металлы, их амиды, металлоорганические соединения и т. д.

Механизм реакции. При анионной полимеризации рост цепи осуществляется при участии карбаниона; при этом концевая группа растущей цепи обладает не только высокой активностью, но и стабильностью. Поэтому процесс образования полимера в отсутствии доноров протонов может протекать без отрыва цепи, вплоть до тех пор, пока не израсходуется весь мономер. Макромолекулы образующегося полимера содержат активные центры, которые способны инициировать дальнейшую полимеризацию при добавлении новой порции мономера. Такие полимеры называют «живыми» полимерами. Активный центр при анионной полимеризации образуется путем присоединения металлоорганического соединения к мономеру, а последующий рост — путем внедрения мономера по связи металл—углерод. В целом этот процесс может быть представлен следующей последовательностью реакций.

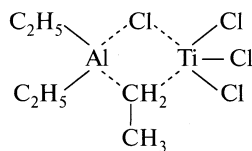
Первая стадия. Образование активного карбанионного центра:



Вторая стадия. Реакции роста цепи:

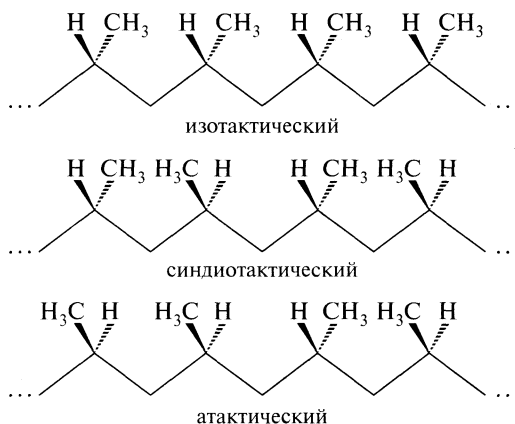


Координационная полимеризация. В последние десятилетия широкое распространение получили катализаторы Циглера и Натта (Нобелевская премия, 1963), которые представляют собой комплексы галогенидов переходных металлов с металлоорганическими соединениями, например комплекс хлорида титана(IV) с триэтилалюминием:



Важным преимуществом анионно-координационной полимеризации является ее *стереоспецифичность*: образование *стереорегулярных* (изотактических) полимеров.

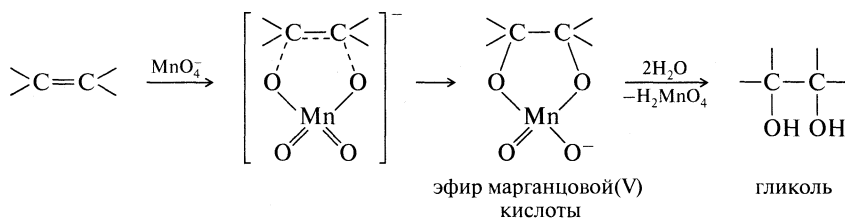
Полимеры, содержащие асимметрические атомы углерода, могут быть пространственно упорядоченными (стереорегулярными) — *синдиотактическими*, *изотактическими* — или неупорядоченными — *атактическими*:



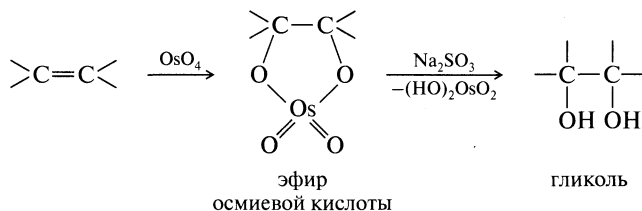
Узловой стадией, определяющей стереоспецифичность координационной полимеризации, является внедрение алкена по связи $\text{Ti}-\text{C}$. В процессе внедрения алкен, очевидно, принимает определенное пространственное положение, которое сохраняется в процессе роста цепи. Благодаря этому формируется структура стереорегулярного полимера. Стереорегулярные полимеры отличаются высоким качеством.

Окисление KMnO_4 , OsO_4 , CrO_3 . Алкены легко окисляются. В зависимости от окислителя и условий реакции образуются различные продукты: двухатомные спирты (гликоли), эпоксиды, альдегиды, кетоны, карбоновые кислоты. Обычно эти реакции идут по двойной связи. В определенных условиях окисление затрагивает аллильное положение. Ряд реагентов реагируют с алкенами в мягких условиях; результатом реакции оказывается присоединение двух гидроксильных групп. Особое значение в этой реакции имеют перманганат калия и тетраоксид осмия. Оба вещества реагируют подобно. Реакция гидроксирования алкенов KMnO_4 (разбавленный раствор) на холоду называется *реакцией Вагнера*. Механизмы этих реакций могут быть представлены следующими последовательностями реакций.

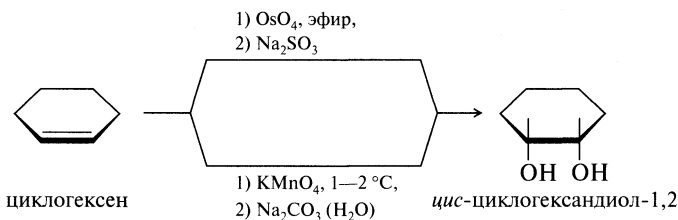
Гидроксирование по Вагнеру:



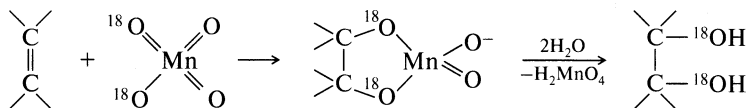
Гидроксилирование по Криге:



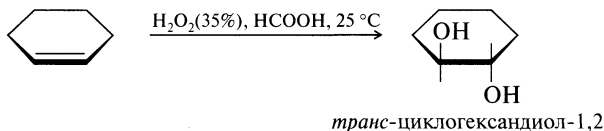
Оба реагента, взаимодействуя с циклоалкенами, приводят к образованию *цис*-дигидроксисоединений (1,2-гликолей):



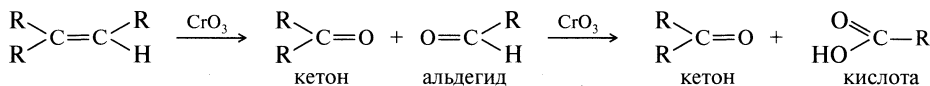
Хотя циклические марганцевые эфиры выделить не удалось, можно полагать, что реакция протекает аналогично той, что и с соединениями осмия. Это предположение подтверждается тем, что при использовании иона MnO_4^- , содержащего ^{18}O , оба атома кислорода в образующемся гликоле оказываются мечеными, т. е. приходят из перманганата, а не из растворителя:



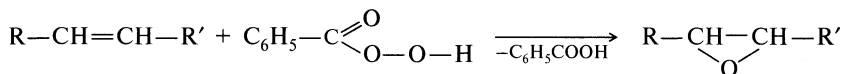
Другой тип окисления алкенов с образованием гликолей — действие пероксида водорода в муравьиной кислоте — отличен в том отношении, что приводит к продукту *транс*-присоединения:



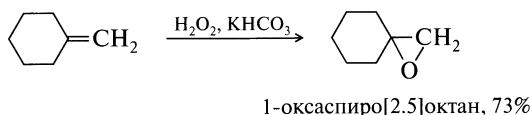
При взаимодействии с CrO_3 в растворе уксусной кислоты алкены расщепляются по двойной связи с образованием альдегидов или кетонов. В условиях реакции альдегиды окисляются дальше до карбоновых кислот:



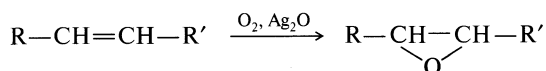
Окисление пероксикислотами и кислородом. Реакция Прилежаева. Алкены легко реагируют с пероксикислотами, например с пероксибензойной кислотой, с образованием эпоксидов (оксиранов):



1-Оксаспиро[2.5]октан можно получить при действии 50%-го пероксида водорода на метилениклогексан в среде бензонитрила:



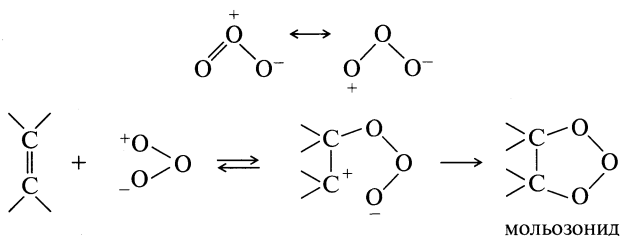
При взаимодействии алкенов с кислородом воздуха в присутствии катализатора также образуются эпоксиды:



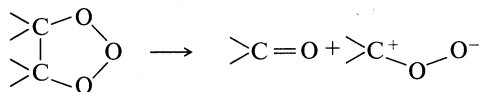
Реакция имеет промышленное значение для получения этиленоксида CH_2-CH_2 .

Механизм реакции Прилежаева не установлен. Вместе с тем известно, что алкильные или фенильный заместители при двойной связи значительно облегчают реакцию, что указывает на электрофильный характер ее протекания.

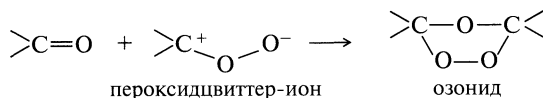
Озонирование. Реакция Гарриеса. Взаимодействие озона с алкенами рассматривается как электрофильное (1,3-биполярное) присоединение:



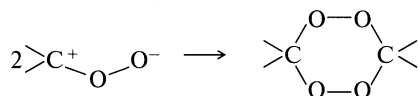
В подтверждение электрофильного характера этой реакции можно указать на то, что реакция катализируется кислотами Льюиса, такими как, например, BF_3 . Обычно мольозонид существует лишь очень короткое время и легко распадается на два фрагмента:



Эти фрагменты могут рекомбинировать, образуя нормальный конечный продукт, называемый нормальным озонидом:

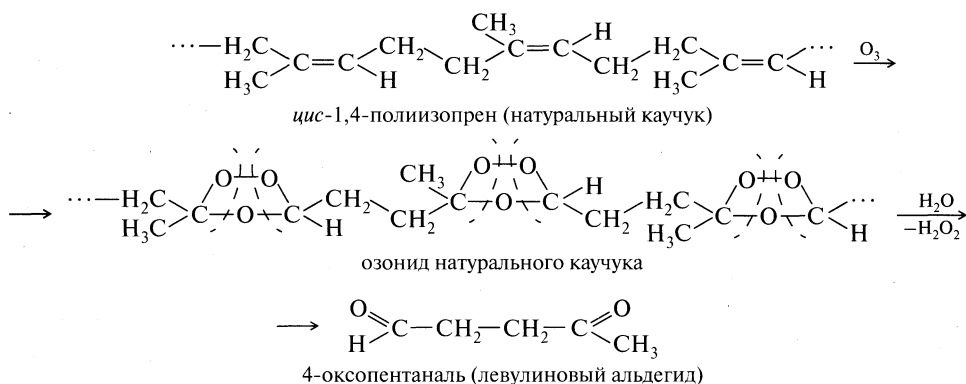


Однако пероксидцвиттер-ион может участвовать и в других реакциях (в зависимости от характера радикалов, связанных с атомом углерода), в частности димеризоваться, образуя циклические дипероксиды:



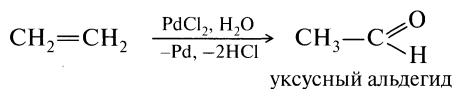
Реакция Гарриеса была той реакцией, которая привела к установлению строения натурального каучука.

При озонировании каучука в качестве единственного продукта получается левулиновый альдегид, образование которого можно представить схемой:

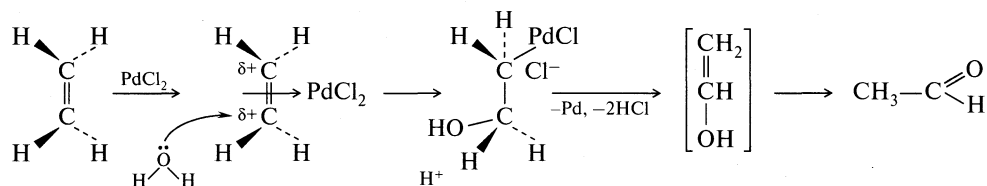


Выделяющийся в реакции пероксид водорода может окислять альдегиды до кислот. С целью сохранения альдегидов расщепление озонидов проводят в восстановительной среде ($CH_3COOH + Zn$, $(CH_3O)_3P$ или $LiAlH_4$ и др.).

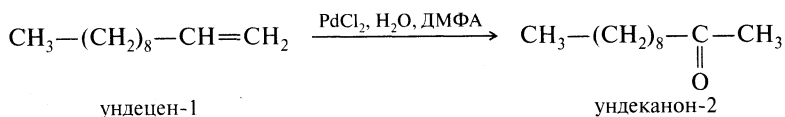
Окисление в присутствии солей палладия. Алкены в присутствии солей палладия реагируют с водой с образованием карбонильных соединений (альдегидов и кетонов) и металлического палладия (так называемый Вакер-процесс). Фактически $Pd(II)$ окисляет алкен, превращаясь в $Pd(0)$:



Как установлено, этилен и $PdCl_2$ образуют π -комплекс, который содержит активированную к нуклеофильным агентам двойную связь. В вышеуказанной реакции образовавшийся π -комплекс хлорида палладия с этиленом присоединяет молекулу воды с образованием палладийорганического соединения, которое распадается на виниловый спирт (уксусный альдегид) и палладий:

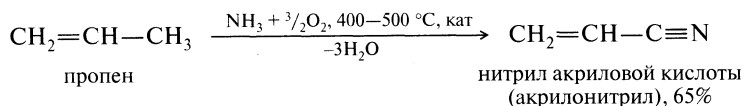


В случае высших алкенов окисление проводят в водном растворе диметилформамида (ДМФА):

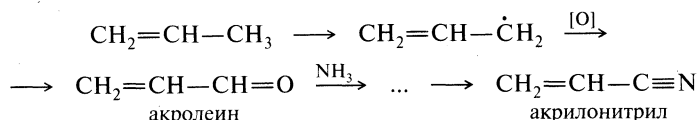


Для регенерации PdCl_2 используют кислород в присутствии CuCl_2 или пероксид водорода. 1,1- и 1,2-Дизамещенные алкены в реакцию не вступают.

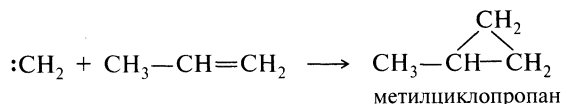
Окислительный аммонолиз. Легкость образования аллильного радикала и его повышенная устойчивость используется при промышленном синтезе чрезвычайно важного полупродукта — акрилонитрила:



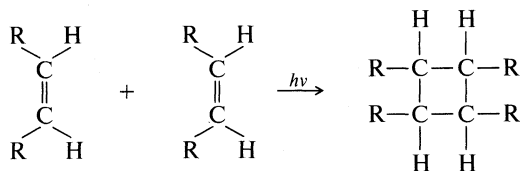
В качестве катализатора используется молибдат висмута ($\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot n\text{MoO}_3$). Предполагается, что реакция протекает через стадию образования акролеина:



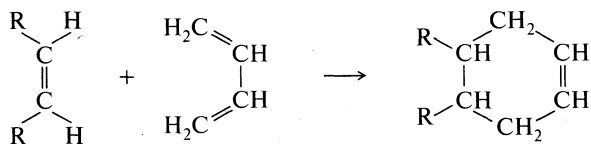
Циклоприсоединение [2 + 1]. Использование стереоспецифического присоединения к алкенам в качестве диагностического теста на синглетный и триплетный карбен является хорошей иллюстрацией химических свойств алкенов в их реакции с карбенами:



Циклоприсоединение [2 + 2]. Реакция димеризации алкенов с образованием производных циклобутана происходит только под действием ультрафиолетового света (фотохимическое циклоприсоединение):



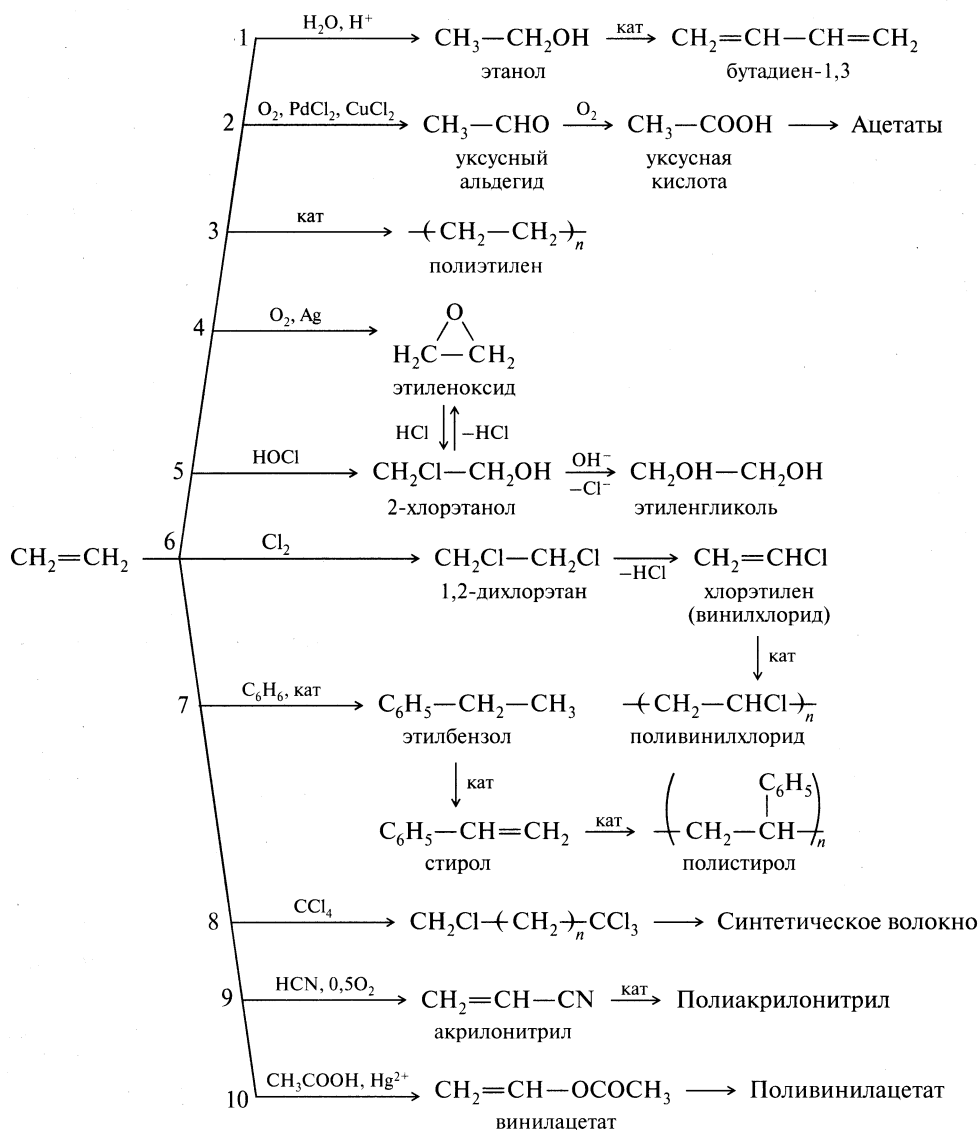
Циклоприсоединение [2 + 4]. Алкены способны взаимодействовать с сопряженными диенами и давать производные циклогексена (диеновый синтез):



11.8. Отдельные представители. Применение

Этилен в больших количествах выделяют из газов крекинга углеводородов и из газов коксования каменного угля и используют для получения высокомолекулярных соединений (полиэтилен, поливинилхлорид), растворителей (этанол, дихлорэтан, эфиры этиленгликоля), антифризов, уксусного альдегида и уксусной кислоты. На схеме 11.1 указаны основные направления переработки этилена в промышленности.

Схема 11.1. Использование этилена в химической промышленности



1. Главным промышленным методом синтеза этанола в настоящее время является прямая кислотнo-катализируемая гидратация этилена. Катализатором в этом процессе служит концентрированная 85%-я H_3PO_4 , нанесенная на твердый носитель (SiO_2). Процесс осуществляется при температуре 300 °С и давлении 7 МПа.

Этиловый спирт в больших количествах потребляется в производстве бутадиена (перерабатывается в синтетические каучуки), диэтилового эфира, хлороформа, хлораля CCl_3CHO (используется для получения инсектицида ДДТ), этилена высокой чистоты, этилацетата и других сложных эфиров, употребляемых в качестве растворителей, лаков и душистых веществ (фруктовые эссенции). В качестве растворителя широко применяется и сам этиловый спирт, особенно в производстве фармацевтических, душистых, красящих и других веществ. Этиловый спирт — хорошее антисептическое средство.

2. До 1960 г. основным способом получения уксусного альдегида был способ Кучерова — гидратация ацетиленa в присутствии солей двухвалентной ртути. В 1960 г. его стал вытеснять другой способ — дегидрирование этанола над медным катализатором. В настоящее время оба метода заменены исключительно дешевым и простым способом, получившим название вакер-процесса по названию фирмы, где он был разработан.

Из ацетальдегида в промышленных масштабах получают уксусную кислоту, уксусный ангидрид, этанол, альдоль, бутанол, ацетали, этилацетат, пентаэритрит и ряд других веществ.

Подобно формальдегиду, он конденсируется с фенолом, аминами и другими веществами, образуя синтетические смолы, которые используются в производстве различных полимерных материалов.

3. Производство полиэтилена — самый крупномасштабный процесс на основе этилена. Более половины этилена, получаемого нефтяной и нефтехимической промышленностью, идет на производство полиэтилена.

В промышленности в настоящее время производится три различных типа полиэтилена: *низкой плотности* («полиэтилен высокого давления»), *высокой плотности* («полиэтилен низкого давления») и *полиэтилен линейного строения низкой плотности*.

Полиэтилен низкой плотности получается в результате свободнорадикальной полимеризации этилена, инициируемой кислородом или органическими пероксидами, при температуре от 80 до 300 °С и давлении 100—300 МПа. По строению — это нелинейный полимер. В нашей стране его обычно называют полиэтиленом высокого давления. Степень полимеризации у полиэтилена высокого давления достигает примерно 1800, что соответствует средней молекулярной массе 50 000; температура размягчения такого полимера составляет 110—115 °С. Он идет в основном для изготовления упаковочного материала в виде пленки.

Полиэтилен высокой плотности образуется в результате так называемой координационной полимеризации этилена на катализаторе, состоящем из смеси триэтилалюминия и хлорида титана(IV). Реакцию проводят в бензине

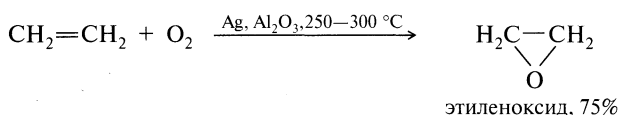
при 80—100 °С и давлении 0,2—0,4 МПа. Этот тип полимеризации был открыт К. Циглером в 1953 г., а уже в 1955 г. реализован в промышленном масштабе. Полиэтилен, полученный полимеризацией в таких условиях, называют обычно полиэтиленом низкого давления. Такой полиэтилен имеет линейное строение и обладает кристаллической структурой, молекулярная масса полиэтилена низкого давления достигает 1 млн, а температура размягчения 135 °С.

В 1970 г. освоено промышленное производство так называемого линейного полиэтилена низкой плотности. Он получается при сополимеризации этилена с небольшим количеством бутена-1 или гексена-1 на катализаторах Циглера. Эти «пришивки» к полимеру создают короткие регулярные разветвления, и такой полимер по своим механическим свойствам оказывается промежуточным между полиэтиленом низкого и высокого давления.

По объему производства среди полиалкенов первое место принадлежит полиэтилену низкой плотности, используемому для изготовления упаковочных материалов, тары, труб, конструкционных деталей. Полиэтилен высокой и средней плотности занимает второе место, из него изготавливают трубы, в том числе крупногабаритные, разного рода емкости, пленки, волокна, электроизоляционные материалы в радиотехнике и т. д.

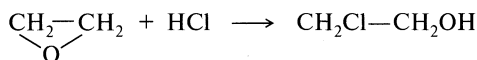
4. Производство этиленоксида относится к числу старейших производств на основе этилена. Первый способ его получения (1925) включал следующую последовательность превращений: этилен при обработке водным раствором хлора превращается в этиленхлоргидрин, который при взаимодействии с гидроксидом кальция дает этиленоксид с выходом 85%.

Альтернативный метод получения этиленоксида, разработанный в конце 1940-х годов и широко используемый в настоящее время, заключается в прямом окислении этилена кислородом воздуха в присутствии серебра, нанесенного на оксид алюминия или карбид кремния:

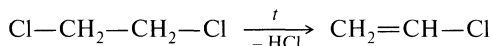


Ежегодное производство этиленоксида в США составляет 2,8 млн т. Он используется главным образом для получения этиленгликоля, этаноламинов, полиэтиленгликолей и неионных поверхностно-активных веществ.

5. Производство 2-хлорэтанола можно рассматривать как первую стадию в синтезе этиленоксида. Процесс включает следующую последовательность превращений: этилен при обработке водным раствором хлора превращается в 2-хлорэтанол и далее реализуется, как описано выше. Другим вариантом синтеза 2-хлорэтанола является гидрохлорирование этиленоксида в соответствии со схемой:

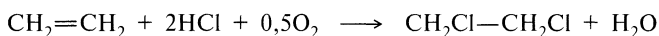


6. Существует несколько промышленных способов получения винилхлорида из этилена. Сбалансированный двухстадийный метод, включающий стадии прямого хлорирования этилена или его окислительного хлорирования до 1,2-дихлорэтана с последующим пиролизом до винилхлорида и хлороводорода:



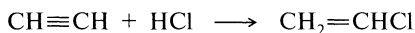
Взаимодействие хлора и этилена происходит в среде кипящего дихлорэтана при 90—110 °С в присутствии катализатора. В качестве катализаторов применяют кислоты Льюиса. Использование ингибиторов (кислород, хлорид железа) позволяет понизить температуру реакции до 40—60 °С при практически 100%-й селективности по дихлорэтану.

Образовавшийся при пиролизе 1,2-дихлорэтана хлороводород направляется на окислительное хлорирование этилена:



Окислительное хлорирование этилена проводится в газовой фазе при 340 °С и 0,15 МПа в присутствии катализатора хлорида меди(II).

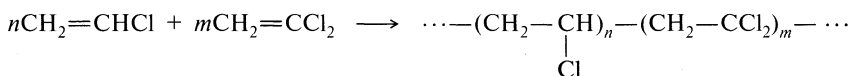
Комбинированный метод на основе этилена и ацетилена, состоящий из стадий прямого хлорирования этилена до дихлорэтана с последующим его пиролизом до винилхлорида и хлороводорода. Образовавшийся хлороводород используется для гидрохлорирования ацетилена до винилхлорида:



Значительная часть выпускаемого винилхлорида идет на производство полимерных материалов. Поливинилхлорид — прочный, термопластичный материал с молекулярной массой от 300 тыс. до 1,5 млн. Этот твердый и жесткий полимерный материал можно сделать мягким и гибким с помощью пластификаторов — дибутилфталата, диоктилфталата или трикрезилфосфата, наибольшее значение среди пластификаторов приобрел диоктилфталат. Из пластифицированного поливинилхлорида изготовляют гибкие листы для покрытия полов и отделки стен, пленочные материалы, электрические кабели и изоляцию проводов, искусственную кожу, игрушки, спортивные товары, скатерти, занавески и т. д. Из жесткого, непластифицированного поливинилхлорида изготовляют нержавеющие вентиляционные трубы, трубопроводы, насосы и другие изделия. Из поливинилхлорида можно получать и волокна. Его применяют для производства технических тканей, рыболовных сетей и медицинского белья.

По объему производства среди других полимерных материалов поливинилхлорид уступает только полиэтилену.

Наиболее важным сополимером винилхлорида является его сополимер с винилацетатом, который применялся главным образом для производства грампластинок и покрытий для полов. Сополимер винилхлорида с винилиденхлоридом известен под названием *саран*:



Саран нашел применение в качестве упаковочного материала для пищевых продуктов.

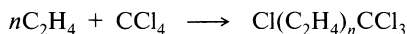
7. Одно из наиболее крупнотоннажных направлений использования этилена — производство этилбензола и далее стирола — осуществляется в промышленности различными методами:

а) высокотемпературным алкилированием в жидкой фазе (катализатор AlCl_3 , выход этилбензола 99,5%);

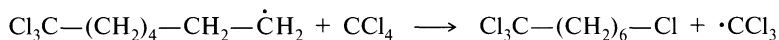
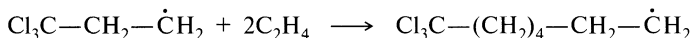
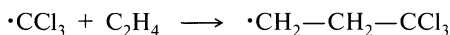
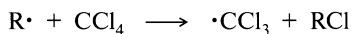
б) низкотемпературным алкилированием в жидкой фазе (цеолитный катализатор, выход этилбензола 99,6%);

в) парофазным алкилированием в реакторе со стационарным слоем цеолитного катализатора (выход этилбензола количественный).

8. Реакцию теломеризации этилена с тетрахлоридом углерода осуществляют при 10—20 МПа и 100 °С в растворе тетрахлорида углерода в присутствии пероксида бензоила:

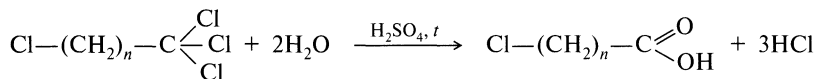


Инициированная этими соединениями радикальная полимеризация этилена обрывается тетрахлоридом углерода. Механизм реакции может быть представлен следующей схемой:

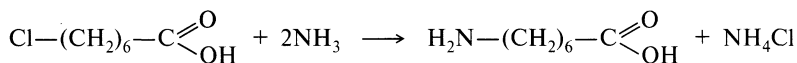


Целевым продуктом реакции является 1,1,1,7-тетрахлоргептан, выход которого определяется соотношением между этиленом и тетрахлоридом углерода.

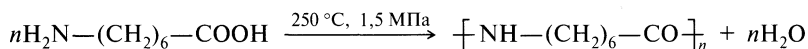
После разделения тетрахлоралканы в присутствии концентрированной серной кислоты при 100 °С гидролизуются с образованием хлорсодержащей кислоты:



Один из атомов хлора может быть замещен на аминогруппу при нагревании хлорсодержащей кислоты с водным раствором аммиака, при этом образуется, например, аминоксантановая кислота:



7-Аминогептановая (7-аминоксантановая) кислота является мономером для получения полиамида-7:



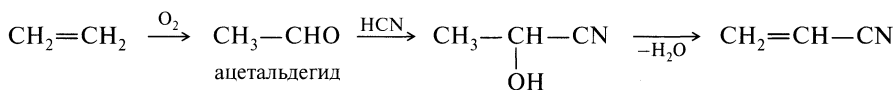
Полиамид-7 превосходит полиамид-6 на 15—20% по светостойкости и в 2 раза по устойчивости к многократным деформациям. По остальным свойствам оба полимера различаются мало. Из полиамида-7 вырабатывают волокно «энант».

9. В настоящее время существует несколько промышленных методов получения акрилонитрила:

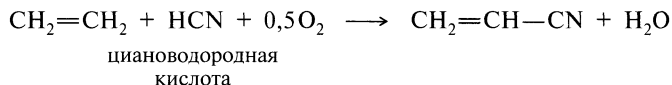
а) из этилена через этиленоксид и этиленциангидрин:



б) из этилена через ацетальдегид и гидроксинитрил:



в) прямым взаимодействием этилена, циановодородной кислоты и кислорода при 330—360 °С над катализаторами на основе никеля или палладия, нанесенными на оксид алюминия:



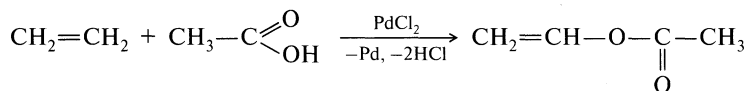
Выход продукта составляет ~90%.

Практический интерес к акрилонитрилу возник в 1930 г. в связи с получением на его основе бутадиеннитрильного каучука, обладающего исключительной стойкостью к набуханию в бензине, маслах и многих растворителях. Дальнейшее увеличение производства акрилонитрила связано с разработкой промышленного способа получения синтетических волокон из полимеров акрилонитрила и его сополимеров с другими мономерами.

