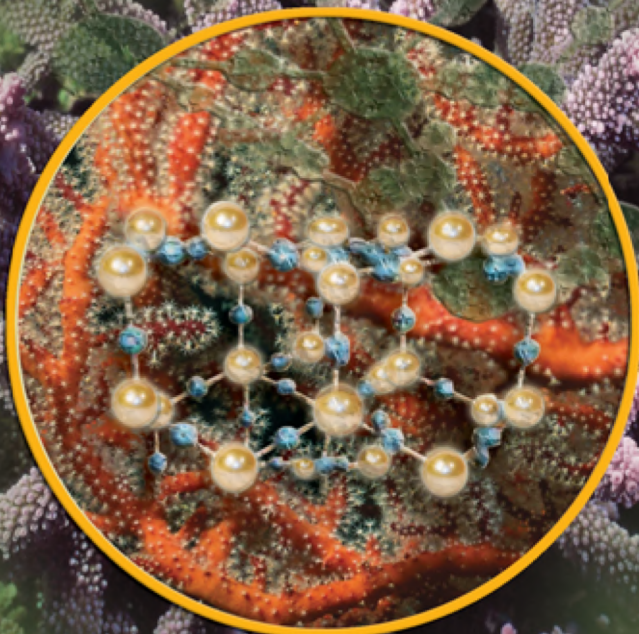


УЧЕБНИК ДЛЯ ВЫСШЕЙ ШКОЛЫ

В. Ф. Травень

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

I



Лаборатория
ЗНАНИИ

В. Ф. Травень

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

в трех томах

I

Допущено
Учебно-методическим объединением
по классическому образованию в качестве учебного
пособия для студентов высших учебных заведений,
обучающихся по специальности 020201 –
фундаментальная и прикладная химия

7-е издание, электронное



Москва
Лаборатория знаний
2020

УДК 547(075.8)
ББК 24.2я73
Т65

Серия основана в 2009 г.

Травень В. Ф.

Т65 Органическая химия : учебное пособие для вузов : в 3 т. Т. I / В. Ф. Травень. — 7-е изд., электрон. — М. : Лаборатория знаний, 2020. — 401 с. — (Учебник для высшей школы). — Систем. требования: Adobe Reader XI ; экран 10". — Загл. с титул. экрана. — Текст : электронный.

ISBN 978-5-00101-746-2 (Т. I)

ISBN 978-5-00101-745-5

Первое издание учебника «Органическая химия», изданного в 2004 году, получило заслуженное признание среди студентов и преподавателей. Вместе с тем переход на двухуровневую систему высшего образования предъявляет новые требования к содержанию учебников, что явилось причиной существенной переработки книги. В настоящем переработанном издании учебный материал систематизирован с учетом степени глубины изучения предмета: для начального освоения дисциплины в основных разделах излагаются фундаментальные сведения, а специализирующимся в области органической химии и продолжающим обучение после получения степени бакалавра адресованы разделы «Для углубленного изучения». Издание учебника подготовлено в комплекте с задачником (В. Ф. Травень, А. Ю. Сухоруков, Н. А. Пожарская «Задачи по органической химии») и практикумом (В. Ф. Травень, А. Е. Щекотихин «Практикум по органической химии»). Данный набор учебных изданий обеспечивает двухуровневое изложение учебного материала и не имеет аналогов.

Для студентов, аспирантов и преподавателей химических факультетов университетов и химико-технологических вузов.

УДК 547(075.8)

ББК 24.2я73

Деривативное издание на основе печатного аналога: Органическая химия : учебное пособие для вузов : в 3 т. Т. I / В. Ф. Травень. — 6-е изд., испр. — М. : Лаборатория знаний, 2019. — 368 с. : ил. — (Учебник для высшей школы). — ISBN 978-5-00101-170-5 (Т. I); ISBN 978-5-00101-169-9.

ISBN 978-5-00101-746-2 (Т. I)

ISBN 978-5-00101-745-5

© Лаборатория знаний, 2015

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ ко второму изданию	9
ПРЕДИСЛОВИЕ к первому изданию	11
От автора	13
Сокращения и обозначения	15
ВВЕДЕНИЕ	17

ТОМ I

Глава 1. ПРИРОДА КОВАЛЕНТНОЙ СВЯЗИ. ЭЛЕКТРОННЫЕ ЭФФЕКТЫ. КИСЛОТЫ И ОСНОВАНИЯ	23
1.1. Классификация органических соединений	23
1.2. Номенклатура органических соединений	27
1.2.1. Тривиальная номенклатура	27
1.2.2. Рациональная номенклатура	27
1.2.3. Систематическая номенклатура ИЮПАК	27
1.2.4. Радикало-функциональная номенклатура	32
1.3. Природа ковалентной связи	32
1.3.1. Атомные орбитали	32
1.3.2. Правило октетов и формулы Льюиса	35
1.3.3. Способы образования ковалентной связи	36
1.3.4. Заряды на атомах	38
1.4. Гибридизация атомных орбиталей и форма органических молекул	39
1.4.1. sp^3 -Гибридизация	40
1.4.2. sp^2 -Гибридизация	41
1.4.3. sp -Гибридизация	42
1.5. Параметры ковалентной связи	43
1.5.1. Энергия связи	43
1.5.2. Длина связи. Ковалентный радиус атома	44
1.5.3. Полярность связи	45
1.5.4. Поляризуемость связи	47
1.5.5. Ван-дер-ваальсов радиус атома	48
1.6. Электронные эффекты. Резонанс	49
1.6.1. Индуктивный эффект	49
1.6.2. Эффекты сопряжения	52
1.6.3. Резонанс	55

1.7. Межмолекулярные взаимодействия в органических соединениях	57
1.7.1. Дисперсионные взаимодействия	58
1.7.2. Водородные связи	59
1.8. Природа ковалентной связи с позиций теории молекулярных орбиталей	60
1.8.1. Основные положения теории молекулярных орбиталей	60
1.8.2. Простой метод Хюккеля (метод МОХ)	63
1.9. Классификация органических реакций	69
1.9.1. Классификация по типу превращения субстрата	69
1.9.2. Классификация по типу активирования	72
1.9.3. Классификация по характеру разрыва связей	72
1.10. Одноэлектронные реакции	76
1.10.1. Потенциалы ионизации	77
1.10.2. Электронное сродство органических молекул	78
1.10.3. «Жесткие» и «мягкие» электронные оболочки молекул	80
1.11. Кислоты и основания. Теория Брёнстеда	81
1.11.1. Кислоты Брёнстеда	81
1.11.2. Основания Брёнстеда	88
1.11.3. Термодинамический контроль органических реакций	89
1.11.4. Влияние сольватации на кислотно-основные равновесия	91
1.12. Обобщенная теория кислот и оснований.	
Кислотно-основные реакции Льюиса	95
1.12.1. Кислоты Льюиса	95
1.12.2. Основания Льюиса	95
1.12.3. Кислотно-основные реакции Льюиса. Карбокатионы	96
1.13. Концепция механизма органической реакции	100
1.13.1. Механизм	100
1.13.2. Кинетика	102
1.13.3. Кинетический контроль органической реакции	104
1.14. Кислотно-основные реакции с позиций теории молекулярных орбиталей	106
1.14.1. «Жесткие» и «мягкие» реагирующие системы	106
1.14.2. Зарядовый и орбитальный контроль органической реакции	108
1.14.3. Концепция граничных орбиталей	110
Для углубленного изучения	112
Количественное описание эффектов заместителей и реакционной способности: σ -анализ	112
Дополнения	118
Органическая химия и жизнь	118
Глава 2. АЛКАНЫ	121
2.1. Номенклатура и изомерия	122
2.2. Способы получения	124
2.2.1. Алканы в природе. Природные источники	124
2.2.2. Методы синтеза	125

2.3. Физические свойства и строение	127
2.3.1. Физические свойства	127
2.3.2. Пространственное строение	129
2.3.3. Электронное строение. Потенциалы ионизации и электронное сродство	132
2.4. Радикальные реакции	135
2.4.1. Хлорирование метана	135
2.4.2. Хлорирование гомологов метана. Устойчивость свободных радикалов	138
2.4.3. Реакции алканов с другими галогенами	143
2.4.4. Другие радикальные реакции	145
2.5. Теплоты образования молекул и теплоты реакций	150
2.5.1. Теплоты сгорания, теплоты образования и стабильность органических молекул	150
2.5.2. От энергий связей к теплотам реакций	153
Для углубленного изучения	155
Радикальные реакции	155
Ионные реакции	156
Реакции в присутствии соединений переходных металлов	159
Дополнения	160
Инициаторы и ингибиторы радикальных реакций в химии и биологии	160
 Глава 3. СТЕРЕОИЗОМЕРИЯ	 165
3.1. Соединения с одним хиральным центром	165
3.1.1. Хиральные атомы и молекулы	165
3.1.2. Оптическая активность	169
3.1.3. Способы изображения энантиомеров	171
3.1.4. <i>D,L</i> -Номенклатура	172
3.1.5. <i>R,S</i> -Номенклатура	175
3.2. Соединения с двумя хиральными центрами	179
3.2.1. Соединения с двумя разными хиральными центрами	180
3.2.2. Соединения с двумя одинаковыми хиральными центрами	181
3.3. Химические реакции и стереоизомерия	183
3.4. Методы разделения смесей энантиомеров	184
Для углубленного изучения	185
Может ли прохиральная реакция быть стереоселективной?	185
Дополнения	190
Хиральность и биологическая активность. Хиральные лекарства	190
 Глава 4. ЦИКЛОАЛКАНЫ	 194
4.1. Номенклатура. Геометрическая изомерия	194
4.2. Способы получения	196
4.3. Физические свойства и строение	199
4.3.1. Типы напряжений и природа связей	199
4.3.2. Пространственное строение	201
4.3.3. Природа связей в циклопропане	203

4.4. Реакции	205
4.4.1. Реакции с водородом	206
4.4.2. Реакции с минеральными кислотами	206
4.4.3. Реакции с галогенами	207
4.5. Stereoизомерия замещенных циклоалканов	208
4.5.1. Монозамещенные циклоалканы	208
4.5.2. Дизамещенные циклоалканы	209
Для углубленного изучения	212
Радикальные реакции циклоалканов	212
Ионные перегруппировки циклоалканов	213
Стереоселективные реакции получения замещенных циклогексанов	217
Дополнения	219
Терпены и стероиды. Душистые вещества и половые гормоны	219
 Глава 5. АЛКЕНЫ	 223
5.1. Номенклатура и изомерия	223
5.2. Способы получения	225
5.3. Физические свойства и строение	229
5.3.1. Физические свойства	229
5.3.2. Электронное строение. Потенциалы ионизации и электронное сродство	231
5.4. Реакции	233
5.4.1. Электрофильное присоединение	233
5.4.2. Радикальное присоединение	257
5.4.3. Радикальное замещение	260
5.4.4. Гидрирование	262
5.4.5. Окисление	266
5.4.6. Присоединение карбенов и карбеноидов	274
5.4.7. Полимеризация	277
Для углубленного изучения	282
Реакции алкенов с другими электрофильными реагентами	282
Реакции алкенов с активированными электрофильными реагентами	286
Энантиоселективные реакции дигидроксилирования и эпоксицирования	289
Дополнения	292
Биоразлагаемые полимеры	292
 Глава 6. АЛКИНЫ	 296
6.1. Номенклатура	296
6.2. Способы получения	297
6.3. Физические свойства и строение	300
6.3.1. Физические свойства	300
6.3.2. Пространственное и электронное строение	300

6.4. Реакции	302
6.4.1. Кислотность алкинов и нуклеофильные свойства ацетиленидов	302
6.4.2. Потенциалы ионизации и электронное сродство	305
6.4.3. Электрофильное присоединение	306
6.4.4. Нуклеофильное присоединение	314
6.4.5. Стереоселективное восстановление алкинов	317
6.4.6. Окисление	319
6.4.7. Олигомеризация и полимеризация	320
Для углубленного изучения	322
Другие реакции винилборанов	322
Реакции кросс-сочетания алкинов	323
Дополнения	325
Феромоны. Как общаются насекомые	325
Глава 7. ДИЕНЫ	328
7.1. Классификация и номенклатура	328
7.2. Способы получения	331
7.3. Физические свойства и строение	333
7.3.1. Физические свойства	333
7.3.2. Пространственное и электронное строение 1,3-бутадиена	333
7.4. Реакции	337
7.4.1. Электрофильное присоединение к сопряженным диенам	337
7.4.2. Свободнорадикальное присоединение к сопряженным диенам	342
7.4.3. Окисление сопряженных диенов	343
7.4.4. Гидрирование сопряженных диенов	343
7.4.5. Полимеризация сопряженных диенов	343
7.4.6. Перициклические реакции сопряженных диенов и полиенов	345
Для углубленного изучения	350
Орбитальный контроль и стереоспецифичность электроциклических реакций	350
Орбитальный контроль и стереоспецифичность реакций циклоприсоединения	354
Реакции циклоприсоединения ионных реагентов	358
Дополнения	359
Фотохимия. Механизм зрения и природа цвета	359
ЛИТЕРАТУРА	365
ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ	369

ТОМ II

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ

Глава 8. АРОМАТИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ. КРИТЕРИИ АРОМАТИЧНОСТИ

Глава 9. ЭЛЕКТРОФИЛЬНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ В АРОМАТИЧЕСКОМ РЯДУ

Глава 10. АЛКИЛ- И АЛКЕНИЛБЕНЗОЛЫ

Глава 11. ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИЕ АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

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

Глава 13. ГАЛОГЕНПРОИЗВОДНЫЕ АЛКАНОВ

Глава 14. ГАЛОГЕНАЛКЕНЫ И ГАЛОГЕНАРЕНЫ

Глава 15. ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Глава 16. СПИРТЫ

Глава 17. ФЕНОЛЫ

Глава 18. ПРОСТЫЕ ЭФИРЫ. ЦИКЛИЧЕСКИЕ ЭФИРЫ

Глава 19. АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ

ТОМ III

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ

Глава 20. КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ

Глава 21. СУЛЬФОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

Глава 22. НИТРОСОЕДИНЕНИЯ

Глава 23. АМИНЫ

Глава 24. ДИАЗОСОЕДИНЕНИЯ

Глава 25. ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Глава 26. УГЛЕВОДЫ

Глава 27. АМИНОКИСЛОТЫ, ПЕПТИДЫ И БЕЛКИ

Глава 28. НУКЛЕИНОВЫЕ КИСЛОТЫ

ПРИЛОЖЕНИЯ

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

ПРЕДИСЛОВИЕ

КО ВТОРОМУ ИЗДАНИЮ

Учебник профессора В.Ф. Травеня «Органическая химия», первое издание которого появилось в 2004 году, прекрасно зарекомендовал себя в качестве одного из классических учебников для университетского образования. Настоящее второе издание существенным образом расширено. Дополнения в основном касаются последних достижений в области каталитической органической химии, ссылок на самые значительные работы последних 15 лет в области синтеза, детального рассмотрения механизмов реакций и исследований, удостоенных Нобелевской премии по химии последних лет.

Как известно, университетское образование Российской Федерации переходит на двухуровневую систему образования — систему бакалавров и магистров. Преимущества такого перехода, по крайней мере в настоящее время, далеко не очевидны, но процесс идет, и В.Ф. Травень предпринял попытку создания общего для бакалавров и магистров учебника. Представленный во втором издании учебный материал систематизирован с учетом степени глубины изучения предмета: для начального освоения дисциплины в основных разделах излагаются фундаментальные сведения, а специализирующимся в области органической химии и продолжающим обучение после получения степени бакалавра адресованы разделы «Для углубленного изучения», снабженные многочисленными литературными ссылками. Помимо задач к каждому разделу к новому учебнику прилагается отдельный задачник с задачами для контроля основного материала и задачами повышенной трудности. Материал задачника оригинален и несомненно будет полезен как студентам, так и преподавателям.

Практикум по органической химии, повторяющий структуру учебника, выгодно отличается от известных в настоящее время пособий детальным разделом по технике безопасности, указанием приемов первой доврачебной помощи пострадавшим в ходе выполнения лабораторной работы, изложением методов «зеленой химии» (экологическая культура работы в лаборатории), методик работы в инертной атмосфере и в безводной среде, особенностям работы с микроколичествами. В нем пред-

ставлено полное описание механизмов реакций, приведены данные по физиологическому действию наиболее распространенных растворителей и реагентов, даны примеры хиральных синтезов. Практикум, как и учебник, составлен с учетом двухуровневой системы образования, в нем можно найти простые задачи и задачи, требующие экспериментального мастерства.

Представленная триада — *Учебник—Задачник—Практикум* — методически выдержана, снабжена хорошими иллюстрациями и безусловно будет полезна для студентов высших учебных заведений по специальности 020201 — фундаментальная и прикладная химия.

*Академик РАН
Н.С. Зефирова*

ПРЕДИСЛОВИЕ

к первому изданию

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

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

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

Сказанное выше находит отражение в учебной литературе, предназначенной для вузов. С этой точки зрения учебник «Органическая химия», подготовленный ко второму изданию, заведующего кафедрой органической химии Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева профессора В.Ф. Травеня отвечает современным требованиям и представляется весьма актуальным.

Именно органическая химия является одной из наиболее быстро развивающихся химических дисциплин и влияет на все стороны жизни человека. Новейшие достижения органической химии существенно изменили современную

менную медицину, производство продуктов питания, обеспечение человека материалами, необходимыми для создания комфортных условий. Предлагаемый вниманию читателя учебник не только знакомит студента с современным уровнем органической химии, но и показывает естественные и объективные связи этой дисциплины со смежными дисциплинами, прежде всего с биологией, медициной, биохимией, с технологиями создания новых материалов и защиты окружающей среды.

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

*Президент Российского химико-технологического
университета им. Д.И. Менделеева,
академик РАН, профессор П.Д. Саркисов*

ОТ АВТОРА

*Дорогим
Надежде Илларионовне,
Юлии Викторовне,
Сергею и Ивану
посвящается*

Переход на двухуровневую систему высшего образования (бакалавр — магистр) ставит новые задачи в организации учебного процесса, в том числе при подготовке новых учебников и учебных пособий. Второе издание отличается соответствующей систематизацией учебного материала — в нем предпринята попытка создания двухуровневого учебника по органической химии. В каждой главе учебника, наряду с основным текстом, даны сведения для углубленного изучения предмета.

В соответствии с этим предполагается, что на начальном этапе обучения студент должен освоить фундаментальные знания по органической химии — знания, которые позволят ему с успехом специализироваться далее как в органической химии, так и в других химических дисциплинах. Такие фундаментальные знания излагаются в основных разделах каждой главы.

Студенту, продолжающему обучение и после получения степени бакалавра, адресованы разделы «Для углубленного изучения». В этих разделах приводятся дополнительные сведения, наиболее значимые для практики современной органической химии. Учитывая ограниченный объем учебника, эти сведения изложены весьма кратко. Вместе с тем они снабжены ссылками на оригинальные литературные источники, что поможет учащемуся при желании ознакомиться со всеми подробностями соответствующих новых концепций и реакций.