Акрилонитрил используется в больших количествах также для получения полиакриламида, полиэлектролитов и других продуктов. Синтетические волокна из полимеров акрилонитрила (искусственная шерсть) обладают повышенной устойчивостью к набуханию в органических растворителях, высокой светостойкостью, термостойкостью, прочностью, эластичностью, хорошей окрашиваемостью. Благодаря этим свойствам они применяются для изготовления костюмных тканей, искусственного меха, ковров и т. д. Значительное количество акрилонитрила потребляется в производстве бутадиен-нитрильных синтетических каучуков. Выпускаемые в настоящее время каучуки пербунан (72% бутадиена и 28% акрилонитрила) и пербунан экстра (60% бутадиена и 40% акрилонитрила) набухают в маслах в 30—100 раз меньше, а в бензине в 10—20 раз меньше, чем натуральный каучук.

10. В промышленности получение винилацетата из этилена и уксусной кислоты осуществляют двумя методами: жидкофазным и паровфазным. Процесс

осуществляют в интервале температур 80—130 °С и давления 1,0—7,0 МПа. Образование винилацетата из этилена и уксусной кислоты в присутствии соли палладия можно представить следующим уравнением:



Синтез винилацетата парофазным методом осуществляют, пропуская смесь этилена, кислорода и паров уксусной кислоты через слой твердого катализатора при высоких температуре и давлении. В качестве катализатора применяют металлы группы платины, осажденные на различных пористых носителях. В качестве сокатализаторов используют ацетаты щелочных или щелочноземельных металлов или их смеси. В качестве носителя применяют активированный уголь, оксид алюминия, силикагель и др. Процесс проводят при 100—250 °С и 0,5—1,0 МПа. В этих условиях конверсия этилена составляет 2—10%, уксусной кислоты — 10—30% и кислорода — 50—80%.

Полимерные материалы, полученные на основе винилацетата, обладают рядом ценных свойств: хорошими адгезионными и связующими свойствами, светостойкостью, хорошими оптическими, электроизоляционными, волокнообразующими, механическими свойствами. Это определяет широкий спектр использования полимерных материалов на основе винилацетата в различных областях промышленности. Винилацетат хорош и для совместной полимеризации с этиленом и винилхлоридом. Из производных винилацетата наибольшим спросом пользуются сополимеры винилацетата с дибутилмалеатом, дибутилфумаратом, 2-этилгексилакрилатом. Широко применяется также поливинилбутираль, предназначенный для изготовления безосколочных стекол.

Пропилен также нашел широчайшее применение в химической промышленности. Его получают, выделяя из:

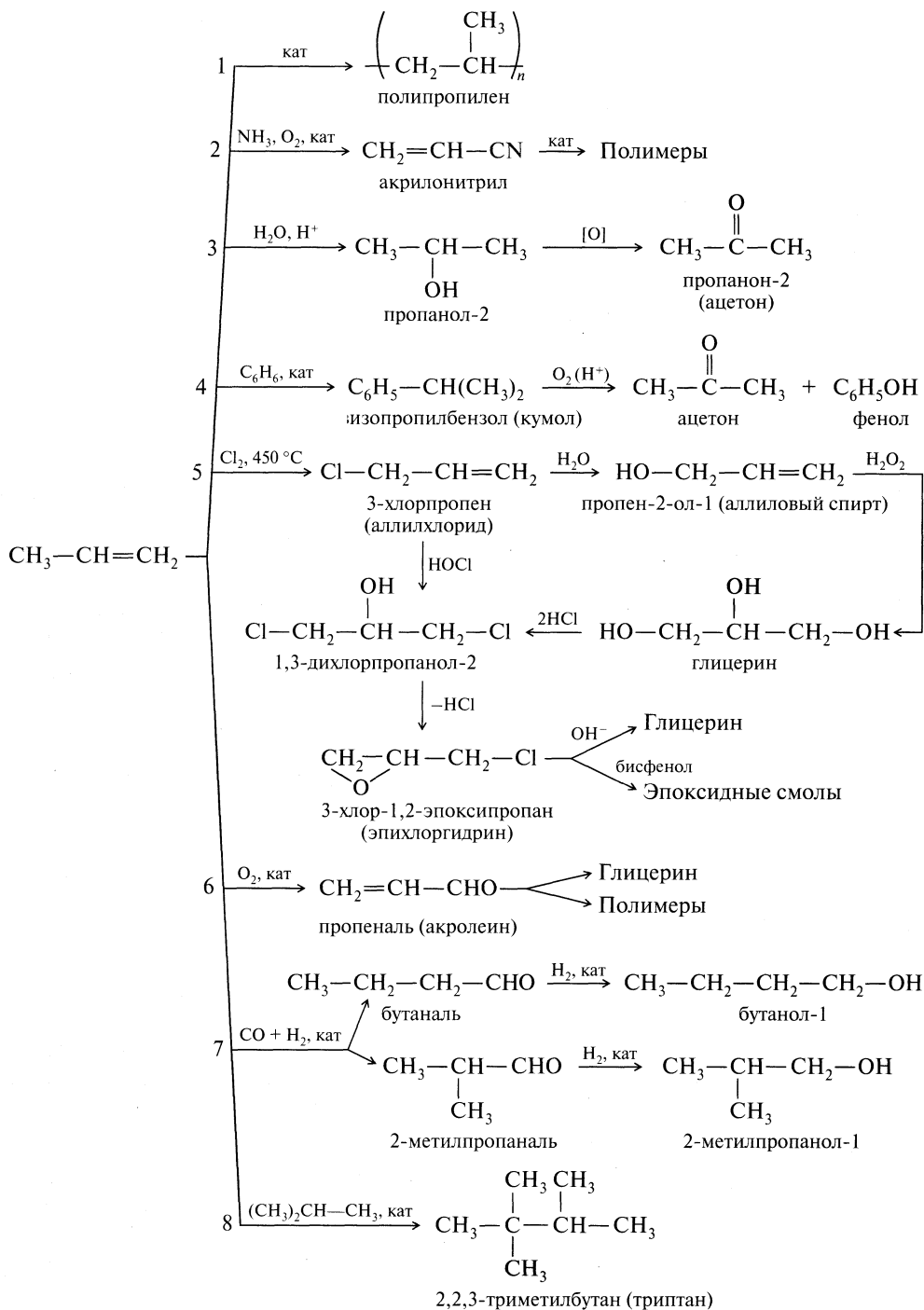
- газов крекинга нефтепродуктов;
- газов коксования и продуктов синтеза Фишера—Тропша.

Схема 11.2 иллюстрирует основные направления его химической переработки и получаемые при этом продукты.

1. Общее мировое производство пропилена составляет примерно половину от количества производимого этилена, из этого количества около одной трети расходуется на производство полипропилена. Для полимеризации используется смешанный катализатор Циглера из триэтилалюминия и тетрахлорида титана. Полимеризация пропилена в этом случае происходит стереоспецифично с образованием стереорегулярного *изотактического* полимера.

Радикальная полимеризация пропилена приводит к атактическому полипропилену, не имеющему практически полезных свойств. Изотактический полипропилен, напротив, обладает кристаллической структурой и имеет температуру размягчения 170 °С. Изотактический полипропилен используется в виде пленки и искусственного волокна, которое получается при продавливании расплава полипропилена через специальные фильтры. Из этого волокна изготавливают канаты, рыболовные сети, фильтровальные ткани. Они обладают большой прочностью и химической стойкостью.

Схема 11.2. Использование пропилена в химической промышленности

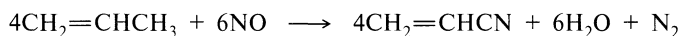


Его применяют для изготовления литевых конструкционных деталей, используемых в основном в автомобилестроении, в производстве бытовых приборов, упаковок.

2. В настоящее время на основе пропилена разработано и используется два метода получения акрилонитрила. Получение акрилонитрила методом окислительного аммонолиза пропилена было впервые реализовано в промышленном масштабе фирмой «Сохио» (США) в 1960 г. В настоящее время — это основной промышленный метод получения акрилонитрила. Сырьевую смесь, содержащую пропилен, аммиак, воздух и водяной пар, пропускают через подвижный или «кипящий» слой твердого висмутфосформолибденового катализатора при 400—500 °С и давлении ниже 0,4 МПа.

Каталитическую активность в реакции окислительного аммонолиза пропилена проявляют оксиды металлов переменной валентности: молибдена, кобальта, никеля, вольфрама, олова. Наибольшее распространение в промышленных условиях получили молибдаты висмута и висмутовая соль фосформолибденовой кислоты.

Второй промышленный способ получения акрилонитрила на основе пропилена заключается во взаимодействии пропилена с оксидом азота(II):



Процесс протекает при атмосферном давлении и 450—550 °С в присутствии катализатора на основе оксида серебра, нанесенного на оксид кремния или оксиды щелочноземельных металлов, таллия. Выход продукта составляет 79% в расчете на пропилен. Метод реализован в промышленном масштабе фирмой «Дюпон».

3. Реакция гидратации пропилена, как и этилена, обратима, и константа равновесия уменьшается с ростом температуры. Катализатором, как правило, служит «твердая фосфорная кислота» при 200—250 °С и давлении 4 МПа. Выход 95%. Еще более эффективен другой метод, где в качестве катализатора используют твердые катиониты при 120—150 °С, давлении 8—10 МПа и соотношении воды и пропилена 14 : 1. В этом случае выход пропанола-2 после рециркуляции достигает 98%. На производство пропанола-2 расходуется примерно 10% пропилена.

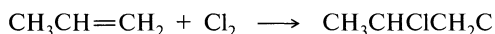
Пропанол-2 используется главным образом в качестве растворителя для самых разнообразных превращений, а также для получения ацетона, на что расходуется до 50% производимого пропанола-2. Ацетон образуется в результате дегидрирования пропанола-2 над медно-цинковым катализатором при 450 °С или оксидом цинка при 380 °С.

4. Кумол в промышленности получают аналогично этилбензолу алкилированием бензола пропиленом. Прогресс в производстве кумола связан с использованием цеолитных катализаторов, а также совмещенных реакционно-ректификационных процессов.

Цеолиты обеспечивают более высокую селективность (до 98%) образования кумола по сравнению с твердой фосфорной кислотой.

В промышленности кумол применяется для получения фенола и ацетона по методу Сергеева—Удриса.

5. Заместительное хлорирование пропилена при 500 °С ведет к преимущественному образованию аллилхлорида. Одновременно в небольших количествах образуются 1-хлорпропен и 2-хлорпропен. При 250 °С протекает в основном реакция присоединения хлора по двойной связи с образованием 1,2-дихлорпропана:



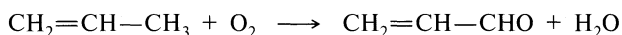
Наряду с основной реакцией идет ряд побочных реакций, а именно: присоединение хлора и хлороводорода, образовавшегося в результате реакции, по месту двойной связи углеводорода, заместительное хлорирование продуктов основной реакции, термическое дегидрохлорирование, пиролиз и конденсация. Для подавления побочных реакций продукты хлорирования пропилена быстро охлаждают до 100—50 °С.

В результате основной и побочных реакций в продуктах хлорирования содержится 80% аллилхлорида и более 40 побочных веществ, большинство из них в незначительных количествах.

Благодаря высокой реакционной способности аллилхлорид нашел широкое применение в промышленном синтезе. Основная часть производимого аллилхлорида используется для получения эпихлоргидрина и синтетического глицерина. Некоторое количество аллилхлорида перерабатывается в аллиловый спирт. Аллилхлорид является исходным продуктом при введении аллиловой группы в другие соединения, например при получении ряда эфиров (аллилфталат), при получении аллилизотиоцианата (искусственное горчичное масло).

Взаимодействием аллилхлорида с аммиаком получают моно-, ди- и триаллиламины, которые используются в дальнейших синтезах. Аллиловый крахмал, образующийся при взаимодействии аллилхлорида и крахмала, применяется для получения покрытий, клеев и пластических масс. Аллилсахароза — продукт взаимодействия аллилхлорида и сахарозы — используется для получения покровных материалов. Продукты полимеризации аллилхлорида служат пластификаторами, пропиточными веществами для древесины и бумаги, а также для получения клеев, смазок и лаков. Аллилхлорид является основным сырьем в синтезе циклопропана.

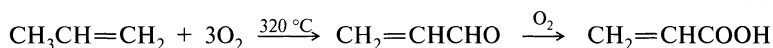
6. В процессе получения акрилонитрила окислительным аммонолизом пропилена наравне с основной реакцией протекает также ряд побочных реакций. Например, окисление пропилена до акролеина:



Акролеин используется для получения пластмасс, отличающихся большой твердостью. При конденсации акролеина с пентаэритритом получают полимеры, по внешнему виду похожие на обычное стекло.

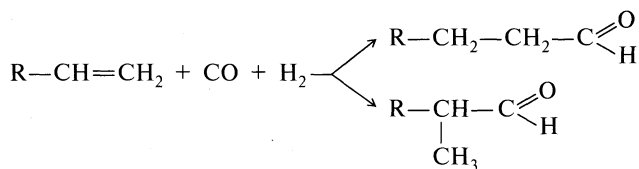
Предложено использовать акролеин в качестве исходного вещества в синтезе глицерина.

Значительное количество производимого пропилена расходуется для производства акриловой кислоты. Акриловая кислота получается в результате двухстадийного окисления пропилена. Пропилен первоначально окисляется до акролеина, который далее окисляется до акриловой кислоты:



В каждой из стадий используется многокомпонентный катализатор на основе оксидов нескольких металлов. Акриловую кислоту далее этерифицируют метанолом или этанолом. Эфиры акриловой кислоты нашли широкое применение в производстве сополимеров, например с винилацетатом, винилхлоридом и другими мономерами.

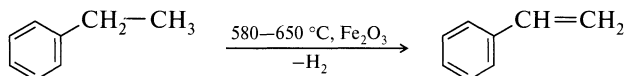
7. В промышленности альдегиды получают прямым присоединением CO и H_2 к алкенам (*оксосинтез*) при 100–200 °C под давлением 10–20 МПа в присутствии кобальтового или никелевого катализаторов (например, $\text{Co} + \text{ThO}_2 + \text{MgO}$, нанесенные на кизельгур):



Реакцию с пропиленом проводят в газовой фазе, а с более сложными алкенами (C_4-C_{11}) — в жидкой фазе. Как видно из приведенной схемы, при оксосинтезе получаются альдегиды, содержащие на один атом углерода больше, чем исходные алкены. Этот синтез имеет важное значение для получения высших первичных спиртов (каталитическим восстановлением альдегидов).

8. Алкилирование 2-метилпропана пропеном в присутствии фтороводорода при 40 °C приводит к довольно сложным смесям продуктов. Образуются продукты: пропан, 2,3-диметилпентан, 2,4-диметилпентан, 2,2,4- и 2,3,4-триметилпентан, 2,2,3- и 2,3,3-триэтилпентан. Продукт реакции является, таким образом, смесью высокоразветвленных алканов, обладающих высокими октановыми числами. Реакция представляет собой цепной процесс, инициированный протонированием алкена фтороводородом. Изопропил-катион отрывает гидрид-ион от изобутана, давая *трет*-бутил-катион, который присоединяется к пропену. Образующийся при этом диметилпентил-катион может претерпевать внутримолекулярную перегруппировку, давая изомерные катионы, которые превращаются в диметилпентаны за счет отрыва гидрид-иона. Продукты состава C_8 образуются в результате взаимодействия 2-метилпропена, образующегося путем элиминирования протона из *трет*-бутил-катиона, с пропеном.

Стирол — жидкость с резким запахом, т. кип. 146 °С. До 90% мирового производства стирола осуществляется газофазным дегидрированием этилбензола при 580—650 °С. В качестве катализатора используется Fe_2O_3 :



Разработан процесс производства стирола дегидратацией 2-фенилэтанола, который может быть получен из толуола или из бензилового спирта:

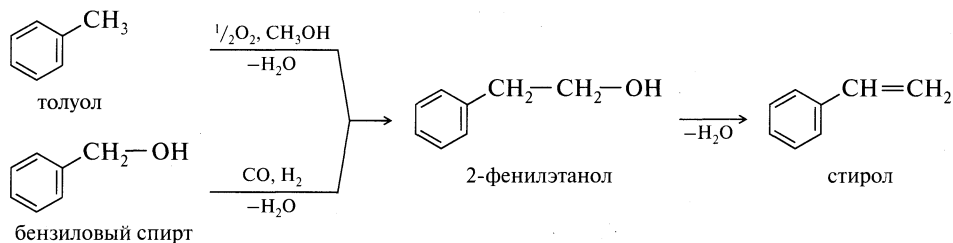
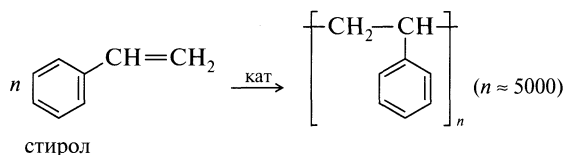


Схема 11.3 иллюстрирует основные направления химической переработки стирола и получаемые при этом продукты.

1. Основные направления потребления стирола связаны с производством полистирола и полимеров. При хранении или при действии катализаторов стирол полимеризуется, превращаясь в твердую прозрачную массу — полистирол. Полимеризация идет по схеме:



В качестве катализатора используются AlCl_3 или пероксиды.

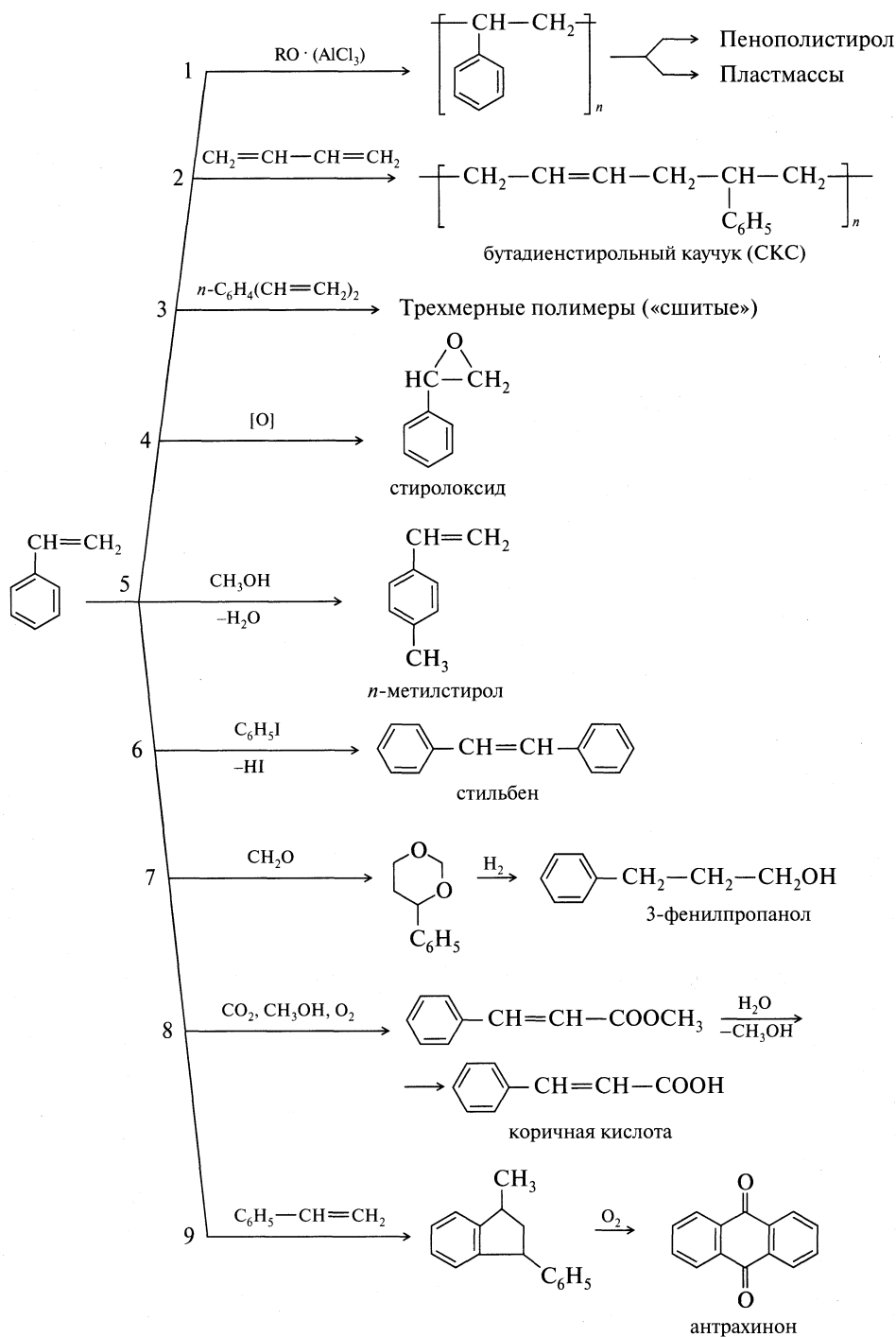
Мировой объем потребления пластмасс в 1996 г. составлял 97,7 млн т, на долю полистирола приходилось 11%.

Полистирол обладает очень высоким электрическим сопротивлением и исключительно влагостоек. Это делает его незаменимым материалом для электротехнических целей, а также для изготовления холодильников, корпусов приборов. Велика потребность в полистироле для получения пенополистирола — незаменимого утеплителя. Его достоинства — технологичность, низкая теплопроводность, долговечность, низкое влагопоглощение. Одинаковую теплоизоляционную функцию выполняют стены из пенополистирола, дерева и кирпича толщиной 12, 30 и 17 см соответственно.

2. Соплимеры стирола и бутадиена-1,3 представляют собой каучукоподобный материал, особенно пригодный для изготовления шинной резины (бутадиенстирольный каучук, СКС).

3. Соплимеризация стирола с *n*-дивинилбензолом приводит к образованию трехмерных полимеров.

Схема 11.3. Использование стирола в химической промышленности



На основе стирола получают и ряд индивидуальных (мономерных) продуктов.

4. При окислении стирола воздухом или пероксидом водорода (в присутствии Ag) образуется стирилоксид.

5. Прямым алкилированием стирола метанолом на цеолитовых катализаторах может быть получен *n*-метилстирол — перспективный мономер для получения новых пластмасс.

6. Фенилирование стирола иодбензолом, катализируемое комплексами палладия, приводит к получению стильбена.

7. При конденсации стирола с формальдегидом по реакции Принса образуется 4-фенил-1,3-диоксан, каталитическим гидрированием которого получают 3-фенилпропанол — душистое вещество с гиацинтоподобным запахом, применяющееся в парфюмерной промышленности.

8. Взаимодействие стирола с диоксидом углерода, спиртами и кислородом в присутствии Pd-содержащих катализаторов или соединений Pd можно получать циннаматы — эфиры коричной кислоты с выходом 98,5 % — ценные продукты для парфюмерных композиций и пищевых эссенций, для получения фенилаланина.

9. Один из способов получения антрахинона основан на димеризации стирола в присутствии H_3PO_4 в 1-метил-3-фенилиндан с последующим окислением воздухом на ванадиевом катализаторе.

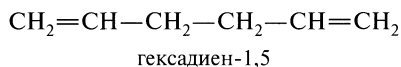
ГЛАВА 12 АЛКАДИЕНЫ

12.1. Классификация. Номенклатура. Изомерия

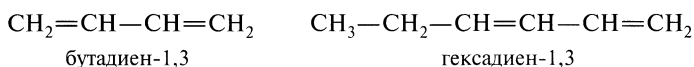
Углеводороды, содержащие две двойные связи, называются *алкадиенами*; содержащие три двойные связи — *алкатриенами* и т. д. Углеводороды, содержащие большее число двойных связей, называются *полиенами*.

Среди диенов следует различать три группы углеводородов:

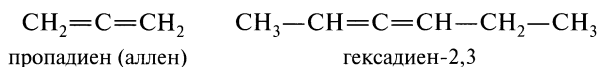
1. Диеновые углеводороды с *изолированными* двойными связями:



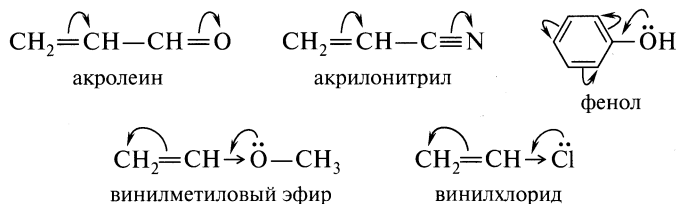
2. Диеновые углеводороды с *сопряженными* двойными связями:



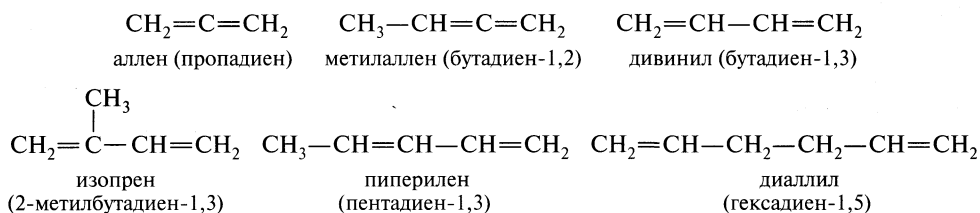
3. Диены с *кумулярованными* двойными связями:



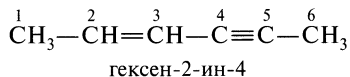
Особую группу органических соединений с сопряженными связями составляют соединения, в которых двойная связь находится в электронном взаимодействии с гетероатомом, имеющим свободную пару электронов. Например:



По систематической номенклатуре диеновые углеводороды называют так же, как алкены, только вместо суффикса **-ен** ставится суффикс **-диен**. Положение двойных связей показывают, как обычно, цифрами. Для некоторых диенов сохраняются тривиальные или рациональные названия:

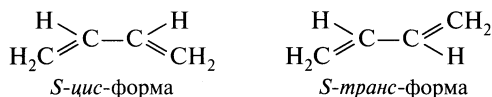


В соединениях, содержащих несколько кратных связей, они получают наименьшие локанты, причем двойные связи имеют преимущество перед тройными:



Для диенов характерны все виды структурной и пространственной изомерии, которые известны для алканов и алкенов: структурная изомерия — изомерия углеводородного скелета, изомерия взаимного положения двойных связей; пространственная изомерия — геометрическая, конформационная и оптическая изомерия для алкильных группировок, содержащих sp^3 -гибридизованные атомы углерода.

Геометрические изомеры сопряженных диенов проявляются в двух формах: *S-цис*- и *S-транс*-форм:

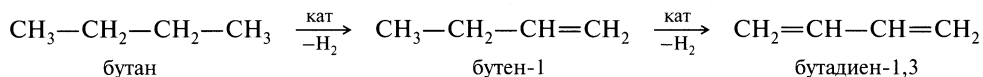


12.2. Способы получения

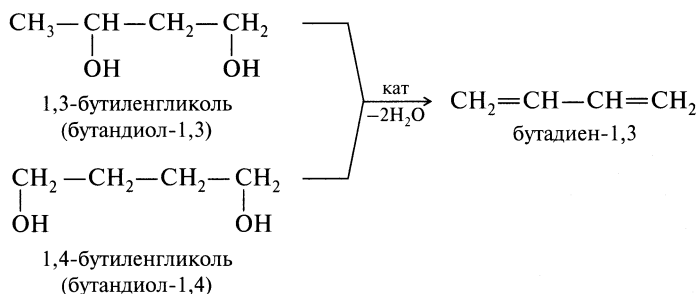
Общие способы получения диеновых углеводородов те же самые, что и для алкенов: отщепление цинком галогена от соседних атомов углерода, дегидрогалогенирование алкоголятом натрия, дегидратация гликолей под дей-

ствием водоотнимающих средств и т. д. Но один акт элиминирования приводит к образованию одной двойной связи. Для получения диенов необходимо реакцию провести дважды. При этом реакции элиминирования могут быть разными.

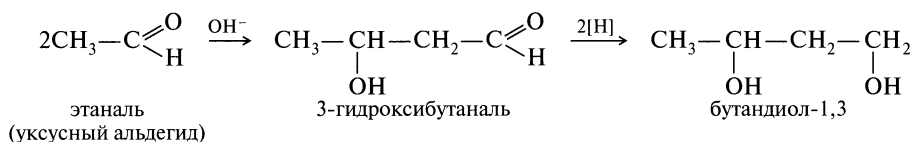
Дегидрирование бутана. Дегидрирование проводят над промотированным хромаммониевым катализатором (Al_2O_3 , Cr_2O_3 , Cu^{2+}), которое сначала приводит к образованию бутена-1, а затем бутадиена-1,3 (А. А. Баландин):



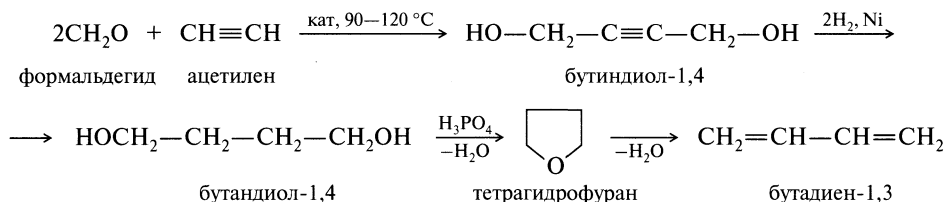
Дегидратация 1,3- или 1,4-гликолей. Дегидратация — один из способов получения бутадиена-1,3 — мономера для синтеза синтетических каучуков:



В качестве катализатора используется кислота или Al_2O_3 . Бутандиол-1,3 получают при восстановлении альдоля в реакции конденсации уксусного альдегида по реакции Бородина:



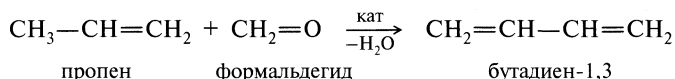
Бутандиол-1,4 получают по реакции Ренне: конденсацией ацетилена с формальдегидом с последующим гидрированием бутиндиола-1,4. Дегидратация последнего приводит к бутадиену-1,3 через стадию образования тетрагидрофурана:



В реакции Ренне в качестве катализатора используется ацетиленид меди.

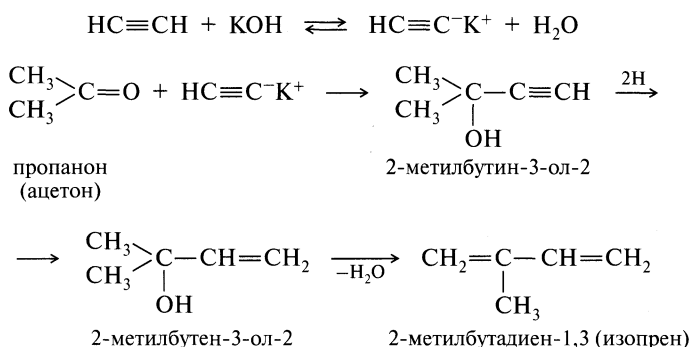
Реакция Принса. Присоединение формальдегида к алкенам в присутствии кислых катализаторов с образованием в качестве промежуточных продук-

тов 1,3-гликолей или циклических ацеталей формальдегида (1,3-диоксанов) приводит к образованию бутадиена-1,3:

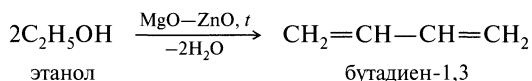


Реакция Принса — важный в промышленном отношении путь от пропилена к бутадиену, от изобутилена к изопрену.