Предлагаемая структура второго издания учебника поможет преподавателю в поисках оптимального решения актуальной проблемы: каким образом обеспечить всех студентов адекватным учебным материалом, учитывая неизбежное различие в уровне их подготовки и мотивации к обучению? Этому же будут способствовать и разделы «Дополнения», имеющиеся в каждой главе и прослеживающие объективные связи органической химии с другими естественнонаучными дисциплинами, прежде всего с биологией, медициной, науками о материалах.

Задачи и упражнения ко второму изданию учебника вынесены в отдельную книгу. Тем не менее некоторое число задач сохранено в тексте учебника, что предоставляет студенту возможность самостоятельного контроля пройденного материала.

Отмечу в связи с этим, что в **задачнике**, как и в учебнике, приводятся задачи двух уровней — для контроля основного материала и задачи повышенной трудности, предполагающие углубленное изучение органической химии.

Тот же подход реализуется и при подготовке **практикума** по органической химии. В его содержание включены как традиционные методы получения представителей отдельных классов, так и синтезы повышенной трудности.

Автор глубоко благодарен рецензентам рукописи — академику Н.С. Зефинову, профессору Л.И. Беленькому, профессору И.С. Антипину и профессору Г.А. Чмутовой за ценные замечания.

Самую искреннюю признательность автор выражает профессору Н.В. Лукашеву, профессору В.Г. Ненайденко, профессору С.З. Васадзе, высказавшим ряд полезных критических замечаний.

Автор искренне благодарит всех коллег, оказавших ему помощь в подготовке этого издания.

В.Ф. Травень

СОКРАЩЕНИЯ И ОБОЗНАЧЕНИЯ

Группы:

Alk	— алкил
Ar	— арил
Ac	— ацил
Bn	— бензил
Bs	— брозильная
Me	— метил
Tf	— трифтолатная
Ts	— тозилная
Ph	— фенильная
Ср	— цикlopentadiенил
Pу	— пиридил

Соединения и реагенты:

АУЭ	— ацетоуксусный эфир
ГМФТА	— гексаметилфосфор- триамид
ДМСО	— диметилсульфоксид
ДМФА	— диметилформаид
ДЦГКД	— дициклогексилкарбо- диимид
ДАК	— донорно-акцепторный комплекс
ПАВ	— поверхностно-активное вещество
ПФК	— полифосфорная кислота
ТГФ	— тетрагидрофуран
ТМС	— тетраметилсилан

Переменные, константы и единицы измерения:

D	— дебай
η	— «жесткость» электронной оболочки молекулы
k	— константа скорости
K	— константа равновесия
k_B	— константа Больцмана
α	— кулоновский интеграл
β	— резонансный интеграл
t	— температура по шкале Цельсия
T	— температура по шкале Кельвина
μ	— дипольный момент, D
I	— потенциал ионизации, эВ
A	— электронное сродство, эВ
d_4^{20}	— плотность, г/см ³
n_D^{20}	— показатель преломления
α	— оптическое вращение, град (°)
MR_D	— рефракция, см ³
δ	— химический сдвиг, м. д.
ν	— частота, см ⁻¹
λ	— длина волны, нм
R	— универсальная газовая пос- тоянная, Дж/(К · моль)
N	— число Авогадро, моль ⁻¹

Сокращения:

АО — атомная орбиталь
ВЗМО — высшая занятая молекулярная орбиталь
ДМЭ — диметоксиэтан
ИК-спектроскопия — инфракрасная спектроскопия
КПЗ — комплекс с переносом заряда
ЛДА — литийдиизопропиламид
МО — молекулярная орбиталь
НСМО — низшая свободная молекулярная орбиталь
НЭП — неподеленная электронная пара
ПМР-спектроскопия — спектроскопия протонного магнитного резонанса
УФ-спектроскопия — ультрафиолетовая спектроскопия
ФПС — фактор парциальной скорости

ФЭС-спектроскопия — фотоэлектронная спектроскопия
ЭТС — электронная трансмиссионная спектроскопия
ЯМР-спектроскопия — спектроскопия ядерного магнитного резонанса
¹³С ЯМР-спектроскопия — спектроскопия ядерного магнитного резонанса на ядрах углерода ¹³С
ee — энантиомерный избыток
de — диастереомерный избыток

Префиксы:

<i>виц</i>	— вицинальный
<i>гем</i>	— геминальный
<i>м</i>	— мета
<i>о</i>	— орто
<i>п</i>	— пара
<i>трет</i> (t)	— третичный

ВВЕДЕНИЕ

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

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

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

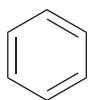
Наличие углерода в каждом органическом веществе позволило шведскому химику Й. Берцелиусу определить «органическую химию как химию соединений углерода» (1806 г.). Впоследствии это определение ввел в свой учебник по органической химии и Ф. Кекуле. Оно является общепринятым

лярные формулы, определявшие состав органических соединений, оказывались явно недостаточными для понимания их свойств. Из ранних структурных теорий следует отметить теорию радикалов (Ж. Дюма и Ю. Либих, 1837 г.) и теорию типов (Ш. Жерар, 1851г.). Переломным моментом в развитии органической химии явилось создание в 1858—1864 гг. учений о химическом строении.

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

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

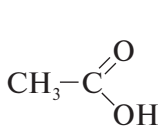
Этот тезис открыл путь широкому применению *структурных формул* как сочетанию символов атомов и черточек — связей между этими атомами. Блестящим достижением явилась догадка Ф. Кекуле о структурной формуле бензола (1865 г.):



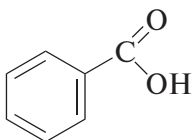
Теория химического строения позволила дать определение функциональной группы. *Функциональная группа* — атом или группа определенным способом связанных атомов, наличие которой в молекуле органического вещества придает ему характерные свойства и определяет его принадлежность к тому или иному *классу соединений*.

Например, наличие карбоксильной группы в молекуле органического соединения придает ему кислотные свойства независимо от наличия других

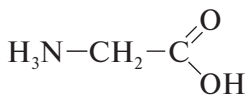
функциональных групп и позволяет относить это вещество к классу карбоновых кислот:



уксусная кислота



бензойная кислота

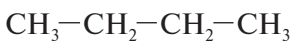
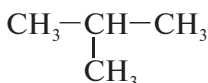


глицин (аминокислота)

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

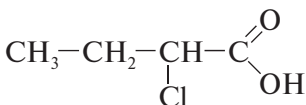
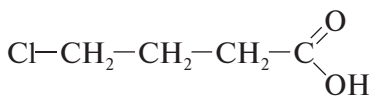
Ниже приведены примеры структурных изомеров.

Изомеры углеродного скелета, различающиеся последовательностью связывания атомов углерода:

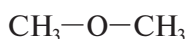
*n*-бутан (т. кип. 0 °С)

изобутан (т. кип. -10 °С)

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

2-хлорбутановая кислота
($K_a = 1,4 \cdot 10^{-3}$)4-хлорбутановая кислота
($K_a = 3,0 \cdot 10^{-5}$)

Изомеры функциональной группы, различающиеся характером функциональной группы:

этиловый спирт
(т. кип. 78 °С)диметиловый спирт
(т. кип. -24 °С)

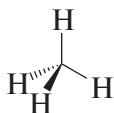
Как видим, в каждом примере структурные изомеры имеют одинаковый состав, но различаются последовательностью связывания атомов в структурных формулах.

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

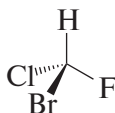
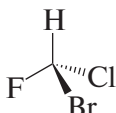
Особенностью структурных изомеров является то, что они различаются своими и физическими, и химическими свойствами.

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

Основные положения стереоизомерии были сформулированы независимо друг от друга Я. Вант-Гоффом и Ж. Ле Белем в 1874 г. Они ввели представление о тетраэдрическом строении насыщенных соединений углерода и определили явление **оптической изомерии** как свойство соединений (**оптических изомеров**), в молекулах которых атом углерода связан с четырьмя различными заместителями.



тетраэдрическая направленность
C—H-связей в метане

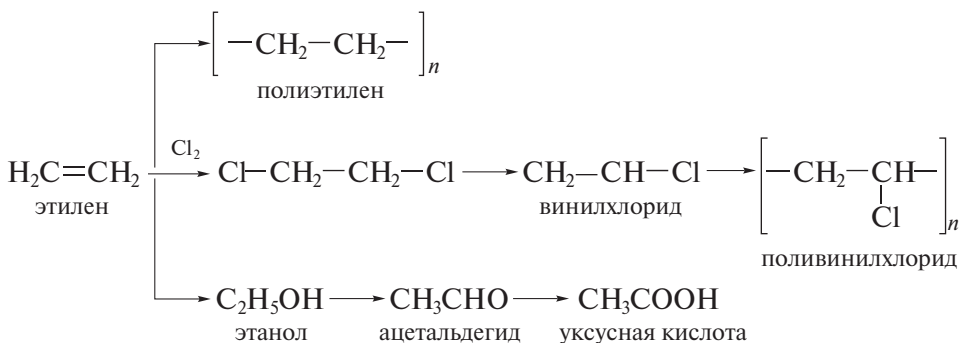


оптические изомеры

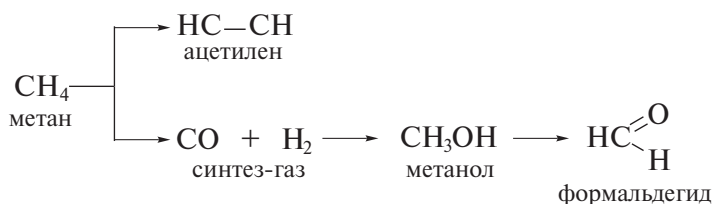
В отличие от структурных изомеров оптические изомеры имеют одинаковые физические и химические свойства и одинаково реагируют с симметричными молекулами, однако различаются своим взаимодействием с плоскополяризованным светом (подробнее об этом см. в гл. 3).

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

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



Кроме уже названных источников сырья, необходимо указать метан и синтез-газ (смесь оксида углерода и водорода), на основе которых созданы схемы промышленного производства многих продуктов основного органического синтеза.



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

В XX в. дальнейшее развитие получили теория строения и концепции реакционной способности органических соединений. В работах Г. Льюиса, Р. Робинсона и К. Ингольда были развиты электронные представления, объяснившие природу связей в органических соединениях. Создание квантовой механики, а затем и квантовой химии послужило началом развития теории молекулярных орбиталей, открывшей новую страницу в понимании природы химического связывания.

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

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

ПРИРОДА КОВАЛЕНТНОЙ СВЯЗИ. ЭЛЕКТРОННЫЕ ЭФФЕКТЫ. КИСЛОТЫ И ОСНОВАНИЯ

1.1. КЛАССИФИКАЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

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

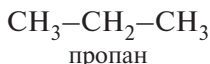
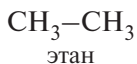
Большинство органических молекул состоит из двух частей: фрагмента, который в ходе реакции остается без изменения (остов молекулы), и группы, подвергающейся при этом превращениям (функциональная группа).

❗ ОБРАТИТЕ ВНИМАНИЕ!

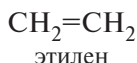
Функциональной группой называют атом или группу атомов, связанных определенным образом, наличие которых в молекуле органического вещества придает ему характерные свойства и определяет его принадлежность к тому или иному классу соединений.

Характер остова определяет **ряд**, к которому принадлежит данное соединение. Ниже даны определения рядов и названы некоторые их представители.

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

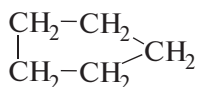


или ненасыщенными (непредельными), например:



Циклический ряд включает:

карбоциклические соединения, содержащие углеродный скелет, замкнутый в цикл



циклопентан



циклопентадиен



бензол

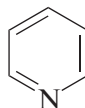
гетероциклические соединения, содержащие гетероатомы (иные, нежели углерод) в составе циклов



фуран



пиррол

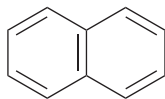
тетрагидро-
фуран

пиридин

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



бензол



нафталин

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



циклопропан



циклобутан



циклогексен



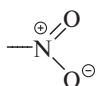



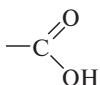
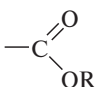
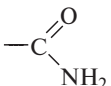

циклогептатриен

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

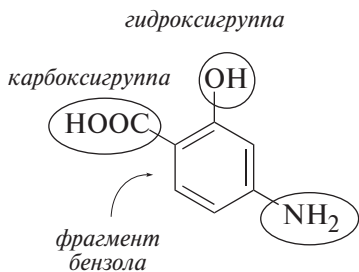
В табл. 1.1 перечислены наиболее важные функциональные группы, их названия и названия соответствующих им классов органических веществ, даны примеры представителей этих классов.

Ниже показаны молекулы некоторых известных лекарств и природных соединений. Внимательный анализ каждой из них позволяет выделить в

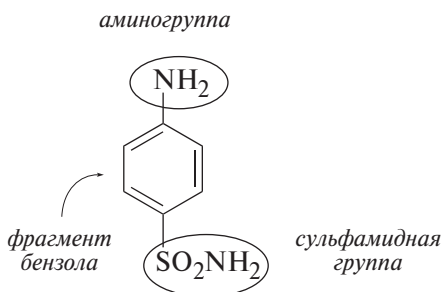
Таблица 1.1. Наиболее распространенные функциональные группы и классы органических соединений

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

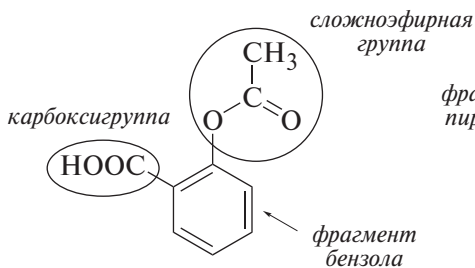
них фрагмент соответствующего углеводорода или гетероциклического соединения и связанные с этим фрагментом функциональные группы:



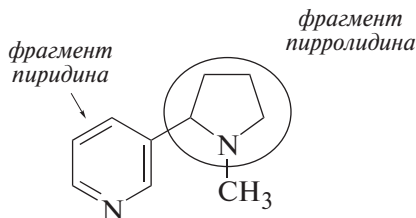
n-аминосалициловая кислота



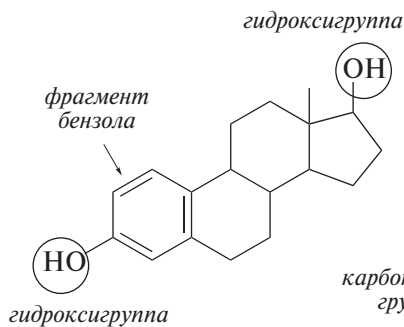
сульфаниламид



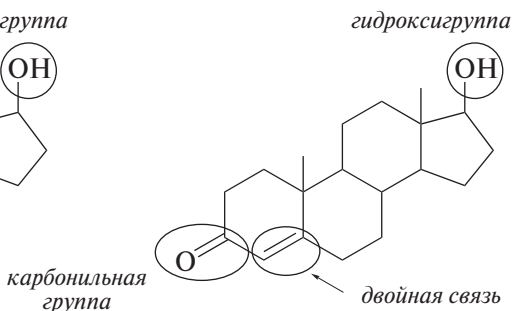
ацетилсалициловая кислота
(аспирин)



никотин



эстрадиол



тестостерон

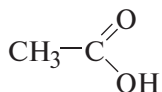
1.2. НОМЕНКЛАТУРА ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

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

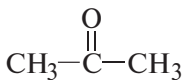
Правила, по которым образуются названия органических соединений, составляют **номенклатуру**. В настоящее время в органической химии применяют несколько систем номенклатуры.

1.2.1. Тривиальная номенклатура

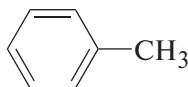
Это система исторически сложившихся названий, но применяемых до настоящего времени. Как правило, эти названия были даны еще в ранний период развития органической химии и никак не отражают строение органического вещества. Например:



уксусная кислота



ацетон



толуол

1.2.2. Рациональная номенклатура

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

1.2.3. Систематическая номенклатура ИЮПАК

Систематическая номенклатура ИЮПАК (IUPAC — Международный союз теоретической и прикладной химии) является наиболее общепринятой и универ-

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

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

Структурная формула группы	Название (краткое обозначение)	Структурная формула группы	Название (краткое обозначение)
CH_3-	Метил (Me)	$\text{CH}_2=\text{CH}-$	Винил, этенил
CH_3CH_2-	Этил (Et)	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}-$	Пропенил
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2-$	Пропил (Pr)	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2-$	Аллил
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Изопропил (i-Pr)	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Изопропенил
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$	Бутил (Bu)	$\text{HC}\equiv\text{C}-$	Этини́л
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	<i>втор</i> -Бутил (s-Bu)	$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-$	Пропаргил
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CHCH}_2- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Изобутил (i-Bu)	C_6H_5-	Фенил (Ph)
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	<i>трет</i> -Бутил (t-Bu)	$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4-$	Толил (<i>о</i> -, <i>м</i> -, <i>п</i> -)
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2-$	Пентил (амил)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2-$	Бензил (Bn)
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{CH}_2- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Изопентил (изоамил)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}-$	Стирил
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{CCH}_2- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Неопентил		

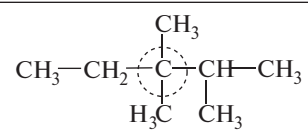
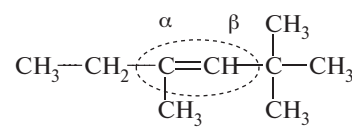
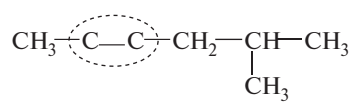
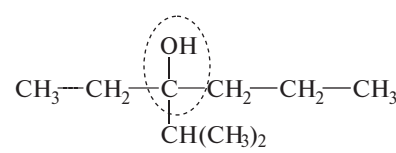
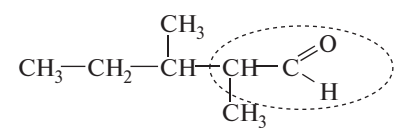
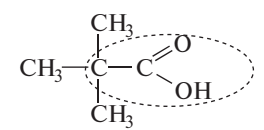
сальной. Систематические названия составлены из слов, специально созданных или выбранных для описания структурных особенностей соединения.

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

- 1) выбрать родоначальную структуру;
- 2) выявить *все* имеющиеся в соединении функциональные группы;
- 3) установить, какая группа является *старшей* (табл. 1.4); название этой группы отражается в названии соединения в виде *суффикса* и его ставят

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

Таблица 1.3. Названия органических соединений некоторых классов по рациональной номенклатуре

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

в конце названия соединения; все остальные группы дают в названии в виде *префиксов* (приставок);

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

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

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

Название класса	Формула группы	Название группы	
		в виде префикса	в виде суффикса
Катионы	$\text{—}\overset{\oplus}{\text{X}}$ $(\text{—}\overset{\oplus}{\text{NR}}_3, \text{—}\overset{\oplus}{\text{OR}}_2)$	онио-	-оний
Карбоновые кислоты	—COOH	карбокси-	-овая кислота (карбоновая кислота)
Сульфокислоты	$\text{—SO}_3\text{H}$	сульфо-	-сульфоновая кислота
Производные кислот:			
ангидриды	$(\text{—CO})_2\text{O}$	—	-ангидрид
сложные эфиры	—COOR	алкоксикарбонил-	-оат
галогенангидриды	—COCl	хлорформил-	-оилхлорид
амиды	—CONH_2	карбамоил-	-амид
нитрилы	$\text{—C}\equiv\text{N}$	циан-	-нитрил
Альдегиды	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—C—} \\ \\ \text{H} \end{array}$	формил-	-аль (карбальдегид)
Кетоны	$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C—O} \\ \diagdown \end{array}$	оксо-	-он
Спирты	—OH	гидрокси-	-ол
Тиолы	—SH	меркапто-	-тиол
Амины	—NH_2	амино-	-амин
Имины	$=\text{NH}$	имино-	-имин
Простые эфиры	—OR	алкокси-	-оксид (эфир)
Сульфиды	—SR	алкилтио-	-сульфид
Галогенпроизводные	—F, —Cl, —Br, —I	галоген-	-галогенид
Нитропроизводные	—NO	нитрозо-	—
Нитропроизводные	—NO_2	нитро-	—

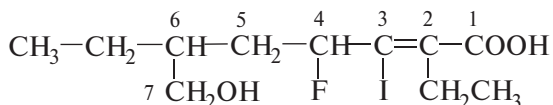
6) перечислить префиксы (приставки) в алфавитном порядке (при этом умножающие префиксы *ди-*, *три-* и т. д. не учитываются);

7) составить полное название соединения, перечислив заместители в алфавитном порядке.

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

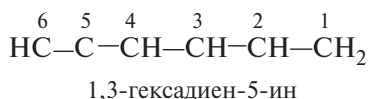
Родона начальная структура — главная цепь в ациклической молекуле; циклическая или гетероциклическая система (или ее часть), лежащая в основе соединения.

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



7-гидрокси-3-йод-4-фтор-2,6-диэтил-
2-гептеновая кислота
(в этой нумерации в главную цепь включены
старшая группа COOH
и один из заместителей — OH)

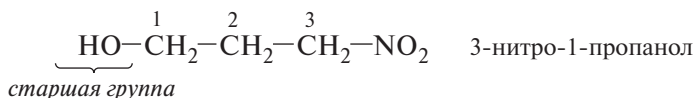
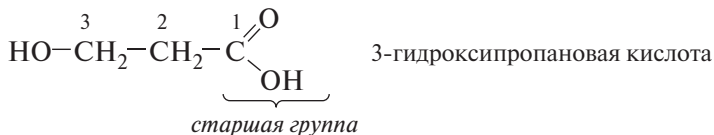
В случае кратных связей при одинаковых цифровых индексах двойных и тройных связей предпочтение отдается двойной связи.



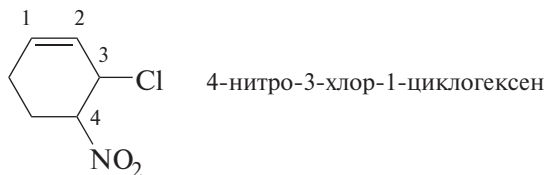
В **алициклических соединениях** главной цепью считают замкнутую цепь углеродных атомов. В названии этой цепи применяют префикс **цикло-**.



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



После того как определена родоначальная структура, выбрана старшая группа (обозначается суффиксом), проведена нумерация, выявлены другие группы, составляют полное название. При этом цифровые индексы (локанты), указывающие положение заместителей и кратных связей, дают *перед* префиксом и *перед* суффиксом.



1.2.4. Радикало-функциональная номенклатура

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

CH_3Cl	$(\text{CH}_3)_2\text{O}$	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{OH}$	$\text{C}_2\text{H}_5-\text{NH}_2$
метилхлорид	диметиловый эфир	изопропиловый спирт	этиламин

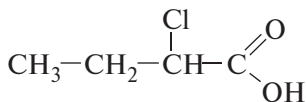
1.3. ПРИРОДА КОВАЛЕНТНОЙ СВЯЗИ

1.3.1. Атомные орбитали

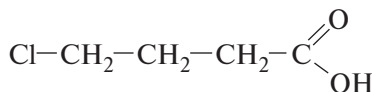
В отличие от неорганических соединений, для которых характерны ионные связи, органическим соединениям присущи ковалентные связи. Природа ковалентной связи в настоящее время интерпретируется в рамках двух подходов. В основе первого подхода лежат правило октетов Г. Льюиса и представления об электронных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

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

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



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



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

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

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

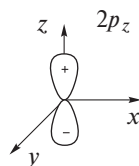
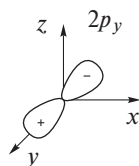
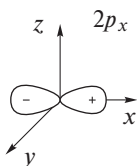
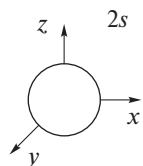
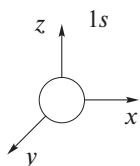
Ниже даны условные графические представления орбиталей атомов элементов 2-го периода и наборы квантовых чисел, описывающих эти орбитали.

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

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

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

Тип АО	Значения квантовых чисел			Тип АО	Значения квантовых чисел		
	n	l	m		n	l	m
1s-орбиталь	1	0	0	2p _y -орбиталь	2	1	-1
2s-орбиталь	2	0	0	2p _z -орбиталь	2	1	0
2p _x -орбиталь	2	1	1				



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

Таблица 1.5. Заполнение электронами орбиталей атомов различных элементов

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

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

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

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

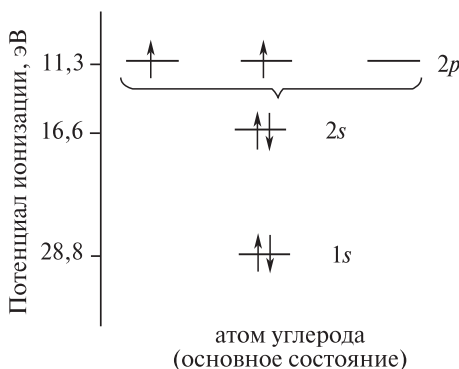


Рис. 1.1. Значения потенциалов ионизации атома углерода

рованные), так и смешанные (гибридные) атомные орбитали (подробнее о гибридизации АО см. в разд. 1.4). Заполнение электронами орбиталей и число валентных электронов атомов различных элементов приведены в табл. 1.5.

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

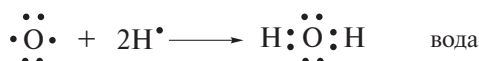
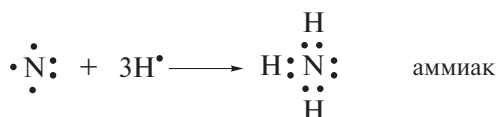
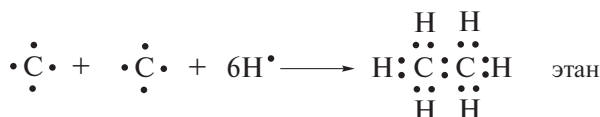
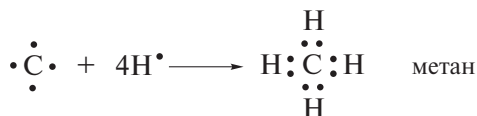
Предпочтительность орбиталей валентного слоя для связывания определяется тем, что электроны внутренних слоев очень прочно связаны с ядром и имеют высокие потенциалы ионизации. На рис. 1.1 сравниваются энергии электронов, находящихся на различных АО углерода (указаны значения соответствующих потенциалов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

! ОБРАТИТЕ ВНИМАНИЕ!

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

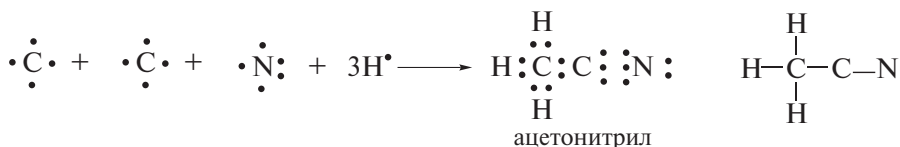
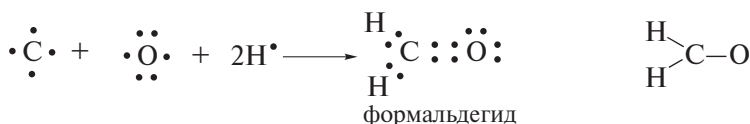
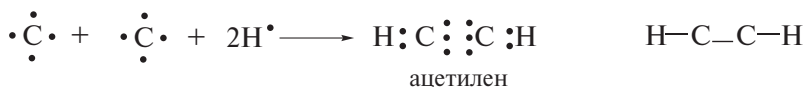
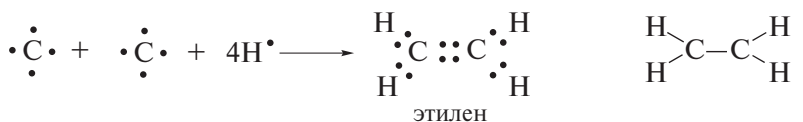
1.3.2. Правило октетов и формулы Льюиса

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



Формулы, показывающие число электронов в связях и неподеленные электронные пары (НЭП) на гетероатомах, получили название «*формулы Льюиса*». Такие формулы могут быть составлены и для соединений с кратными связями. При этом должно соблюдаться основное правило: *каждой черточке в структурной формуле соответствует пара электронов в формуле Льюиса*.

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



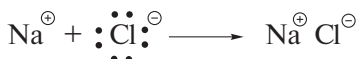
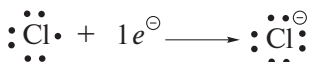
Формулы Льюиса показывают, что кратные связи содержат четыре (двойная связь) или шесть (тройная связь) электронов.

1.3.3. Способы образования ковалентной связи

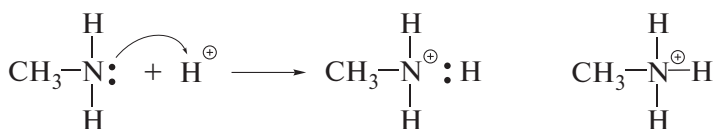
После создания квантово-механической модели строения атома, с некоторыми положениями которой мы познакомились в разд. 1.3.1, процесс образования ковалентной связи обуславливают возможностью перекрывания атомных орбиталей. Локализация электронов в области **перекрывания атомных орбиталей** ведет к энергетической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

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

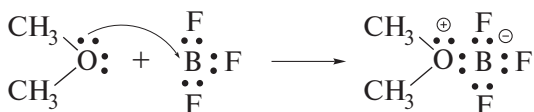
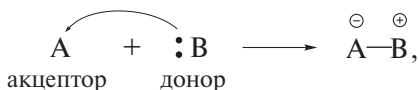
личает ковалентную связь от ионной связи, при образовании которой передача одного электрона от одного атома к другому сопровождается появлением зарядов, как это имеет место, например, в молекуле хлорида натрия:



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

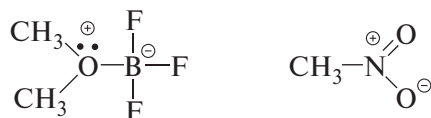


Если образование связи сопровождается возникновением противоположных по знаку зарядов на соседних атомах



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

то такие ковалентные связи называют **донорно-акцепторными**, или **септипарными**; для их обозначения также применяют черточки:

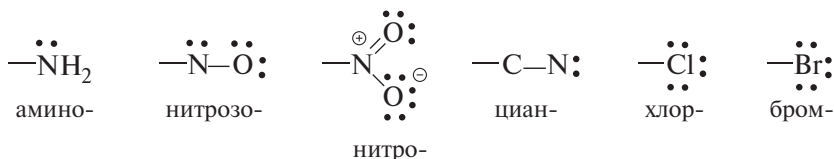
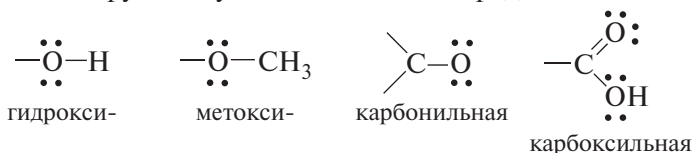


❗ ОБРАТИТЕ ВНИМАНИЕ!

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

1.3.4. Заряды на атомах

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



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

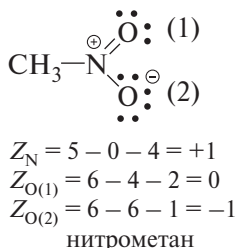
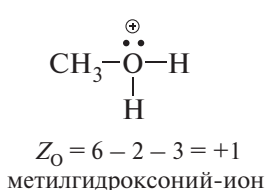
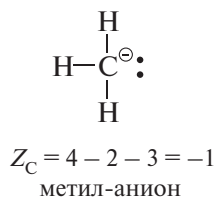
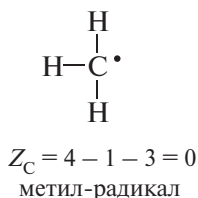
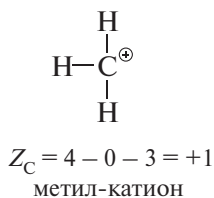
$$Z = G - N - B,$$

где G — число валентных электронов (номер группы) у атома,

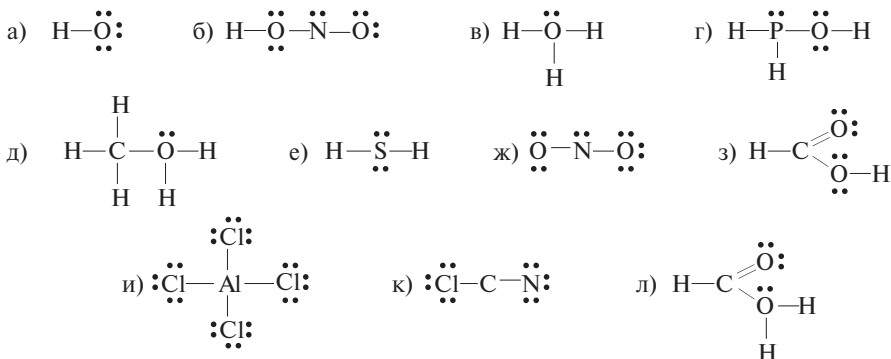
N — число неподеленных электронов,

B — число двухэлектронных связей.

Ниже показаны расчеты с применением этого соотношения.



Задача 1.1. Какие из следующих структур являются ионами?



1.4. ГИБРИДИЗАЦИЯ АТОМНЫХ ОРБИТАЛЕЙ И ФОРМА ОРГАНИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ

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

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

В основе теории ОВЭП лежит концепция *гибридизации атомных орбиталей* (Л. Полинг, 1931 г.). Одно из определений гибридизации атомных орбиталей гласит:

Гибридизация — это способ, с помощью которого молекула принимает геометрию, обусловленную отталкиванием валентных электронных пар.

В этом контексте sp^3 -гибридизация может быть определена как концепция, призванная объяснить эквивалентность С—Н-связей в метане.

Согласно современному определению,

гибридизация — смешение валентных (внешних) орбиталей и выравнивание их по форме и энергии.

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

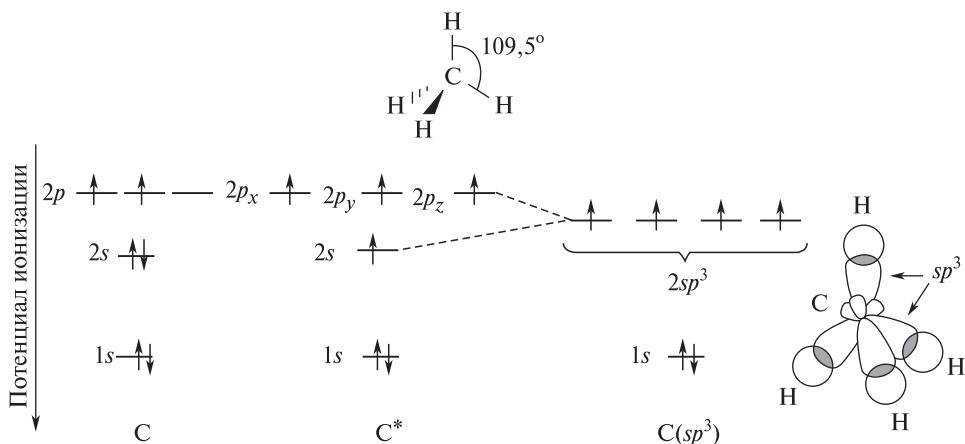


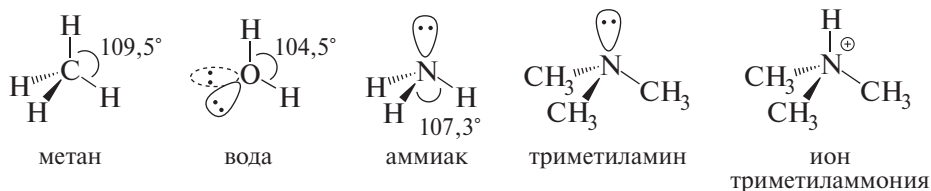
Рис. 1.2. Схема формирования sp^3 -гибридных орбиталей атома углерода и атомно-орбитальная модель метана

1.4.1. sp^3 -Гибридизация

Если число связей и НЭП у атома в молекуле или частице равно четырем, то атом стремится к их **тетраэдрической ориентации**. В этой ориентации отталкивание электронов связей и НЭП является минимальным, а для атома характерна **sp^3 -гибридизация** его орбиталей. В соответствии с этим четыре С–Н-связи, например, в молекуле метана, образуют тетраэдр; они направлены под углом $109,5^\circ$ одна к другой, а атом углерода находится в sp^3 -гибридизации. Схема формирования sp^3 -гибридных орбиталей атома углерода в молекуле метана представлена на рис. 1.2. При этом смешиванию подвергаются одна $2s$ - и три $2p$ -орбитали.

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

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



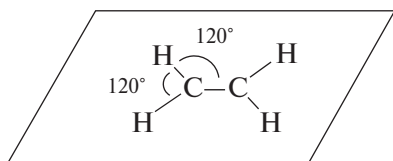
Поскольку НЭП более диффузны (занимают больший объем), чем электронные пары связей, углы между связями N—H и O—H несколько меньше, чем тетраэдрические ($109,5^\circ$). В соответствии с этим считается, что сила отталкивания электронных пар уменьшается в направлении:

неподеленные электронные пары > электронные пары связей.

1.4.2. sp^2 -Гибридизация

Если число связей и НЭП у атома в молекуле или частице равно трем, то атом стремится к их **тригональной ориентации**. В этой ориентации отталкивание электронов связей и НЭП является минимальным, а для атома характерна **sp^2 -гибридизация** его орбиталей. При этом смешиванию подвергаются одна $2s$ - и две $2p$ -орбитали ($2p_x$ и $2p_y$) атома углерода.