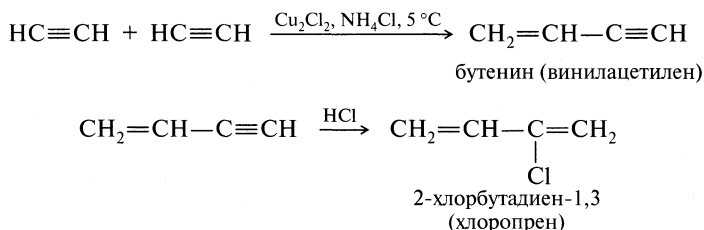
Реакция Фаворского. Присоединение ацетиленовых углеводородов с концевой связью к карбонильным соединениям приводит к образованию ацетиленовых спиртов. Электрохимическое восстановление ацетиленового спирта до этиленового и дегидратация последнего приводит к изопрену:



Реакция Лебедева. Пары этилового спирта пропускают над дегидратирующим и дегидрирующим катализатором, в результате чего получается бутадиен-1,3 с выходом более 70%:

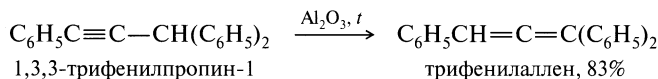


Получение хлоропрена из ацетилена. Присоединение хлороводорода к винилацетилену приводит к образованию хлоропрена — мономера для синтеза хлоропренового каучука. Исходным продуктом в этом синтезе является винилацетилен, который может быть получен димеризацией ацетилена в присутствии хлорида меди (*реакция Штрауса*):

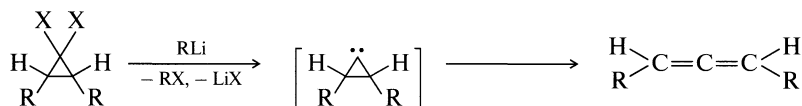


Получение хлоропрена из бутадиена. Реакция протекает в три стадии. На первой стадии при высокотемпературном хлорировании бутадиена-1,3 образуется смесь двух изомеров: 1,4-дихлорбутен-2 и 3,4-дихлорбутен-1. Вторая

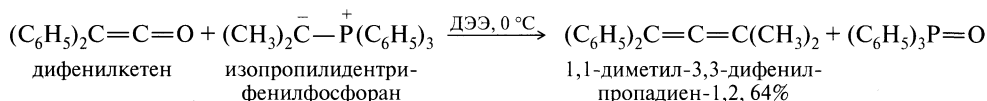
Перегруппировка арилзамещенных ацетиленовых углеводородов из доступных ацетиленовых углеводородов может стать удобным методом синтеза алленов:



При действии на 1,1-дихлор- или 1,1-дибромциклопропан алкиллитиевых соединений с хорошими выходами образуются аллены. Возможно, что при этом промежуточно образуется карбен, например:



Тетразамещенные аллены могут быть получены с помощью реакции *Виттига* при взаимодействии алкилидентрифенилфосфорана и дизамещенных кетенов в среде диэтилового эфира (ДЭЭ):



12.3. Физические свойства

В табл. 12.1 представлены физические свойства первых членов гомологического ряда диеновых углеводородов. Первые представители этого класса органических соединений являются газами или низкокипящими жидкостями. Октатетраен-1,3,5,7 — твердое вещество, имеющее температуру плавления 50 °С. При нагревании возгоняется.

Т а б л и ц а 12.1. Физические свойства алкадиенов

| Название | Формула | Т. пл., °С | Т. кип., °С | d_4^{20} | n_D^{20} |
|-------------------------------|--|------------|-------------|------------|-----------------------|
| Пропадиен (аллен) | $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$ | -136 | -34 | — | — |
| Бутадиен-1,2 | $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_3$ | -136 | 11 | 0,652 | 1,4205 ^{1,3} |
| Бутадиен-1,3 (дивинил) | $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ | -109 | -4 | 0,621 | 1,429- ²⁵ |
| 2-Метилбутадиен-1,3 (изопрен) | $\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ | -146 | 34 | 0,681 | 1,4219 |
| Пентадиен-1,2 | $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ | -137 | 45 | 0,693 | 1,4209 |
| <i>транс</i> -Пентадиен-1,3 | $\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} & & \text{H} \\ & \backslash & / \\ & \text{C}=\text{C} \\ & / & \backslash \\ \text{H} & & \text{CH}_3 \end{array}$ | -87 | 42 | 0,676 | 1,4301 |
| <i>цис</i> -Пентадиен-1,3 | $\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} & & \text{CH}_3 \\ & \backslash & / \\ & \text{C}=\text{C} \\ & / & \backslash \\ \text{H} & & \text{H} \end{array}$ | -140 | 44 | 0,691 | 1,4364 |
| Пентадиен-1,4 | $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ | -148 | 26 | 0,661 | 1,3888 |
| Пентадиен-2,3 | $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_3$ | -126 | 48 | 0,695 | 1,4284 |

Окончание табл. 12.1

| Формула | Название | Т. пл., °С | Т. кип., °С | d_4^{20} | n_D^{20} |
|--------------------------------|---|---------------|----------------|------------|------------|
| Гексадиен-1,2 | $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ | — | 76 | 0,715 | 1,4282 |
| Гексадиен-1,3 | $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ | — | 73 | 0,705 | 1,4380 |
| Гексадиен-1,4 | $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$ | — | 64 | 0,700 | 1,4162 |
| Гексадиен-1,5 | $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ | -141 | 59 | 0,692 | 1,4042 |
| Гексадиен-2,3 | $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ | — | 78 | 0,717 | 1,4274 |
| Гексадиен-2,4 | $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$ | -79 | 80 | 0,720 | 1,4500 |
| <i>транс</i> -Гексатриен-1,3,5 | $\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \quad \text{C}=\text{C} \quad \text{H} \\ \quad \quad \quad \text{H} \quad \quad \quad \text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}$ | -12 | 78 | 0,742 | 1,5074 |
| <i>цис</i> -Гексатриен-1,3,5 | $\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \quad \text{C}=\text{C} \quad \text{CH}=\text{CH}_2 \\ \quad \quad \quad \text{H} \quad \quad \quad \text{H} \end{array}$ | -12 | 78 | 0,717 | 1,4577 |
| Октатетраен-1,3,5,7 | $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}=\text{CH})_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ | 50 | возг | — | — |

Сопряженные алкадиены имеют значительно большие значения показателя преломления, чем алкены, и как следствие — повышенную молекулярную рефракцию. Так, для изопрена $MR = 25,22$. Расчетное значение величины $MR = 20,89$, т. е. обнаруживается экзальтация молекулярной рефракции, равная 4,33. Экзальтация молекулярной рефракции связана с увеличением поляризуемости электронной системы, что характерно в целом для сопряженных электронных систем.

Из сравнения физико-химических характеристик алленовых соединений с таковыми для диеновых и ацетиленовых соединений можно сделать следующие выводы:

- алленовые углеводороды кипят обычно при более высокой температуре, чем алканы, алкены и диены с тем же числом углеродных атомов и типом цепи;
- алленовые углеводороды с нормальным строением имеют более высокие температуры кипения, чем углеводороды с разветвленной цепью;
- показатели преломления алленовых соединений выше, чем у диеновых и ацетиленовых соединений.

12.4. Спектральные методы идентификации

Электронная спектроскопия. В УФ-спектре бутадиена-1,3 длинноволновая полоса находится в области 217 нм, обусловленная $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходом. Таким образом, по сравнению с этиленом в π, π -сопряженных системах снижается энергетический барьер, необходимый для возбуждения. По мере воз-

растания сопряжения энергия возбуждения снижается, и высокосопреженные молекулы уже поглощают в видимой области спектра (табл. 12.2).

Таблица 12.2. Поглощение в УФ-области сопряженных полиенов $\text{H}-(\text{CH}=\text{CH})_n-\text{H}$

| n | λ_{max} , нм | n | λ_{max} , нм | n | λ_{max} , нм | n | λ_{max} , нм |
|-----|-----------------------------|-----|-----------------------------|-----|-----------------------------|-----|-----------------------------|
| 2 | 217 | 4 | 310 | 6 | 365 | 8 | 410 |
| 3 | 255 | 5 | 340 | 7 | 390 | 9 | 446 |

Алкены поглощают в УФ-области при длинах волн, близких к тем, при которых помещают сопряженные диены, но интенсивность поглощения обычно несколько ниже. Удлинение цепи кумулированных двойных связей, подобно увеличению цепи сопряжения, приводит к сдвигу полос поглощения в сторону больших длин волн.

Циклические диены поглощают при значительно более длинных волнах, чем линейные; интенсивность поглощения у них меньше.

ИК-спектроскопия. На рис. 12.1 представлен ИК-спектр бутадиена-1,3. Сопряжение двух связей $\text{C}=\text{C}$ приводит к появлению двух полос поглощения в области $1650-1600\text{ см}^{-1}$. Интенсивность полос поглощения повышена по сравнению с соответствующим несопряженным соединением. У полиенов в этой области спектра появляется несколько полос, иногда сливающихся в одну широкую полосу, причем с увеличением числа сопряженных связей полосы поглощения смещаются в сторону меньших частот.

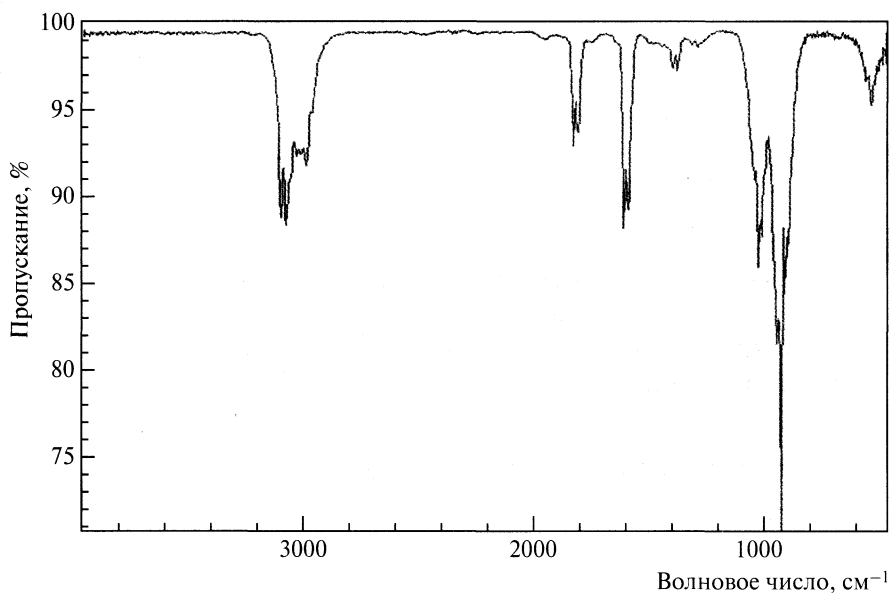


Рис. 12.1. ИК-спектр бутадиена-1,3

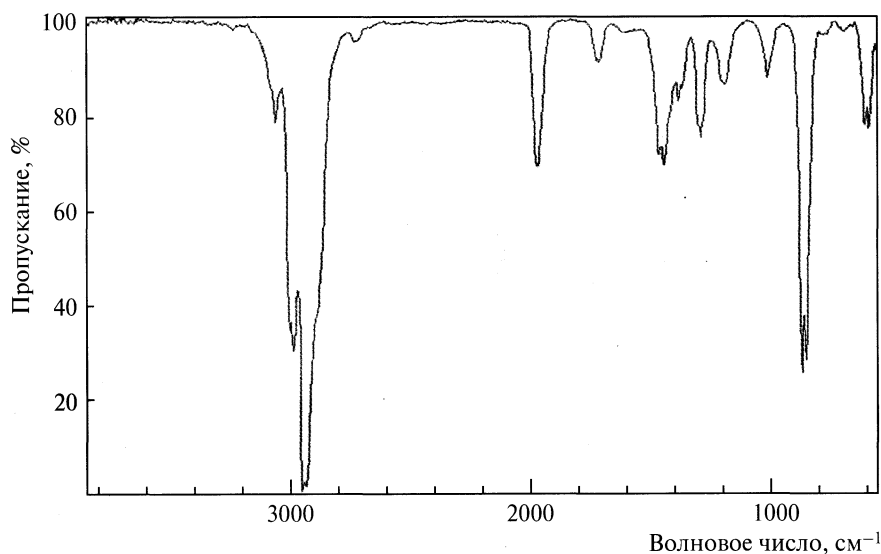


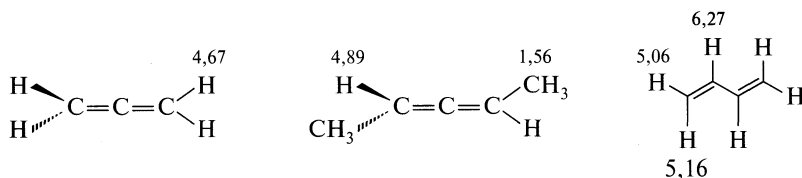
Рис. 12.2. ИК-спектр 3-метилбутадиена-1,2

Особенно сильное взаимодействие колебаний происходит в случае *кумулированных связей*: в колебании участвуют все три углерода алленовой группировки, давая две полосы поглощения: интенсивную около 1950 см^{-1} и слабую вблизи 1050 см^{-1} .

Такой тип поглощения характерен для кумулированных систем, поскольку оно обнаружено также в спектрах кетенов ($\text{R}_2\text{C}=\text{C}=\text{O}$), изоцианатов ($\text{R}-\text{N}=\text{C}=\text{O}$) и карбодиимидов ($\text{R}-\text{N}=\text{C}=\text{N}-\text{R}$).

В ИК-спектре 3-метилбутадиена-1,2 (рис. 12.2), снятого в газовой фазе, проявляется несколько характеристических полос поглощения. Внеплоскостные деформационные колебания концевой CH_2 -группы проявляются в области $875\text{—}840\text{ см}^{-1}$ (в случае винильных группировок — 900 см^{-1}). Характеристическое поглощение, обусловленное валентными колебаниями двойной связи в аллене, проявляется в спектре средней интенсивности в области 1950 см^{-1} .

ЯМР-спектроскопия. Особенность ПМР-спектра аллена и сопряженных диенов заключается в сравнительно близких значениях сигналов протонов у концевых атомов углерода (δ в м. д. относительно ТМС):



На рис. 12.3 и 12.4 приведены ПМР-спектры бутадиена-1,3 и 3-метилбутадиена-1,2 соответственно. Сигналы протонов при двойной связи находятся в той же области, что и в случае алкенов ($\sim 4,5$ м. д.).

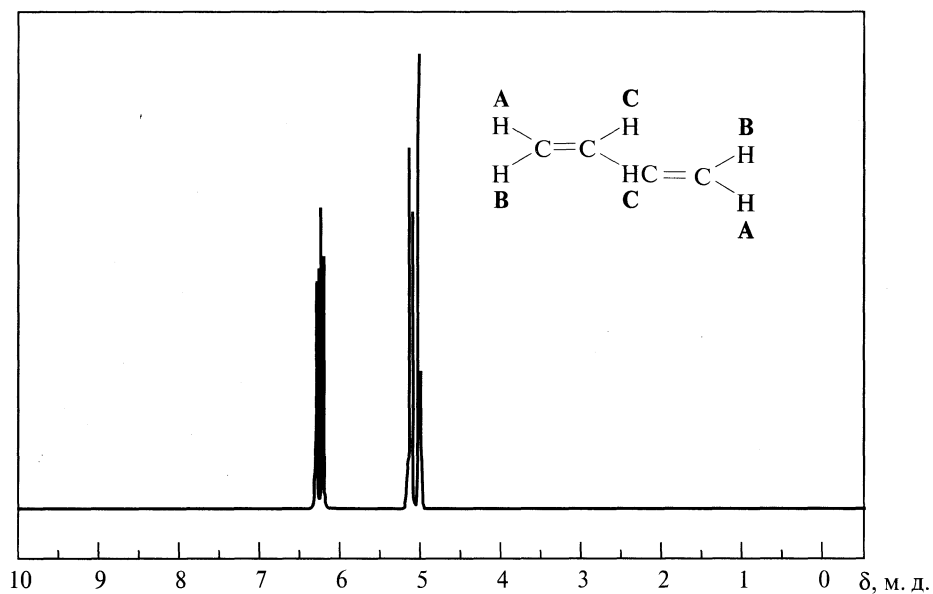


Рис. 12.3. ПМР-спектр бутадиена-1,3:
 А — 5,033 м. д.; В — 5,140 м. д.; С — 6,267 м. д.

Сигналы атомов углерода, образующих связи $\text{C}=\text{C}$, в спектрах ЯМР ^{13}C алленов (табл. 12.3) находятся в области 107—206 м. д. и положение которых близко к положению соответствующих сигналов в спектрах алкенов.

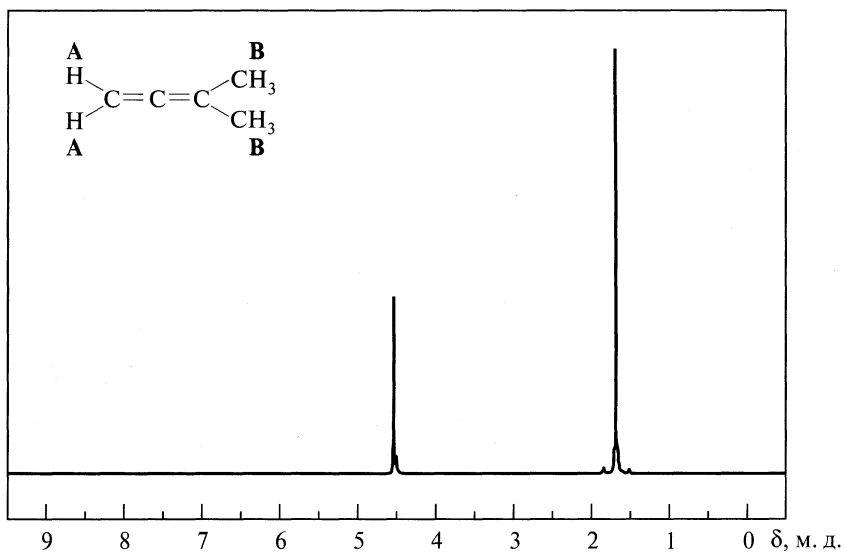


Рис. 12.4. ПМР-спектр 3-метилбутадиена-1,2:
 А — 4,509 м. д.; В — 1,677 м. д.

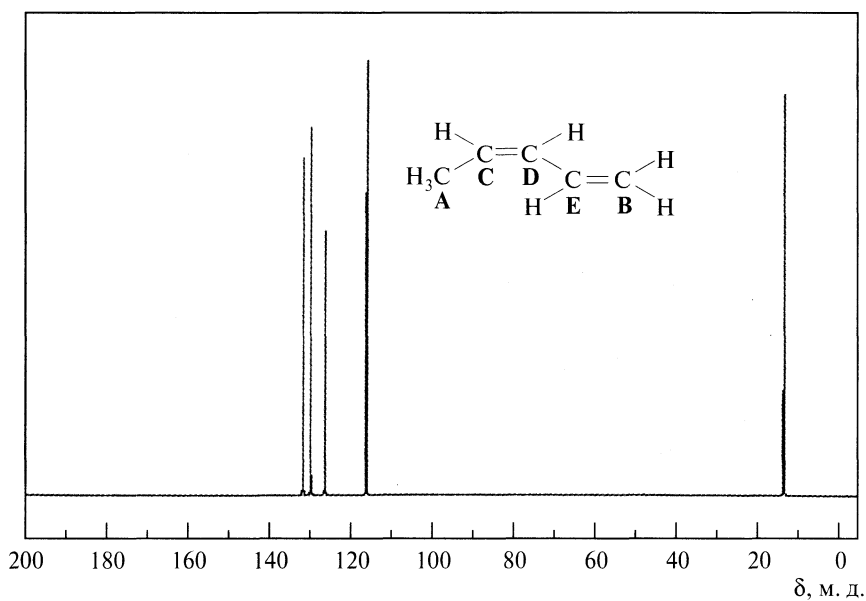


Рис. 12.5. ЯМР ^{13}C -спектр *цис*-пентадиена-1,3:
 А — 13,34 м. д.; В — 116,60 м. д.; С — 126,81 м. д.; D — 130,27 м. д.; E — 132,14 м. д.

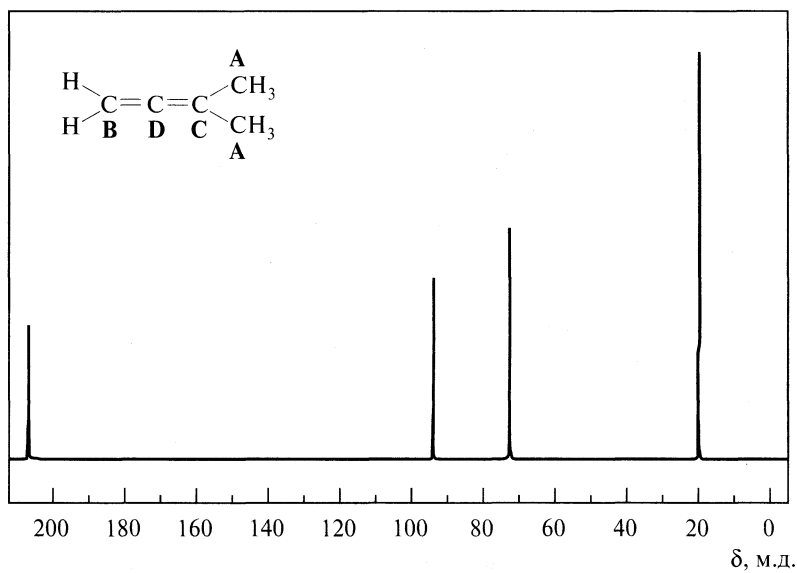
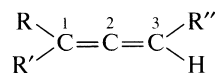


Рис. 12.6. ЯМР ^{13}C -спектр 3-метилбутадиена-1,2:
 А — 20,14 м. д.; В — 72,55 м. д.; С — 93,95 м. д.; D — 206,98 м. д.

Таблица 12.3. Химические сдвиги ядер ^{13}C в спектрах замещенных алленов

| R | R' | R'' | $\delta(\text{C}1)$, м. д. | $\delta(\text{C}2)$, м. д. | $\delta(\text{C}3)$, м. д. |
|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| H | H | H | 74,8 | 213,5 | 74,8 |
| CH ₃ | CH ₃ | H | 93,4 | 207,3 | 72,1 |
| CH ₃ | H | CH ₃ | 85,4 | 207,1 | 85,4 |
| F | H | H | 129,8 | 200,2 | 93,9 |
| Cl | H | H | 88,8 | 207,9 | 84,5 |
| COOH | H | H | 88,1 | 217,7 | 80,0 |

На рис. 12.5 и 12.6 представлены ЯМР ^{13}C -спектры *цис*-пентадиена-1,3 и 3-метилбутадиена-1,2.

Масс-спектрометрия. Масс-спектральное поведение сопряженных диеновых и полиеновых углеводородов аналогично поведению моноалкенов. Во всех случаях в молекулярном ионе протекает энергичный распад аллильной С—С- или С—Н-связи с образованием серии осколочных ионов с нечетными массами наряду с перегруппировочными ионами с четными массами.

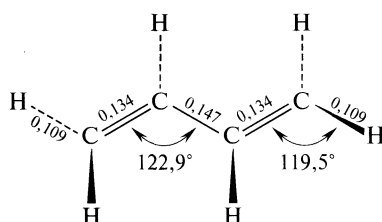
Серии ионов по составу и по интенсивности очень похожи на серии ионов в ароматических соединениях. Например, для сопряженных диенов характерен ряд пиков ионов с m/z 39—40, 53—54, 67—68, 81—82 и т. д.

В полиенах обычно возникают фрагменты с более высоким содержанием водорода, чем в ароматических соединениях (m/z 54, 55, 66, 67, 79, 80).

12.5. Электронное и пространственное строение

Сопряженные алкадиены. Структурные исследования молекулы бутадиена-1,3 методом электронографии показали, что все атомы лежат в одной плоскости (молекула планарна). По отношению к простой связи двойные находятся в *транс*-положении.

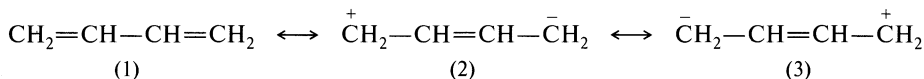
Ниже приведены длины углерод-углеродных связей (нм) в бутадиене-1,3:



Легко заметить, что длина связей C1—C2 и C3—C4 близка к длине углерод-углеродной связи в этилене (0,133 нм), а длина связи C2—C3 в бутадиене-1,3 значительно короче длины связи в этане (0,154 нм).

В течение ряда лет считалось, что такая «укороченная связь» является доказательством бокового перекрытия π -орбиталей двойных связей в бутадиене-1,3.

Другим объяснением укорочения связи C2—C3 может служить проявление характера двоевязанности, при котором концевые атомы углерода несут противоположные заряды, а связь C2—C3 оказывается двойной. При этом получается структура, отличная от первоначальной:



Отсюда становится понятным, что изображаемая структура бутадиена-1,3 не описывает свойства молекулы, а последней должна быть приписана структура резонансного гибрида структур (1), (2) и (3). Следует отметить, что структуры (1), (2) и (3) реально не существуют. Это лишь способ выражения того, что молекула является гибридом различных электронных состояний.

В конце 50-х гг. XX в. М. Дьюар высказал предположение, что простая связь в бутадиене-1,3 закономерно является укороченной. По Дьюару укороченность простой связи в бутадиене-1,3 является следствием гибридизации (табл. 12.4). Так как sp^2 -орбитали расположены ближе к ядру, чем sp^3 -орбитали, то следует ожидать, что длина углерод-углеродной связи изменяется в следующем порядке:

$$C_{sp^2}-C_{sp^2} < C_{sp^2}-C_{sp^3} < C_{sp^3}-C_{sp^3}$$

что наблюдается в действительности.

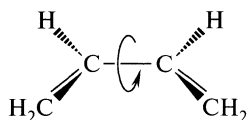
Т а б л и ц а 12.4. Длины углерод-углеродных σ -связей в зависимости от типа гибридизации

| σ -Связь в соединении* | Тип гибридизации | Длина связи, нм |
|--|------------------|-----------------|
| CH_3-CH_3 | sp^3-sp^3 | 0,1543 |
| $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_3$ | sp^2-sp^3 | 0,1540 |
| $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ | sp^2-sp^2 | 0,1483 |
| $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$ | $sp-sp^3$ | 0,1459 |
| $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$ | $sp-sp^2$ | 0,1446 |
| $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CH}$ | $sp-sp$ | 0,1379 |

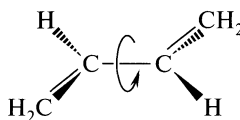
* Полу жирной линией указана характеризующая связь.

Следует указать еще одну особенность молекулы с сопряженными двойными связями — ограниченное вращение вокруг связи C2—C3.

Спектроскопические исследования указывают на существование барьера вращения вокруг связи C2—C3 в бутадиене-1,3, равного примерно 21 кДж/моль. Это значение значительно больше, чем барьер вращения в этане (12 кДж/моль):



S-цис-форма



S-транс-форма

Из двух конформаций *S-транс*-форма более стабильна, поскольку в ней атомы водорода при C1 и C4 удалены друг от друга на значительное расстояние.

Энергия ионизации (ЭИ) сопряженных диенов меньше энергии ионизации несопряженных:

| | | | |
|------------|--|--|---|
| Соединение | $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$ | $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{C}=\text{CH}_2$ | $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ |
| ЭИ, эВ | 11,46 | 9,58 | 9,10 |

С увеличением длины сопряжения системы энергия ионизации заметно снижается:

| | | |
|------------|---|---|
| Соединение | $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ | $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}=\text{CH})_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ |
| ЭИ, эВ | 8,26 | 7,8 |

Квантово-химические расчеты МО, проведенные в приближении Хюккеля (МОХ), позволяют сделать следующие обобщения:

1. В π, π -сопряженных системах происходит делокализация π -электронов по всей системе сопряжения, отсюда следует, что в молекуле бутадиена-1,3:

- π -связи между атомами C1—C2 и C3—C4 несколько ослаблены;
- атомы C2—C3 связаны между собой не только одной σ -связью, но и дополнительно примерно еще половиной π -связи (порядок π -связи C2—C3 равен 0,447). Таким образом, связь C2—C3 приобрела частичную двоевязанность.

2. Сопряженная система двойных связей бутадиена-1,3 беднее энергией, чем две изолированные π -связи (например, в пентадиене-1,4).

3. Индексы свободной валентности показывают, что наибольшие одно-электронные плотности находятся на C1 и C4 атомах углерода.

Кумулированные алкадиены. Длина связи $\text{C}=\text{C}$ в аллене составляет 0,131 нм, и для сравнения стоит напомнить, что длины $\text{C}-\text{C}$ -связей в этилене и ацетилене соответственно равны 0,133 и 0,120 нм. В аллене оба крайних атома углерода находятся в sp^2 -гибридном состоянии и, следовательно, тригональны. Центральный атом углерода sp -гибридизован, и две метиленовые группы при нем расположены линейно друг к другу. Две негибридизованные p -орбитали центрального атома образуют две π -связи в результате перекрывания с p -орбиталями обоих крайних атомов углерода. Поскольку две p -орбитали центрального атома ортогональны, две π -связи расположены также ортогонально друг к другу. Из этого следует, что заместители при атомах C1 и C3 располагаются во взаимоперпендикулярных плоскостях (рис. 12.7).

Пентадиен-2,3 и другие 2,3-замещенные аллены не имеют плоскости и центра симметрии, но имеют хиральную ось и, следовательно, хиральны.

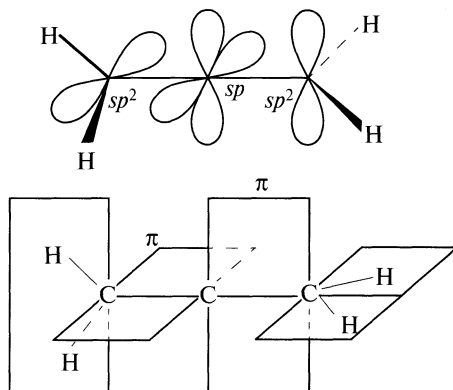
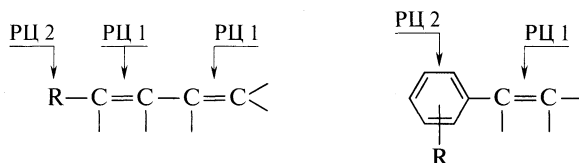


Рис. 12.7. Орбитали молекул аллена

12.6. Прогноз направлений химических превращений и реакционной способности

Сопряженные алкадиены. Направления химических превращений, реакционная способность углеводородов с сопряженными двойными связями будут непосредственно связаны с их реакционными центрами:

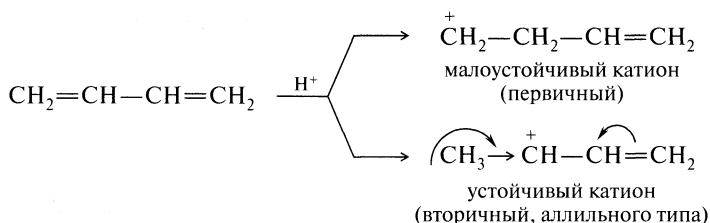


где R — заместитель; PC 1 — электрофильный реакционный центр двойной C=C-связи, включенной в систему сопряжения; PC 2 — реакционный центр радикала R, связанного с системой сопряжения.

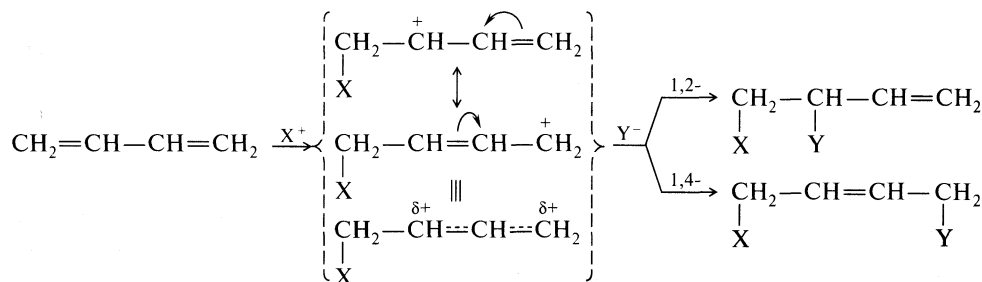
Исходя из состава и строения сопряженных диеновых углеводородов, следует ожидать, что:

1. Характерными для этого класса органических соединений будут реакции присоединения: электрофильного (в том числе радикального) и нуклеофильного, если π -электронная система диена находится под сильным влиянием электроноакцепторного заместителя (R).