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



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

Связи, находящиеся в плоскости молекулы этилена, являются σ -связями. $2p_z$ -Орбитали атомов углерода перпендикулярны плоскости молекулы; они негибридизованы и образуют **π -связь**. Тригональная направленность

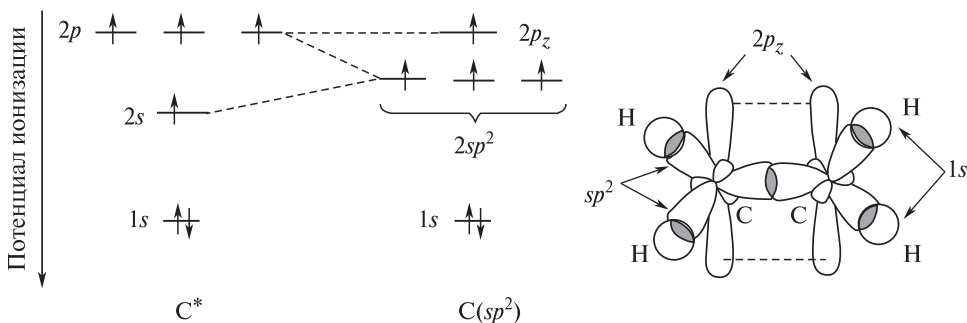
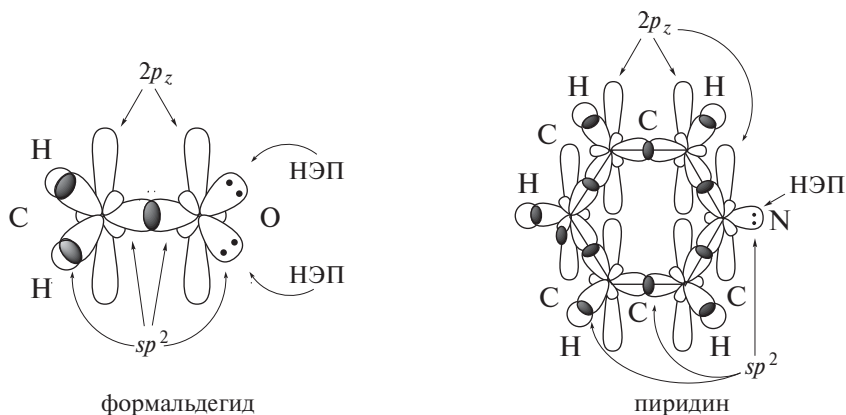


Рис. 1.3. Схема формирования sp^2 -гибридных орбиталей атома углерода и атомно-орбитальная модель этилена

связей и НЭП характерна и для других функциональных групп, содержащих двойные связи; в каждой из них соответствующие атомы находятся в sp^2 -гибридизации. Ниже показано формирование связей в молекулах формальдегида и пиридина.



1.4.3. sp -Гибридизация

Если число связей и НЭП у атома в молекуле или частице равно двум, то атом стремится к их **дигональной ориентации**. В этой ориентации отталкивание электронов связей и НЭП является минимальным, а для атома характерна **sp -гибридизация** его орбиталей. При этом смешиванию подвергаются одна $2s$ - и одна $2p$ -орбитали атома углерода.

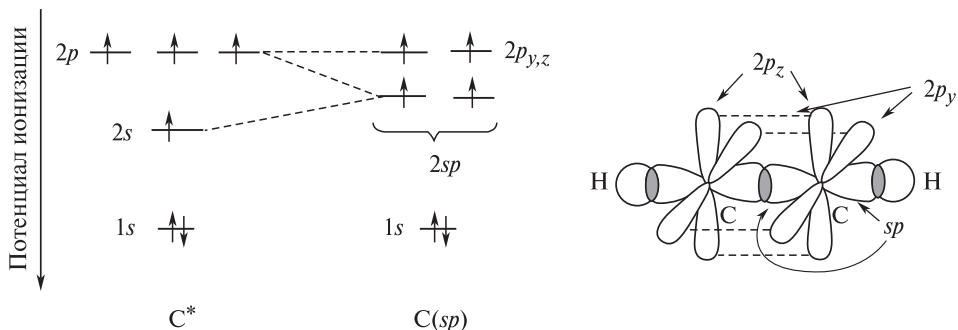
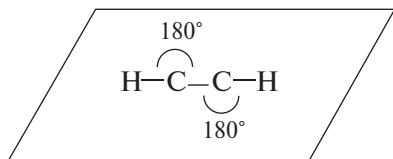


Рис. 1.4. Схема формирования sp -гибридных орбиталей атома углерода и атомно-орбитальная модель ацетилена

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



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

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

Задача 1.2. Предскажите геометрическую форму следующих частиц:

- а) BF_3 б) CHCl_3 в) $\text{H}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$ г) HCN д) NH_4^+ е) CH_3^+ ж) CH_3^-

❗ ОБРАТИТЕ ВНИМАНИЕ!

Под термином **гибридизация** следует понимать математический прием, заключающийся в «смешении» атомных орбиталей и дающий возможность объяснить геометрию молекулы, обусловленную отталкиванием электронных пар валентной оболочки.

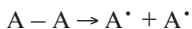
1.5. ПАРАМЕТРЫ КОВАЛЕНТНОЙ СВЯЗИ

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

1.5.1. Энергия связи

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



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



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

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

Ниже приведены значения энергии некоторых связей.

Связь	C—F	C—Cl	C—Br	C—I			C≡C—
Энергия связи, кДж/моль	485	330	276	218	347—356	611—632	837
(ккал/моль)	(116)	(79)	(66)	(52)	(83—85)	(146—151)	(200)

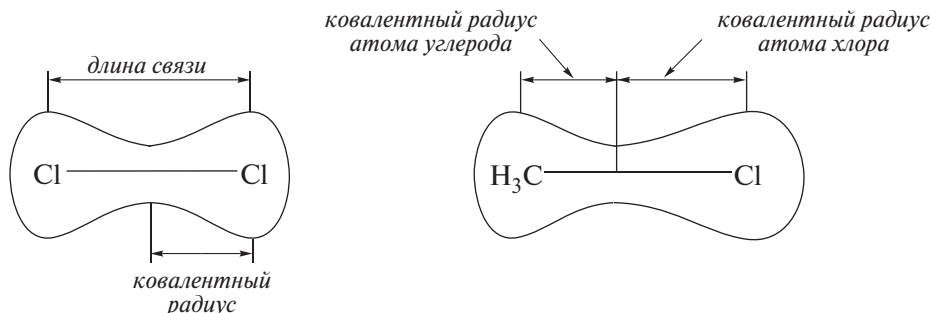
Анализ этих значений позволяет выявить ряд закономерностей:

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

$$\begin{array}{ccccc} 611 & (146) & - & 347 & (83) & = & 264 & \text{кДж/моль} & (63 & \text{ккал/моль}). \\ \text{энергия} & & & \text{энергия} & & & \text{энергия} & & & \\ \text{C=C-связи} & & & \sigma\text{-C-C-связи} & & & \pi\text{-C=C-связи} & & & \end{array}$$

1.5.2. Длина связи. Ковалентный радиус атома

Длину связи удобнее всего определять на примере двухатомных молекул. Поскольку атомы в молекулах колеблются вдоль линий связей, под **длиной связи** следует понимать равновесное расстояние между центрами атомов*. Длину связи обозначают буквой r . Половина длины ковалентной связи в симметричной молекуле, например Cl—Cl, называется **ковалентным радиусом** атома элемента.



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

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

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

Изменение гибридизации орбиталей атома ведет к изменению его ковалентного радиуса и длины его связей с другими атомами.

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

1.5.3. Полярность связи

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



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

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



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

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

Таблица 1.6. Значения электроотрицательности некоторых элементов по Полингу

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

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

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

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

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

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

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

$$\mu = qr$$

Дипольный момент — векторная величина, имеет направление от положительного к отрицательному заряду и изображается стрелкой над связью:

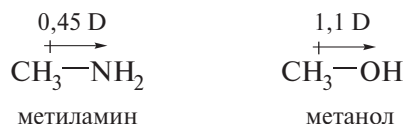


Таблица 1.7. Характеристика связей наиболее важных функциональных групп

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

* Положительный конец диполя находится слева.

** Рефракция связей по Фогелю.

Значения дипольных моментов различных функциональных групп, длины, поляризуемости и энергии гомолитической диссоциации некоторых ковалентных связей приведены в табл. 1.7.

1.5.4. Поляризуемость связи

Аналогично тому, как поляризуются электронные оболочки атомов при их сближении, поляризуются и электронные облака связей в молекулах под

действием внешнего электрического поля, химического реагента или растворителя. Такую способность связи называют **поляризуемостью связи**.

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

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

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

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

$$MR_D = \sum AR.$$

1.5.5. Ван-дер-ваальсов радиус атома

Определение поляризуемости ковалентной связи позволяет ввести понятие «ван-дер-ваальсов радиус». С этой целью попытаемся ответить на вопрос: до какой степени могут сблизиться атомы, если они не связаны ковалентно? Ответ на этот вопрос дает кривая потенциальной энергии системы двух сближающихся атомов (энергетический профиль), которая отражает изменение энергии при сближении двух атомов (рис. 1.5).

Когда атомы значительно удалены, они не могут влиять друг на друга (участок 1–2). При сближении атомов их электронные оболочки (и атомы в



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

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

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

целом) поляризуются: образовавшиеся таким образом диполи притягиваются друг к другу. Это притяжение определяется дисперсионными силами Лондона и обуславливает участок 2–3. Минимум 3 на энергетической кривой соответствует состоянию устойчивой молекулы. При дальнейшем сближении атомов энергия системы резко возрастает (участок 3–4).

Расстояние 0–*a* является минимально возможным расстоянием, при котором **ковалентно несвязанные** атомы могут существовать, не испытывая разъединяющего отталкивания. Половина расстояния, разделяющего атомы в точке *a*, определяется как ван-дер-ваальсов радиус атома. Таким образом, ван-дер-ваальсов радиус атома больше, чем его ковалентный радиус, и характеризует эффективный размер атома или группы. Значения ковалентных и ван-дер-ваальсовых радиусов сравниваются в табл. 1.8 (подробнее о природе межмолекулярных сил см. в разд. 1.7).

1.6. ЭЛЕКТРОННЫЕ ЭФФЕКТЫ. РЕЗОНАНС

После установления класса, к которому принадлежит данное соединение, составления его названия по одной из общепринятых систем номенклатуры, химик должен уметь определить качественную картину распределения электронной плотности в молекуле этого соединения. Для решения такой задачи требуются знание электронных эффектов отдельных функциональных групп и в их взаимодействии, а также умение записывать резонансные структуры.

1.6.1. Индуктивный эффект

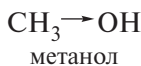
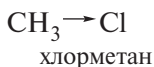
Смещение электронного облака в полярной ковалентной связи ведет к возникновению диполя. Такое смещение не локализовано в одной связи.

Соответствующие смещения электронной плотности наблюдаются и в соседних связях. Смещение электронного облака вдоль линии σ -связи за счет различия в значениях электроотрицательности атомов получило название **индуктивный эффект** (от лат. “inductio” — наведение, побуждение).

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

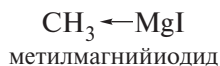
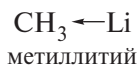
Знак индуктивного эффекта обычно определяется относительно атома (или группы атомов), принятого за эталон. В качественных оценках его часто определяют относительно атома водорода, а при количественном рассмотрении за стандарт принята группа CH_3 . Индуктивный эффект изображают прямой стрелкой вдоль σ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

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

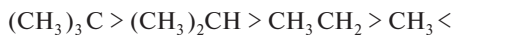


К электроноакцепторным относят также группы COOH , CHO , COOR , CN и NO_2 .

Заместители, способные смещать электронную плотность в сторону более электроотрицательных атомов и фрагментов молекулы, проявляют $+I$ -эффект; их называют **электронодонорными**. $+I$ -Эффект относительно группы CH_3 проявляют, в частности, атомы металлов, а также разветвленные алкильные группы:



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



Увеличение электронодонорности ($+I$ -эффект)

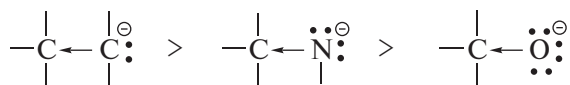


Увеличение электроноакцепторности ($-I$ -эффект)

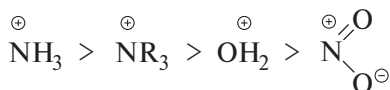
❗ ОБРАТИТЕ ВНИМАНИЕ!

Заместители с sp^2 -гибридизованным атомом углерода в качестве ключевого являются электроноакцепторами по сравнению с алкильными группами.

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



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



Индуктивный эффект функциональной группы, присоединенной к sp^3 -гибридизованному атому углерода, получил количественное выражение в виде значения индукционной константы заместителя σ^* в рамках σ -анализа (изложение основ σ -анализа дано в конце гл. 1).

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

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

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



Еще одним примером изменения эффекта по длине углеводородной цепочки является понижение pK_a α -, β - и γ -хлорбутановых кислот (разд. 1.11).

❗ ОБРАТИТЕ ВНИМАНИЕ!

Термином **индуктивный эффект** обозначают перераспределение электронной плотности вдоль линии σ -связи, которое возникает вследствие разности электроотрицательностей атомов, участвующих в этой связи.

1.6.2. Эффекты сопряжения

Полярными являются и кратные связи между различными атомами.

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



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



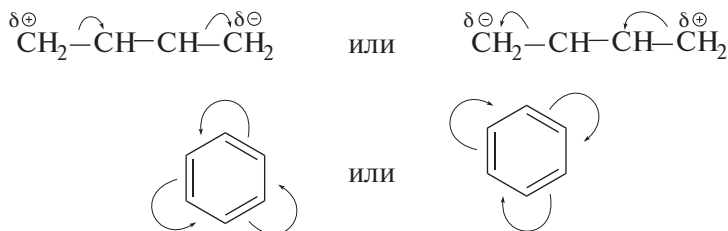
Само собой разумеется, что значение дипольного момента функциональной группы, в которой имеются кратные связи, — результат действия смещений обоих типов. Более значительным является вклад смещения π -электронов, обладающих большей энергией и более высокой поляризуемостью. Вследствие этого значения дипольных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

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

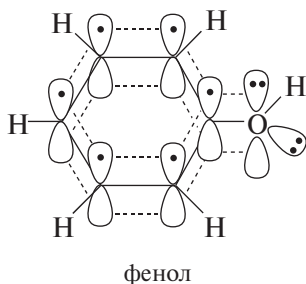
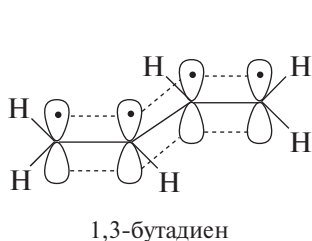
Способность электронов кратных связей к смещению особенно ярко выражена в соединениях, в которых кратные связи разделены одной простой связью. В таких соединениях возможно боковое перекрывание p_{π} -орбиталей соседних π -связей. Соответствующие эффекты называют **эффектами сопряжения** (M -эффекты), а связи — сопряженными.

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

Бензол представляет особый интерес, поскольку в его молекуле три соседние π -связи образуют плоскую замкнутую π -сопряженную систему.

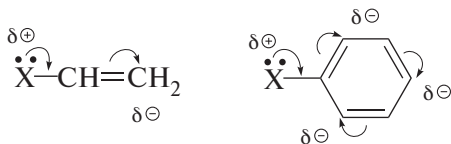


Эффекты сопряжения характерны и для соединений, в которых сопряженными являются кратные связи и гетероатомы, имеющие НЭП. Благоприятные пространственные условия для делокализации π -электронов кратных связей и гетероатомов по схеме бокового перекрывания показаны на примере молекул 1,3-бутадиена и фенола.



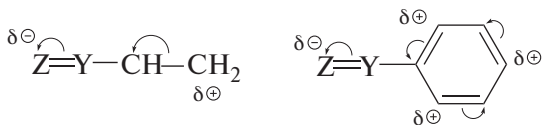
В эффектах сопряжения заместители, присоединенные к углеводородному фрагменту, могут проявлять как электронодонорное, так и электроноакцепторное влияние.

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



+M-эффект заместителя X

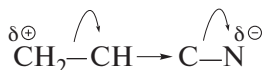
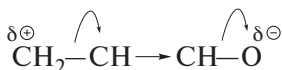
Заместители, поляризующие сопряженную систему в противоположном направлении, характеризуются **отрицательным эффектом сопряжения (–M-эффект)**.



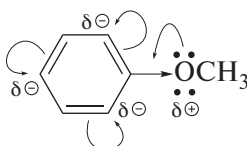
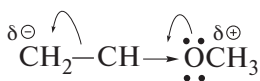
–M-эффект заместителя Z=Y

Конечно, заместители, способные к эффекту сопряжения, одновременно проявляют в соответствующих соединениях и индуктивный эффект.

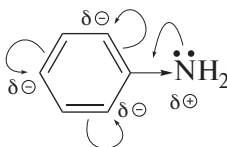
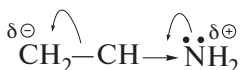
При этом *M*- и *I*-эффекты могут иметь как одинаковое, так и противоположное направление.



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

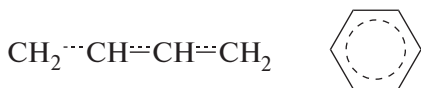


+*M*- и –*I*-эффекты метоксигруппы



+*M*- и –*I*-эффекты аминогруппы

Комбинацию соответствующих прямых и изогнутых стрелок, понимаемую как **делокализация** («размазывание») **электронной плотности** по нескольким атомам молекулы, иногда заменяют штриховым изображением.

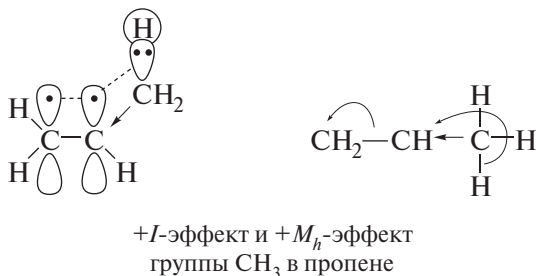


И эти формулы, и показанные выше формулы с наборами прямых и изогнутых стрелок изображают делокализованное состояние электронов в молекулах.

Вследствие эффекта сопряжения электроны кратных связей, а также НЭП гетероатомов оказываются распределенными между более чем двумя атомами. Ковалентные связи в соответствующих соединениях называют **делокализованными**.

Делокализация электронной плотности в органической молекуле может осуществляться с участием электронов и σ -связей. Боковое перекрывание орбиталей σ -связей с соседними π -орбиталями называют **сверхсопряжением** (гиперконъюгация). Примером сверхсопряжения является взаимодействие σ -орбиталей алкильных групп (и прежде всего орбиталей С–Н-связей метильной группы) с π -орбиталями. Эффект сверхсопряжения обозначают символом M_h (индекс *h* происходит от англ. “hyperconjugation” — гипер-

конъюгация). Различные обозначения этого эффекта показаны ниже для пропена.



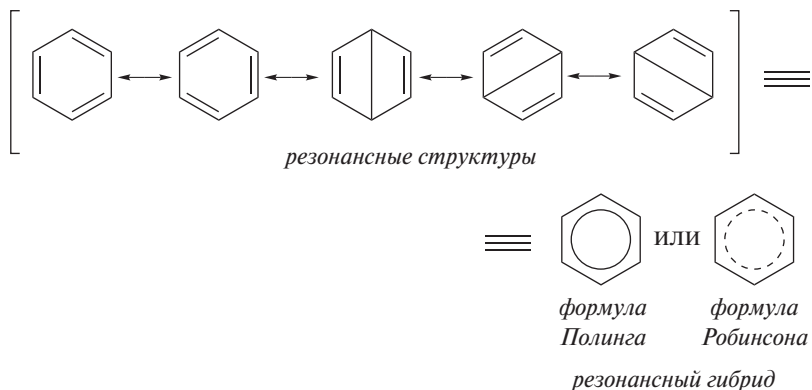
❗ ОБРАТИТЕ ВНИМАНИЕ!