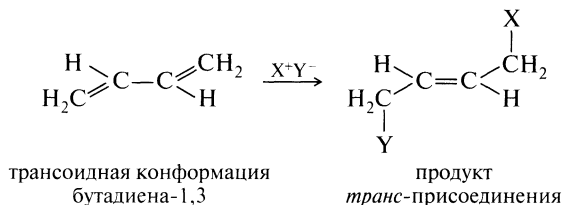
2. Атаки электрофильного реагента на 1,3-диеновую систему, как и в случае алкенов, преимущественно будут осуществляться по тому направлению, которое приводит к образованию наиболее устойчивого катиона:



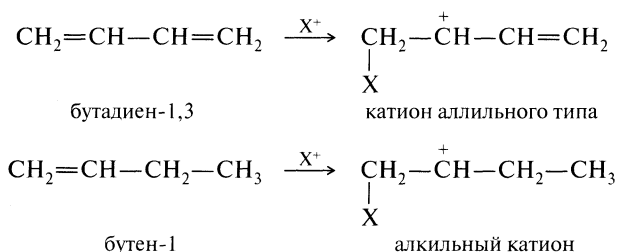
3. Вследствие резонансной стабилизации аллильного катиона, образующегося при электрофильной атаке на систему сопряжения, возможно как 1,2-, так и 1,4- электрофильное присоединение:



4. Со стереохимической точки зрения реакции присоединения будет благоприятствовать трансoidная конформация бутадиена вследствие большей ее доступности для действующего реагента в реакции 1,4-присоединения:

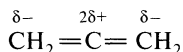


5. Реакционная способность 1,3-диеновых углеводородов по сравнению с алкенами будет выше, так как образующийся при электрофильной атаке аллильный катион более устойчивый, чем соответствующий алкильный:



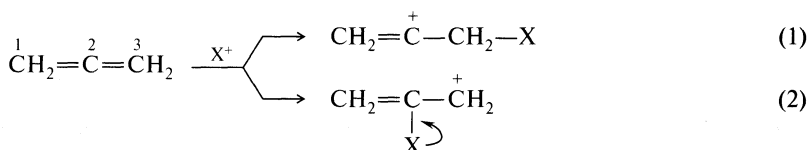
6. Значительное влияние на направление атаки электрофильного реагента и его реакционную способность будет оказывать природа радикала R (РЦ 2 в 1,3-диеновой системе, или РЦ 2 в арилзамещенных диеновых углеводородах).

Кумулированные алкадиены. Как показал квантово-химический расчет, сам аллен неполярен, однако центральный атом углерода несет частичный положительный заряд:



Исходя из такого распределения электронной плотности, следует ожидать электрофильной атаки на С1-атом углерода.

В ряде случаев порядок присоединения реагентов не должен отвечать подобной поляризации аллена. Механизм реакции присоединения к аллену будет определяться образованием интермедиатов и их устойчивостью:



В катионе (2) в момент его образования сопряжение отсутствует, так как положительный заряд и электронная пара оставшейся двойной связи находятся в разных плоскостях. Для возникновения сопряжения необходимо, что-

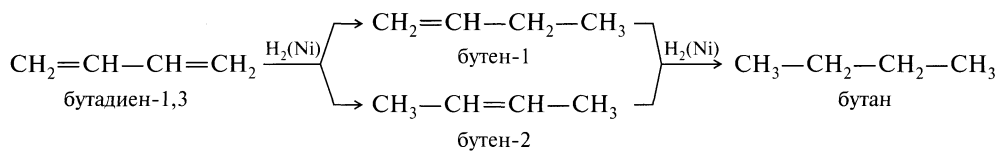
бы атом С3, несущий положительный заряд, повернулся вокруг связи С2—С3, что требует определенной энергии. В то же время в катионе (1) не требуется никаких поворотов при проявлении сопряжения. Следовательно, образование катиона (1) предпочтительнее. В итоге, если электрофильный реагент — протон, то должно соблюдаться правило Марковникова.

Однако такое заключение не означает, что в процессе присоединения реализуется только путь через катион (1), следует ожидать, что реакции, сопровождающиеся значительным тепловым эффектом, будут протекать через промежуточный катион (2).

12.7. Химические свойства

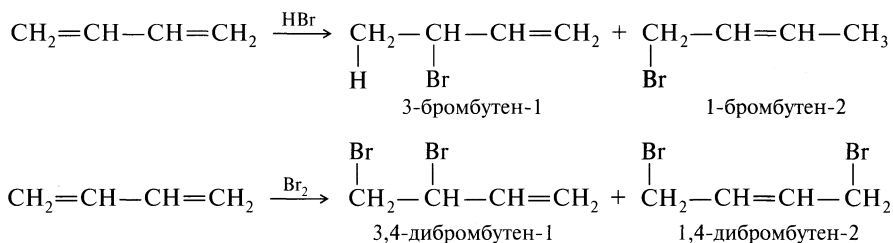
Химические превращения бутадиена-1,3 включают: реакции полного или частичного гидрирования, 1,2- или 1,4-присоединения, [4+2]-циклоприсоединения, полимеризации (1,2- и 1,4-), реакции окисления и др.

Гидрирование. Алкадиены-1,3 каталитически гидрируются с образованием алкенов и алканов:



Восстановление диенов натрием в жидком аммиаке — восстановление по Бёрчу, приводит к образованию продукта 1,4-присоединения.

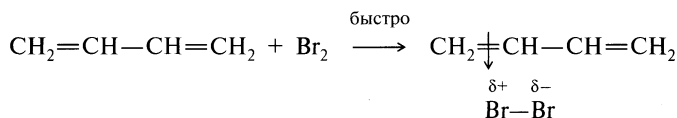
Реакции электрофильного присоединения. Галогены, галогеноводороды и некоторые другие электрофильные реагенты в реакции с сопряженными диенами образуют, как правило, смесь двух 1,2- и 1,4-продуктов присоединения:



Механизм реакции и реакционная способность. Реакция электрофильного присоединения к 1,3-диенам аналогична механизму реакции присоединения к алкенам. Но есть и отличия.

Механизм реакции бутадиена-1,3 с бромом протекает в несколько стадий.

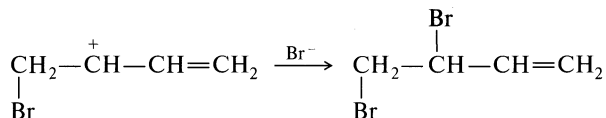
Первая стадия. Образование π -комплекса:



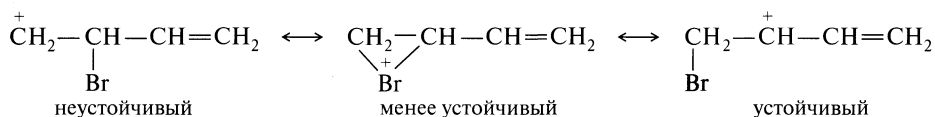
Вторая стадия. Образование аллильного катиона:



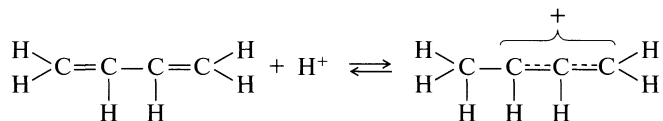
Третья стадия. Взаимодействие образовавшегося аллилкатиона с нуклеофилом:



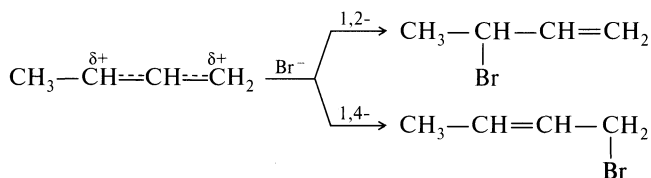
Если сравнить представленный механизм реакции бутадиена-1,3 с бромом с механизмом реакции присоединения галогена к алкенам, то не трудно заметить, что в отличие от механизма реакции электрофильного присоединения к алкенам в настоящем механизме не рассматривается образование бромониевого катиона. Причину этого можно объяснить повышенной устойчивостью аллильного катиона:



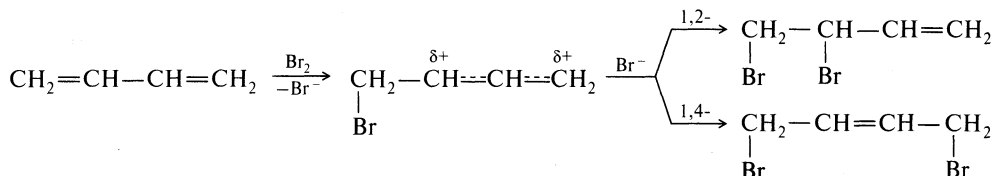
Образование продукта 1,2-присоединения аналогично реакциям электрофильного присоединения по двойной связи в алкенах. Вместе с тем образование продукта 1,4-присоединения сопровождается перемещением двойной связи. Причина этого в следующем. Присоединение электрофильной частицы к сопряженному диену приводит к образованию аллильного катиона, в котором положительный заряд делокализован между С1- и С3-атомами углерода. Например, при гидрогалогенировании бутадиена-1,3 на первой стадии образуется аллильный катион:



Образовавшийся аллильный катион далее присоединяет нуклеофильную частицу. При этом бромид-ион атакует С1- и С3-атомы углерода с образованием продуктов соответственно 1,4- и 1,2-присоединения:



Аналогичным образом можно объяснить и присоединение брома или хлора:



Соотношение продуктов 1,2- и 1,4-присоединения галогеноводородов и галогенов к сопряженным диенам очень сильно зависит от температуры. Например, в реакции присоединения бромоводорода соотношение продуктов 1,2- и 1,4-присоединения полностью меняется и составляет:

| | | | |
|----------------------|-----|----|-----|
| $t, ^\circ\text{C}$ | -80 | 0 | +40 |
| 1,2-Присоединение, % | 80 | 70 | 20 |
| 1,4-Присоединение, % | 20 | 30 | 80 |

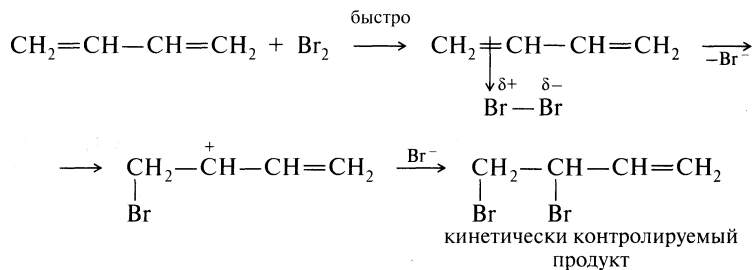
Если смесь продуктов 1,2- и 1,4-присоединения бромоводорода к бутадиену-1,3, полученную при -80°C , нагреть в полярном растворителе до $+40^\circ\text{C}$, соотношение изомерных бромидов изменяется и соответствует соотношению продуктов, которое образуется при температуре синтеза $+40^\circ\text{C}$.

Аналогичная закономерность наблюдается и при присоединении брома к бутадиену-1,3:

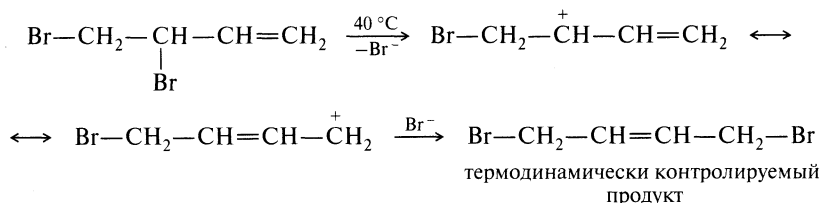
| | | | | |
|----------------------|-----|-----|-----|-----|
| $t, ^\circ\text{C}$ | -80 | -15 | +40 | +60 |
| 1,2-Присоединение, % | 80 | 54 | 20 | 10 |
| 1,4-Присоединение, % | 20 | 46 | 80 | 90 |

Из этих экспериментальных данных следует, что при любой температуре реакция бутадиена-1,3 начинается с образования π -комплекса по одной двойной связи, что в принципе аналогично первой стадии присоединения брома к изолированной двойной связи. Однако в случае бутадиена-1,3 π -комплекс быстрее превращается в стабилизированный резонансом аллил-катион по сравнению с образованием циклического протониевого иона (или иона бромония) в случае реакции бромирования, поскольку энергия аллил-катиона ниже.

При -80°C бромид-ион Br^- , вероятно, не может быстро отойти от только что образовавшегося карбокатиона и присоединяется к C_2 , образуя 3,4-дибромбутен-1. Так как этот продукт образуется быстрее другого, то его называют *кинетически контролируемым продуктом реакции*:



При 40 °С скорость 1,4-присоединения возрастает. Однако продукт реакции (аллилгалогенид), может ионизироваться с образованием галогенид-иона и резонансного стабилизированного аллил-катиона и появлением возможности присоединения бромид-иона к концевому атому углерода:



Энергетическая диаграмма образования продуктов 1,2- и 1,4-присоединения представлена на рис. 12.8.

Если диен несимметричен, то направление первоначальной электрофильной атаки определяется образованием наиболее стабильного карбокатиона и тем самым выполняется правило Марковникова:

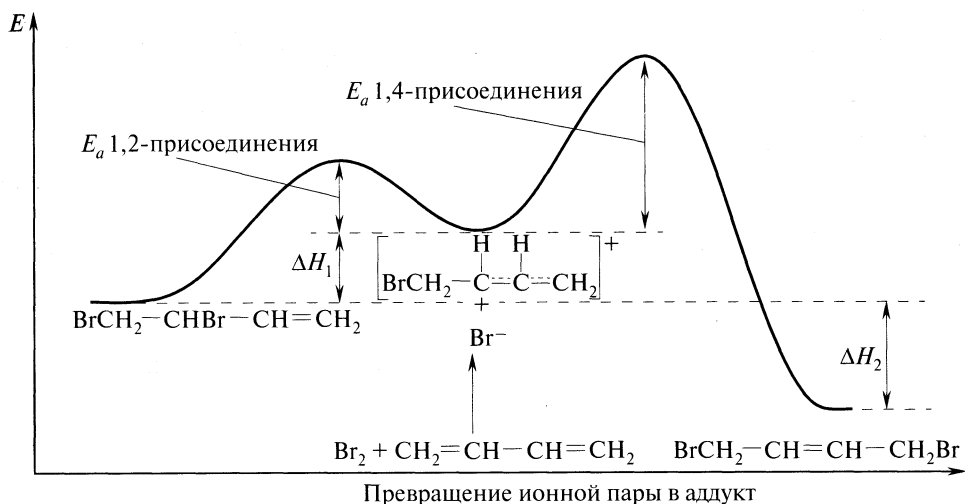
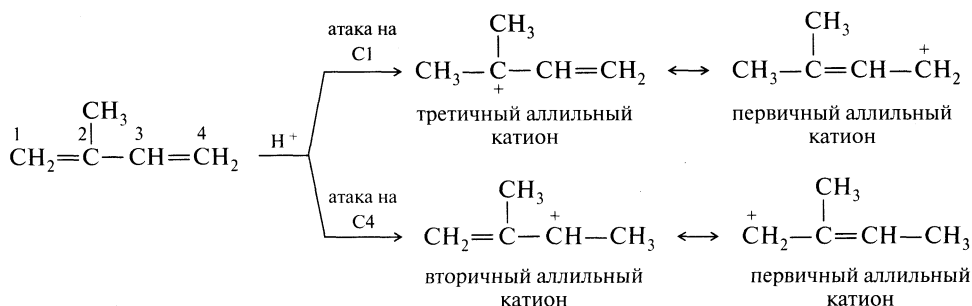


Рис. 12.8. Кинетически и термодинамически контролируемое ионное присоединение Br₂ к бутadiену-1,3

Третичный катион устойчивее и в равновесных условиях происходит смещение в сторону образования продукта 1,4-присоединения (направление 1).

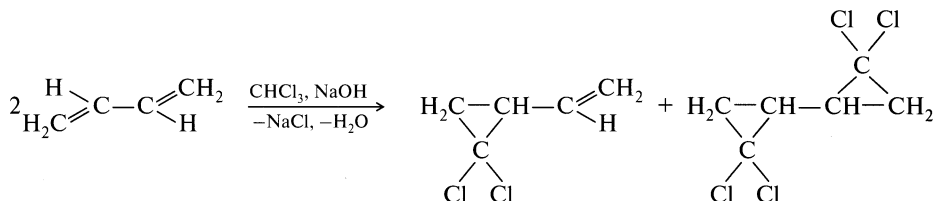
Повышенная устойчивость третичного аллильного катиона является причиной увеличения реакционной способности диенов, содержащих в своем составе электронодонорные заместители.

Присоединение других электрофилов. Далеко не все электрофильные реагенты присоединяются преимущественно в 1,4-положение к сопряженным диенам.

Эпоксидирование 1,3-диенов с помощью перкислот приводит к оксиранам, причем эпоксидированию в первую очередь подвергается наиболее замещенная двойная связь:

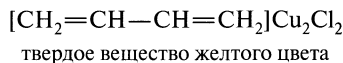


Присоединение дихлоркарбена к 1,3-диенам протекает исключительно как [2+1]-циклоприсоединение. При этом возможно образование продуктов присоединения как по одной, так и обоим двойным связям диена:

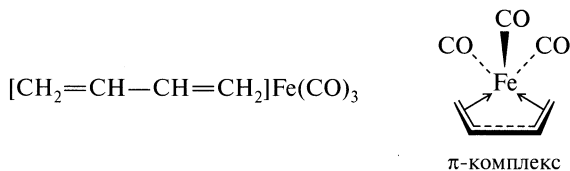


Образование π -комплексов металлов. 1,3-Алкадиены легко образуют комплексы с производными металлов — солями, карбонилами.

Важное практическое значение имеют комплексы сопряженных диенов с хлоридом меди(I). Так, комплекс бутадиена-1,3 с Cu_2Cl_2 используют в практике для выделения бутадиена из газовых смесей:



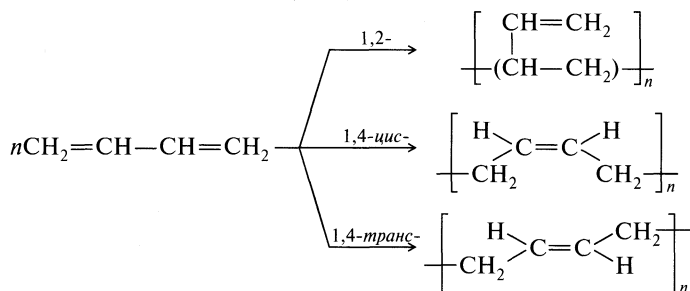
Необычно стабильный комплекс состава 1 : 1 образуется при взаимодействии бутадиена-1,3 с карбонилами железа:



Рентгенографические исследования показали, что в комплексе бутадиен-1,3 находится в цисоидной форме и все связи C—C имеют одинаковую длину (0,145 нм).

Полимеризация сопряженных диенов. Основное различие между полимеризацией диенов и полимеризацией алкенов заключается в том, что в первом случае образуется полимер с большим числом изолированных двойных связей, а во втором — полимер представляет собой по существу высокомолекулярный алкан.

Полимеризация диенов осуществляется как по ионному, так и по радикальному механизму и идет, как и реакция присоединения, в 1,2- и 1,4-положения (с преобладанием 1,4-продукта):



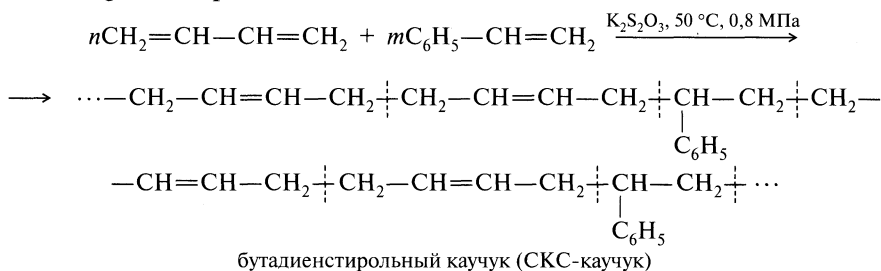
Впервые промышленное производство синтетического каучука было осуществлено в 1931 г. в СССР по методу Лебедева — анионной полимеризацией бутадиена под действием металлического натрия как инициатора:



СК-каучук содержит около 70% звеньев 1,2-присоединения и порядка 30% звеньев 1,4-присоединения.

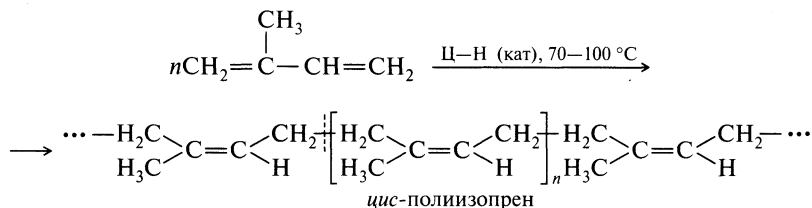
Радикальная полимеризация бутадиена-1,3 инициируется персульфатом калия, пероксидом бензола, раствором Фентона (Fe^{2+} и H_2O_2) и другими инициаторами радикальных реакций.

Для улучшения механических свойств синтетического каучука (СК) применяют совместную полимеризацию бутадиена (76%) и стирола (24%) или бутадиена с акрилонитрилом:



Полученные такими способами СК имеют сильно разветвленную структуру и заметно отличаются по свойствам от натурального каучука.

Каучук, подобный натуральному, получают в промышленности при полимеризации изопрена на катализаторах Циглера—Натта (алюминий- и титан-органические соединения):

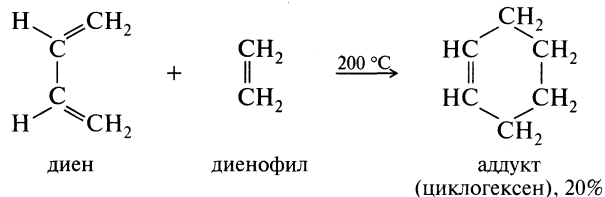


На катализаторах Циглера—Натта 1,3-алкадиены полимеризуются очень легко, и при этом образуются в основном стереорегулярные (*цис*-) полимеры.

Полимеризация по свободнорадикальному механизму приводит к образованию полимеров с нерегулярной структурой.

Реакция [4 + 2]-циклоприсоединения. Реакция Дильса—Альдера. В 1928 г. немецкие ученые О. П. Г. Дильс и К. Альдер (нобелевские лауреаты, 1950) открыли реакцию, с помощью которой возможно получение самых разнообразных органических соединений.

Простейшим примером реакции Дильса—Альдера является присоединение этилена к бутадиену, приводящее к образованию циклогексена:



Пример не самый лучший, так как бутадиен-1,3 взаимодействует с этиленом в жестких условиях, а продукт образуется с небольшим выходом. Другие примеры, иллюстрирующие синтетические возможности реакции Дильса—Альдера, представлены в табл. 12.5.

Как видно из табл. 12.5, реакция Дильса—Альдера легко проходит в том случае, когда в диене или в диенофиле двойная связь активирована.

Механизм реакции и реакционная способность. Предполагают, что первой ступенью реакции Дильса—Альдера является образование донорно-акцепторной связи — комплекса с переносом заряда между диеном и диенофилом, затем следует согласованное циклоприсоединение (перициклическая реакция):

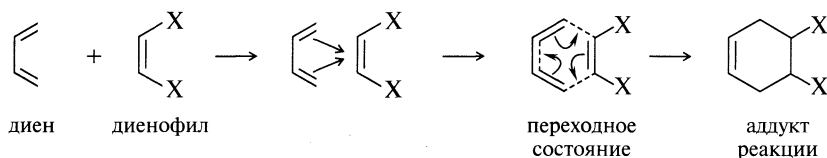
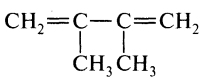
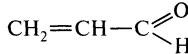
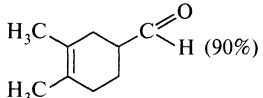
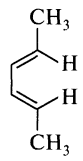
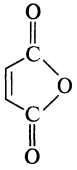
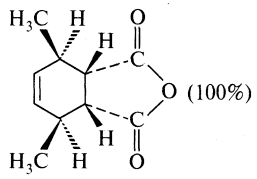
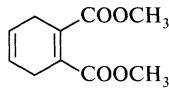

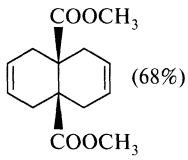

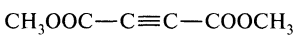
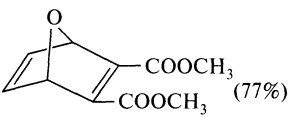
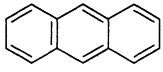
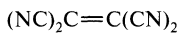
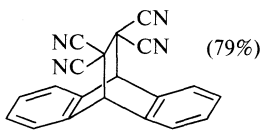

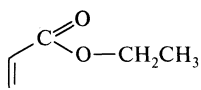
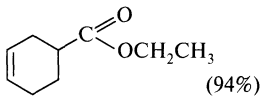
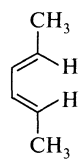
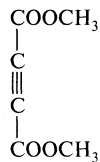
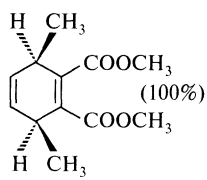

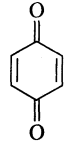
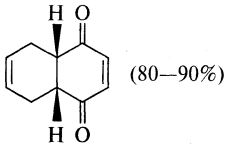

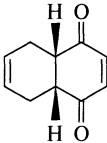
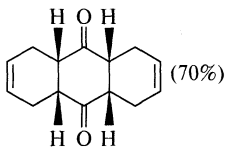
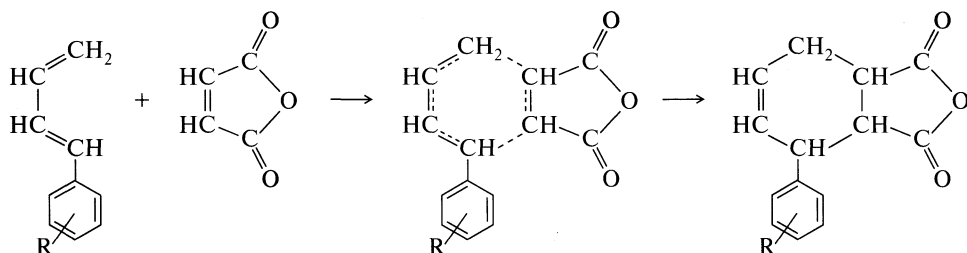


Таблица 12.5. Синтетические возможности реакции Дильса—Альдера

| Диен | Диенофил | Продукт реакции, выход |
|---|---|---|
|  |  |  (90%) |
|  |  |  (100%) |
|  |  |  (68%) |
|  |  |  (77%) |
|  |  |  (79%) |
|  |  |  (94%) |
|  |  |  (100%) |
|  |  |  (80—90%) |
|  |  |  (70%) |

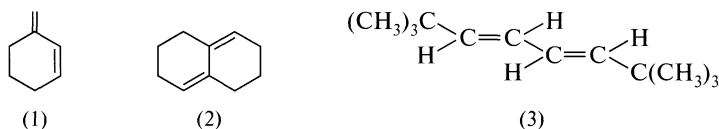
Одним из доказательств протекания реакции с участием циклического переходного состояния является ее высокая стереоспецифичность как по отношению к диену, так и по отношению к диенофилу. Такая стереоспецифичность должна наблюдаться в том случае, если образование новой связи и расщепление старой происходит более или менее одновременно. На неполярность переходного состояния указывают еще два экспериментальных фактора:

- незначительное влияние на скорость реакции изменения природы растворителя и добавление радикалов;
- низкое значение величины реакционной константы ρ в уравнении Гаммета. Так, для реакции

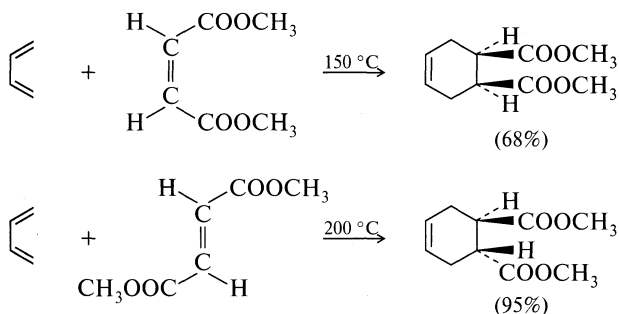


$\rho = -0,76$ свидетельствует о низкой полярности переходного состояния.

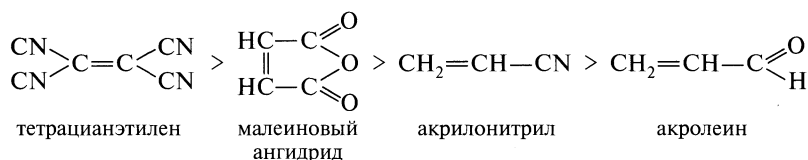
В реакции Дильса—Альдера принимают участие как ациклические, так и циклические 1,3-диены, однако для успешного проведения реакции необходимо, чтобы диен был способен принять цисоидную *S-цис*-конформацию. Диены, у которых двойные связи закреплены в *S-транс*-конформации, как, например, соединения (1), (2) или (3) не вступают в эту реакцию:



Реакция является синхронной и протекает полностью стереоспецифично, как *цис*-присоединение к двойной связи. Другими словами, конфигурации диена и диенофила сохраняются при образовании аддукта. Это наглядно можно показать на примере присоединения к бутadiену-1,3 эфиров maleиновой и фумаровой кислот:

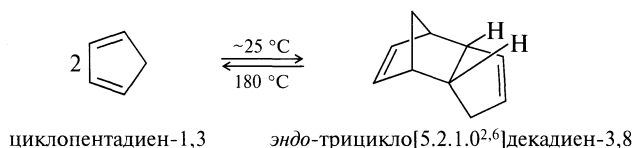


Реакция протекает быстрее, если двойная связь диенофила активирована заместителями с $-I$ -, $-M$ -эффектами:



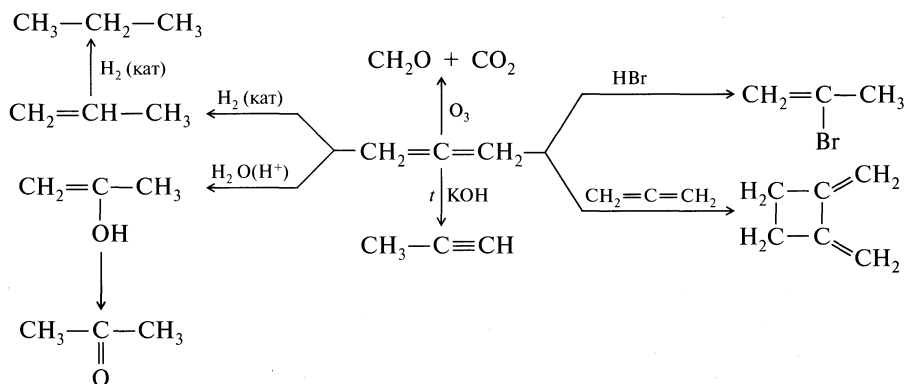
Реакционная способность диенов повышается, если они содержат заместители с $+I$ -, $+M$ -эффектами.

Часто реакция Дильса—Альдера протекает обратно (*реакция ретродиенового синтеза*). Например, *эндо*-трициклодекадиен, образующийся уже при комнатной температуре в результате димеризации цикlopentadiена-1,3, при медленной перегонке претерпевает разложение до мономера:

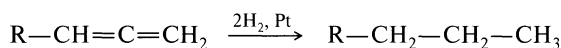


Кумулированные алкадиены. Кумулированные диены относятся к высокореакционным соединениям, способным к взаимодействию с различными реагентами. Для них характерны реакции димеризации, присоединения электрофильных реагентов, изомеризации в ацетиленовые или 1,3-диеновые углеводороды (схема 12.1).

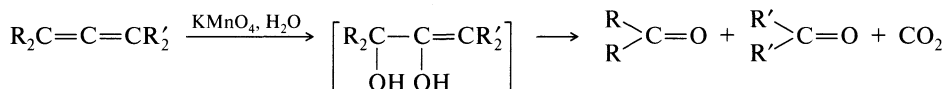
Схема 12.1. Направления химических превращений аллена



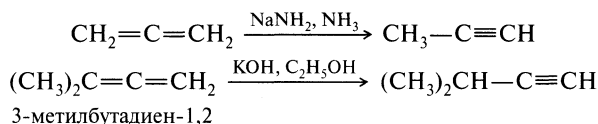
Гидрирование. Каталитическое восстановление алленов приводит к образованию соответствующих насыщенных углеводородов:



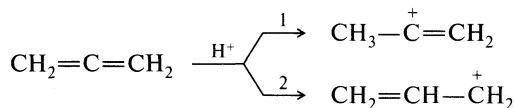
Окисление. Аллен и его гомологи легко окисляются под действием тех же реагентов, что и алкены. Водный раствор KMnO_4 вызывает расщепление алленов до карбонильных соединений:



Изомеризация. Аллен более напряжен, чем метилацетилен, — его теплота гидрирования приблизительно на 8,4 кДж больше. Поэтому аллены могут изомеризоваться с перемещением двойной связи и образованием ацетиленов. Это происходит при контакте аллена с сильноосновными веществами типа амида натрия в жидком аммиаке или гидроксида калия в этиловом спирте:

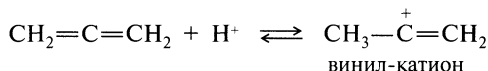


Присоединение электрофильных реагентов. Электрофильная частица в общем случае может присоединяться как к концевому, так и к центральному атому углерода аллена:

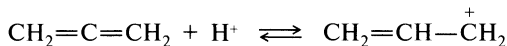


Реакция часто используется для установления строения алленовых углеводородов.