Термином **сопряжение** обозначают делокализацию электронов, осуществляемую за счет бокового перекрывания π - или p -орбиталей заместителя с π -орбиталями связей цепи или ароматического цикла.

1.6.3. Резонанс

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

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

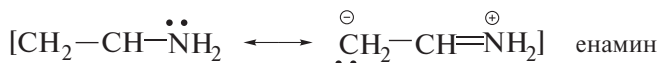
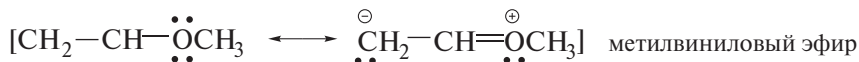
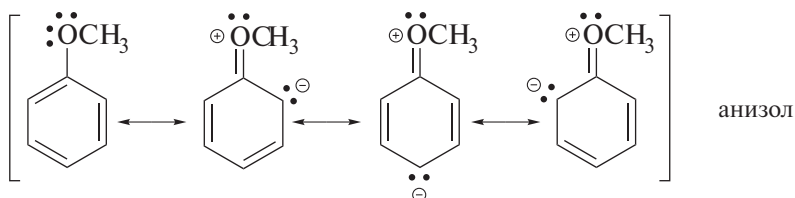


Реальную молекулу бензола обычно рассматривают как **резонансный гибрид**, в котором распределение электронной плотности является промежуточным

между распределением электронной плотности в резонансных структурах. Как пример изображения резонансного гибрида выше показаны две формулы бензола: Полинга и Робинсона.

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

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



❗ ОБРАТИТЕ ВНИМАНИЕ!

И формулы, показанные на с. 54, и теория резонанса одинаково предусматривают делокализацию НЭП заместителей в замещенных бензолах по механизму сопряжения с активным участием только *орто*- и *пара*-положений бензольного кольца.

При написании резонансных структур следует соблюдать ряд правил:

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

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

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

Задача 1.3. С помощью условных обозначений укажите направления индуктивного эффекта и эффекта сопряжения в следующих соединениях. Какие функциональные группы являются электронодонорными, а какие электроноакцепторными?

- а) $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—F}$ б) $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH=CH}_2$ в) $\text{CH}_3\text{—C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H} \end{smallmatrix}$ г) $\text{Cl—CH}_2\text{—C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$
- д) $\text{CH}_2\text{=CH—Cl}$ е) $\text{CH}_2\text{=CH—N}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{smallmatrix}$ ж) $\text{CH}_2\text{=CH—C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H} \end{smallmatrix}$ з) $\text{CH}_2\text{=CH—CF}_3$

1.7. МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ

Мы подробно рассмотрели природу электронных эффектов, определяющих распределение электронной плотности (и зарядов) внутри органических молекул. При этом важно учитывать существование межмолекулярных взаимодействий органических соединений. Речь идет о взаимодействиях, которые не сопровождаются образованием новых ковалентных связей, но определяют силы притяжения между молекулами.

Межмолекулярные нековалентные взаимодействия определяют многие свойства органических соединений и, в первую очередь, их фазовое состояние и физические параметры.

Также эти взаимодействия объясняют и влияние растворителей на реакции органических соединений. В этом случае учитывают сольватацию молекулами растворителя не только исходных соединений и продуктов реакции, но и промежуточно-образующихся соединений и комплексов (интермедиатов).

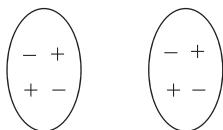
1.7.1. Дисперсионные взаимодействия

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

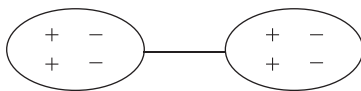


Дисперсионные взаимодействия. Многие органические соединения, особенно незамещенные углеводороды, являются неполярными. Их молекулы имеют близкие к нулю дипольные моменты, но способны к дисперсионному взаимодействию. Это взаимодействие обусловлено притяжением индуцированных диполей. Оно не имеет классического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

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



две молекулы имеют нулевые
дипольные моменты
и не обнаруживают
сил притяжения



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

Силы притяжения между индуцированными диполями называют **силами Лондона**, или **дисперсионными силами**. Эти силы представляют собой один из типов ван-дер-ваальсовых сил, которые могут быть как притягивающими, так и отталкивающими и существуют между несвязанными атомами или молекулами (см. об этом в разд. 1.5). При наличии полярных связей в молекуле органического соединения между его молекулами могут также возникать взаимодействия «диполь — индуцированный диполь» (наряду с диполь-дипольными взаимодействиями). Энергия дисперсионных сил также мала и составляет 2,1–10,5 кДж/моль (0,5–2,5 ккал/моль).

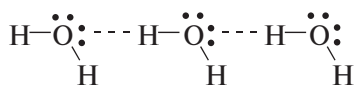
Упомянутые выше межмолекулярные взаимодействия составляют основу **неспецифической сольватации** органических соединений.

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

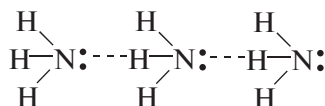
1.7.2. Водородные связи

Межмолекулярные взаимодействия трех упомянутых выше типов — «диполь—диполь», «диполь — индуцированный диполь» и «индуцированный диполь — индуцированный диполь» обеспечивают сравнительно невысокие энергии притяжения. Значительно более прочны **водородные связи**. Их энергии находятся в пределах 21–42 кДж/моль (5–10 ккал/моль). Такие связи возникают между функциональными группами, содержащими «кислые» протоны (т. е. протоны ОН- и NH-групп), и атомами, имеющими НЭП. Водородные связи ответственны за **специфическую сольватацию** органических соединений.

Классический пример сильных водородных связей между молекулами дает вода:



Менее прочные водородные связи имеются в аммиаке:



Водородные связи полностью отсутствуют в метане. Именно поэтому эти три простейшие соединения, имеющие почти одинаковую молекулярную массу, сильно различаются по температурам кипения.

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

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

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

1.8. ПРИРОДА КОВАЛЕНТНОЙ СВЯЗИ С ПОЗИЦИЙ ТЕОРИИ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРБИТАЛЕЙ

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

1.8.1. Основные положения теории молекулярных орбиталей

1. При обсуждении природы ковалентной связи, возникающей между двумя атомами, мы уже подчеркивали роль перекрывания атомных орбиталей, на которых находятся электроны связи. Такое же перекрывание атомных орбиталей предполагает и теория МО. Однако в отличие от правила октетов, согласно которому каждая пара электронов локализована в ковалентной связи или представляет собой НЭП, основной тезис теории МО гласит:

Электроны в молекулах не принадлежат одному атому или паре атомов; они принадлежат всей молекуле и находятся на молекулярных орбиталях.

По способу формирования МО отдаленно напоминают делокализованные ковалентные связи, с которыми мы знакомимся при обсуждении эффектов сопряжения. В соответствии с теорией МО концепция формирования делокализованной ковалентной связи предполагает возможность перекрывания АО всех атомов, образующих молекулу. Именно такое перекрывание в соответствии с постулатами квантовой механики лежит в основе стабилизации молекулы как совокупности атомов и образования ковалентных связей между ними.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Если расчет проводят в **π -базисе**, от каждого атома элемента 2-го периода в выражение (1) для φ включают только одну $2p_z$ -орбиталь. При расчете молекулы этилена, например, в π -базис должны быть включены только две АО — $2p_z$ -орбитали двух атомов углерода.

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

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

$$H\varphi = \varepsilon_i\varphi_i \quad (i = 1, 2, \dots, n). \quad (3)$$

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

Уравнение Шрёдингера имеет **точное решение** лишь для наиболее простых объектов, например, атома водорода. В результате этого решения математически точно определены все возможные состояния электрона в атоме водорода.

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

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

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

$$\varphi \hat{H} \varphi = \varepsilon \varphi^2, \quad \varepsilon = \int \varphi \hat{H} \varphi d\tau / \int \varphi^2 d\tau.$$

Подставляют вместо φ его аналитическое выражение

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

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

Указанная процедура сводит квантово-химическую задачу к математической задаче — решению системы уравнений, линейных относительно коэффициентов (**система уравнений Рутаана**). В рамках простых методов эта система имеет вид:

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

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

Результатом решения системы уравнений (5) является получение n наборов собственных коэффициентов $[c_n]_i$ и n значений собственной энергии ε_i для n молекулярных орбиталей φ_i :

$$\varphi_i = c_{i1} \chi_1 + c_{i2} \chi_2 + \dots + c_{i\mu} \chi_\mu + c_{in} \chi_n.$$

Здесь i — индекс МО ($i = 1, 2, \dots, n$), μ — индекс АО ($\mu = 1, 2, \dots, n$).

* Названия операторов энергии были введены по фамилиям ученых, предложивших соответствующие приближения для решения уравнения Шрёдингера. В частности, фокиан был предложен в 1930 г. нашим соотечественником академиком В.А. Фоком.

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

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

Таким образом, в результате расчета молекулы метана в валентном базисе получают восемь МО. Размещая на них восемь валентных электронов, получают четыре занятые МО ($\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3, \varphi_4$) и четыре свободные МО ($\varphi_5, \varphi_6, \varphi_7, \varphi_8$). Орбиталь φ_4 называют высшей занятой молекулярной орбиталью (ВЗМО), а орбиталь φ_5 — низшей свободной молекулярной орбиталью (НСМО).

ВЗМО и НСМО являются граничными молекулярными орбиталями.

❗ ОБРАТИТЕ ВНИМАНИЕ!

Высшая занятая молекулярная орбиталь (ВЗМО) — занятая электронами молекулярная орбиталь, обладающая наиболее высокой энергией.

Низшая свободная молекулярная орбиталь (НСМО) — свободная (не занятая электронами) молекулярная орбиталь, обладающая самой низкой энергией.

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

1.8.2. Простой метод Хюккеля (метод МОХ)

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

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

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

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

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

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

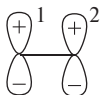
Атом	$\dot{\text{C}}$ (sp^3 , анилин)	$\ddot{\text{N}}$ (sp^2 , пиридин)	$\dot{\text{N}}$ (sp^3 , фенол)	$\ddot{\text{O}}$ (sp^2 , карбонил)	$\dot{\text{O}}$	$\ddot{\text{Cl}}$
m	1	2	1	2	1	2

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

Расчет молекулы этилена

Процедура расчета включает следующие операции.

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



2. Записывают систему уравнений (5):

$$\begin{cases} (H_{11} - \epsilon S_{11})c_1 + (H_{12} - \epsilon S_{12})c_2 = 0 \\ (H_{21} - \epsilon S_{21})c_1 + (H_{22} - \epsilon S_{22})c_2 = 0 \end{cases} \quad (6)$$

3. Вводят принятые в методе МОХ обозначения

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

в систему (6)

$$\begin{cases} (\alpha - \epsilon)c_1 + \beta c_2 = 0 \\ \beta c_1 + (\alpha - \epsilon)c_2 = 0 \end{cases} \quad (7)$$

4. Система уравнений (7) имеет ненулевое решение, если соответствующий ей вековой определитель, составленный из коэффициентов при c_1 и c_2 , равен нулю.

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

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

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

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

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

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

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

откуда следует, что $c_1 = c_2$.

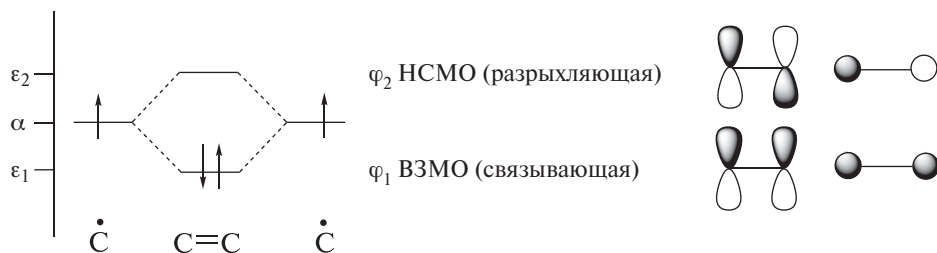
При условии, что $c_1^2 + c_2^2 = 1$, выражение для φ_1 этилена приобретает вид:

$$\varphi_1 = 1/\sqrt{2} \chi_1 + 1/\sqrt{2} \chi_2 = 0,707\chi_1 + 0,707\chi_2.$$

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

$$\varphi_2 = 0,707\chi_1 - 0,707\chi_2.$$

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



Энергия π -электронов молекулы этилена оказывается равной

$$E_\pi = 2\epsilon_1 = 2(\alpha + \beta).$$

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

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

Расчет молекулы 1,3-бутадиена

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

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

Собственные коэффициенты МО позволяют рассчитывать ряд параметров электронной структуры молекулы.

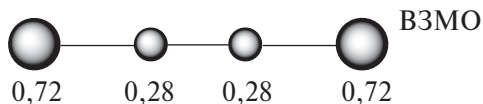
1. **Электронная плотность** ρ_μ на атоме.

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

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

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

$$\rho_{(\text{ВЗМО})1} = 2(-0,602)^2 = 0,72$$



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

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

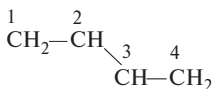
$$\rho_\mu = \sum_{i=1}^{\text{зан}} g_i c_{i\mu}^2,$$

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

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

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

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



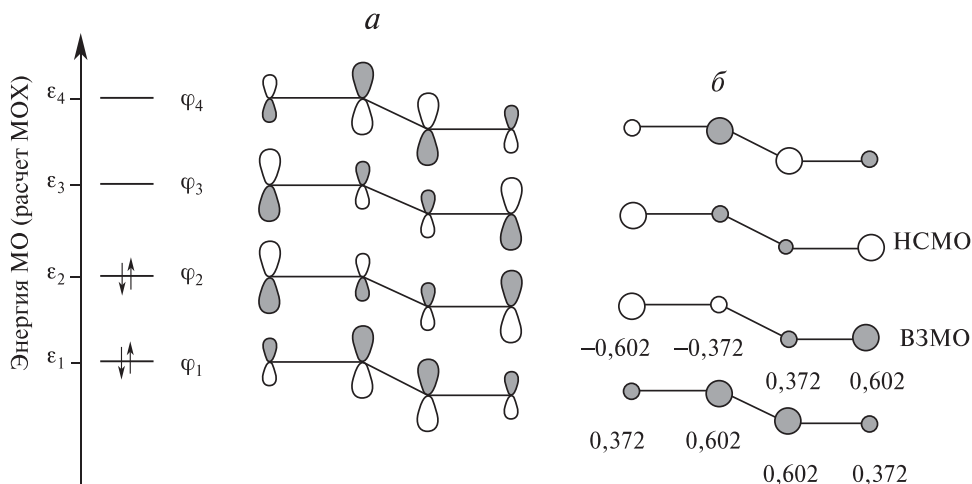


Рис. 1.6. Энергетическая диаграмма и графические изображения молекулярных π -орбиталей 1,3-бутадиена: а — вид спереди, б — вид сверху

2. Заряд на атоме Z_μ определяют по разности

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

3. Порядки π -связей между атомами.

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

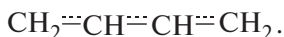
$$(p_{\mu\nu})_i = g_i c_{i\mu} c_{i\nu}.$$

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

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

Прodelав указанные выше расчеты, получаем следующие порядки связей для молекулы 1,3-бутадиена:

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



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

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

сравнивают с энергией, рассчитанной из условия локализации двойных связей

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

где n — число двойных связей в молекуле.

Для 1,3-бутадиена значение π -электронной энергии

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

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

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

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

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

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

$$E_{\pi} = 2\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2 + 2\varepsilon_3 = 2(\alpha + 2\beta) + 4(\alpha + \beta) = 6\alpha + 8\beta,$$

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

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

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

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

В этом разделе были рассмотрены примеры расчетов электронного строения органических молекул в рамках наиболее доступного метода квантовой химии — простого метода Хюккеля (метод МОХ). Учитывая приближенность этого метода, результаты, получаемые на его основе, следует применять лишь для *сравнительных оценок* тех или иных свойств органических соединений. Тем не менее нужно иметь в виду, что возможности современных вычислительных методов квантовой химии практически неограничены. Для органических молекул любой сложности в настоящее

время доступны расчеты значений электронной плотности, зарядов на атомах и порядков связей, сравнимые по точности с результатами самых совершенных физических измерений.

1.9. КЛАССИФИКАЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

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

Органические реакции классифицируют по различным признакам:

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

Особую группу органических реакций составляют одноэлектронные реакции.

1.9.1. Классификация по типу превращения субстрата

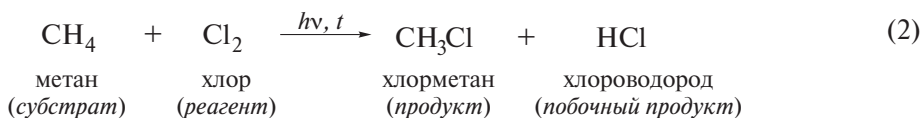
Реакции замещения

Замещение — реакция, в ходе которой атом водорода (или функциональная группа) в органической молекуле замещается на какую-либо функциональную группу (или атом водорода). В общем виде реакцию замещения $X \rightarrow Y$ можно записать в виде:



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

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



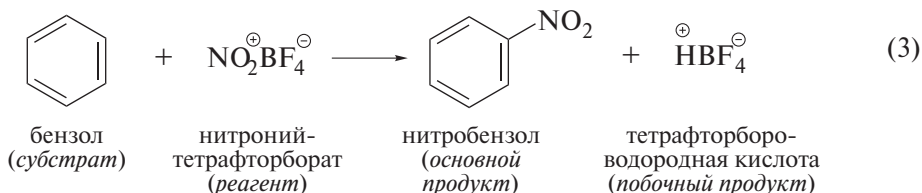
метан является субстратом, а хлор — атакующим реагентом.

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

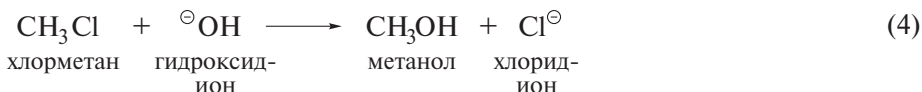
Реакции замещения обозначают латинской буквой *S* (от англ. “substitution” — замещение).

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

Другим примером реакции замещения водорода можно назвать нитрование бензола ($\text{H} \rightarrow \text{NO}_2$):



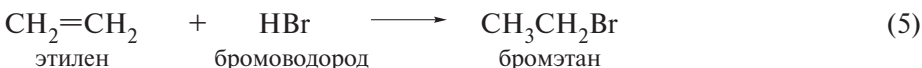
Замещению могут подвергаться не только атомы водорода, но и различные функциональные группы, ранее введенные в молекулы углеводородов. Например, замещение $\text{Cl} \rightarrow \text{OH}$:



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

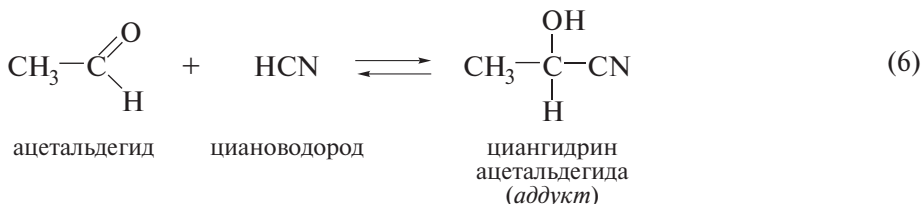
Реакции присоединения

Присоединение — реакция, в ходе которой реагент присоединяется по кратной связи ($\text{C}=\text{C}$, $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{N}$) молекулы субстрата. Это, например, гидробromирование этилена:



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

— образование циангидрина ацетальдегида



— присоединение HCl к ацетилену



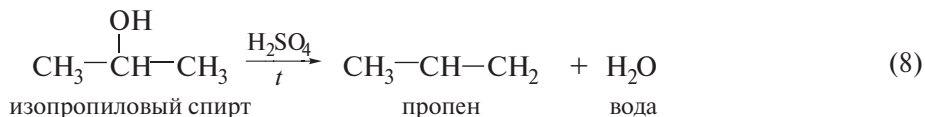
! ОБРАТИТЕ ВНИМАНИЕ!

Образование аддукта происходит без потери атомов реагирующих молекул.

Реакции элиминирования

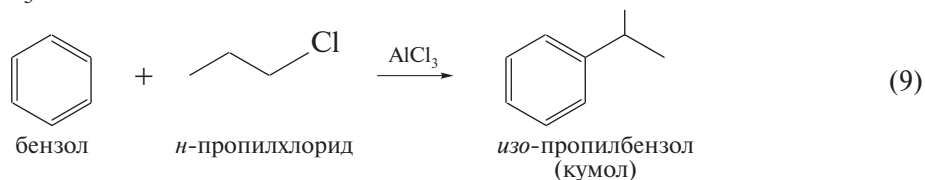
Элиминирование — реакция, в ходе которой от субстрата отщепляется молекула или частица (вода, галогеноводород и т. д.). Этот тип превращения обозначают латинской буквой *E* (от англ. “elimination” — элиминирование, отщепление).

Например, дегидратация изопропилового спирта представляет собой реакцию элиминирования.



Перегруппировки

Перегруппировка — реакция, в ходе которой замещение, присоединение или элиминирование сопровождается также и изменениями углеродного скелета молекулы; в некоторых случаях соответствующее превращение идет без изменения молекулярной формулы и представляет собой изомеризацию, например, при алкилировании бензола *n*-пропилхлоридом в присутствии AlCl_3 с образованием кумола.

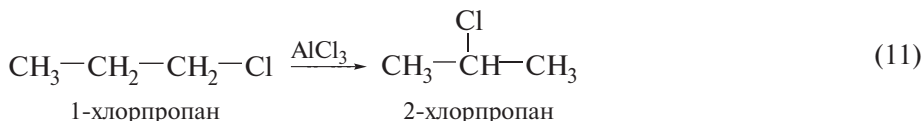


В других случаях перегруппировки могут сопровождаться отщеплением или присоединением малых молекул, например, превращение пинаколины в пинаколон в присутствии серной кислоты (пинаколиновая перегруппировка):



Этот тип превращения обозначают латинской буквой *R* (от англ. “rearrangement” — перегруппировка).

Еще пример — перегруппировка 1-хлорпропана в 2-хлорпропан в присутствии хлорида алюминия:



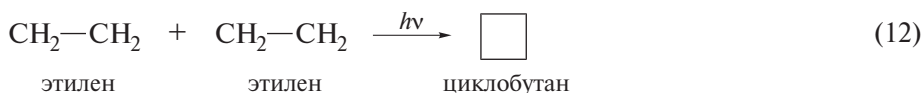
1.9.2. Классификация по типу активирования

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

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

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

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



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

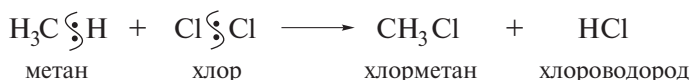
1.9.3. Классификация по характеру разрыва связей

Радикальные реакции

Радикальные реакции сопровождаются *гомолитическим разрывом связей* и образованием радикалов — нейтральных частиц, содержащих один или несколько неспаренных электронов:



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



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

Ионные реакции

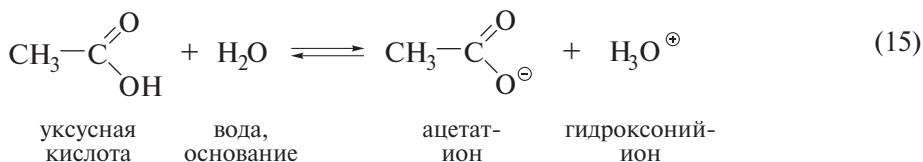
Ионные реакции протекают с участием ионов и сопровождаются *гетеролитическим разрывом связей* в субстрате:



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

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

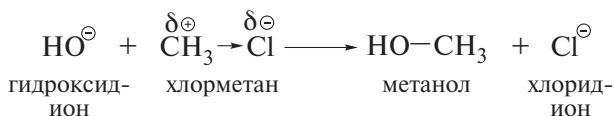
Ионные реакции чаще других встречаются среди превращений органических соединений. Простейшим примером гетеролитического разрыва ковалентной связи может служить реакция диссоциации карбоновой кислоты:



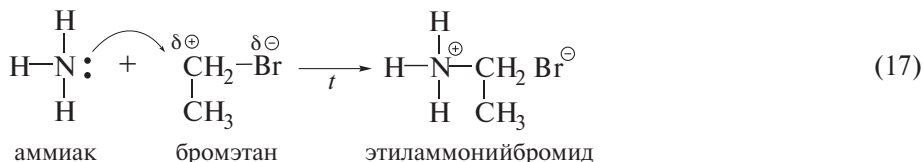
Ионными реакциями являются реакции протонирования метиламина



и гидролиза хлорметана

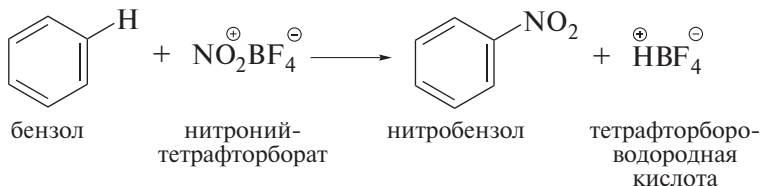


В реакции (4) реагент, имеющий отрицательный заряд, отдает свою пару электронов для образования связи с субстратом. Аналогичная реакция протекает при действии аммиака на этилбромид:

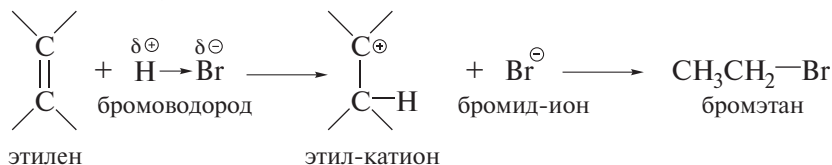


В этой реакции атакующим реагентом является нейтральная молекула аммиака, которая отдает свою электронную пару для образования связи с субстратом. Реагенты, которые в ходе реакции отдают свою электронную пару для образования связи с субстратом, называют **нуклеофильными реагентами**, или **нуклеофилами**.

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



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



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

Электрофилами могут быть:

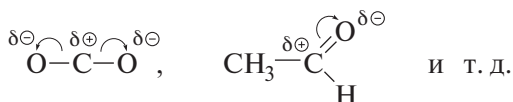
а) положительные ионы

R^{\oplus} , H^{\oplus} , Br^{\oplus} , NO_2^{\oplus} и т. д.;

Таблица 1.10. Обозначения органических реакций в зависимости от типа превращения и характера атакующего реагента

Тип превращения	Обозначения органических реакций		
	Радикальный реагент	Нуклеофильный реагент	Электрофильный реагент
Замещение (S)	S_R	S_N	S_E
Присоединение (Ad)	Ad_R	Ad_N	Ad_E

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



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

Реакции замещения, в которых уходящая группа в субстрате замещается под действием нуклеофильных реагентов, называют **реакциями нуклеофильного замещения**. Реакции (4) и (17) являются в таком случае **реакциями S_N -типа**.

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

Аналогично образуют индексы других превращений (табл. 1.10).

Синхронные реакции

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

Примером синхронной реакции является диеновый синтез — реакция Дильса–Альдера:



❗ ОБРАТИТЕ ВНИМАНИЕ!

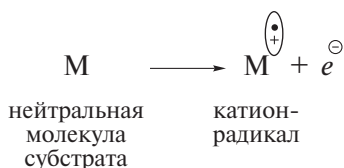
Особая стрелка, которую применяют для обозначения гомолитического разрыва ковалентной связи, означает перемещение одного электрона.

1.10. ОДНОЭЛЕКТРОННЫЕ РЕАКЦИИ

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

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

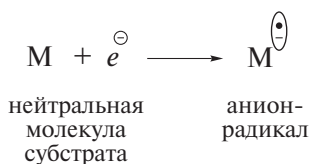
Отрыв электрона от органической молекулы ведет к образованию **катион-радикала**:



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

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

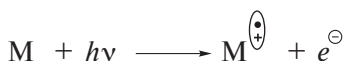
Присоединение электрона к органической молекуле ведет к образованию **анион-радикала**:



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

1.10.1. Потенциалы ионизации

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



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

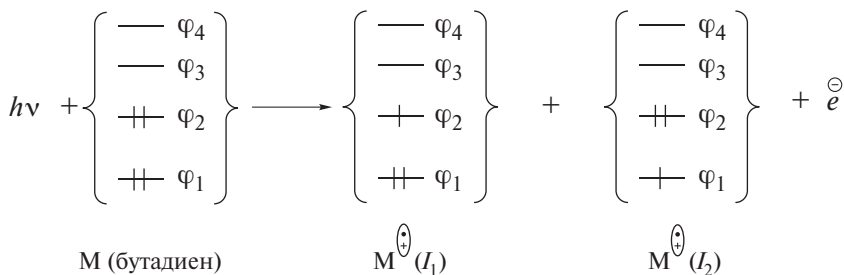
$$I = h\nu - E_{\text{эл}}.$$

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

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

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








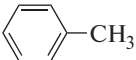

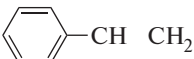

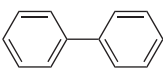

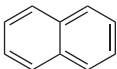

Например, для 1,3-бутадиена:



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

Значения первых потенциалов ионизации ряда органических соединений, относящихся к различным классам, приведены в табл. 1.11.

Таблица 1.11. Потенциалы ионизации (I_1), электронное сродство (A_1) и значения «жесткости» (η) некоторых органических молекул (в эВ)

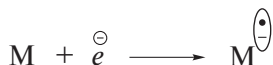
Молекула	I_1	A_1	η	Молекула	I_1	A_1	η
$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	10,51	-1,78	6,1		9,20	-0,89	5,0
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$	10,03	-1,99	6,0		9,10	-0,75	4,9
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Cl}$	10,20	-1,28	5,7		9,02	-0,70	4,9
$\text{HC}\equiv\text{CH}$	11,40	-2,6	7,0		8,70	-1,01	4,9
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	9,03	-0,62	4,8		8,00	-1,13	4,6
	9,24	-1,15	5,2		8,21	-1,13	4,7
	8,83	-1,11	5,0		9,71	-0,54	5,1
	8,49	-0,25	4,4		8,23	-2,38	5,3
	8,34	-0,37	4,4		8,87	-1,76	5,3
	8,15	-0,19	4,2		9,60	-0,62	5,1

1.10.2. Электронное сродство

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

В этом методе пары органического вещества в глубоком вакууме «бомбардируют» электронами переменной энергии. Когда энергия «бомбарди-

рующих» электронов оказывается равной энергии свободной МО, наблюдается захват электрона:



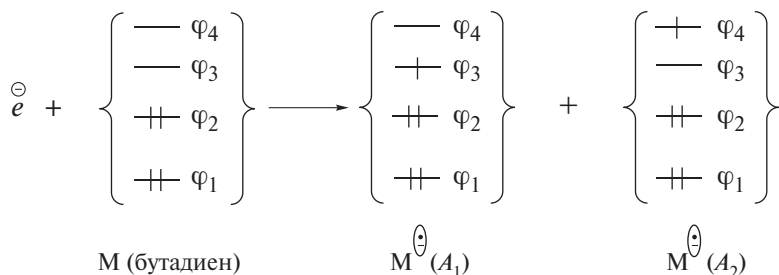
При этом в электронном трансмиссионном спектре регистрируется резонансная линия, по положению которой можно судить о величине электронного сродства органической молекулы.

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

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

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

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



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

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

Значения электронного сродства для ряда других органических соединений приведены в табл. 1.11.

❗ ОБРАТИТЕ ВНИМАНИЕ!

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

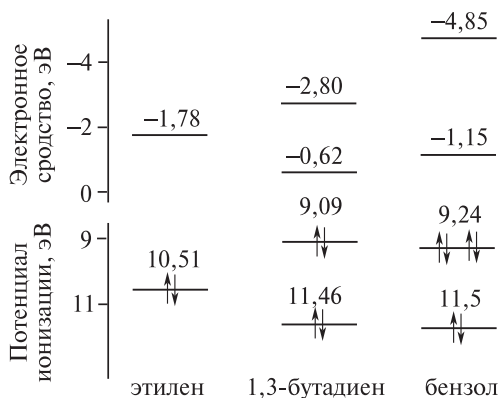


Рис. 1.7. Энергетическая диаграмма молекулярных π -орбиталей этилена, бутадиена и бензола (по данным фотоэлектронной и электронной трансмиссионной спектроскопии)

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

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

$$\eta = (I_1 - A_1)/2; \quad \sigma = 1/\eta$$

«Мягкость» σ определяется как величина, обратная «жесткости». Понятия «жесткость» и «мягкость» электронной оболочки молекулы можно рассматривать как выраженные в терминах теории МО эквиваленты понятия «поляризуемость», которые были обсуждены в разд. 1.5.4.

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

Молекула	<chem>CH2=CH2</chem>	<chem>c1ccccc1</chem>	<chem>CH2=CH-CH=CH2</chem>
η , эВ	6,1	5,2	4,82

Для сравнения ниже даны значения абсолютной «жесткости» молекул других органических и неорганических соединений, применяемых в качестве реагентов в органическом синтезе (см. также табл. 1.11).

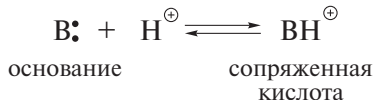
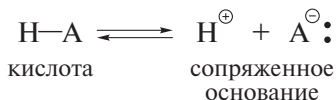
Молекула	HCl	<chem>(CH3)2O</chem>	<chem>BF3</chem>	<chem>CH3Cl</chem>	<chem>N(CH3)3</chem>	<chem>CH2=CH2</chem>	<chem>C6H6</chem>	<chem>CH3I</chem>	<chem>(C6H5)2</chem>
η , эВ	8,0	8,0	7,8	7,5	6,3	6,1	5,2	4,7	4,35

1.11. КИСЛОТЫ И ОСНОВАНИЯ. ТЕОРИЯ БРЁНСТЕДА

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

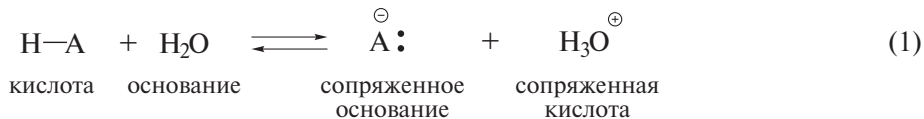
В органической химии известно несколько теорий, которые объясняют кислотно-основные свойства органических соединений. Прежде всего это теории Брэнстеда и Льюиса.

Согласно *теории Брёнстеда* (Й. Брёнстед, 1923 г.), *кислота* — это любое вещество, способное диссоциировать с отщеплением протона, а *основание* — любое соединение, способное присоединять протон:



1.11.1. Кислоты Брёнстеда

Мерой силы *кислоты Брёнстеда* является константа ее диссоциации K_a , определяемая по отношению к воде как основанию, или соответствующее значение pK_a .

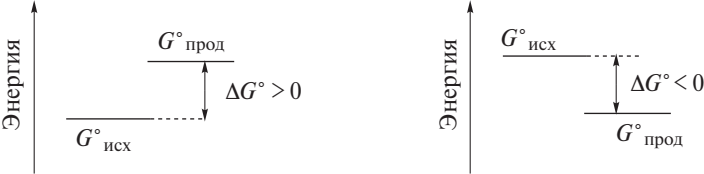


$$K_{a(\text{H}_2\text{O})} = \frac{[\text{A}^\ominus] [\text{H}_3\text{O}^\oplus]}{[\text{H}-\text{A}]}, \quad -\lg K_a = \text{p}K_{a(\text{H}_2\text{O})}.$$

Таблица 1.12. Кислоты Брэнстеда

Тип кислот	Формула	pK_a
ОН-кислоты: карбоновые кислоты	HCOOH	3,75
	CH ₃ COOH	4,76
	ClCH ₂ COOH	2,85
	FCH ₂ COOH	2,57
	F ₃ CCOOH	0,23
	N≡CCH ₂ COOH	2,47
	O ₂ NCH ₂ COOH	1,68
	C ₆ H ₅ COOH	4,20
спирты и фенолы	C ₆ H ₅ OH	9,98
	H ₂ O	15,7
	CH ₃ OH	15,5
	C ₂ H ₅ OH	15,9
	(CH ₃) ₂ CHOH	16,5
	(CH ₃) ₃ COH	18,0
NH-кислоты: амины и амиды	CH ₃ CONH ₂	15,0
	NH ₃	33
	(C ₂ H ₅) ₂ NH	35
	C ₆ H ₅ NH ₂	25
СН-кислоты	CH ₃ NO ₂	10,2
	CH ₂ (NO ₂) ₂	4,0
	CH(NO ₃) ₃	0,0
	CH ₂ (COCH ₃) ₂	9,0
	CH ₃ COCH ₂ COOC ₂ H ₅	10,7
	CH ₂ (COOC ₂ H ₅) ₂	13,3
	C ₆ H ₅ COCH ₃	19,1
	HC≡CH	25
	CH ₂ =CH ₂	37
	C ₆ H ₆	43
	CH ₃ -CH ₃	50

ккал/моль). В процессе кислотной диссоциации речь идет о разности свободных энергий сопряженного основания и кислоты.



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

$$\Delta G^\circ = -2,303 RT \lg K_a, \quad (2)$$

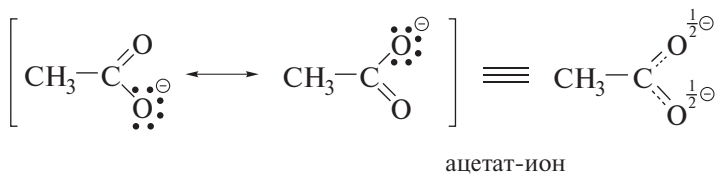
где $R = 8,31 \cdot 10^{-3}$ кДж/(К · моль), а T — температура в градусах Кельвина.

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

1. Чем выше номер группы Периодической системы Д.И. Менделеева, к которой относится элемент, тем сильнее он удерживает электроны в сопряженном основании, тем сильнее соответствующая кислота.