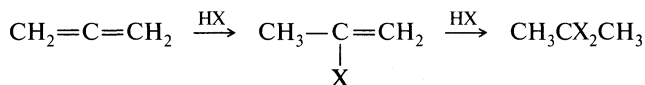
Механизм реакции и реакционная способность. В первом случае образуется винильный катион, у которого положительный заряд локализован на центральном атоме углерода, а оставшаяся π -связь не принимает участия в его стабилизации, так как ее p -электроны ортогональны p -орбиталям, несущей положительный заряд:



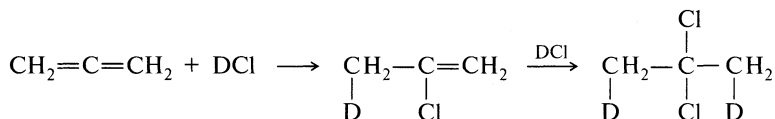
Во втором случае при атаке протоном на центральный атом образуется катион, который только по формальным признакам относится к аллильным катионам:



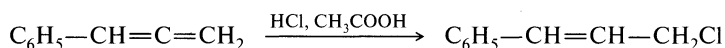
Согласно квантово-химическим расчетам и изучению кинетики реакции в газовой фазе, этот первичный «аллильный» катион менее стабилен, чем винильный. Поэтому присоединение электрофильных реагентов происходит строго региоспецифично с образованием продуктов, у которых галоген находится у центрального атома углерода:



Таким образом, реакция электрофильного присоединения в случае аллена проходит в соответствии с правилом Марковникова — с образованием наиболее устойчивого катиона:

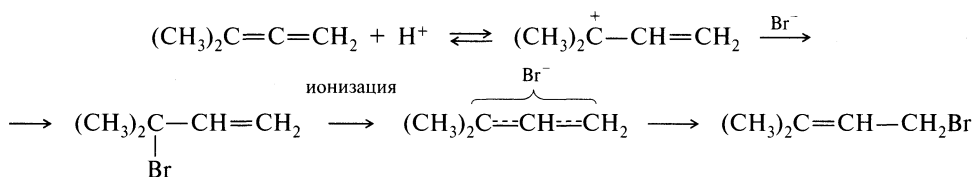


Если в кумулированном диене присутствует одна арильная или две алкильные группы, региоселективность присоединения галогеноводорода полностью меняется:



В этом случае протон атакует центральный *sp*-гибридизованный атом углерода аллена с образованием аллильного карбокатиона.

Механизм реакции гидробромирования диметиаллена, по-видимому, может быть описан следующей последовательностью реакций:



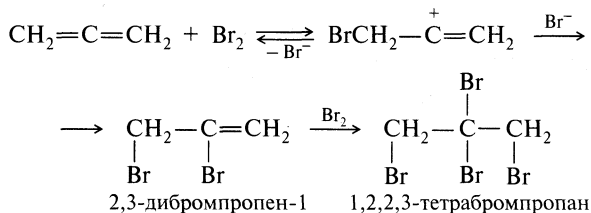
Движущей силой такой изомеризации (через стадию ионизации) должна быть более высокая термодинамическая стабильность первичного аллилгалогенида по сравнению с третичным, что и наблюдается в действительности.

Реакционная способность алленов в реакции с электрофильными реагентами может быть охарактеризована следующими данными. Бутадиен-1,2 и пентадиен-2,3 реагируют с HCl соответственно в 200 и 400 раз быстрее, чем с пропадиеном.

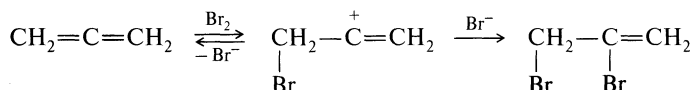
Различие в скоростях этих двух стадий так велико, что только жесткие условия приводят к образованию тетрагалогенпропана.

Этот экспериментальный факт совершенно определенно указывает на электрофильный характер присоединения галогеноводорода к алленам.

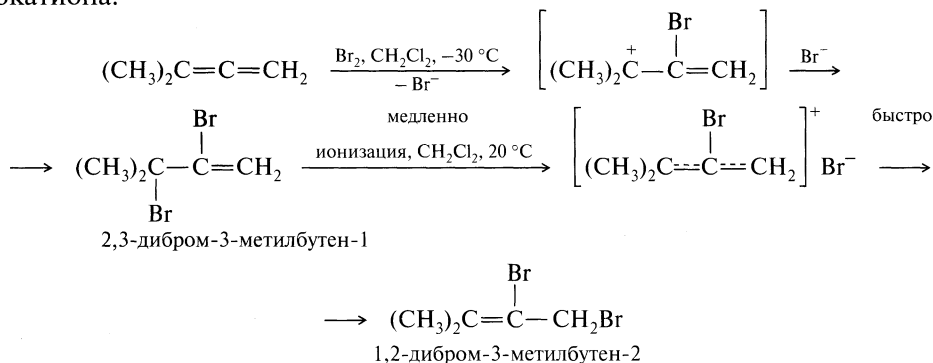
Присоединение галогенов. Пропадиен легко присоединяет одну молекулу галогена с образованием 2,3-дигалогенпропена. Присоединение второй молекулы галогена приводит к 1,2,2,3-тетрагалогенпропану:



Механизм реакции. В случае аллена реакция протекает, как и при взаимодействии с галогеноводородом, через стадию образования винильного катиона:

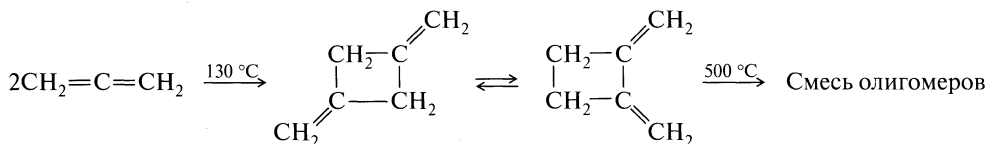


В замещенных алленах электрофильной атаке подвергается центральный атом углерода, а галогенид-ион далее присоединяется к концевому атому карбокатиона:

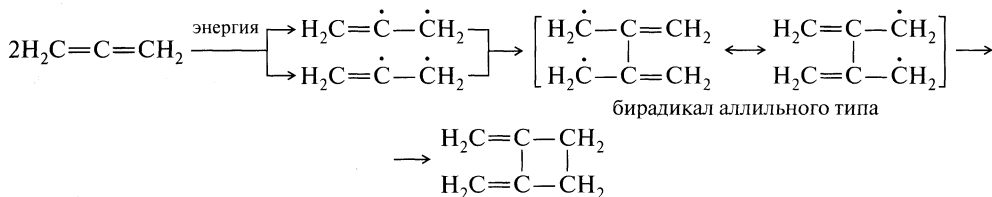


Конечный продукт в этой схеме образуется в результате изомеризации третичного аллильного бромида, которая сопровождается его ионизацией с образованием аллильного катиона. Образующийся дибромид (1,2-дибром-3-метилбутен-2) характеризуется более высокой термодинамической устойчивостью, чем 2,3-дибром-3-метилбутен-1.

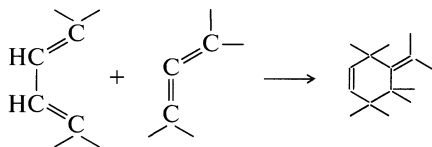
Димеризация аллена. Сам аллен димеризуется при нагревании с образованием 1,3-диметиленциклобутана. При дальнейшем повышении температуры сначала устанавливается равновесие между указанным углеводородом и его 1,2-изомером, а затем образуется сложная смесь олигомеров аллена:



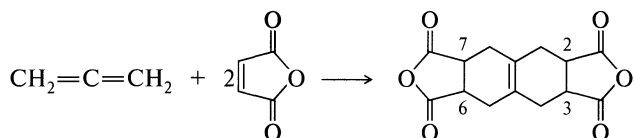
Полагают, что под действием тепловой энергии (150 °C) аллен переходит в триплетное состояние и затем димеризуется через стадию образования четырехцентрового переходного состояния. При этом образуются продукты только 1,2-присоединения (присоединение «голова к голове»), что определяется образованием наиболее стабильного бирадикала аллильного типа:



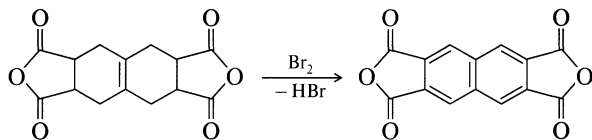
Реакция Дильса—Альдера. Простые аллены являются активными диенофилами в реакции Дильса—Альдера. Они дают *экзо*-метиленициклогексаны согласно следующей схеме:



С такими сильными диенофилами, как бензохинон или малеиновый ангидрид, они взаимодействуют как диеновые компоненты. Так, при взаимодействии аллена с малеиновым ангидридом получается диангидрид 1,2,3,4,5,6,7,8-октагидронафталин-2,3,6,7-тетракарбоновой кислоты:



В результате бромирования этого диангидрида образуется нестойкое промежуточное соединение, легко претерпевающее дегидробромирование с образованием диангидрида нафталин-2,3,6,7-тетракарбоновой кислоты, который используется в синтезе полиимидов:



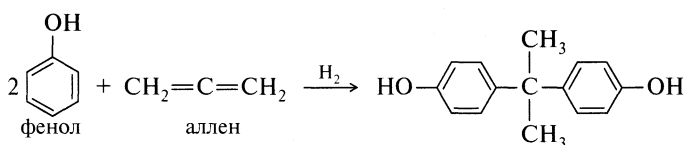
12.8. Отдельные представители. Применение

Бутадиен-1,3 (дивинил) — бесцветный газ с характерным неприятным запахом. Бутадиен легко полимеризуется и сополимеризуется со стиролом, нитрилами или эфирами акриловой или метакриловой кислот, винил- и метилвинилпиридинами, винил- и винилиденхлоридами, изобутиеном, изопреном и др. Бутадиен является основным мономером, применяемым в современном промышленном производстве синтетических каучуков. На бутадиене базируется производство подавляющего большинства синтетических каучуков общего назначения: стереорегулярных 1,4-*цис*-бутадиеновых, бутадиенстирольных, бутадиенметилстирольных, а также ряда синтетических каучуков специального назначения: бутадиеннитрильных, бутадиенметилвинилпиридиновых и др. Помимо производства синтетических каучуков бутадиен применяется в промышленном масштабе для производства синтетических смол, адиподинтрила (в производстве полиамидов) и себаценовой кислоты.

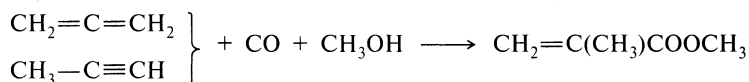
Изопрен — летучая бесцветная жидкость с приятным запахом. Изопреновый фрагмент часто встречается в структурах природных соединений, объеди-

няемых общим названием *изопrenoиды*. Например, терпены, входящие в состав эфирных растительных масел, построены из связанных друг с другом изопреновых звеньев. Молекулы β -каротина, витамина А, холестерина также содержат изопреновые фрагменты. Натуральный каучук и гуттаперча представляют собой высокомолекулярные соединения, мономерным звеном которых является изопрен. В настоящее время разработаны эффективные способы получения *цис*-1,4-полиизопрена, являющегося структурным аналогом и заменителем натурального каучука.

Аллен — бесцветный газ, образуется при пиролизе нефтяного сырья в небольших количествах (~0,5%). Растворяется в бензоле, петролейном эфире, не растворяется в воде. Применяется в органическом синтезе для получения бисфенола А:



В качестве катализаторов в этом процессе используют фторид бора и его комплексы с фосфорной, уксусной кислотой или диэтиловым эфиром. Перспективным процессом получения метилметакрилата в промышленности считается процесс карбометоксилирования метилацетилен-алленовой фракции, которая выделяется из продуктов пиролиза нефтяных углеводородов при получении этилена (пропилена):



В карбометоксилировании аллена наиболее активным является рутениевый катализатор: в его присутствии при 140 °С, давлении оксида углерода 5 МПа, в среде метанола достигается селективность по метилметакрилату, близкая к 100%.

ГЛАВА 13

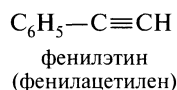
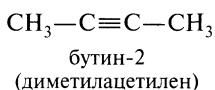
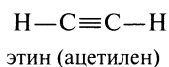
АЛКИНЫ

13.1. Классификация. Номенклатура. Изомерия

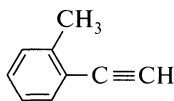
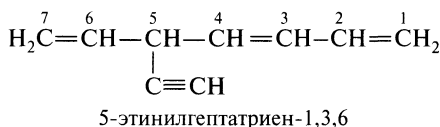
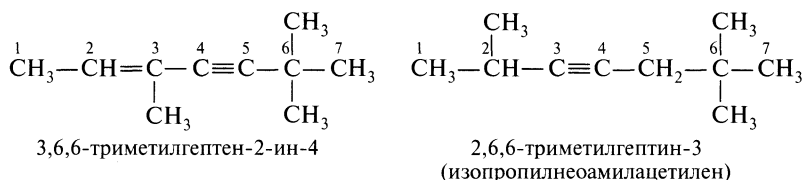
Алкины представляют собой углеводороды, содержащие тройные углерод-углеродные связи. Общая формула алкинов такая же, как и у алкадиенов — $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$.

Простейший представитель этого ряда — ацетилен C_2H_2 , поэтому алкины также называют ацетиленовыми углеводородами, строя названия путем добавления названий радикалов, замещающих атомы водорода в ацетилене.

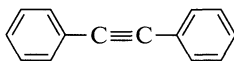
По систематической номенклатуре алкины называют по тем же правилам, что и предельные углеводороды (алканы), но суффикс **-ан** в названии алкана заменяют на **-ин**:



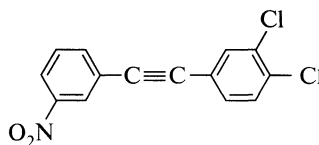
Система нумерации, применяемая для указания положения тройной связи и замещающих групп, аналогична той, которая используется для соответствующих алкенов:



o-толилацетилен

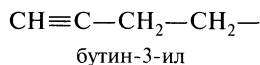
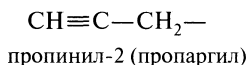
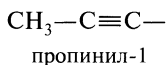
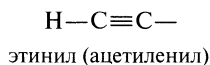


дифенилацетилен (толан)



3-нитро-3',4'-дихлордифенилацетилен

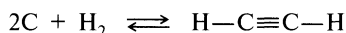
Названия радикалов образуют, присоединяя к названию алкина суффикс **-ил**, например:



Структурная изомерия алкинов начинается с углеводорода C_4 , однако изомеры состава C_4H_6 различаются только положением тройной связи, но не строением углеродного скелета. Структурная изомерия, обусловленная строением углеродного скелета, начинается с пятого члена ряда. По числу структурных изомеров ацетиленовые углеводороды занимают среднее положение между алканами и алкенами.

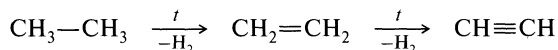
13.2. Способы получения

Высокотемпературный синтез. Для получения ацетилена может быть использован прямой синтез из элементов:



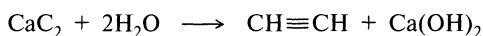
Равновесие этой реакции смещено вправо при температуре выше 3000°C . Реакция впервые была осуществлена в 1860 г. М. Бертло. Реакция имеет только теоретическое значение.

Пиролиз алканов. Ацетилен получается при пиролизе метана или этана (возможно, этилена):



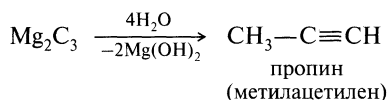
Время пребывания продуктов в зоне реакции должно быть очень мало, так как ацетилен при этой температуре распадается на углерод и водород.

Реакции карбидов. В реакции карбидов металлов с водой образуются алкины. Карбид кальция образует ацетилен:

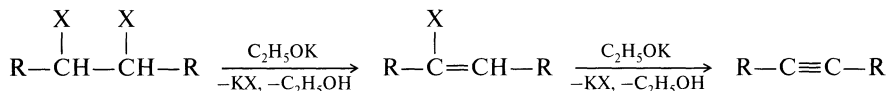


Аналогично реагируют карбид стронция SrC_2 и карбид бария BaC_2 .

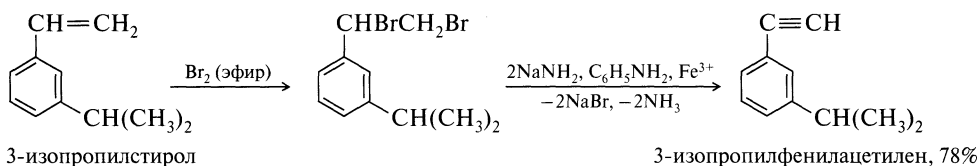
Из других карбидов, образующих при взаимодействии с водой ацетиленовые углеводороды, следует указать карбид магния:



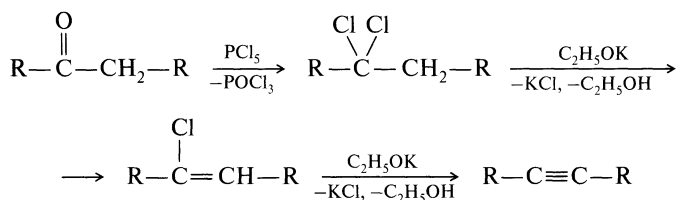
Дегидрогалогенирование. Отщепление галогеноводородов осуществляют с помощью сильных оснований, например спиртового раствора гидроксида калия или амида натрия. При этом 1,2- и 1,1-дигалогениды первоначально образуют винилгалогениды:



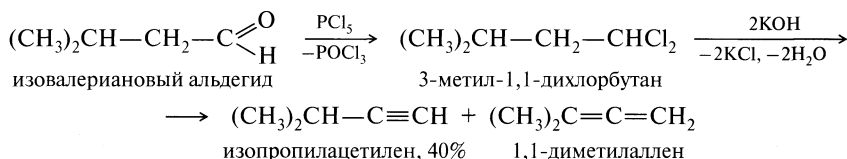
Например, 3-изопропилфенилацетилен может быть получен из 3-изопропилстирола с выходом до 80%:



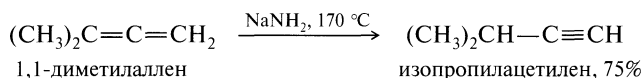
Дигалогениды могут быть получены из альдегидов и кетонов по реакции замещения карбонильного кислорода на галоген. Образующийся при этом *гем*-дигалогенид подвергается дегидрогалогенированию:



Изопропилацетилен по этому методу получается с достаточно высоким выходом:

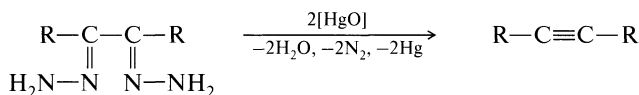


Диметиаллен при 170 °С в среде изооктана в присутствии амида натрия перегруппировывается в изопропилацетилен:

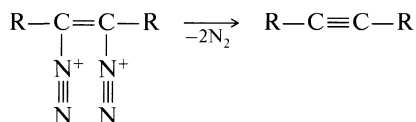


Таким образом, суммарный выход изопропилацетилена может составить 80%.

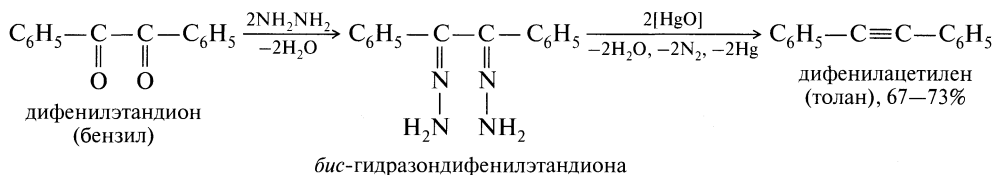
Окисление бис-гидразонов. Окисление бис-гидразонов 1,2-дикетоннов оксидом ртути(II) приводит к образованию ацетиленовых углеводов:



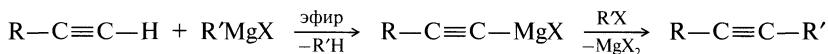
Промежуточным соединением в этой реакции является бис-дiazосоединение:



В качестве примера использования реакции в препаративном синтезе ацетиленовых углеводов можно сослаться на получение толана из бензила. Последний сначала превращают в дигидразон кипячением с 85%-м гидразингидратом. Окисление дигидразона желтым оксидом ртути приводит к образованию толана:

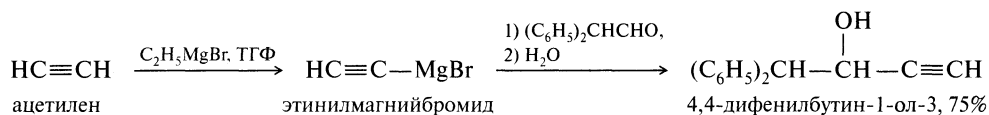


Алкилирование ацетилена. Гомологи алкинов можно получать, обрабатывая такие соединения, как ацетиленид натрия или этинилмагнийбромид (реактив Июцича), галогеналканами:

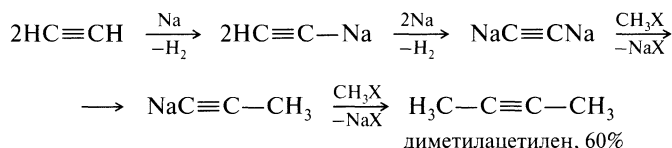


где X = Cl, Br (чаще), I; R = Alk, Ar; R' = CH₃, C₂H₅, C₆H₅.

4,4-Дифенилбутин-1-ол-3 получается с выходом до 75% из этинилмагнийбромида и дифенилацетальдегида:



Аналогично протекают реакции с ацетиленидом натрия или калия, которые могут быть получены при действии металлов на ацетилен:



Синтез производных ацетилена. Реактив Иоиича вступает во все реакции, характерные для магнийорганических соединений, что позволяет использовать его для получения различных производных ацетилена (схема 13.1).

С водой реактив Иоиича образует исходный ацетиленовый углеводород. Реакция с дейтерием используется для введения в молекулу алкина дейтерия с целью получения меченых соединений.

1. С алкил-, аллил-, бензилгалогенидами, алкилсульфатами и другими алкилирующими реагентами образуются соответствующие производные ацетиленовых углеводородов.

2. Реакция с альдегидами и кетонами позволяет получать ацетиленовые спирты.

3. С ортоэфирами образуются диацетали, гидролиз которых приводит к альдегидам.

4. Ацетилирующие реагенты при взаимодействии с реактивом Иоиича приводят к получению ацетиленовых кетонов.

5. Образование карбоновых кислот, содержащих тройную связь, — результат его реакции с диоксидом углерода.

6. Действие на реактив Иоиича хлорацетона приводит к образованию эпоксидов.

7. С дицианом или хлорцианом реактив Иоиича образует нитрилы.

8. С галогенэфирами образуются простые ацетиленовые эфиры.

9. С избытком иода он образует иодацетилены.

10. Окислительное сочетание (реакция Глазера) приводит к образованию диацетиленовых углеводородов.

Реакция Глазера. При нагревании алкинов с концевой $\text{C}\equiv\text{C}$ -связью с солями меди(II) в пиридине происходит соединение двух молекул углеводорода с образованием *сопряженных алкадиенов*. Например:

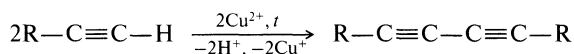
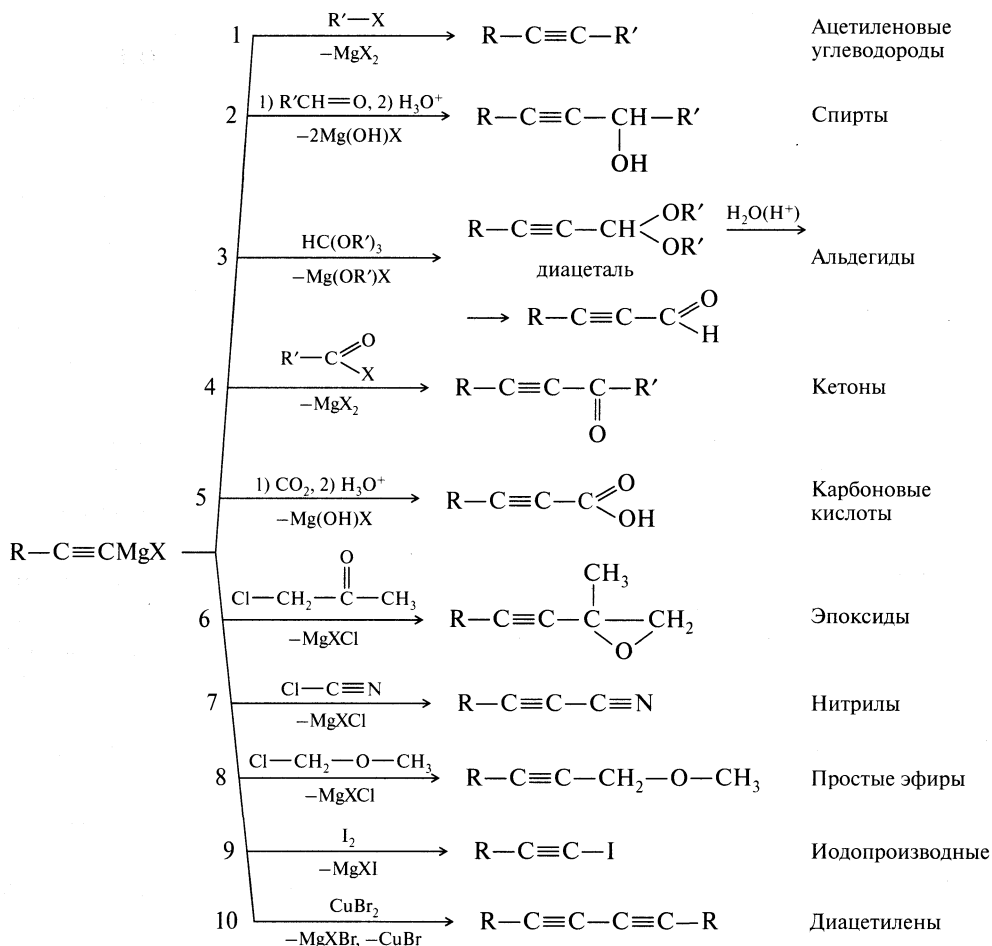
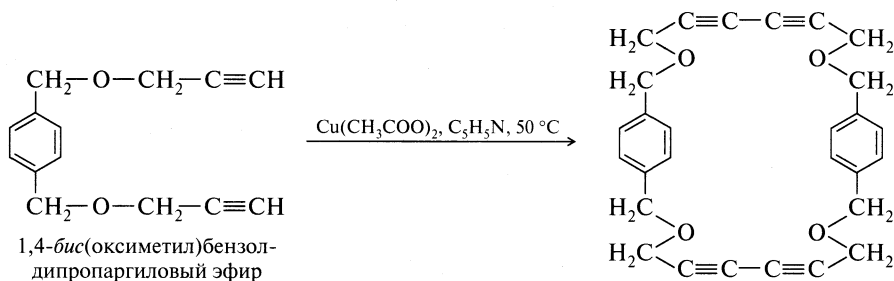


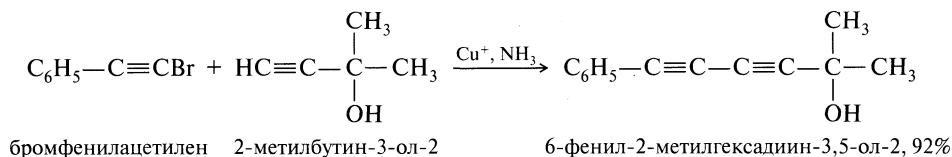
Схема 13.1. Использование реактива Иоиича для синтеза производных ацетилена



Окислительное присоединение оказалось полезным методом в синтезе природных полиацетиленовых соединений, полиенов и макроциклических полиацетиленов, например макроциклическое соединение может быть получено с выходом до 15% из 1,4-бис(оксиметил)бензолдипропаргилового эфира:



Реакция Кадио—Ходкевича. Вариантом этой реакции является присоединение бромацетиленов к другим ацетиленовым соединениям. Этот метод позволяет получать несимметрично замещенные диины:



13.3. Физические свойства

Основные закономерности в изменении температур кипения и плавления в гомологическом ряду ацетиленовых углеводородов сходны с закономерностями в ряду алканов и алкенов. Положение тройной связи в цепи еще в большей степени влияет на температуру кипения (табл. 13.1).

Таблица 13.1. Сравнение физических свойств алканов, алкенов и алкинов

| Название | Формула | Т. пл., °С | Т. кип., °С | d_4^{20} | n_D^{20} |
|-----------------------|---|------------|-------------|-----------------------|-----------------------|
| Метан | CH_4 | -182 | -164 | 0,466 ⁻¹⁶⁴ | — |
| Этан | CH_3-CH_3 | -183 | -89 | 0,572 ⁻¹⁸⁸ | 1,0377 ⁰ |
| Этилен | $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ | -169 | -104 | 0,384 ⁻¹⁰ | — |
| Ацетилен | $\text{CH}\equiv\text{CH}$ | -81 | -84 (возг) | 0,618 ⁻³² | 1,1001 ⁰ |
| Пропан | $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ | -190 | -42 | 0,585 ⁻⁴⁵ | — |
| Пропен | $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$ | -185 | -47 | 0,519 | 1,3667 ⁻⁷⁰ |
| Пропин | $\text{CH}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$ | -101 | -23 | 0,706 ⁻⁵⁰ | 1,3863 ⁻⁴⁰ |
| <i>н</i> -Бутан | $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ | -138 | -0,5 | 0,579 | 1,3326 |
| Бутен-1 | $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ | -185 | -6 | 0,595 | 1,3962 |
| <i>цис</i> -Бутен-2 | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 > \text{C} = \text{C} < \text{CH}_3 \\ \text{H} < > \text{H} \end{array}$ | -140 | 4 | 0,621 | 1,3931 ⁻²⁵ |
| <i>транс</i> -Бутен-2 | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 > \text{C} = \text{C} < \text{H} \\ \text{H} < > \text{CH}_3 \end{array}$ | -106 | 1 | 0,604 | 1,3841 ⁻²⁵ |
| Бутин-1 | $\text{CH}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ | -126 | 8 | 0,678 ⁰ | 1,3962 |
| Бутин-2 | $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$ | -32 | 27 | 0,651 | 1,3921 |
| Бутадиин | $\text{CH}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CH}$ | -36 | 10 | 0,736 ⁰ | 1,4189 ⁵ |

Плотность и показатель преломления у алкинов значительно выше, чем у алкенов, и тем более, чем у алканов.

Ацетилен горит в атмосфере кислорода. При этом выделяется большое количество энергии. Температура пламени высокая (2800 °С), что используется для сварки. Ацетилен образует с воздухом взрывчатые смеси в широком диапазоне концентраций (от 5 до 80% ацетилена).

13.4. Спектральные методы идентификации

Электронная спектроскопия. УФ-излучение алкины, как и алкены, поглощают в области ниже 200 нм. Для ацетиленовых углеводородов с изолированной $\text{C}\equiv\text{C}$ -связью наблюдается полоса поглощения перехода $\pi \rightarrow \pi^*$. Ацетилен в парах имеет соответствующую полосу при 173 нм. Алкилацетилены характеризуются полосой поглощения с $\lambda_{\text{max}} = 187$ нм и диалкилацетилены имеют полосу поглощения с максимумом около 190 нм.

ИК-спектроскопия. Инфракрасный спектр монозамещенного алкина (фенилацетилена) представлен на рис. 13.1. Спектр содержит интенсивную полосу при 3300 см^{-1} , характерную для валентного колебания связи $\text{C}-\text{H}$ в группировке $\text{C}\equiv\text{C}$. При более низких частотах (больших длинах волн) около 2100 см^{-1} присутствует полоса, обусловленная валентными колебаниями тройной связи.