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

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

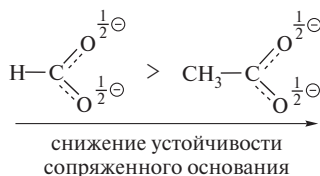
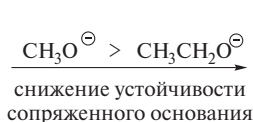


В алкоксид-ионе, например в метоксид-ионе, такая делокализация невозможна.

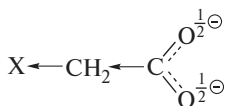
Кислота	ΔG° , кДж/моль (ккал/моль)	pK_a
$\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{H}^\oplus + \text{CH}_3\text{COO}^\ominus$ уксусная кислота ацетат-ион	21,1 (6,5)	4,76
$\text{CH}_3\text{OH} \rightleftharpoons \text{H}^\oplus + \text{CH}_3\text{O}^\ominus$ метанол метоксид-ион	91,2 (21,8)	15,5

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

Реакция	pK_a	Реакция	pK_a
CH_3OH	15,5	HCOOH	3,75
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	15,9	CH_3COOH	4,76



4. Введение электроноакцепторных заместителей стабилизирует сопряженное основание и повышает силу кислоты. Ниже на примере замещенных уксусных кислот показана **стабилизация** карбоксилат-ионов **за счет индуктивного эффекта** заместителя X.



X	pK_a	X	pK_a
H	4,76	CN	2,47
Cl	2,85	NO_2	1,68
F	2,57		



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

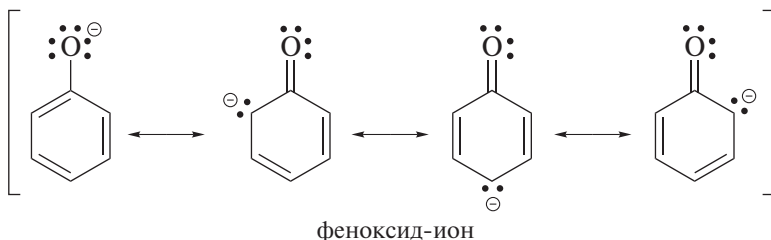
Кислота	pK_a	Кислота	pK_a
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{COOH}$ бутановая кислота	4,88	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{CH}_3\text{CHCH}_2-\text{COOH} \end{array}$ 3-хлорбутановая кислота	4,06
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$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

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

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

Реакция	ΔG° , кДж/моль (ккал/моль)	pK_a
$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$ <div style="display: flex; justify-content: space-around; width: 100%;"> фенол феноксид-ион </div>	34,8 (8,3)	9,98
$\text{CH}_3\text{OH} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CH}_3\text{O}^-$ <div style="display: flex; justify-content: space-around; width: 100%;"> метанол метоксид-ион </div>	91,2 (21,8)	15,5

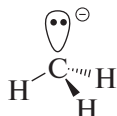
Отрицательный заряд в феноксид-ионе резонансно делокализован с участием бензольного кольца.



Задача 1.4. Расположите в порядке возрастания кислотных свойств этанол, фенол, воду, нитроуксусную кислоту и уксусную кислоту. Приведите объяснение.

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

Как уже отмечалось выше, CН-кислоты — наиболее слабые из кислот всех типов. Продуктом кислотной диссоциации углеводорода является **карб-анион** — частица, в которой ключевым служит отрицательно заряженный атом углерода. В соответствии с теорией ОВЭП (см. разд. 1.4), метил-анион, например, представляет собой пирамиду, одну из вершин которой занимает НЭП:



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

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

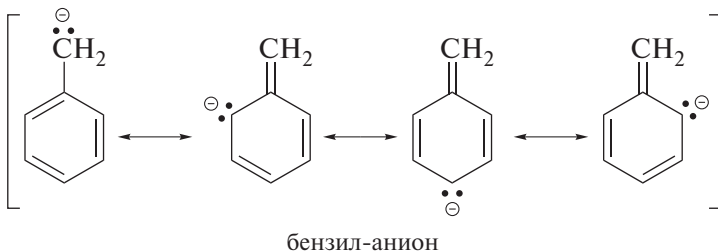
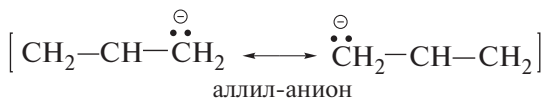
Кислота	pK_a	Кислота	pK_a
CH₃—CH₃ этан	50	CH₃COOC₂H₅ этилацетат	24
CH₄ метан	48	CH₃COCH₃ ацетон	20
C₆H₅CH₃ толуол	43	CH₃—NO₂ нитрометан	10
HC≡CH ацетилен	25	CH₂(COOCH₃)₂ диметилмалонат	9

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

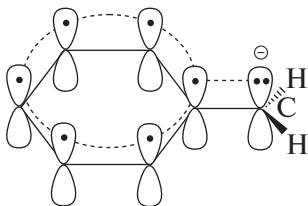


увеличение электроноакцепторности заместителя

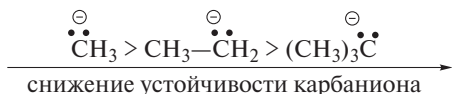
Но и в случае карбанионов особенно эффективной оказывается резонансная стабилизация. Ниже показана резонансная стабилизация аллил- и бензил-анионов.



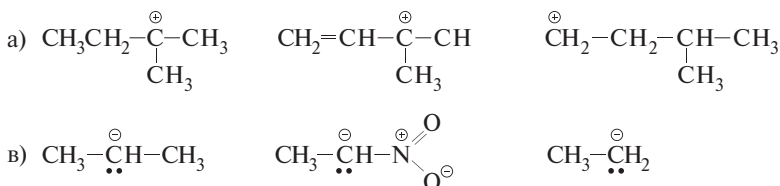
Эффект делокализации отрицательного заряда в бензил-анионе столь велик, что его геометрия приближается к плоской; при этом углеродный атом карбанионного центра меняет свою гибридизацию с sp^3 на sp^2 .



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



Задача 1.5. Расположите частицы по возрастанию их устойчивости. Дайте объяснения.



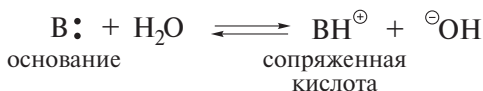
❶ ОБРАТИТЕ ВНИМАНИЕ!

Карбанионом называют продукт кислотной диссоциации (отрыва протона) СН-кислоты — частицу, в которой ключевым является отрицательно заряженный атом углерода.

1.11.2. Основания Брэнстеда

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

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

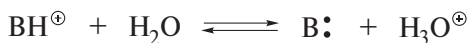


Константу соответствующего равновесия обозначают как K_b :

$$K_b = \frac{[\text{ВH}^{\oplus}][\text{OH}^{\ominus}]}{[\text{В:}]}, \quad -\lg K_b = \text{p}K_b.$$

Чем больше значение K_b , тем выше сила основания.

Более универсальной оценкой силы органического основания, однако, является величина $\text{p}K_a$ его сопряженной кислоты — $\text{p}K_a(\text{ВH}^{\oplus})$.



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

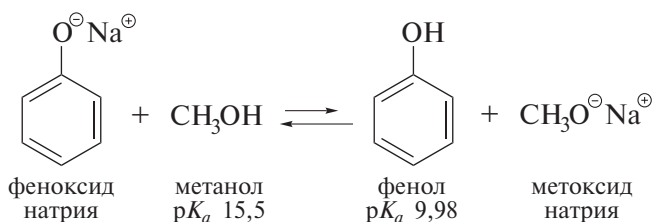
дуктов обратимой органической реакции определяется разностью свободных энергий образующихся и исходных веществ:

$$\Delta G^\circ = \sum G^\circ_{\text{прод}} - \sum G^\circ_{\text{исх}} = -2,303 RT \text{p}K_a.$$

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

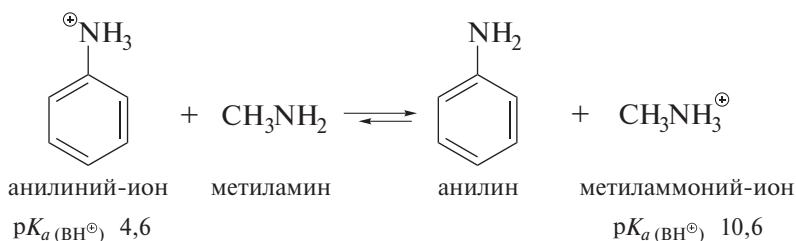
Рассмотрим два примера применения термодинамического контроля. При этом будем помнить, что кислотно-основные равновесия всегда сдвинуты в сторону диссоциированных форм более сильных кислот.

Пример 1.



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

Пример 2.



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

$$K_{\text{равн}} = \frac{K_a(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^\oplus)}{K_a(\text{CH}_3\text{NH}_3^\oplus)} = \frac{10^{-4,6}}{10^{-10,6}} = 10^6.$$

Значения основности органических соединений, относящихся к различным классам, перечислены в табл. 1.13.

Таблица 1.13. Основания Брёнстеда

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

1.11.4. Влияние сольватации на кислотно-основные равновесия

Обратимся еще раз к уравнению (2) свободной энергии термодинамически-контролируемой реакции, показанному в разд. 1.11.1. Следует иметь ввиду, что изменение свободной энергии обратимой реакции (в том числе и диссоциации кислоты) определяется двумя членами

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ, \quad (3)$$

где ΔH° — изменение энтальпии, которая зависит, прежде всего, от электронных эффектов заместителей; ΔS° — изменение энтропии, которое определяется изменением упорядоченности реакционной системы в ходе реакции.

О влиянии эффектов заместителей на диссоциацию кислот, т. е. о роли энтальпийного фактора, было сказано выше. Влияние энтропийного фактора удобно рассмотреть на примере сольватации, которая, как правило, неодинакова для исходных соединений и продуктов реакции.

Сольватация определяется свойствами растворителя, в котором проводится органическая реакция. В качестве растворителей применяют вещества, отличающиеся низкой реакционной способностью — углеводороды

(алканы, циклоалканы, арены), их галогенпроизводные, простые эфиры, некоторые производные карбоновых и сульфокислот. Это требование объясняется тем, что растворитель должен быть инертен к той реакции, которая в нем проводится. Его молекулы не должны претерпевать разрыва ковалентных связей, а также не должны образовывать ковалентные связи с участниками реакции.

Вместе с тем, при выборе растворителя следует иметь ввиду, что растворитель в той или иной мере сольватирует молекулы реагентов и образующихся интермедиатов, а следовательно, оказывается активным участником протекающей реакции. В разд. 1.7 уже были определены два типа межмолекулярных нековалентных взаимодействий, определяющих сольватацию — *неспецифическая сольватация* и *специфическая сольватация*. Эффективность неспецифической сольватации определяется, прежде всего, полярностью и поляризуемостью молекул растворителя. И то, и другое свойство прямо связаны с таким макроскопическим свойством растворителя, как его диэлектрическая проницаемость ϵ . В табл. 1.14 наиболее часто применяемые растворители классифицированы по полярности и по наличию подвижных протонов в их молекулах; указаны значения диэлектрических проницаемостей.

❗ ОБРАТИТЕ ВНИМАНИЕ!

В **протонных растворителях** часть атомов водорода связаны с гетероатомами (O, N, S) и являются подвижными, т. е. могут отщепляться в виде протонов. **Апротонные растворители** имеют все H-атомы связанными с атомами углерода или не имеют их вовсе.

Растворители оказывают значительное влияние на диссоциацию кислот и оснований в силу того, что сольватация нейтральных молекул кислот, как

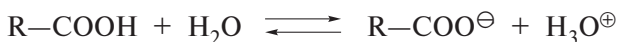
Таблица 1.14. Значения диэлектрической проницаемости некоторых растворителей

Апротонные растворители				Протонные растворители	
Неполярные		Полярные			
Гексан	1,9	Пиридин	12	Уксусная кислота	6,1
Четыреххлористый углерод	2,2	Ацетон	21	Трифторуксусная кислота	8,6
Диоксан	2,2	Гексаметил-фосфортриамид	30	<i>трет</i> -Бутиловый спирт	12,5
Бензол	2,3	Нитрометан	36	Этанол	24,5
Диэтиловый эфир	4,3	Диметилформамид	37	Метанол	32,7
Хлороформ	4,8	Ацетонитрил	38	Вода	78
Тетрагидрофуран	7,6	Диметилсульфоксид	47		

Таблица 1.15. Термодинамические параметры диссоциации ряда карбоновых кислот в воде при 25 °C

Кислота	pK_a	ΔG° , кДж/моль (ккал/моль)	ΔH° , кДж/моль (ккал/моль)	$T\Delta S^\circ$, кДж/моль (ккал/моль)
Уксусная кислота	4,76	+27,3 (+6,3)	−0,4 (−0,1)	−27,7 (−6,6)
Монохлоруксусная кислота	2,86	+16,4 (+3,9)	−4,6 (−1,1)	−21,0 (−5,0)
Трихлоруксусная кислота	0,65	+3,8 (+0,9)	+6,3 (+1,5)	+2,5 (+0,6)

правило, сильно отличается от сольватации продуктов, образующихся при кислотной диссоциации. Например, диссоциация молекул карбоновых кислот сопровождается превращением двух нейтральных молекул в два иона:



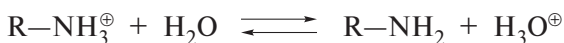
Безусловно, в общем случае ионы должны подвергаться сольватации в значительно большей степени, нежели нейтральные молекулы. При этом изменения в сольватации должны сказываться, прежде всего, на энтропийном члене ΔS° в выражении свободной энергии диссоциации (3), который, как уже отмечено, ответствен за упорядоченность реакционной системы.

Ожидаемые изменения подтверждаются экспериментальными оценками значений свободной энергии, энтальпии и энтропии при диссоциации слабых карбоновых кислот (табл. 1.15).

Малополярные молекулы уксусной кислоты сравнительно слабо сольватированы до диссоциации. Появление ионов при диссоциации ведет к значительному росту сольватации, повышению упорядоченности реагирующей системы и, как следствие, повышению вклада энтропийного члена в изменение свободной энергии.

Важно отметить заметное снижение влияния энтропийного члена на энергию диссоциации по мере роста силы карбоновой кислоты. Например, полярные молекулы трихлоруксусной кислоты значительно сольватированы уже в нейтральном состоянии, т. е. до диссоциации. Изменения в сольватации, а следовательно, в энтропии при диссоциации этой кислоты не должны быть велики, что и подтверждается данными табл. 1.15.

Иное соотношение вкладов энтальпии и энтропии наблюдается при диссоциации сопряженных кислот аминов:



В этом случае диссоциация не сопровождается изменением числа заряженных частиц, вследствие чего преобладающий вклад в свободную энергию диссоциации вносит энтальпийный член (табл. 1.16).

Изучение влияния структурных факторов на энергии диссоциации кислот в воде не позволяет оценить вклады эффектов неспецифической и специфической сольватации на силу кислот, поскольку молекулы воды спо-

Таблица 1.16. Термодинамические параметры диссоциации некоторых сопряженных кислот ряда аминов в воде при 25 °С

Кислота	pK_a (вН ⁺)	ΔG° , кДж/моль (ккал/моль)	ΔH° , кДж/моль (ккал/моль)	$T\Delta S^\circ$, кДж/моль (ккал/моль)
$C_2H_5NH_3^+$	10,68	+61,3 (+14,6)	+57,5 (+13,7)	-3,8 (-0,9)
NH_4^+	9,25	+52,9 (+12,6)	+52,5 (+12,5)	-0,4 (-0,1)
$C_6H_5NH_3^+$	4,6	+26,5 (+6,3)	+31,1 (+7,4)	+4,6 (+1,1)

способны сольватировать ионы и частицы по обоим механизмам. Однако, такая оценка становится возможной при сопоставлении относительной кислотности различных кислот в растворителях, различающихся механизмами сольватации. Например, можно сравнить данные табл. 1.17, в которой приведены относительные кислотности ряда кислот при смене растворителя от воды и метанола (в этих растворителях преобладает механизм специфической сольватации) к диметилсульфоксиду, у которого преобладает механизм неспецифической сольватации.

Данные табл. 1.17 позволяют сделать два важных вывода:

1) переход от растворителя с высокой диэлектрической проницаемостью (вода) к менее полярным растворителям (метанол, ДМСО) значительно снижает кислотность нейтральных кислот, что объясняется меньшей способностью менее полярных растворителей к сольватации образующихся ионов;

2) преобладающий вклад в сольватацию ионов, образующихся при диссоциации карбоновых кислот, вносит специфическая сольватация. Диэлектрическая проницаемость ДМСО выше, нежели у метанола. Несмотря на это, при переходе от метанола к ДМСО наблюдается заметное снижение кислотности, поскольку ДМСО малоэффективен в специфической сольватации.

Таблица 1.17. Значения pK_a ряда кислот в различных растворителях при 25 °С

Кислота АН	pK_a		
	H_2O	CH_3OH	ДМСО
Уксусная кислота	4,76	9,6	12,6
Фенол	9,98	14,2	16,4
Метанол	15,5	18,2	29,0
<i>n</i> -Нитрофенол	7,15	11,2	10,4
Дихлоруксусная кислота	1,26	6,4	5,9
Пикриновая кислота	0,71	3,8	-0,3

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

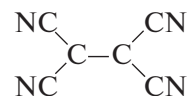
Теория кислот и оснований Брёнстеда имеет дело с реакциями органических веществ лишь отдельных классов. *Обобщенная теория кислот и оснований Льюиса* и кислотно-основные реакции Льюиса (Г. Льюис, 1923 г.) охватывают значительно большую часть органических реакций.

1.12.1. Кислоты Льюиса

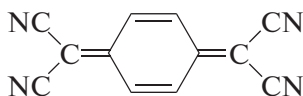
Кислота Льюиса — любая молекула или частица, способная принимать (акцептировать) электроны на вакантную орбиталь. В качестве вакантной орбитали выступает, как правило, НСМО. Она может иметь как σ -, так и π -симметрию. Соответственно этому среди кислот Льюиса можно различать σ - и π -кислоты. Далее перечислены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

незаряженные (нейтральные) — молекулы и частицы	$\text{BF}_3, \text{AlCl}_3, \text{FeBr}_3,$ $\text{ZnCl}_2, :\text{CCl}_2$
положительно заряженные — частицы (катионы)	$\text{NO}_2^+, \text{Br}^+, \text{CH}_3^+, \text{R}_3\text{C}^+,$ $\text{NO}^+, \text{RCO}^+, \text{H}^+$

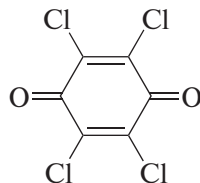
Типичной σ -кислотой является протон. Большинство кислот Льюиса представляют собой π -кислоты. К π -кислотам следует отнести также алкены и арены, содержащие электроноакцепторные заместители:



тетрацианэтилен



тетрацианхинодиметан

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

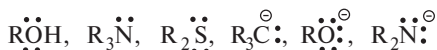
1.12.2. Основания Льюиса

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

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

В **π -основаниях** высшей занятой молекулярной орбиталью является π -орбиталь. Ими являются алкены $R-CH=CH_2$, бензол и его производные, другие арены.