Наличие в молекуле групп $\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ легко может быть обнаружено с помощью ИК-спектроскопии. Однако тройная связь в дизамещенном алкине $\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}$ обнаруживается с большим трудом, поскольку отсутствует поглощение $\equiv\text{C}-\text{H}$ при 3300 см^{-1} . Кроме того, $\text{C}\equiv\text{C}$ -поглощение иногда имеет низкую интенсивность и его бывает трудно зафиксировать. В таких случаях для установления присутствия тройных связей должна использоваться спектроскопия КР или химические методы.

ЯМР-спектроскопия. ПМР-спектр фенилацетилена приведен на рис. 13.2. Пики при 7,1—7,6 и 3,1 м. д. соответствуют резонансному поглощению фенильных и $\equiv\text{C}-\text{H}$ протонов. Различия химических сдвигов для этих двух типов протонов значительно больше, чем различия между сдвигами винильных и ароматических протонов, и в целом резонансное поглощение ацетиленовых протонов происходит при более сильных магнитных полях, чем для винильных и ароматических протонов. Фактически химические сдвиги

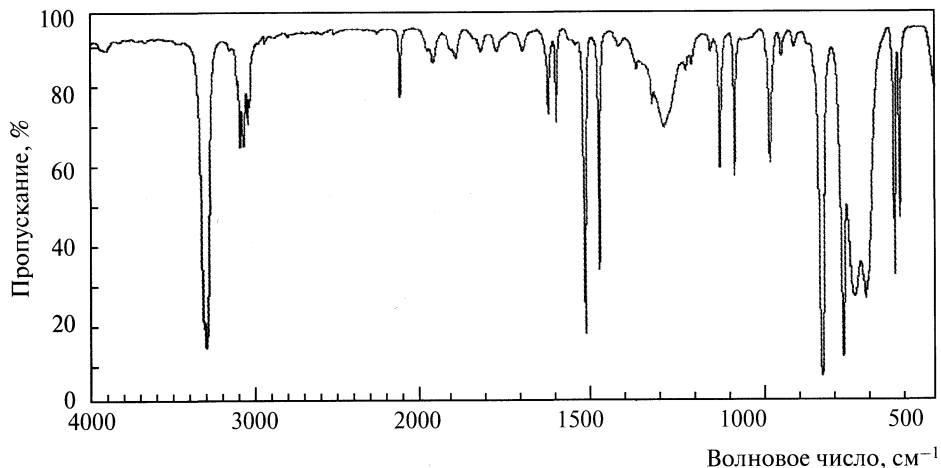


Рис. 13.1. ИК-спектр фенилацетилена

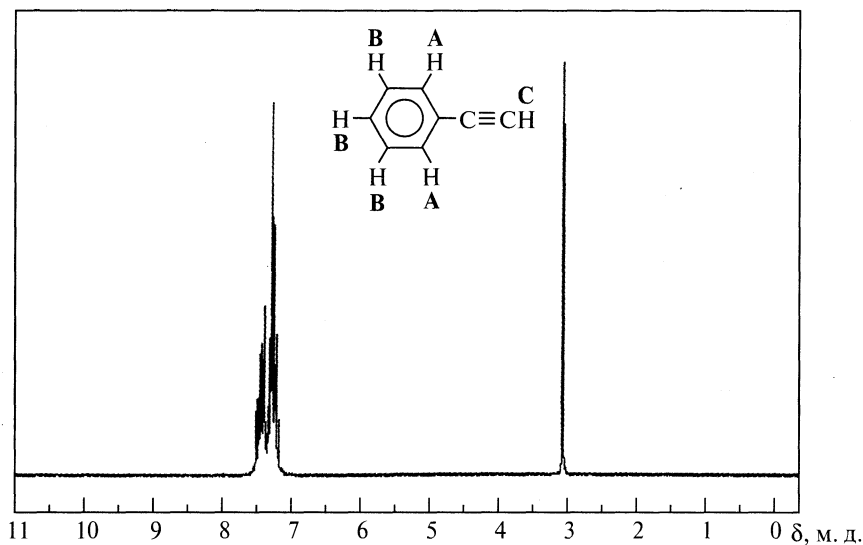


Рис. 13.2. ПМР-спектр фенилацетилена:
А — 7,48 м. д.; В — от 7,40 до 7,21 м. д.; С — 3,06 м. д.

ацетиленовых протонов приближаются по величине к сдвигам алкильных протонов.

Сигналы *sp*-гибридизованных атомов углерода в спектрах ЯМР ^{13}C располагаются в области 70—100 м. д. (рис. 13.3). Как и у всех углеводородов, замещенный углеродный атом, несущий заместитель, экранируется тем меньше, чем выше электроотрицательность связанного с ним элемента.

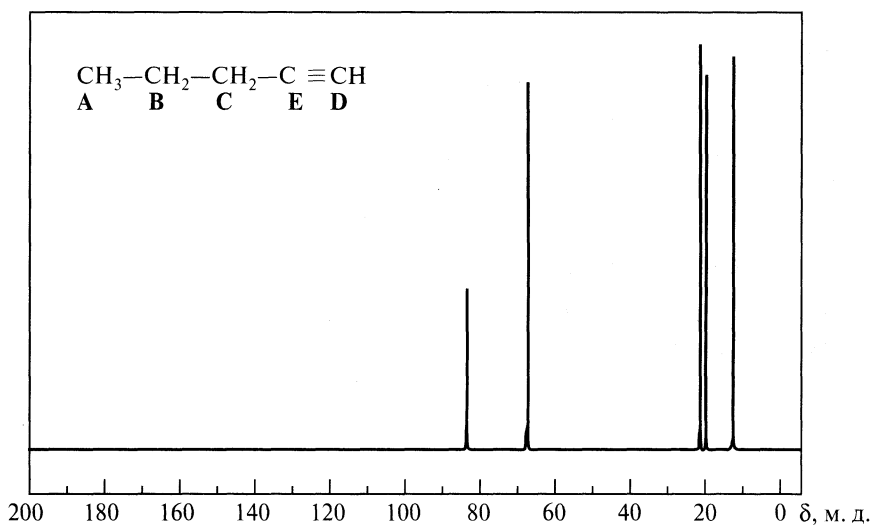
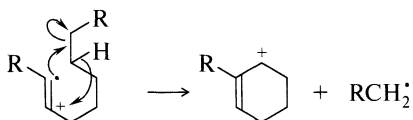


Рис. 13.3. ЯМР ^{13}C -спектр пентина-1:
А — 13,39 м. д.; В — 20,51 м. д.; С — 22,10 м. д.; D — 68,31 м. д.; E — 84,48 м. д.

Масс-спектрометрия. Ацетиленовые углеводороды характеризуются низкой стабильностью молекулярных ионов. Пик M^{++} терминальных алкинов может отсутствовать в спектре. По мере перемещения тройной связи к центру молекулы стабильность M^{++} увеличивается. Обычно присутствует пик $[M-1]^+$. В монозамещенных ацетиленах обычно более интенсивный, чем M^{++} .

В полиинах молекулярный ион — это обычно интенсивный пик, как и в ароматических соединениях.

Характерной для алкинов является гомологическая серия ионов общей формулы C_nH_{2n-3} . Основной механизм образования этих ионов аналогичен аллильному разрыву связи в M^{++} алкенов. В данном случае образуются пропаргильные ионы, стабилизированные, хотя и в меньшей степени, чем аллильные, мезомерным эффектом. В отличие от алканов и алкенов, перегруппировочный процесс сопровождается образованием шестичленного циклического иона:



Продукты перегруппировки с m/z 82 и 96 доминируют в неразветвленных алкинах с C_n при $n > 8$. Происходит последовательная потеря метильных радикалов. Как правило, определение положения тройной связи ненадежно.

Спектры алифатических соединений с несколькими тройными связями имеют сходство со спектрами ароматических углеводородов.

Заметные пики C_nH_{2n-3} (m/z 25, 39, 53, 67, 81, ...), сопровождающиеся пиками C_nH_{2n-1} (m/z 41, 55, 69, 83, ...) и пиками алкильных ионов C_nH_{2n+1} (m/z 43, 57, 71, 85, ...). Интенсивные пики в основном в области более низких масс. Иногда наблюдаются максимумы с четными массами C_nH_{2n-2} (m/z 26, 40, 54, 68, 82, ...).

В полиинах, как и в полиенах, обычно возникают фрагменты с более высоким содержанием водорода, чем в ароматических соединениях (m/z 54, 55, 66, 67, 79, 80).

13.5. Электронное и пространственное строение

Строение ацетилена обычно описывается с помощью представлений о sp -гибридных связях. Скелет, состоящий из атомов углерода и водорода, образуется путем σ -перекрывания двух sp -гибридных орбиталей, по одной от каждого атома углерода (так образуется C—C-связь), и σ -перекрывания оставшихся sp -орбиталей с s -орбиталями двух атомов водорода, приводящего к образованию C—H-связей. Две другие углерод-углеродные связи возникают вследствие «бокового» перекрывания чистых p -орбиталей.

Такая модель хорошо согласуется со свойствами ацетиленовых связей; она предполагает линейность молекулы (экспериментально найденные уг-

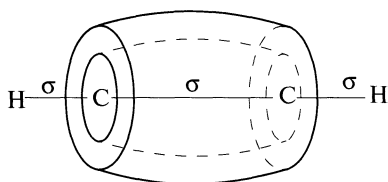


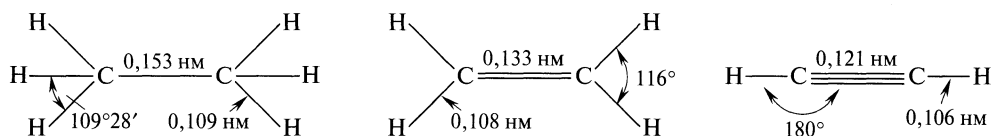
Рис. 13.4. Цилиндрическое облако π -электронов в ацетилене

лы между связями равны 180° в соответствии с ожидаемым) и высокую химическую реакционную способность (π -электроны легко доступны для атаки извне).

В ацетилене π -связи полностью охватывают атомы углерода, которые поэтому оказываются как бы погруженными в цилиндрическое облако p -электронной плотности. Водороды ацетилена находятся

за пределами этого цилиндра (рис. 13.4).

Ниже приведены геометрические параметры трех молекул: этана, этилена и ацетилена:



Такое строение тройной связи отражается на «особых» физических и химических свойствах алкинов.

- Для алкинов характерна большая молекулярная рефракция, чем для алкенов: $MR(C=C) = 4,17$, $MR(C\equiv C) = 5,96$. Эти значения свидетельствуют о склонности тройной связи к поляризации.

- Энергия тройной связи меньше, чем сумма энергий трех одинарных связей, что можно видеть из данных, представленных в табл. 13.2.

Таблица 13.2. Энергии диссоциации C—C-связей в алканах, алкенах и алкинах

| Связь | Энергия связи, кДж/моль | Энергия в расчете на одну связь, кДж/моль |
|-------|-------------------------|---|
| C—C | 344 | 344 |
| C=C | 615 | 307,5 |
| C≡C | 812 | 270,7 |

- Тройная связь менее стабильна, чем двойная.

Сам ацетилен — термодинамически неустойчивое соединение. Жидкий ацетилен способен к взрывоопасному распаду на углерод и водород.

- Энергия ионизации ацетилена больше, чем этилена. Это означает, что электрон на ВЗМО связан прочнее, чем у этилена.

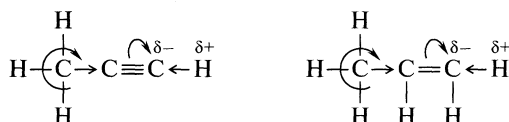
| | | | | |
|------------|-------------|-------------|---------------|-------------------|
| Соединение | CH_3-CH_3 | $CH_2=CH_2$ | $CH\equiv CH$ | $CH_3-C\equiv CH$ |
| ЭИ, эВ | 11,6 | 10,5 | 11,4 | 10,4 |

Энергия ионизации ацетилена резко снижается при введении алкильных групп, следовательно, в такой же степени возрастают электронодонорные свойства соединения.

• Молекула ацетилена неполярна, но при введении одной алкильной группы появляется значительный дипольный момент, что является дополнительным свидетельством о большей склонности к поляризации молекулы ацетилена, чем этилена.

| | | | | |
|------------|---------------------------|----------------------------|-------------------------------------|---------------------------------------|
| Соединение | $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ | $\text{CH}\equiv\text{CH}$ | $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2$ | $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{CH}$ |
| μ , D | 0,00 | 0,00 | 0,35 | 0,75 |

Исходя из экспериментальных данных, можно сделать вывод: алкильные электронодонорные группы поляризуют тройную связь в большей степени, чем двойную:



• Углеродный атом тройной связи имеет большую электроотрицательность, чем двойной. Увеличение электроотрицательности углеродного атома при переходе от этана к ацетилену подтверждается увеличением дипольного момента связи C—H:

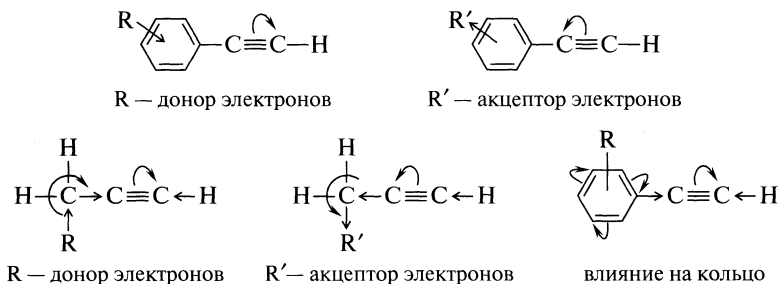
| | | | |
|------------|---|---|--|
| Соединение | $\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{R} \end{array}$ | $\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagup \\ \text{C}=\text{C} \diagdown \\ \text{H} \end{array}$ | $\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ |
| μ , D | 0,3 | 0,63 | 1,05 |

Как видно из значений дипольных моментов, $\delta < \delta' < \delta''$.

Этот экспериментальный факт нужно иметь в виду при оценке реакционной способности алканов, алкенов и алкинов.

13.6. Прогноз направлений химических превращений и реакционной способности

Принимая во внимание электронное строение тройной углерод-углеродной связи, распределение электронной плотности в ацетиленовых углеводородах можно представить:



В соответствии с этим в ацетиленовых углеводородах можно выделить следующие реакционные центры:



где РЦ 1 — электрофильный центр (атом водорода концевой С—Н-связи); РЦ 2 — нуклеофильный центр (π -электронное облако тройной С \equiv С-связи); РЦ 3 — электрофильный центр (как правило, С—Н-связь, если она присутствует).

Рассмотрение химических превращений алкинов, основываясь на их электронном строении, позволяет выделить три типа реакций:

- реакции замещения (реакции РЦ 1);
- реакции присоединения, окисления и восстановления (реакции РЦ 2);
- реакции изомеризации (реакции с участием РЦ 3).

Доступность электронов тройной связи для действующего электрофильного реагента по сравнению с алкенами должна быть намного ниже, что связано прежде всего с электроотрицательностью *sp*-гибридизованного атома углерода.

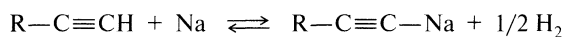
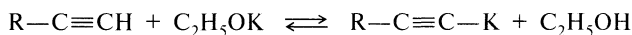
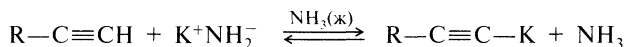
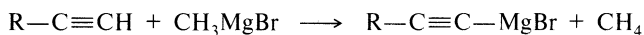
Обобщая все вышеизложенное, можно ожидать:

- увеличения С—Н-кислотности и, как следствие, способности атома водорода к замещению при взаимодействии с сильными основаниями, щелочными металлами, реактивом Гриньяра и др.;
- снижения основности π -электронного облака;
- снижения реакционной способности ацетилена, по сравнению с этиленом, в реакциях с электрофильными реагентами;
- склонности ацетилена, особенно его производных с электроноакцепторными заместителями у тройной связи, вступать в реакции с нуклеофильными реагентами.

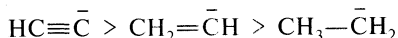
13.7. Химические свойства

Алкины вступают в реакции присоединения как с электрофильными (в том числе с радикальными), так и с нуклеофильными реагентами, в реакции димеризации, циклоолигомеризации, полимеризации, восстановления и окисления.

Кислотно-основные свойства. Образование ацетиленидов. Для ацетилена и алкинов-1 характерной является реакция образования солей (ацетиленидов) при действии сильных оснований. Эти реакции имеют важное значение:



Известно, что сила протонных кислот определяется устойчивостью образующихся при диссоциации анионов. Наблюдается существенное различие в устойчивости карбанионов, образующихся при отщеплении протона от ацетилен, этилена и этана. По устойчивости соответствующие анионы образуют ряд:

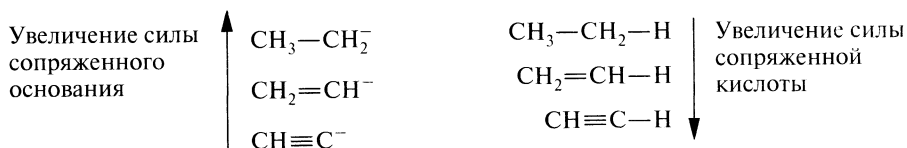


Такая закономерность объясняется степенью *s*-характера связи C—H. Чем больший вклад *s*-орбитали в гибридную орбиталь, тем прочнее удерживаются электроны связи ядром и соответственно устойчивее анион.

Следует отметить еще один очень важный вывод: с увеличением доли *s*-характера атома углерода растет прочность C—H-связей. Например:

| | | | |
|-------------------------|------------------------------------|----------------------------------|------------------------------------|
| Соединение | $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{H}$ | $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{H}$ | $\text{CH}\equiv\text{C}-\text{H}$ |
| Энергия связи, кДж/моль | 410 | 439 | 502 |

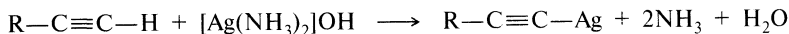
Из всего вышесказанного следует, что кислотность и основность этана, этилена и ацетилена будут изменяться следующим образом:



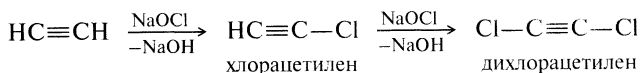
Ацетилен обладает менее кислотными свойствами, чем вода, но он в 10^{13} раз более сильная кислота, чем аммиак, и в 10^{18} , чем этилен.

Величина pK_a фенилацетилена составляет порядка 21.

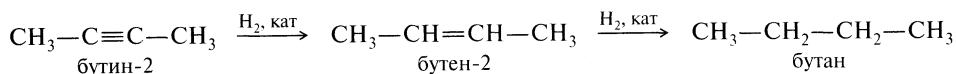
Самая простая и удобная проба на концевую тройную связь — это реакция, основанная на ее кислотных свойствах — реакция с аммиачным раствором гидроксида серебра. Ацетилены с концевой тройной связью дают твердые ацетилениды серебра, тогда как дизамещенные ацетилены в реакцию не вступают:



Реакции с гипогалогенидами. Атомы водорода у тройной связи замещаются также атомами галогена (хлор, бром, иод) при действии гипогалогенидов. В случае ацетилена образующиеся при этом галогениды обладают пирофорными свойствами — самовоспламеняются на воздухе:

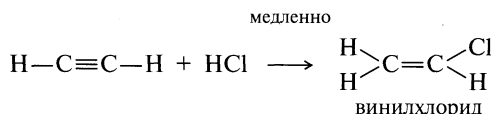


Гидрирование. Алкины во многих случаях ведут себя как типичные ненасыщенные соединения с двумя двойными связями. В присутствии катализатора (Ni, Pt, Pd) они присоединяют водород:

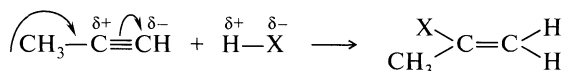


Для этого применяют так называемые отравленные катализаторы. Одним из таких является катализатор Линдлора ($\text{Pd} + \text{PbO} + \text{CaCO}_3$). Реакцию можно остановить на стадии образования этиленового углеводорода.

Гидрогалогенирование. Реакция гидрогалогенирования ацетилена идет медленно:

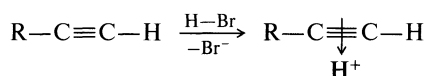


Алкилпроизводные ацетилена реагируют быстрее. Присоединение идет в соответствии с правилом Марковникова:

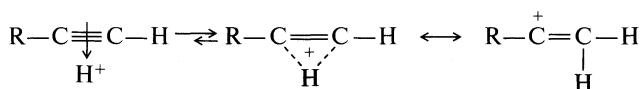


Механизм реакции и реакционная способность. Присоединение галогеноводородов к тройной углерод-углеродной связи происходит так же, как у алкенов, и включает следующую последовательность стадий.

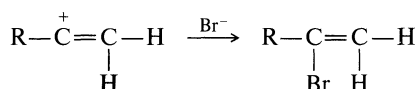
Первая стадия. Образование π -комплекса:



Вторая стадия. Образование винил-катиона:

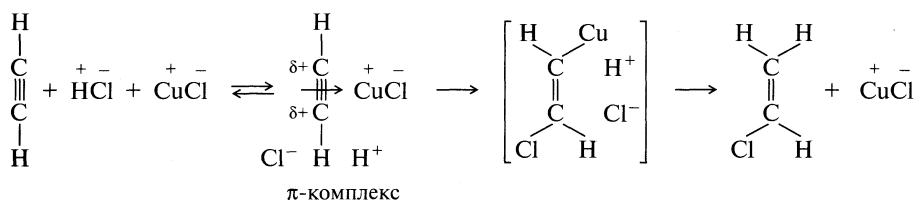


Третья стадия. Взаимодействие винил-катиона с нуклеофилом:



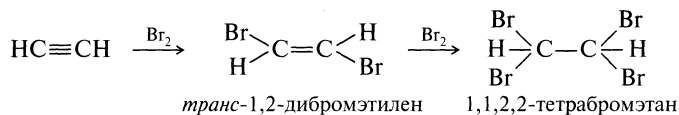
Ионный механизм подтверждается сильно отрицательной гамметовской константой реакции $\rho = -4,8$. Тот факт, что наиболее медленной стадией является образование винил-катиона, доказывается кинетическим изотопным эффектом $k_{\text{H}_2\text{O}}/k_{\text{D}_2\text{O}}$ от 2 до 4.

Ацетиленовые углеводороды в реакциях гидрогалогенирования менее реакционноспособны, чем алкены. Реакцию резко ускоряет присутствие солей меди(I). Считают, что в этом случае тройная связь активируется образованием π -комплекса с катионом меди:



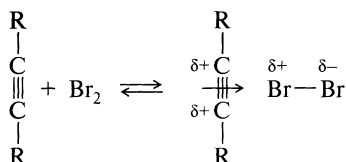
Здесь фактически происходит реакция нуклеофильного присоединения к тройной связи, активированной электрофилом. Катион металла быстро атакует тройную связь с образованием π -комплекса, в котором тройная связь (атомы углерода) обедняется электронами, что приводит к возможности ее атаки со стороны нуклеофильных реагентов.

Галогенирование. Бром присоединяется к ацетилену в две стадии. На первой образуется 1,2-дибромэтилен, конечным продуктом является 1,1,2,2-тетрабромэтан:

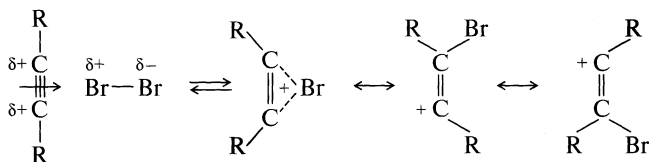


Механизм реакции и реакционная способность. Механизм реакции присоединения галогенов к алкинам до конца не выяснен. По аналогии с реакцией присоединения к алкенам можно сделать предположение, что реакция идет с образованием активированного комплекса (π -комплекса) и далее σ -комплекса, в котором атом углерода активирован для атаки со стороны нуклеофильного реагента.

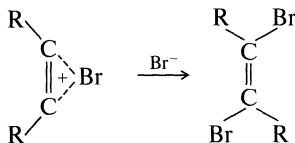
Первая стадия. Образование π -комплекса:



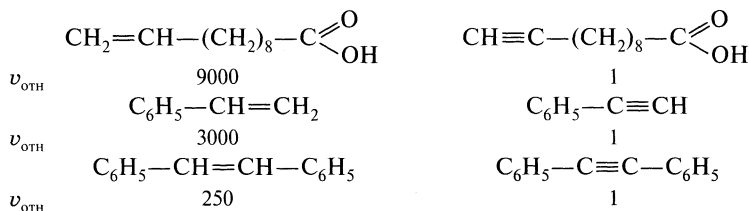
Вторая стадия. Образование σ -комплекса:



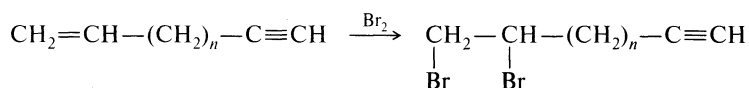
Третья стадия. Образование продукта *транс*-присоединения:



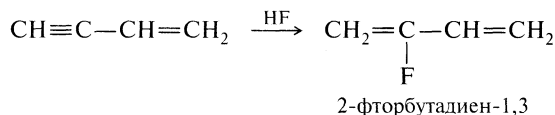
Различие в реакционной способности различных непредельных соединений по отношению к бромов составляет, например:



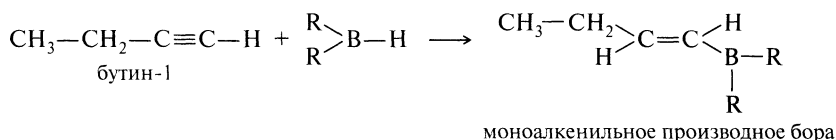
При наличии в соединении двойной и тройной связи бром присоединяется исключительно по двойной связи:



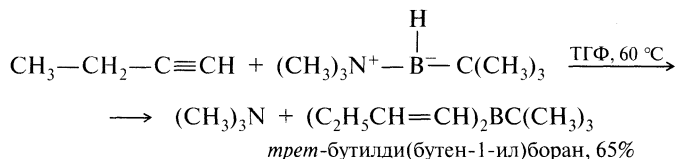
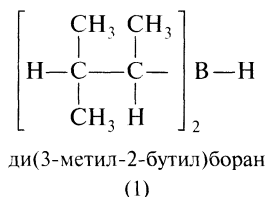
Однако в случае винилацетилена реакция протекает с сохранением 1,3-сопряженной системы:



Гидроборирование. Алкины, подобно алкенам, реагируют с гидридами бора, присоединяя BH_3 по тройной углерод-углеродной связи. Например, для бутин-1:

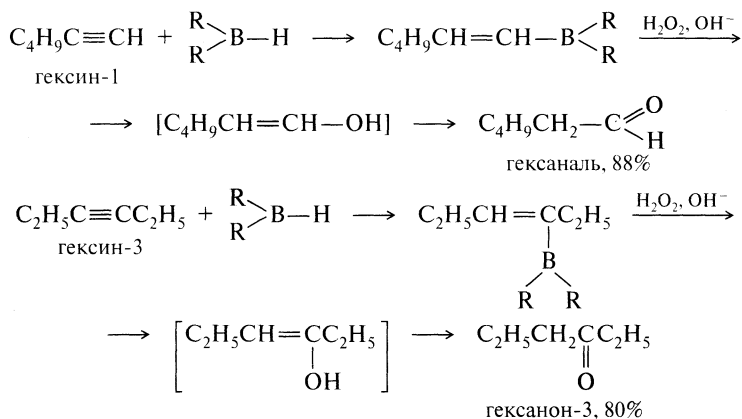


Первоначально образуется моноалкенильное производное бора. *Направление присоединения не соответствует правилу В. В. Марковникова* в его классической интерпретации. Дальнейшее присоединение может происходить по двойной связи моноалкенильных производных бора, однако если R_2BH (RBH_2) содержит объемные группы R, как, например, в соединениях (1) и (2), то пространственные препятствия затрудняют вторую реакцию присоединения и реакция может приводить к хорошим выходам соединения с моноалкенильной группой:

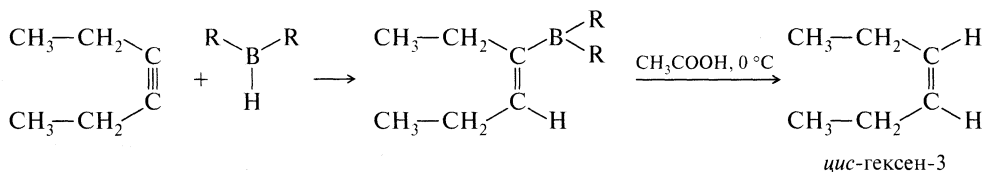


Реакции такого типа особенно важны для синтезов, поскольку моноалкенильные производные бора могут быть окислены щелочным раствором пе-

роксида водорода в альдегиды (если в исходном алкине тройная связь находится на конце цепи) или в кетоны (если тройная связь неконцевая):

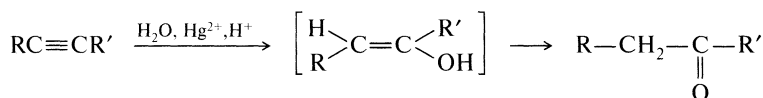


Моноалкенильное производное бора легко реагирует с уксусной кислотой в мягких условиях, образуя алкены. Весь этот процесс стереоспецифичен, поскольку дизамещенные ацетилены дают только *цис*-алкены. Очевидно, что гидрид бора присоединяется к тройной связи, атакуя ее с одной стороны, и образующийся при этом моноалкенилборан реагирует далее с кислотой, дает *цис*-алкен:

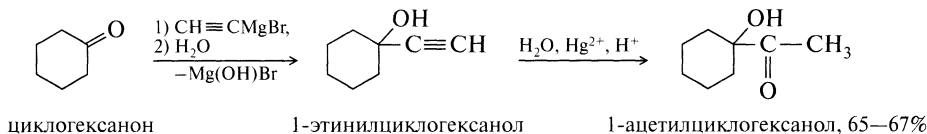


Реакция Кучерова. Ацетилен и его производные могут присоединять такие нуклеофильные реагенты, как воду, спирты, анионы карбоновых кислот. Однако эти реакции идут в основном в присутствии катализаторов — солей меди(I) или ртути(II). Только в отдельных случаях (при высокой температуре) наблюдается некаталитическое присоединение спиртов.

Алкины взаимодействуют с водой в кислой среде в присутствии солей ртути. Реакция открыта в 1881 г. М. Г. Кучеровым. Ацетилен в этой реакции дает уксусный альдегид, все другие алкины образуют кетоны:

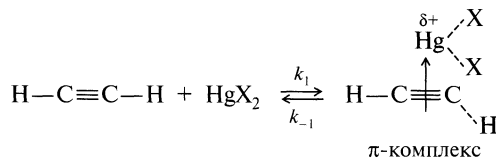


Реакция гидратации ацетиленовых спиртов, легко получаемых конденсацией солей ацетиленовых углеводородов с карбонильными соединениями, — наиболее удобный способ синтеза кетонов:

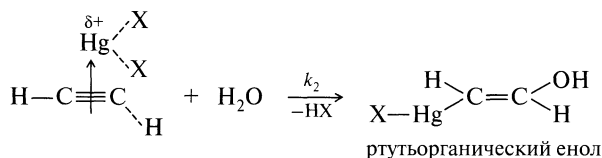


Механизм реакции и реакционная способность. По современным представлениям, реакция Кучерова протекает через ряд последовательных стадий.

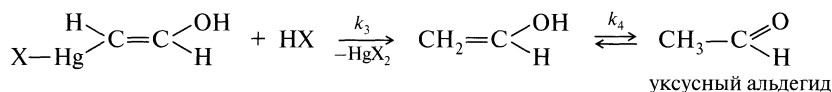
Первая стадия. Образование π -комплекса:



Вторая стадия. Образование ртутьорганического соединения:



Третья стадия. Образование енола и его изомеризация:



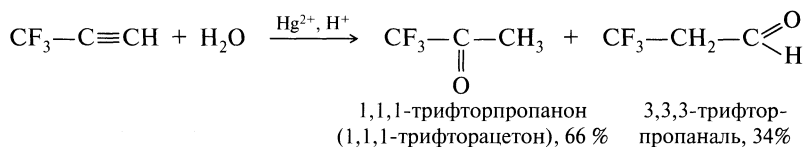
Установлено, что при температуре от 20 до 40 °С скорость реакции будет равна:

$$v = k_2[\text{C}_2\text{H}_2].$$

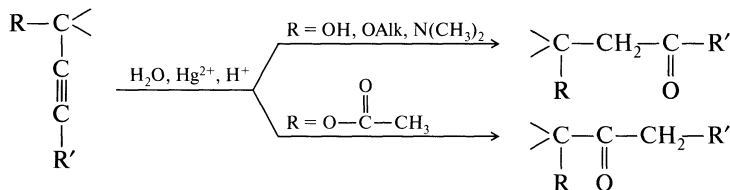
При 95—100 °С происходит смена скоростьюопределяющей реакции:

$$v = k_1[\text{C}_2\text{H}_2].$$

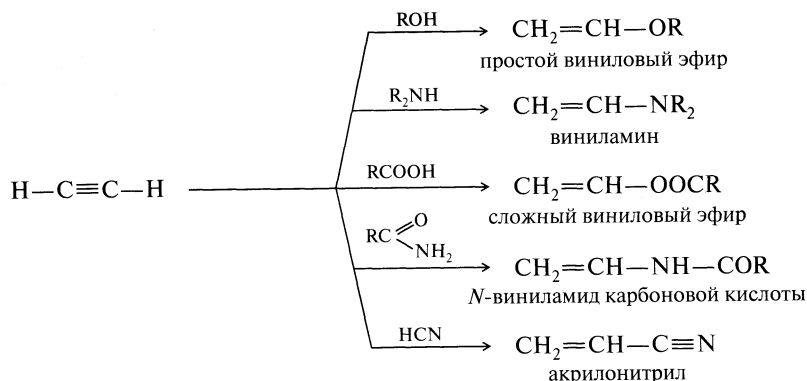
Присутствие сильного электроноакцепторного заместителя у ацетиленового углеводорода с концевой связью ($-\text{C}\equiv\text{CH}$) приводит к образованию смеси альдегида и кетона:



На направление реакции гидратации дизамещенных ацетиленов большое влияние оказывает природа заместителя:

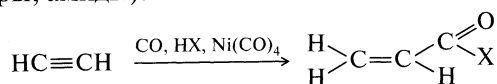


Реакция винилирования может осуществляться со спиртами, фенолами, тиолами, первичными и вторичными аминами, карбоновыми кислотами, их амидами, а также с синильной кислотой:



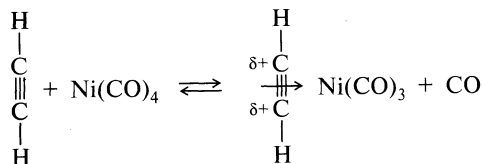
Многие из непредельных соединений, получаемые в этом процессе, служат основой для синтеза высокомолекулярных соединений, таких как поливинилацетаты, полиамиды и т. д.

Карбонилирование. В 1944 г. В. Реппе осуществил реакцию взаимодействия ацетилена с оксидом углерода — *реакцию карбонилирования*. Конечными продуктами реакции являются, в случае ацетилена, акриловая кислота или ее производные (эфиры, амиды):

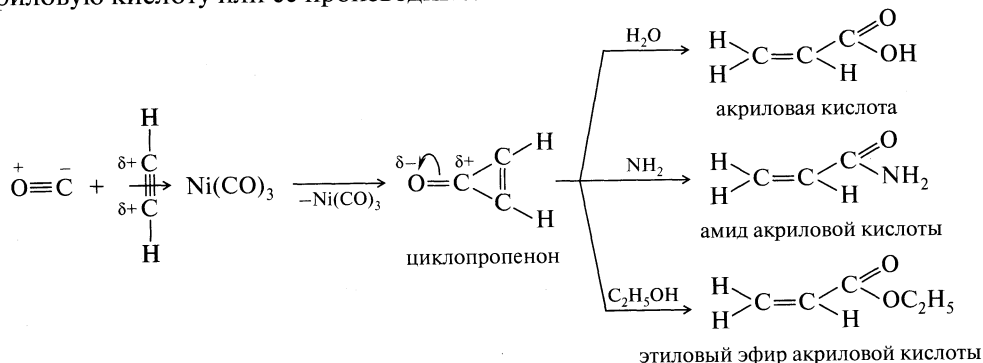


где $\text{X} = \text{OH}, \text{OC}_2\text{H}_5, \text{NH}_2$.

Реакцию катализирует тетракарбонил никеля, который активирует тройную связь в результате образования π -комплекса:

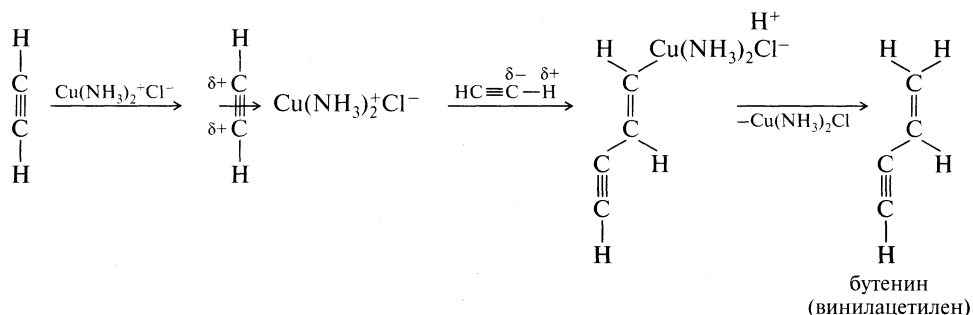


Далее следует присоединение CO. Предполагается, что в качестве промежуточного продукта образуется циклопропенон, который реагирует с водой, спиртом или аммиаком, присутствующими в реакционной среде, образуя акриловую кислоту или ее производные:

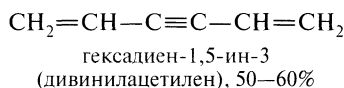


В присутствии катализаторов алкины могут образовывать димеры, циклические тримеры, линейные полимеры. Роль катализатора заключается в активации тройной связи и пространственной ориентации алкинов в реакциях циклизации.

Димеризация. Ацетилен димеризуется при действии водного раствора хлорида меди(I) в аммиаке. Реакция может быть представлена как присоединение молекулы ацетилена (или ацетиленид-иона) к активированной тройной связи:



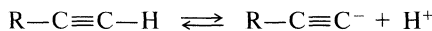
Возможно образование в этой реакции и дивинилацетилена:



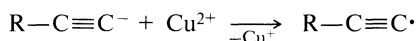
Реакция Глазера. Еще одним примером склонности ацетиленовых углеводородов к димеризации является *реакция Глазера* (реакция окислительного сочетания). Реакция протекает в присутствии катализатора (Cu^{2+}), который регенерируется в ходе реакции под влиянием кислорода воздуха.

Механизм реакции. Реакция включает четыре стадии.

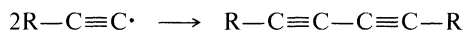
Первая стадия. Ионизация ацетиленового углеводорода в спирто-во-аммиачной среде с образованием ацетиленид-иона:



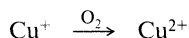
Вторая стадия. Образование радикала:



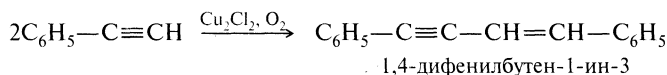
Третья стадия. Димеризация образовавшегося радикала:



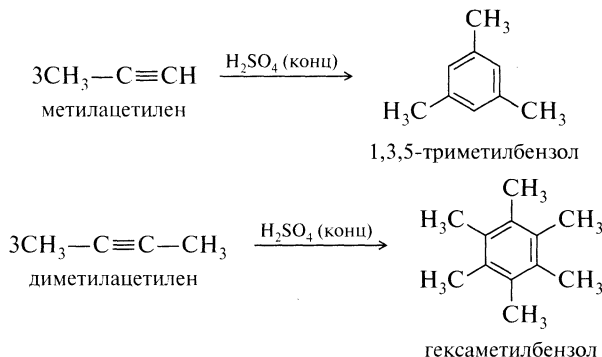
Четвертая стадия. Регенерация катализатора:



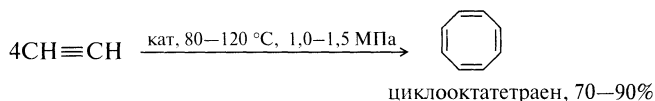
Реакция Штрауса. Димеризация монозамещенных ацетиленов с образованием винилацетиленов под действием хлорида меди(I) и кислорода воздуха известна как *реакция Штрауса*:



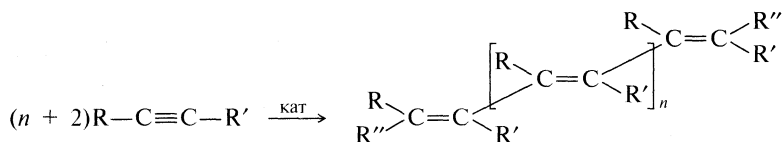
Циклотримеризация. Циклотримеризация алкинов приводит к бензолу и его гомологам. Реакция осуществляется термически в присутствии H_2SO_4 (конц) или металлоорганических катализаторов (Ni, Cr, Co). Труднее всего в реакцию тримеризации вступает ацетилен:



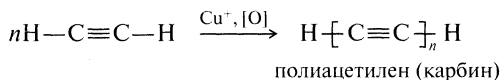
Циклотетрамеризация. При циклотетрамеризации ацетилена на катализаторе $\text{Ni}(\text{CN})_2$ образуется циклооктатетраен (В. Реппе, 1949):



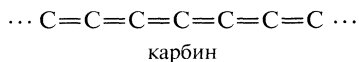
Полимеризация. В присутствии свободных радикалов или металлоорганического катализатора алкины вступают в реакцию полимеризации. В результате образуются сопряженные полиены:



Такие полисопряженные системы обладают уникальными электрофизическими свойствами (повышенной электрической проводимостью, фотопроводимостью). При обработке их парами галогенов или другими сильными электроноакцепторами (AsF_5) электрическая проводимость таких материалов резко повышается и материалы приобретают в определенном интервале температур металлические свойства (органические или синтетические металлы). В случае ацетилена идет образование вообще удивительного материала:

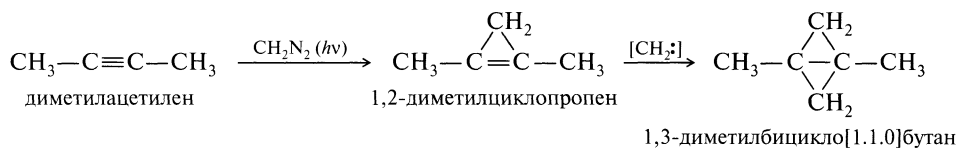


Молекула этого полимера состоит практически только из углеродных атомов в состоянии *sp*-гибридизации. Доказано, что в полимерной цепи присутствуют только кумулированные двойные связи:

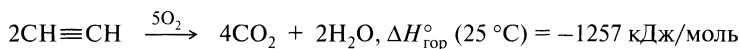


Этот полимер, названный карбином, может быть рассмотрен как аллотропная модификация углерода, входящая в семейство углеродных материалов — графита, алмаза, карбина, фуллерена.

Присоединение карбенов. Несколько ранее было рассмотрено присоединение карбенов к этиленовым углеводородам с образованием циклопропанов. Учитывая электрофильный характер карбенов, следует ожидать, что они активно будут вступать в реакцию с алкинами. И действительно, алкины реагируют с метиленом и другими карбенами. Однако в случае алкинов это присоединение происходит дважды, поскольку алкины содержат две π -связи. Первое присоединение дает *циклопропен*овую систему, а второе — превращает циклопропен в *бициклобутан*овую систему:

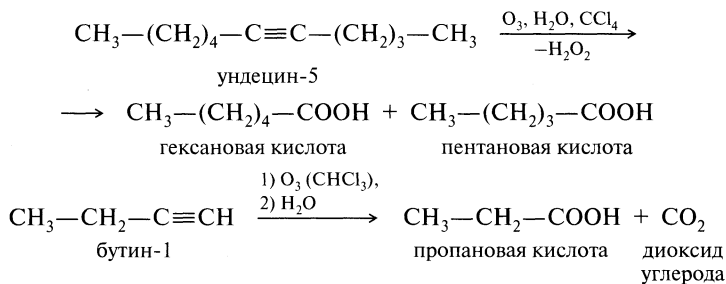


Реакция окисления (горения). В кислороде реакция горения протекает как сильно экзотермическая:

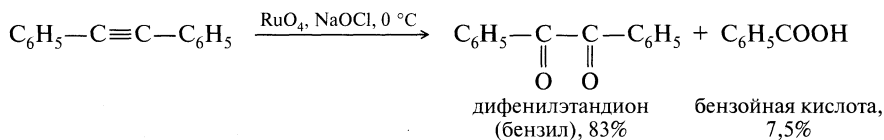


На воздухе ацетилен горит, давая очень яркое пламя, которое свидетельствует о его высокой температуре, равной 2800°C .

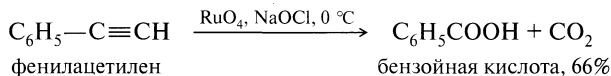
Окислительное расщепление. Ацетилены окисляют в более жестких условиях, чем алкены. Сильные окислители (перманганат калия, дихромат в кислой среде, озон) реагируют с алкинами с раскрытием связи $\text{C}-\text{C}$. Конечными продуктами реакции в случае, если тройная связь не концевая, являются карбоновые кислоты. Если же тройная связь — концевая, то одним из продуктов окисления является диоксид углерода:



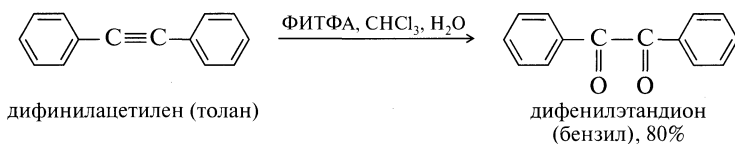
Окисление до α -дикетонов. В мягких условиях ацетиленовые углеводороды могут быть окислены с помощью RuO_4 или KMnO_4 при pH, близком к 7,5, до соответствующих α -дикетонов.



Терминальные алкины в этих условиях дают лишь соответствующие кислоты:

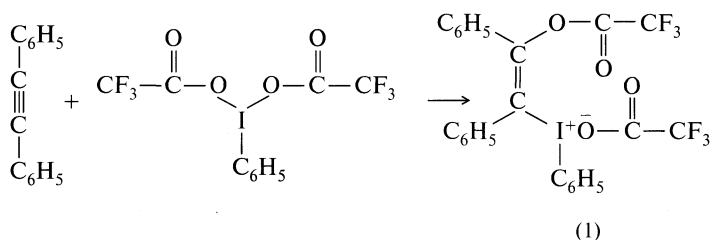


Диарилацетилены окисляются фенилиодозотрифторацетатом (ФИТФА) до соответствующих α -дикетонов:

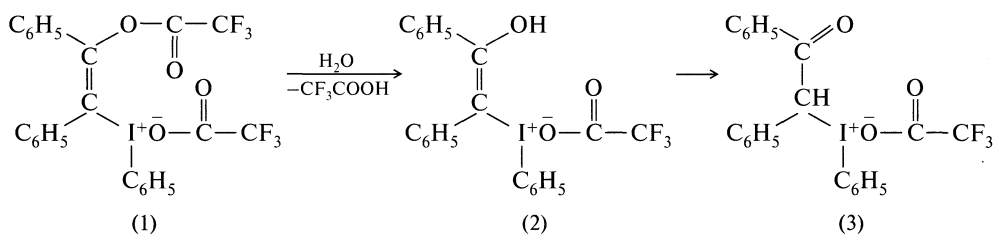


Механизм реакции. Реакция, очевидно, включает следующие стадии:

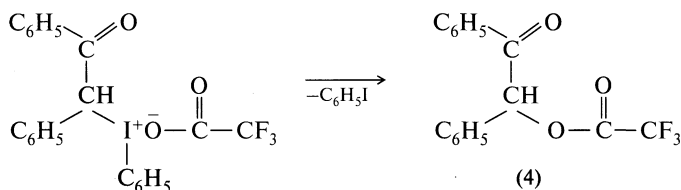
Первая стадия. Электрофильное присоединение фенилиодозотрифторацетата к дифенилацетилену приводит к образованию дифенилвинилиениодониевой соли (1):



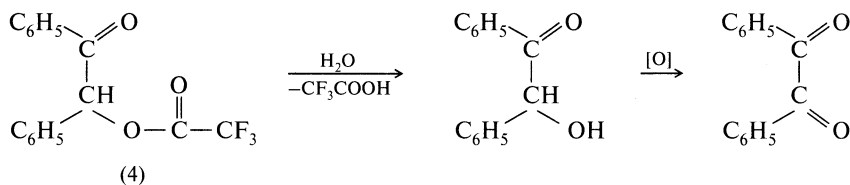
Вторая стадия. Гидролиз дифенилвинилиениодониевой соли с образованием гидроксиидониевой соли (2), которая быстро изомеризуется в кетониодониевую соль (3):



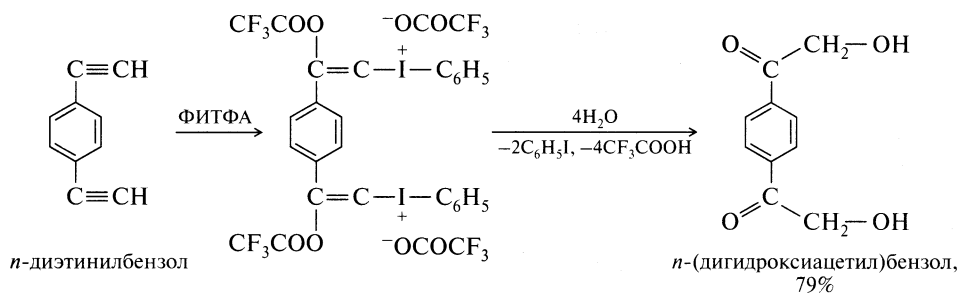
Третья стадия. Под влиянием бензоильного радикала иодониевая соль (3) претерпевает превращение в трифторацетат бензоина (4). Реакция, очевидно, протекает через стадию образования бензоилбензильного катиона (на схеме не показан):



Четвертая стадия. Омыление трифторацетата бензоина (4) приводит к образованию бензоина, а окисление последнего — к бензилу:

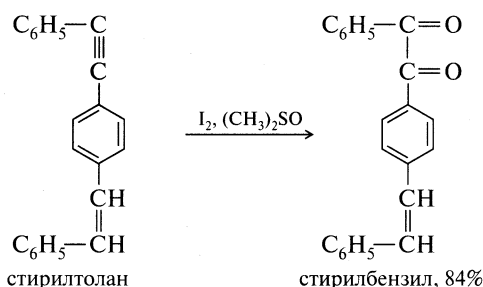


Терминальные арилацетилены в этих условиях образуют кетоспирты:



Все известные реагенты окисления тройных связей до diketонов также активно или даже более активно взаимодействуют с алкенами, вызывая различные их превращения: гидроксирование, разрыв C—C-связей и т. п.

Однако недавно было найдено, что раствор иода в диметилсульфоксиде (ДМСО) позволяет избирательно окислить тройную связь в стирилтолане:



13.8. Отдельные представители. Применение

Ацетилен является бесцветным, легко сжимаемым газом. Слаборастворим в воде, спирте, умеренно — в ацетоне и диметилформамиде. Особенно хорошо ацетилен растворим в ацетоне под давлением. Это используют для хранения и транспортировки ацетилена в баллонах. Сжиженный ацетилен без разбавления крайне опасен — может взорваться с большой силой. Ацети-

лен из ацетиленовых углеводородов имеет наиболее важное промышленное значение. Его получают в основном двумя способами: действием воды на карбид кальция или пиролизом природного газа. Наряду с его применением для сварки и резки металлов, в химической промышленности он используется для получения пластмасс, каучука, растворителей. Схема 13.2 иллюстрирует основные направления использования ацетилена в химической промышленности.

1. Гидрохлорирование ацетилена проводят обычно в присутствии хлорида ртути(II), нанесенного в количестве 10—15% на активированный уголь, в стационарном слое катализатора при 150—260 °С и 0,2—1,5 МПа.

Поливинилхлорид находит применение в различных отраслях промышленности, в том числе в строительстве, электротехнике и электронике, в производствах целлюлозы и бумаги, эластомеров и волокнообразующих полимеров, одежды, обуви, настилов для пола. Самым крупным потребителем поливинилхлорида является производство труб для газо- и водопроводов, на которое расходуется до 20—55% полимера. Интенсивно увеличивается использование поливинилхлорида в качестве заменителя дерева. Суммарный объем производства поливинилхлорида в России составляет 550 тыс. т/год, или 2% мирового промышленного производства.

2. Синтез акрилонитрила осуществлен в промышленности жидкофазным гидроцианированием ацетилена. Способ основан на взаимодействии ацетилена и синильной кислоты в присутствии катализатора, способного образовывать комплексные соединения и с ацетиленом, и с синильной кислотой. В качестве катализатора используют кислые водные растворы CuCl , содержащие хлорид аммония NH_4Cl и хлориды щелочных металлов (KCl , NaCl).

Акрилонитрил используется в больших количествах для получения полиакриламида, полиэлектролитов и других продуктов. Синтетические волокна из полимеров акрилонитрила (искусственная шерсть) обладают высокой светостойкостью, термостойкостью, прочностью, эластичностью, хорошей окрашиваемостью. Благодаря этим свойствам они применяются для изготовления тканей, искусственного меха, ковров и т. д. Значительное количество акрилонитрила потребляется в производстве бутадиеннитрильных синтетических каучуков. Выпускаемый в настоящее время каучук (60% бутадиена и 40% акрилонитрила) набухает в маслах в 30—100 раз меньше, а в бензине в 10—20 раз меньше, чем натуральный каучук.

3. Акриловую кислоту или ее эфиры в промышленности получают взаимодействием ацетилена с тетракарбонилем никеля при 40 °С и при атмосферном давлении в присутствии воды или другого донора протонов (спирты, меркаптаны, амины, органические кислоты):

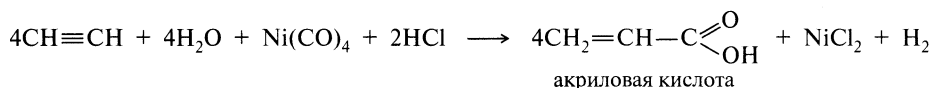
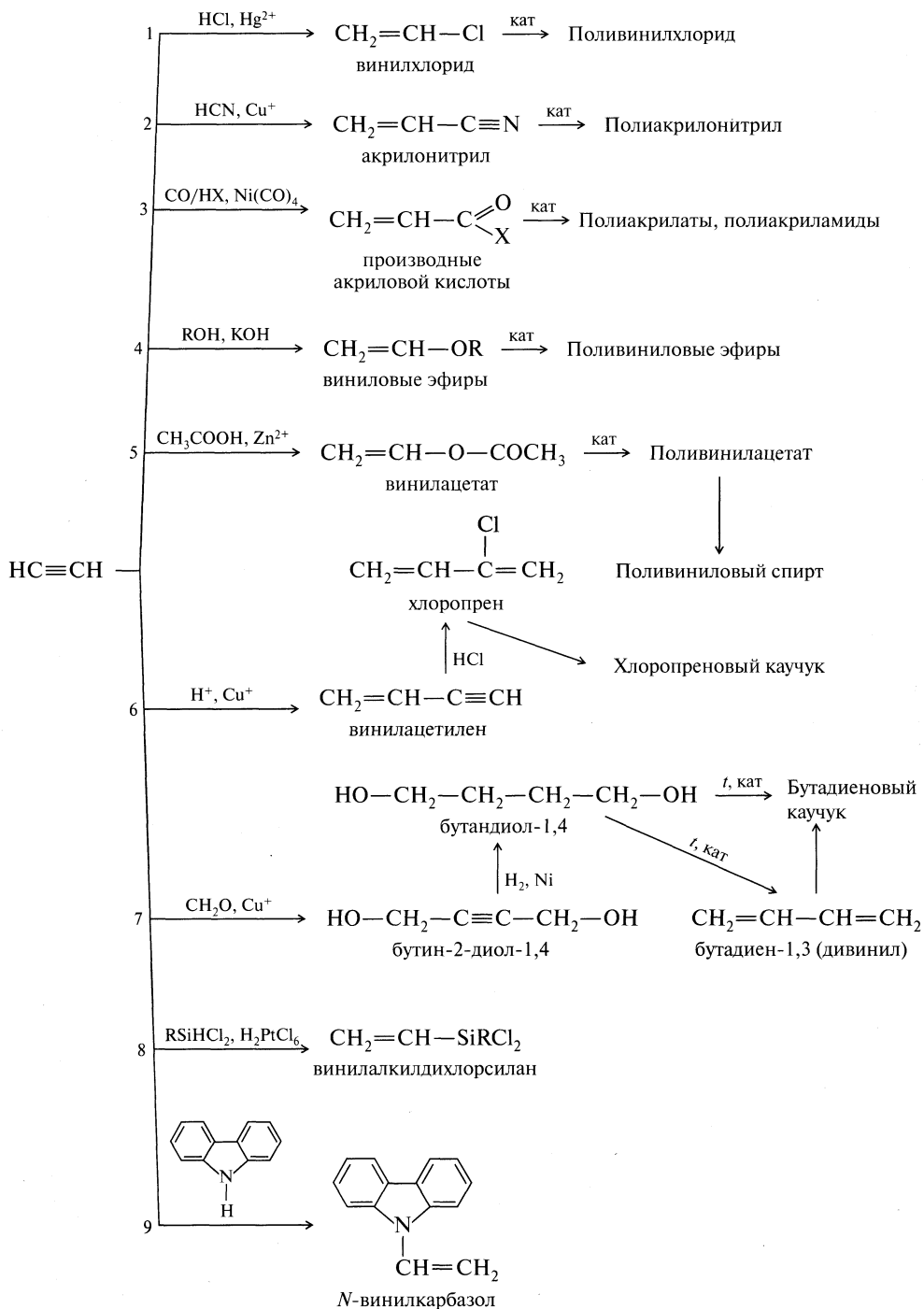
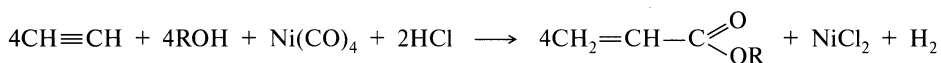


Схема 13.2. Использование ацетилена в химической промышленности



Если вместо воды использовать одноатомный спирт, образуется эфир акриловой кислоты:



Акриловую кислоту и ее производные применяют для изготовления водорастворимых полимеров и сополимеров, которые используют в качестве аппретур, связующих, диспергаторов. Примерно половина выпускаемых эфиров акриловой кислоты — *акрилатов* — расходуется на производство красок для внутренних и наружных покрытий. Покрытия отличаются стойкостью к истиранию, быстро сохнут и не желтеют. Лаки на основе акрилатов применяют для окраски бытовых приборов и кузовов автомобилей методом распыления.

Значительную часть производимых акрилатов используют в текстильной промышленности. В бумажной промышленности полиакрилаты применяют для мелования бумаги и картона, а также для получения покрытий.

Полимеры этил-, бутил- и 2-этилгексилакрилаты часто в комбинации со стиролом, винилацетатом или виниловыми эфирами являются составными частями многих клеев. Сополимеры этилакрилата и этилена представляют собой ценные эластомеры.

4. Основной способ получения поливиниловых эфиров в промышленности — винилирование спиртов ацетиленом в присутствии гидроксидов щелочных металлов или их алкоголятов при повышенных температурах и давлении в среде растворителя ацетилена или без него.

Простые виниловые эфиры являются мономерами для получения поливиниловых эфиров, которые представляют собой жидкие, каучукоподобные или твердые, светостойкие, химически инертные, термостойкие (до 200—250 °С) продукты, обладающие высокой адгезией к различным поверхностям.

Олигомеры винилизобутилового эфира — прекрасное средство для заживления ран и ожогов.

5. Винилацетат из ацетилена и уксусной кислоты может быть получен по двум технологическим вариантам: жидкофазному и газофазному.

Жидкофазный синтез винилацетата протекает в присутствии нитрата ртути(II) или фосфата ртути(II) в качестве катализатора. Жидкофазную технологию производства винилацетата в промышленности в настоящее время практически не применяют из-за ее нерентабельности.

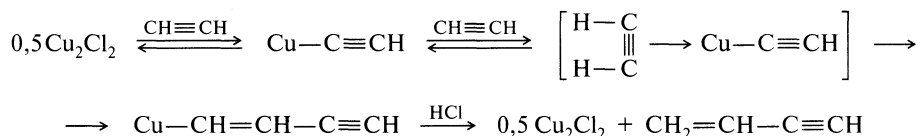
Как катализатор в процессе парофазного синтеза используется ацетат цинка, нанесенный на активированный уголь или другой носитель с развитой поверхностью.

Полимерные материалы, полученные на основе винилацетата, обладают рядом ценных свойств: хорошими адгезионными и связующими свойствами, светостойкостью, хорошими оптическими, электроизоляционными, волокнообразующими, механическими свойствами. Это определяет широкий спектр использования полимерных материалов на основе винилацетата в различных областях промышленности. Винилацетат широко используется для совместной полимеризации с этиленом и винилхлоридом. Из производных винилаце-

тата наибольшим спросом пользуются сополимеры винилацетата с дибутилмалеатом, дибутилфумаратом, 2-этилгексилакрилатом. Широко применяется также поливинилбутираль, предназначенный для изготовления безосколочных стекол.

6. Синтез хлоропрена на основе ацетилена осуществляют в две стадии: на первой стадии ацетилен димеризуется в винилацетилен, на второй — винилацетилен гидрохлорируется в хлоропрен.

Димеризацию ацетилена проводят при 60—70 °С в присутствии катализатора — хлорида меди(I). Превращение ацетилена происходит по механизму внедрения:

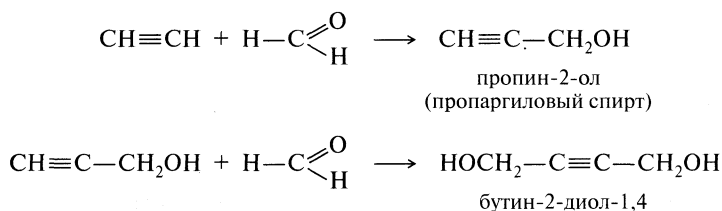


Гидрохлорирование винилацетилена проводят в водном растворе хлорида меди(I) при 40—50 °С.

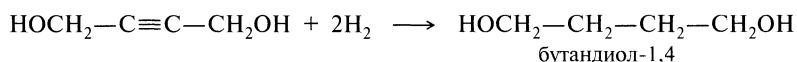
7. Бутиндиольный синтез бутадиена включает взаимодействие ацетилена и формальдегида с образованием бутин-2-диола-1,4 и последующее гидрирование его в бутиндиол и бутандиол; бутандиол дегидрируют в бутадиен.

Основную стадию — конденсацию ацетилена с формальдегидом с образованием бутин-2-диола-1,4 (метод Реппе) проводят при температуре 100 °С и давлении 0,5 МПа. В качестве катализатора применяют ацетиленид меди. Выход бутиндиола достигает по ацетилену 80% и по формальдегиду 90 %.

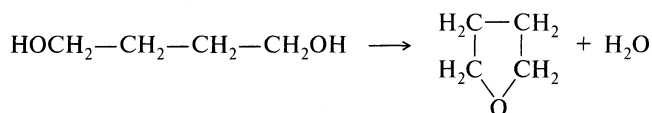
Синтез бутиндиола протекает в две стадии. На первой стадии образуется пропаргиловый спирт, который в присутствии катализатора присоединяет вторую молекулу формальдегида:



На второй стадии бутиндиол гидрируется с образованием бутандиола:

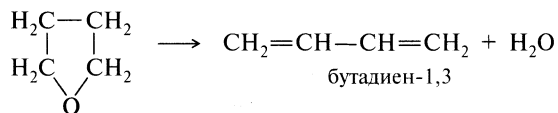


На третьей стадии бутандиол подвергают дегидратации с образованием тетрагидрофурана:



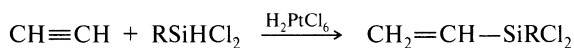
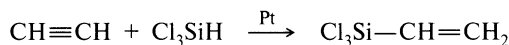
Дегидратацию осуществляют в жидкой фазе в присутствии фосфорной кислоты.

На заключительной стадии проводят дегидратацию тетрагидрофурана с образованием бутадиена:



Процесс проводят при температуре 270—290 °С и давлении 0,1 МПа в присутствии в качестве катализатора дигидрофосфата натрия NaH_2PO_4 .

8. Реакция гидросилирования заключается в присоединении кремнийорганических соединений, имеющих связь $\text{Si}-\text{H}$, по кратным связям ненасыщенных соединений. В качестве катализаторов наиболее широко применяют раствор гексахлорплатиновой кислоты H_2PtCl_6 в спиртах. В зависимости от природы исходных компонентов и катализатора гидросилирование проводят при 100—150 °С:



Из карбоцепных кремнийорганических полимеров наиболее известны поливинилтриорганосиланы, получаемые радикальной полимеризацией соответствующих мономеров:



Поливинилтриметилсилан и политриметилсилилпропен образуют эластичные пленки, обладающие высокой газо- и паропроницаемостью.

9. Винилирование карбазола ацетиленом проводят для получения *N*-винилкарбазола. Реакцию проводят под давлением 1,0—2,5 МПа в интервале температур 120—180 °С в присутствии в качестве катализатора гидроксидов щелочных и щелочноземельных металлов часто с промотирующими добавками (оксид цинка). В качестве растворителей используют циклогексан, уайт-спирит, *N*-метил-2-пирролидон и др. Наибольший выход конечного продукта достигается при использовании суперосновных сред — сильного основания в диметилсульфоксиде или ином апротонном биполярном растворителе: диметилформамиде, сульфолане, гексаметилтриамидофосфате и т. п., в которых происходит резкое повышение концентрации свободных анионов карбазола, осуществляющих нуклеофильную атаку ацетилена.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Адамantan 6
Азулен 91, 96
Акриловая кислота 361, 413, 421
Акрилонитрил 309, 365
— как диенофил 389
— получение 350, 356, 359, 413, 419
— применение 419, 421
Акролеин 88, 350, 360, 365
— гидратация 335
— как диенофил 389
Активированный комплекс 186—187
Ализарин 18
Алифатические соединения 26
Алкадиены 364 сл.
— гидрирование 316, 380
— изолированные 364
— кумулированные *см.* Аллены
— номенклатура 365
— образование π -комплексов металлов 384
— окисление 390
— полимеризация 385—386
— получение 365—369
— реакционные центры 378—380
— сопряженные 364; *см. также* Бутадиен-1,3
— спектральная идентификация 370—375
— строение 375—377
— электрофильное присоединение 380 сл.
— эпексидирование 384
Алканы 252 сл.
— галогенирование 281—296
— гидрокрекинг 278
— дегидрирование 312, 366
— дегидроциклизация 278
— изомеризация 278—280
— крекинг 274—277, 280—281, 312
— нитрование 298—301
— номенклатура 254—257
— окисление 301 сл.
— пиролиз 274, 396
— получение 257—263
— присоединение карбенов 307—308
— реакционные центры 271
— риформинг каталитический 278—279
— спектральная идентификация 265—268
— строение 268—270
— сульфоокисление 297—298
— сульфохлорирование 296—297
— термокаталитические превращения 278—279
— термохимические превращения 277—278
Алкены 310 сл.
— алкилирование 340—341
— галогенирование 324—326, 336
— гидратация 334—335
— гидрирование 259, 344
— гидроборирование 342—343
— гидрогалогенирование 328—330
— гидроформилирование 13, 339—340
— номенклатура 310—312
— озонирование 348—349
— окисление 346—350
— окислительный аммонолиз 350
— полимеризация 344—346
— получение 312—316
— присоединение
— — апротонных электрофильных реагентов 330—331
— — ацилгалогенидов 338
— — в присутствии пероксидов 331—334
— — карбенов 350
— — карбоновых кислот 335
— — минеральных кислот 336
— — оксокислот галогенов(I) 337
— — спиртов 335
— — фенолов 335
— — формальдегида 338, 366—367
— радикальное аллильное замещение 343—344
— радикальное присоединение 332—334
— реакционные центры 322—323
— спектральная идентификация 317—320
— строение 320—322
— теплоты гидрирования 321—322
— циклоприсоединение 350
— электрофильное присоединение 323 сл.
— — влияние природы растворителя 328
— — влияние природы реагента 327
— — влияние природы субстрата 326
— — механизм реакции 324
— — направление присоединения 328—330
— эпексидирование 347—348
Алкилирование
— алкенов 340—341
— алкинов 397—398
Алкины 394 сл.; *см. также* Ацетилен
— алкилирование 397—398
— галогенирование 409—410
— гидратация 411—413
— гидрирование 259, 407—408
— гидроборирование 410—411
— гидрогалогенирование 408—409
— димеризация 414
— карбонилирование 413—414
— кислотность 406—407
— номенклатура 394—395
— окисление до α -дикетонов 416—418
— окислительное расщепление 416
— полимеризация 415—416
— получение 390, 395—400
— присоединение карбенов 416
— реакции винилирования 412—413
— реакции с гипогалогенидами 407
— реакционные центры 406
— спектральная идентификация 401—403
— строение 403—405
— циклотетрамеризация 415

- циклотримеризация 415
- Аллены 364
 - галогенирование 391—392
 - гидрирование 389
 - димеризация 392
 - изомеризация 390
 - получение 368—369
 - применение 394
 - реакционные центры 379—380
 - спектральная идентификация 372—373
 - строение 377
 - электрофильное присоединение 390—391
- Аллил-анион 321
- Аллил-катион 321
- Аллил-радикал 321
- Аллилхлорид 360
- Аннулены 84, 95—96
- Антиароматичность 91
- Антрахинон-9,10 364
- Арины
 - способы получения 237
 - строение 236—237
 - химические свойства 238—239
- Ароматичность 90
 - графический метод оценки 97
 - критерии 93
 - строение соединений 91—93
- Атомная орбиталь 60 сл.
 - гибридизация 64—65
- Ацетилен 11, 13, 394
 - алкилирование 397—398
 - винилирование 413
 - галогенирование 409—410
 - гидратация 411
 - гидрогалогенирование 408—409
 - гидросилирование 423
 - горение 400, 416
 - димеризация 367, 414
 - карбонилирование 413
 - кислотность 406—407
 - конденсация с формальдегидом 366
 - получение 275, 395—396
 - применение 419—424
 - строение 403—405
- Ацетилениды 406—407
 - реакция с галогеноалканами 397—398
- Ациклические соединения 26
- Бензил 397, 416—417
- Бензин 309—310
- Бензойная кислота
 - кислотность 104, 112
- Бензол
 - получение 10—11, 415
 - строение и ароматичность 92—93
- Био закон 50
- Битум 310
- Бромирование; *см. также* Галогенирование
 - алканов 290—291
 - изопентана 292
- Бромониевый ион 325
- N*-Бромсукцинимид 291
- Бутадиен-1,3 364
 - галогенирование 380—384
 - гидрирование 85, 316, 380
 - гидрогалогенирование 380—384
 - гидроцианирование 14
 - ИК-спектр 371
 - как сопряженная система 84—85, 88
 - молекулярная диаграмма 89
 - молекулярные орбитали 85
 - ПМР-спектр 373
 - полимеризация 385—386
 - получение 338, 366—367, 422—423
 - применение 393
 - 1,2- и 1,4-присоединение 378, 381—384
 - строение 375—376
 - хлорирование 367—368
 - энергия ионизации 377
 - циклоприсоединение 386—388
- Бутан
 - дегидрирование 312, 366
 - конформации 59
 - получение 278, 407
- Бутандиол-1,3 338, 366
- Бутандиол-1,4 366
- Бутанол-1 313
- Бутанол-2 313
- Бутен-1 317, 343
 - аллильное замещение 343
 - дегидрирование 366
 - ИК-спектр 318
 - получение 313, 314
 - теплота гидрирования 322
- Бутен-2 311, 317
 - получение 275, 312, 313, 316, 407
 - стереоизомерия 320
 - теплота гидрирования 322
- Бутин-1 416
- Бутин-2 377, 395, 398, 400, 407, 415, 416
- Бутлерова* теория 97—99
- Вакер-процесс 349
- Валентных схем метод 67, 87—88
- Винилацетат 356—357, 421—422
- Винилацетилен 367, 414, 422
- Винилбензол *см.* Стирол
- Винилирование 412—413, 423
- Винилкупраты 368
- Винилметиловый эфир 365
- Виниловые эфиры 413, 421
- Винилхлорид 365, 419
 - гидрохлорирование 219
 - как сопряженная система 55
 - получение 354, 408
- Винные кислоты 47, 50
- Витамин В₁₂ 19
- Водородные связи 79 сл.
- Волновая функция 62, 66—67
- Восстановление; *см. также* Гидрирование

- галогеноалканов 260
- карбокатионов 225
- карбоильных соединений 262—263

Газойль 310**Галогенирование**

- алленов 391—392
- алкадиенов 380—384
- алканов 281—296
- алкенов 336
- алкинов 409—410

Гаммета уравнение 111 сл.**Гексадекан** 260, 302**Гексаметилбензол** 415**Гексан** 253, 254, 261, 263, 265, 266, 307**Гексен-3** 319, 411**Гексин-1** 411**Гектан** 257, 264**Гептан** 278, 305**Гетерофункциональные соединения** 27**Гетероциклические соединения** 26**Гибридизация орбиталей** 64—65**Гидратация**

- алкенов 334—335

- алкинов 411—413

Гидрирование

- алкадиенов 316, 380, 389
- алкенов 259, 344
- алкинов 259, 316, 407—408
- угля 257

Гидроборирование

- алкенов 342
- алкинов 410—411

Гидрогалогенирование

- алкадиенов 380—384
- алкенов 328—330
- алкинов 408—409

Гидроформилирование алкенов 13, 339—340**Гидроцианирование** 14**Гиперконъюгация** 86, 109**Глицериновый альдегид** 55—56**Гомологи** 252**Гомологизации реакция** 13**Гомологический ряд** 252**Гофмана правило** 314**Дебая уравнение** 137**Дегалогенирование** 232, 233, 314**Дегидратация**

- гликолей 366
- спиртов 312—313

Дегидрирование 274—275, 312, 366**Дегидробензол см. Арины****Дегидрогалогенирование** 232, 233, 313—314, 396—397**Декан** 257, 264**Диалкилкупраты лития** 261—262**Диастереомеры** 47**Диеновый синтез см. Циклоприсоединение****Диенофилы** 386—387, 393**Диены см. Алкадиены****2,2-Диметилбутан** 289**Диоксид углерода** 14, 15**Дипольный момент** 136 сл.

- алканов 270
- алкенов 321
- алкинов 405
- хлоралканов 104

Дифлон 6**Длины связей С—С** 269**Донорное число** 247**ЖМКО концепция** 243—244**Зайцева правило** 313—314**Замещение**

- нуклеофильное 23—25
- радикальное 343—344

Изобутан 253, 254, 255, 269, 275, 279, 281, 303

- алкилирование 361
- дипольный момент 270
- присоединение карбена 308
- окисление озоном 307
- энергия связи 269

Изобутилен 311

- алкилирование 340—341
- димеризация 341—342
- галогенирование 336
- гидратация 335
- гидрокарбонилирование 468
- гидрогалогенирование 329—330
- гидроформилирование 339
- полимеризация 344
- получение 320, 324
- присоединение карбоновых кислот 478
- присоединение сероводорода 410
- энергия ионизации 321

Изобутиловый спирт 342**Изомеризация алканов** 279—280**Изомерия** 37 сл.

- геометрическая 47—49
- конформационная 57—60
- оптическая 49 сл.
- пространственная 41 сл.
- структурная 39—41

Изооктан 302, 305

- получение 340—341, 342

Изопентан 253, 254, 255, 275, 281

- бромирование 292
- нитрование 299
- ПМР-спектр 267
- хлорирование 292
- ЯМР ¹³C-спектр 267

Изопрен 365

- гидрогалогенирование 383—384
- как сопряженная система 55
- полимеризация 241—242
- получение 367
- применение 393—394

- Изопропилацетилен 397
Изотопный состав элементов 173
ИК-спектроскопия
— алкадиенов 371—372
— алканов 266
— алкенов 317—318
— алкинов 401
Ингибиторы 222—223, 283
Индекс свободной валентности 89
Индиго 18
Индуктивный эффект 99 сл.
Интермедиаты 199—200, 204
Иодирование; *см. также* Галогенирование
— алканов 291
- Караша* пероксидный эффект 331—333
Карбанионы
— номенклатура 205
— способы получения 205—210
— строение 205
— химические свойства 211—212
— устойчивость 210—211
Карбены 229, 307—308, 350, 416
— номенклатура 230
— способы получения 231—236
— строение 230—231
— химические свойства 234—236
Карбин 415
Карбокатионы
— номенклатура 212—213
— перегруппировка 216
— способы получения 214—218
— строение 213—214
— химические свойства 219—220
— устойчивость 218—219
Карбоциклические соединения 26
Катализ 190 сл.
— кислотно-основной 192—193
— координационно-комплексный 193—194
— межфазный 194
— окислительно-восстановительный 194
Катенан 20
Квадрициклан 6
Керосин 309—310
Кетен 5
Кислоты
— *Бренстеда* 239
— жесткие 243
— *Льюиса* 241
— мягкие 243—244
— O—H 239
— S—H 239
— N—H 239
— C—H 210—211, 239, 407
Классификация
— органических реагентов 176—178
— органических реакций 178—180
— органических соединений 26—28
Конверсия метана 277
Константа
— заместителей 115, 116 сл.
— индуктивная 126 сл.
— нуклеофильная 118
— стерическая 130
— электрофильная 118—119
— кислотности 102, 103, 104, 112, 240
— реакционная 115, 119 сл.
— скорости реакции 181
Конфигурация молекулы 44
Конформация молекулы 45, 57—60
— антиперипланарные 59
— ациклических соединений 58—59
— диенов 60, 365
— заслоненные 58
— заторможенные 58
— синклинальные 59
Конформер 45
Крекинг алканов 274—277
Криптанты 19—20
Кубан 6
Кумол 359—360
- Лимитирующая стадия 184—185, 285—287
Локант 30
- Мак-Лафферти* перегруппировка 167
Малеиновая кислота 49
Марковникова правило 328—331, 408, 410
Масс-спектрометрия 159 сл.
— алкадиенов 375
— алканов 267—268
— алкенов 319—320
— алкинов 403
Мезомерный эффект 104 сл.
Метамерия 41
Метан 9, 12, 14, 252, 254, 256, 263, 266
— конверсия 277
— пиролиз 274—275
— получение 258, 260, 262
— строение 268—269
— фторирование 288
— хлорирование 289, 295
2-Метилбутадиен-1,3 *см.* Изопрен
3-Метилбутадиен-1,2 372, 373, 374, 390
Метилен *см.* Карбены
2-Метилпропан *см.* Изобутан
Метилциклопропан 350
Метод
— валентных схем 67, 87—88
— ЛКАО 67
— молекулярных орбиталей 65—67, 88—90
Механизм реакции
— методы изучения 198 сл.
Молекулярная рефракция 86, 135—136
Молекулярные орбитали 60 сл.
— бутадиена-1,3 85
— несвязывающие 66
— разрыхляющие 66
— связывающие 66
Молочная кислота 43

Напряжение

- *Байера* 57
- *Прелог* 57
- связей 57
- торсионное 57
- Неопентан 254, 255, 261, 269, 276, 308
- Нефть 7—10, 309—310
- Никотин 18
- Нитрование алканов 298—301
- Номенклатура 28 сл.
 - алкадиенов 365
 - алканов 253—257
 - алкенов 310—312
 - алкинов 294—295
 - анионов 205
 - заместительная 30
 - катионов 212—213
 - радикально-функциональная 35—36
 - рациональная 29
 - систематическая IUPAC 29 сл.
 - стереохимическая
 - — *R,S*- 51—53
 - — *E,Z*- 48
 - — *D,L*- 54—56
 - тривиальная 29
 - углеводородных радикалов 36

Озониды 348**Озонирование 348****Окисление**

- алканов 301
- — высокотемпературное 301—302
- — озоном 306—307
- — парофазное 302—306
- алкенов 346—350
- алкинов 416—418
- алленов 390
- анионов 224
- *бис*-гидразонов 397

Октановое число 302**Оксосинтез 361****Оптическая активность 50—51****Оптическая спектроскопия 139 сл.****Ось симметрии 45****Основания**

- *Брёнстеда* 240
- жесткие 243—244
- *Льюиса* 241
- мягкие 243—244

Параметр полярности растворителей 247—248**Парафин 252****Парафиновые углеводороды 252, 309****Пентадиен-1,3 374****Пентален 91****Перегруппировки 179**

- карбокатионов 216—217

Петролейный эфир 310**Пиридин 26****Пиролиз 309**

- алканов 274, 396

- эфиров карбоновых кислот 314—315

- эфиров ксантогеновой кислоты 315

Плоскость симметрии 45**Показатель преломления света 135****Поливинилхлорид 354, 419****Полимеризация**

- алкинов 415—416
- анионная 345
- карбенов 234
- катионная 344—345
- координационная 345—346
- сопряженных диенов 385—386

Полистирол 362**Полиэтилен 352—353****Поляризуемость 136—138****Порядок связи 89—90****Потенциал ионизации 140—141, 164****Природный газ 7—9, 310****Пропан 254, 269, 275, 278**

- дипольный момент 270

- нитрование 300

- окисление 303

- хлорирование 199

- энергия ионизации 321

- энергия связи 269

Пропанол-1 313, 343**Пропанол-2 343, 359****Пропен 309, 311, 317, 389, 405**

- аллильное замещение 343

- гидратация 343, 359

- гидроборирование—окисление 343

- гидрогалогенирование 195, 329

- — в присутствии пероксидов 332—333

- гидроформилирование 340

- окислительный аммонолиз 350, 359

- ПМР-спектр 319

- получение 313

- применение 357—361

- присоединение серной кислоты 336

- присоединение формальдегида 338

- теплота гидрирования 322

- хлорирование 360

- энергия ионизации 321

Пропеналь см. Акролеин**Пропеновая кислота см. Акриловая кислота****Пропилен см. Пропен****Пропин 389, 394, 396, 400, 405, 415****Протониевый ион 325****Радикалы**

- номенклатура 221

- перегруппировка 216

- способы получения 223—225

- строение 221—222

- химические свойства 227—229

- устойчивость 225—227

Радиолиз 224**Растворители 244 сл.**

- влияние на скорость реакций 249—251

- неполярные апротонные 246
- полярность 247—248
- полярные апротонные 246
- протонные 246—247
- Реагенты 176 сл.
- нуклеофильные 176—177
- электрофильные 177—178
- Реактив
- *Гриньяра* 260—261
- *Йоцича* 397—399
- Реакции
- замещения 179
- кинетическое уравнение 181
- лимитирующая стадия 184—185
- молекулярность 182—184
- молекулярные 180
- порядок 181
- присоединения 178
- скорость 182 сл.
- тепловой эффект 188—189
- элиминирования 178—179
- Реакционная способность 23—25, 180—181
- Реакция
- *Бородина* 366
- *Вагнера* 346
- *Виттига* 315, 369
- *Воля—Циглера* 344
- *Вюрца* 261
- *Гарриеса* 348—349
- *Глазера* 398—399, 414
- *Дильса—Альдера* 124, 238—239, 350, 386—389, 393
- *Дюма* 262
- *Ипатьева* 340—341
- *Кадио—Ходкевича* 400
- *Кижнера—Вольфа* 262—263
- *Клемменсена* 262—263
- *Кневенагеля* 316
- *Кольбе* 224, 262
- *Криге* 347
- *Кучерова* 411—413
- *Лебедева* 367
- *Львова* 343
- *Неницеску* 338
- *Прилежаева* 347—348
- *Принса* 338, 364, 366
- *Реппе* 13, 366
- *Фаворского* 367
- *Фишера—Тропша* 12, 258—259, 277
- *Чугаева* 315
- *Штрауса* 367, 414
- Резонансные структуры 87—88
- Рефрактометрия 135—136
- Риформинг 278—279
- Ротаксан 20
- Саран 354
- Синтез-газ 12—14, 258, 277
- Скорость реакции 182 сл.
- влияние изотопного состава 195
- влияние катализатора 190 сл.
- влияние растворителя 203
- влияние температуры 185—186
- Сопряжение 84 сл.
- энергия 85—86
- ρ, π - 56—57
- σ, π - 84—86
- π, π - 86
- Спектроскопия
- инфракрасная 141 сл.
- фотоэлектронная 140—141
- электронная 146 сл.
- электронная трансмиссионная 141
- электронного парамагнитного резонанса 157 сл.
- ядерного магнитного резонанса 148 сл.
- Сtereoизомерия 41 сл.
- Степень ионности связи 75
- Сtereoхимия 41 сл.
- Стивенсона* правило 166—167
- Стильбен 315, 364
- Стирол 326
- получение 309, 313
- применение 362—364
- Сульфокисление алканов 297—298
- Сульфохлорирование алканов 296—297
- Сульфурилхлорид 290
- Таутомерия 40—41
- Тафта* уравнение 126 сл.
- Теории химической связи 60 сл., 97 сл.
- Теплоты
- гидрирования 85, 93, 322
- сгорания органических соединений 301
- Термолиз 223
- Тefлон 6
- Тиофен 26, 95
- Толан 395, 397, 409, 416
- Топологическая изомерия 40
- Углеводороды 26
- Углерод
- аллотропные модификации 20—21
- строение атома 63—65
- Уголь каменный 10—11
- Ундеканон-2 350
- Ундецен-1 350
- Фенилацетилен 395, 409, 417
- ИК-спектр 401
- кислотность 407
- ПМР-спектр 402
- Ферроцен 6
- Формальдегид 338, 366—367
- Формулы
- перспективные 42—43
- проекционные *Ньюмена* 42—43
- проекционные *Фишера* 42—44

- Фотолиз 223—224, 232
Фторирование; *см. также* Галогенирование
— алканов 288—289
Фуллерен 21
Фульвен 90
Фумаровая кислота 49
Функциональная группа 27
— дипольные моменты 138
— индуктивные эффекты 100
— поляризуемость 138
— полярность 76—77
Фуран 95
- Характеристическая группа 30
Химическая связь 67 сл.
— водородная 79—81
— длина 72—73
— донорно-акцепторная 77—79
— ионная 68—69
— ковалентная 69 сл.
— — делокализованная 83 сл.
— — локализованная 69—72
— ноль-электронная 81—83
— полярность 74—76
— семиполярная 79
— энергия 73—74
Химический сдвиг 149 сл.
Хинолин 26
Хиральность 46
2-Хлорбутан 313
Хлорирование; *см. также* Галогенирование
— алканов 289—290
— изопентана 292
— 1-хлорбутана 295
Хлоропрен 367—368, 422
2-Хлорэтанол 353
Хэммонда постулат 293
Хюккеля
— метод 88—89
— правило 93 сл.
- Центр симметрии 45
Цетан *см.* Гексадекан
Цетановое число 302
Цианид аммония 17
Циглера—Натта катализатор 345, 353, 357, 386
Циклобутadiен 91, 96
Циклогексанон 411
Циклогексен 344, 347, 386
Циклооктатетраен 415
Циклоприсоединение 238, 350, 386—389, 393, 416
Циклопропенил-катион 95, 96
- Циклотетрамеризация алкинов 415
Циклотримеризация алкинов 415
Циннаматы 364
- Шредингера* уравнение 62
- Эйкозан 257
Электролиз карбоновых кислот 262
Электронная спектроскопия
— алкадиенов 370—371
— алканов 265
— алкенов 317
— алкинов 401
Электроотрицательность 74—76
Энантиомеры 46
Энергетическая диаграмма реакции 187—190
Энергия
— активации 186
— — диссоциации алканов 276
— ионизации 321, 377, 404
— связей 73, 80, 269, 404
Этан 254, 263, 269, 275, 321, 407
— галогенирование 288
— ИК-спектр 266
— энергия связи 269
Этанол
— получение 13, 352
— превращение в бутadiен-1,3 367
Этилен 13, 14, 275, 309, 310
— гидратация 352
— гидроформилирование 339
— кислотность 407
— окисление 349
— полимеризация 344—345, 352—353
— применение 351—357
— хлорирование 354
— энергия ионизации 321
Этиленоксид 353
Этинилмагнийбромид *см.* Реактив Июичи
Эффект
— индуктивный 99 сл.
— мезомерный 104 сл.
— парниковый 15
— поля 101
— пространственные 110—111
— сверхсопряжения 108 сл.
- ЯМР-спектроскопия
— алкадиенов 372—375
— алканов 266—267
— алкенов 318—319
— алкинов 401—402

ОГЛАВЛЕНИЕ

| | |
|--------------------------|---|
| <i>Предисловие</i> | 3 |
|--------------------------|---|

ЧАСТЬ I

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

| | |
|--|-----|
| Глава 1. Основные этапы развития органической химии | 5 |
| 1.1. Предмет органической химии | 5 |
| 1.2. Источники органических соединений | 7 |
| 1.3. Основная проблема органической химии | 16 |
| Глава 2. Классификация, номенклатура и изомерия органических соединений | 26 |
| 2.1. Классификация органических соединений | 26 |
| 2.2. Номенклатура органических соединений | 28 |
| 2.3. Изомерия органических соединений | 37 |
| Глава 3. Химическая связь и строение органических соединений | 60 |
| 3.1. Теории химической связи | 60 |
| 3.2. Типы химических связей в органических соединениях | 67 |
| 3.3. Квантово-химическое описание делокализованной ковалентной связи | 87 |
| Глава 4. Качественная оценка реакционной способности органических соединений. Теория электронных смещений | 97 |
| 4.1. Теория А. М. Бутлерова | 97 |
| 4.2. Индуктивный эффект и эффект поля | 99 |
| 4.3. Мезомерный эффект | 104 |
| 4.4. Эффект сверхсопряжения | 108 |
| 4.5. Пространственные эффекты | 110 |
| Глава 5. Количественная оценка реакционной способности органических соединений | 111 |
| 5.1. Уравнение Гаммета | 111 |
| 5.2. Уравнение Тафта | 126 |
| 5.3. Примеры практического использования корреляционных соотношений | 131 |
| Глава 6. Физические методы исследования органических соединений | 134 |
| 6.1. Электрические свойства молекул | 134 |
| 6.2. Оптическая спектроскопия | 139 |
| 6.3. Спектроскопия ядерного магнитного резонанса | 148 |
| 6.4. Масс-спектрометрия | 159 |
| Глава 7. Классификация, кинетика и термодинамика органических реакций | 176 |
| 7.1. Классификация реагентов | 176 |
| 7.2. Классификация реакций | 178 |

| | |
|--|------------|
| 7.3. Кинетика органических реакций | 180 |
| 7.4. Методы установления механизмов реакций | 198 |
| Глава 8. Интермедиаты в органических реакциях | 204 |
| 8.1. Классификация интермедиатов | 204 |
| 8.2. Карбанионы | 205 |
| 8.3. Карбокатионы | 212 |
| 8.4. Радикалы | 221 |
| 8.5. Карбены | 229 |
| 8.6. Арины | 236 |
| Глава 9. Теории кислот и оснований. | |
| Роль среды в химических процессах | 239 |
| 9.1. Кислотность и основность органических соединений | 239 |
| 9.2. Концепция жестких и мягких кислот и оснований (ЖМКО) | 243 |
| 9.3. Растворители и их роль в химических процессах | 244 |

ЧАСТЬ II

ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ И РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ АЦИКЛИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ. МЕТОДЫ ИХ СИНТЕЗА

| | |
|---|------------|
| Глава 10. Алканы | 252 |
| 10.1. Классификация. Номенклатура. Изомерия | 252 |
| 10.2. Способы получения | 257 |
| 10.3. Физические свойства | 263 |
| 10.4. Спектральные методы идентификации | 265 |
| 10.5. Электронное и пространственное строение | 268 |
| 10.6. Прогноз направлений химических превращений и реакционной способности | 271 |
| 10.7. Химические свойства | 273 |
| 10.8. Отдельные представители. Применение | 309 |
| Глава 11. Алкены | 310 |
| 11.1. Классификация. Номенклатура. Изомерия | 310 |
| 11.2. Способы получения | 312 |
| 11.3. Физические свойства | 316 |
| 11.4. Спектральные методы идентификации | 317 |
| 11.5. Электронное и пространственное строение | 320 |
| 11.6. Прогноз направлений химических превращений и реакционной способности | 322 |
| 11.7. Химические свойства | 323 |
| 11.8. Отдельные представители. Применение | 351 |
| Глава 12. Алкадиены | 364 |
| 12.1. Классификация. Номенклатура. Изомерия | 364 |
| 12.2. Способы получения | 365 |
| 12.3. Физические свойства | 369 |
| 12.4. Спектральные методы идентификации | 370 |

| | |
|---|------------|
| 12.5. Электронное и пространственное строение | 375 |
| 12.6. Прогноз направлений химических превращений и реакционной способности | 378 |
| 12.7. Химические свойства | 380 |
| 12.8. Отдельные представители. Применение | 393 |
| Глава 13. Алкины | 394 |
| 13.1. Классификация. Номенклатура. Изомерия | 394 |
| 13.2. Способы получения | 395 |
| 13.3. Физические свойства | 400 |
| 13.4. Спектральные методы идентификации | 401 |
| 13.5. Электронное и пространственное строение | 403 |
| 13.6. Прогноз направлений химических превращений и реакционной способности | 405 |
| 13.7. Химические свойства | 406 |
| 13.8. Отдельные представители. Применение | 418 |
| <i>Предметный указатель</i> | <i>424</i> |

*Александр Иванович ГАЛОЧКИН,
Ирина Викторовна АНАНЬИНА*

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Книга 1.

Теоретические основы. Ациклические углеводороды

Учебное пособие

Издание второе, исправленное

Зав. редакцией естественнонаучной
литературы *М. В. Рудкевич*
Выпускающие *Т. С. Симонова, Е. С. Крюков*

ЛР № 065466 от 21.10.97
Гигиенический сертификат 78.01.10.953.П.1028
от 14.04.2016 г., выдан ЦГСЭН в СПб

Издательство «ЛАНЬ»
lan@lanbook.ru; www.lanbook.com
196105, Санкт-Петербург, пр. Ю. Гагарина, д. 1, лит. А.
Тел./факс: (812) 336-25-09, 412-92-72.
Бесплатный звонок по России: 8-800-700-40-71

Подписано в печать 07.09.18.
Бумага офсетная. Гарнитура Школьная. Формат 70×100 ¹/₁₆.
Печать офсетная. Усл. п. л. 35,43. Тираж 100 экз.

Заказ № 551-18.

Отпечатано в полном соответствии
с качеством предоставленного оригинал-макета
в АО «Т8 Издательские Технологии».
109316, г. Москва, Волгоградский пр., д. 42, к. 5.

ГДЕ КУПИТЬ

ДЛЯ ОРГАНИЗАЦИЙ:

Для того, чтобы заказать необходимые Вам книги,
достаточно обратиться в любую из торговых компаний
Издательского Дома «ЛАНЬ»:

по России и зарубежью

«ЛАНЬ-ТРЕЙД»

РФ, 196105, Санкт-Петербург, пр. Ю. Гагарина, 1

тел.: (812) 412-85-78, 412-14-45, 412-85-82

тел./факс: (812) 412-54-93

e-mail: trade@lanbook.ru

ICQ: 446-869-967

www.lanbook.com

пункт меню «Где купить»

раздел «Прайс-листы, каталоги»

в Москве и в Московской области

«ЛАНЬ-ПРЕСС»

109387, Москва, ул. Летняя, д. 6

тел.: (499) 178-65-85, 722-72-30

e-mail: lanpress@lanbook.ru

в Краснодаре и в Краснодарском крае

«ЛАНЬ-ЮГ»

350901, Краснодар, ул. Жлобы, д. 1/1

тел.: (861) 274-10-35

e-mail: lankrd98@mail.ru

ДЛЯ РОЗНИЧНЫХ ПОКУПАТЕЛЕЙ:

интернет-магазин

Издательство «Лань»: <http://www.lanbook.com>

магазин электронных книг

Global F5

<http://globalf5.com/>



Мы будем благодарны Вам
за пожелания по издаваемой нами литературе,
а также за предложения по изданию книг
новых авторов или переизданию
уже существующих трудов.

Мы заинтересованы в сотрудничестве
с высшими учебными заведениями
и открыты для Ваших предложений
по улучшению нашего взаимодействия.

Теперь Вы можете звонить нам бесплатно
из любых городов России по телефону

8-800-700-40-71

Дополнительную информацию
и ответы на вопросы Вы также можете получить,
обратившись по электронной почте:

market@lanbook.ru