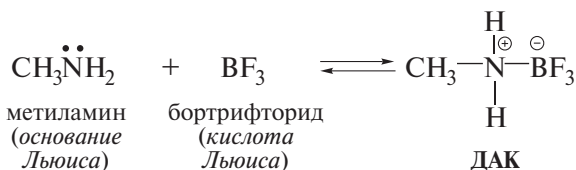
В **n -основаниях** донорной является орбиталь, занимаемая НЭП:



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

1.12.3. Кислотно-основные реакции Льюиса. Карбокатионы

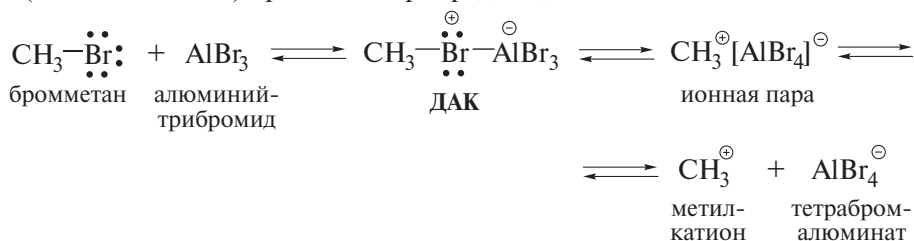
В **кислотно-основной реакции Льюиса** основание (D) является донором электронной пары и образует ковалентную связь с кислотой (A), предоставляющей для этого вакантную (акцепторную) орбиталь. На первой стадии кислотно-основной реакции Льюиса, как правило, образуется донорно-акцепторный комплекс (ДАК):



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

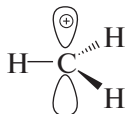
Рассмотрим другие примеры.

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



Появление полного положительного заряда на атоме брома в ДАК ведет к еще большей поляризации связи $C-Br$ (по сравнению с исходной молеку-

лой бромметана) вплоть до ее полного гетеролитического разрыва (гетеролиз). Метил-катион — чрезвычайно неустойчивая частица и крайне маловероятно, чтобы концентрация этих частиц была значительной среди продуктов кислотно-основной реакции Льюиса. Причиной нестабильности метил-катиона является отсутствие каких-либо факторов, способствующих делокализации положительного заряда в этой частице. Поскольку атом углерода метил-катиона sp^2 -гибридизован, все четыре атома находятся в одной плоскости, а вакантная орбиталь перпендикулярна этой плоскости, т. е. является π -орбиталью.



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

Противоположно заряженные ионы удерживаются в ионной паре за счет кулоновского притяжения на расстоянии 5–6 Å без образования ковалентной связи. Ионную пару, противоположно заряженные ионы которой находятся в прямом контакте и не разделены молекулами растворителя или другими нейтральными молекулами, называют **тесной** (контактной) **ионной парой**. Такую ионную пару изображают как X^+Y^- .

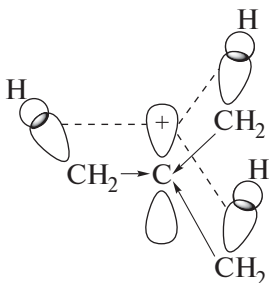
Если противоположно заряженные ионы разделены одной или несколькими молекулами растворителя или другими нейтральными молекулами, такая **ионная пара** называется **рыхлой** и изображается как $X^+ \cdots Y^-$.

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

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



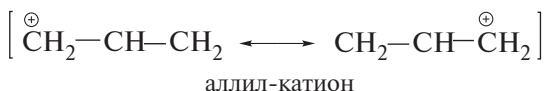
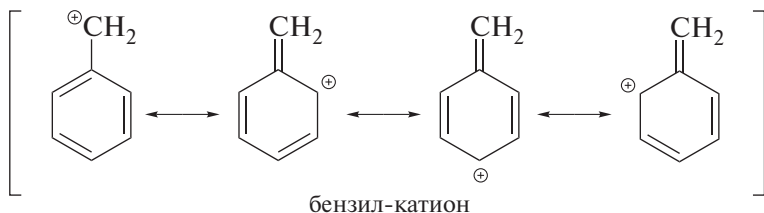
Ниже для примера показана делокализация положительного заряда в *трет*-бутил-катионе за счет $+I$ - и $+M_h$ -эффектов трех метильных групп.



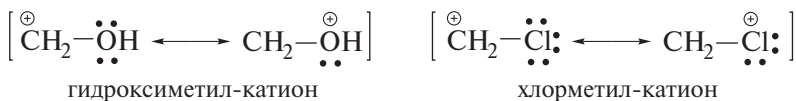
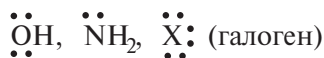
❗ ОБРАТИТЕ ВНИМАНИЕ!

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

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



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



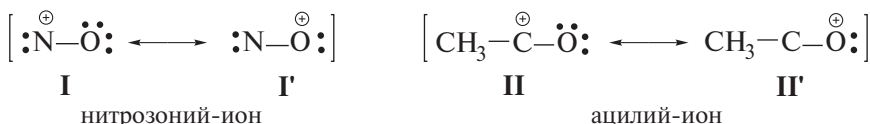
Задача 1.6. Стабилизация карбокатионов $\text{X}-\text{CH}_2^+$ заместителями X оценивается следующими значениями энергии стабилизации $E_{\text{ст.}}$, кДж/моль (ккал/моль):

X	F	CH ₃	ОН	NH ₂
$E_{\text{ст.}}$	59,6 (14,2)	126,8 (30,2)	226,0 (53,8)	366,7 (87,3)

Объясните указанную последовательность.

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

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



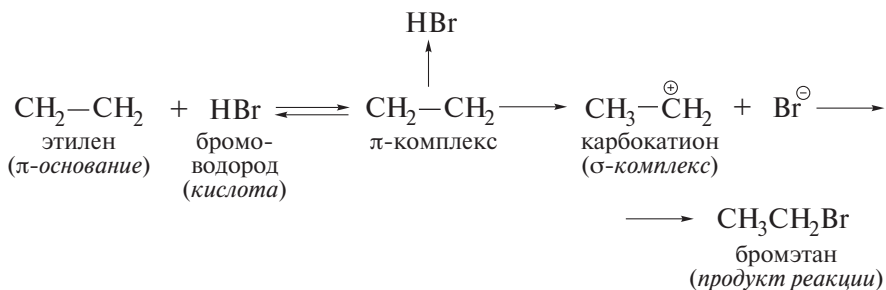
В некоторых учебниках именно эти структурные формулы и применяют при написании реакций с участием указанных катионов в качестве электрофильных агентов. Вряд ли это является правильным: атомы в формулах **I'** и **II'** имеют ок-

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

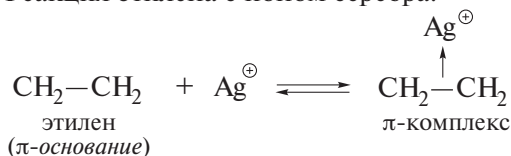
Следует отметить, что, как и карбанионы, карбокатионы очень чувствительны к эффектам сольватации. Их образованию способствуют растворители, которые могут образовывать сольватные оболочки вокруг положительно заряженных частиц (подробнее об этом см. в разд. 1.11.4).

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

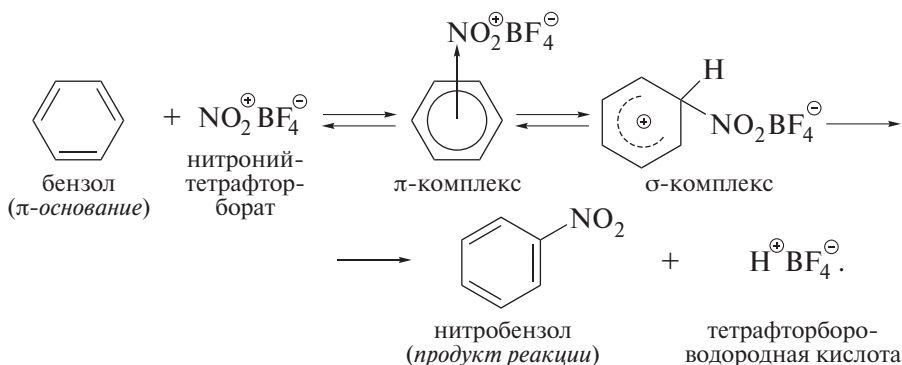
Гидробромирование этилена:



Реакция этилена с ионом серебра:



Электрофильное нитрование бензола:



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

❗ ОБРАТИТЕ ВНИМАНИЕ!

Карбокатион представляет собой частицу, в которой в качестве ключевого атома выступает положительно-заряженный sp^2 -гибридизованный атом углерода.

1.13. КОНЦЕПЦИЯ МЕХАНИЗМА ОРГАНИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

1.13.1. Механизм

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

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

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

На этих диаграммах сравниваются *свободные энергии* ΔG° исходных реагентов и продуктов реакции, а также показаны *свободные энергии актива-*

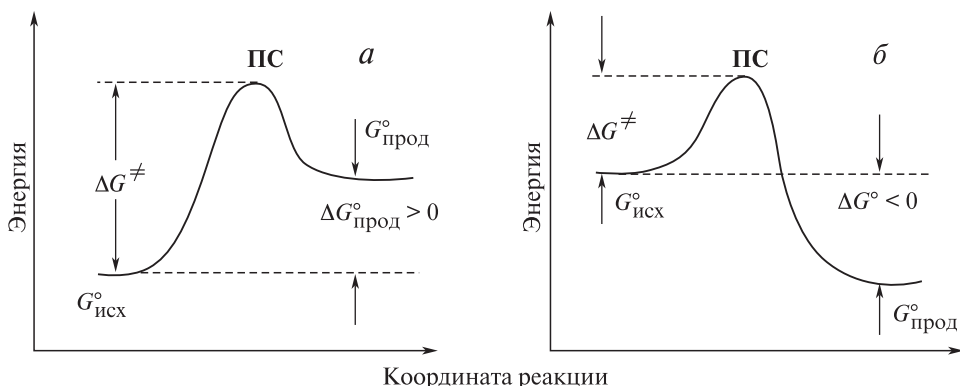


Рис. 1.8. Энергетические диаграммы эндотермической (а) и экзотермической (б) реакций. ПС — переходное состояние

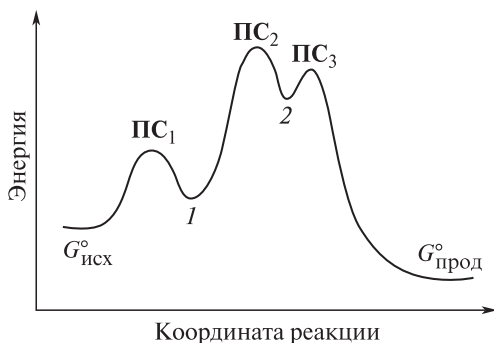
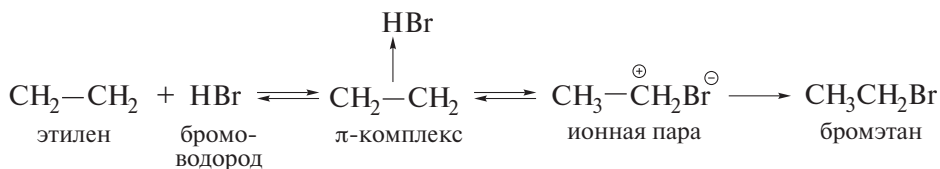


Рис. 1.9. Энергетическая диаграмма реакции гидробромирования этилена: 1 — π -комплекс, 2 — ионная пара

ции ΔG^\ddagger реакций. Величина ΔG° определяет лишь вероятность протекания как обратимых, так и необратимых реакций. **Скорость реакции** зависит только от свободной энергии активации ΔG^\ddagger и не зависит от ΔG° . Значения ΔG^\ddagger для большинства органических реакций находятся в интервале 418–1254 кДж/моль (10–30 ккал/моль).

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

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



Стадии образования π -комплекса соответствует переходное состояние ПС_1 (рис. 1.9). Эта стадия, как правило, вносит незначительный вклад в энергетику процесса и иногда на энергетической диаграмме ее не обозначают.

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

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

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

❗ ОБРАТИТЕ ВНИМАНИЕ!

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

Переходное состояние (активированный комплекс) — максимум на энергетическом профиле реакции, группировка атомов, находящаяся в переходном состоянии, а **промежуточное соединение** (интермедиат) — частица, энергия которой соответствует минимуму энергии, расположенному на энергетической кривой между двумя максимумами; промежуточными соединениями часто выступают карбокатионы, карбанионы, радикалы.

1.13.2. Кинетика

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

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

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

Зависимость скорости от концентрации реагента определяет **порядок реакции** по данному реагенту. В реакции первого порядка скорость зависит от концентрации только одного реагента в первой степени. В реакции второго порядка скорость зависит от квадрата концентрации одного реагента или

пропорциональна концентрациям двух реагентов в первой степени. Например, реакция гидролиза хлорметана под действием гидроксид-иона [см. уравнение (4) в разд. 1.9.1] имеет второй порядок.

$$w = -\frac{d[\text{CH}_3\text{Cl}]}{d\tau} = \frac{d[\text{CH}_3\text{OH}]}{d\tau} = k_2[\text{CH}_3\text{Cl}][^\ominus\text{OH}].$$

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

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

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

где R — газовая постоянная, T — абсолютная температура.

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

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

где k_B — константа Больцмана (R/N_A), h — постоянная Планка, N_A — число Авогадро.

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

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

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

Продолжая применять принципы термодинамики к переходному состоянию, можно записать

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

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

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

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

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

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

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

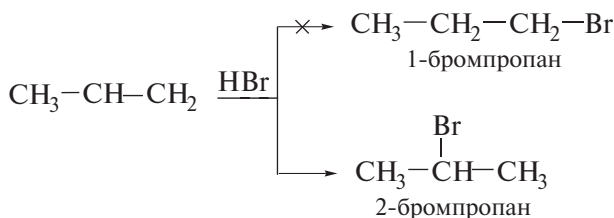
или, в интегрированной форме,

$$k = Ae^{-E_{\text{акт}}/(RT)}.$$

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

1.13.3. Кинетический контроль органической реакции

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



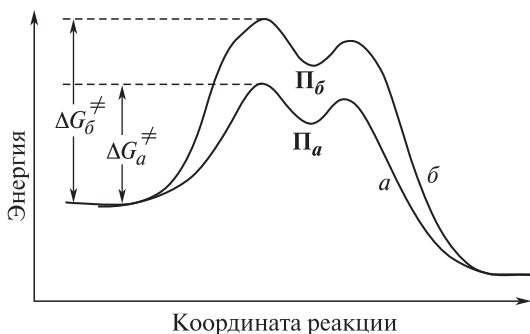
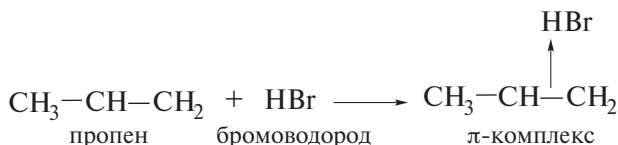


Рис. 1.10. Энергетическая диаграмма реакции гидробромирования пропена

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

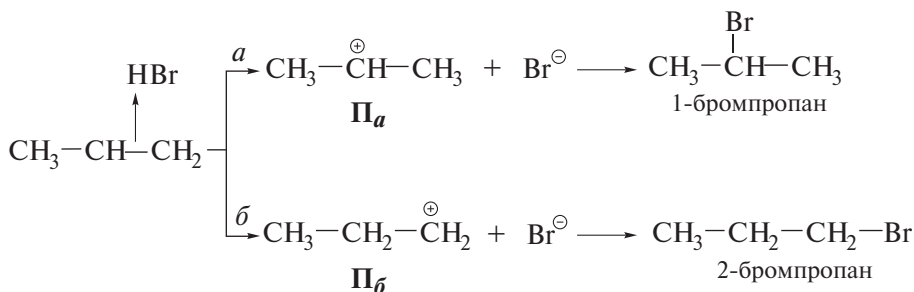
Энергетическая диаграмма гидробромирования пропена показана на рис. 1.10. По-видимому, и эта реакция начинается с образования π -комплекса:



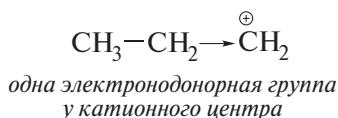
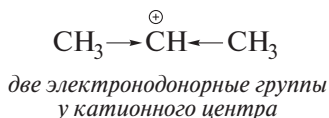
Однако переход π -комплекса в σ -комплекс в этом случае может идти по двум направлениям:

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

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



Как уже отмечалось в разд. 1.12.3, устойчивость изопропил-катиона по сравнению с *n*-пропил-катионом значительно выше:



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

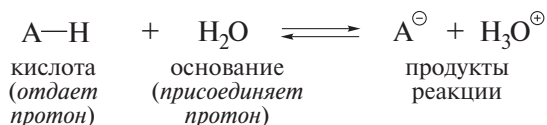
❗ ОБРАТИТЕ ВНИМАНИЕ!

Кинетически-контролируемой реакцией называют реакцию, состав продуктов в которой определяется активационными параметрами (ΔG^\ddagger , ΔH^\ddagger , ΔS^\ddagger) конкурирующих скоростями лимитирующих элементарных стадий.

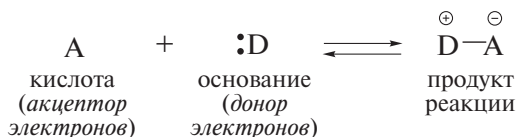
1.14. КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ РЕАКЦИИ С ПОЗИЦИЙ ТЕОРИИ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРБИТАЛЕЙ

1.14.1. «Жесткие» и «мягкие» реагирующие системы

Ранее мы уже познакомились с кислотно-основными реакциями Брёнстеда



и кислотно-основными реакциями Льюиса



Развивая концепцию Льюиса, теория молекулярных орбиталей определяет кислотно-основные свойства на основе значений энергий занятых МО донора (D) и свободных МО акцептора (A). Наиболее важным в кислотно-

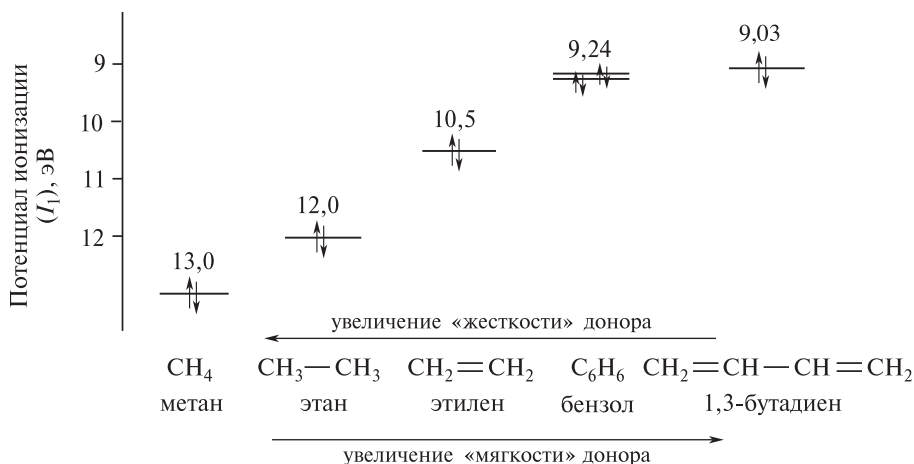
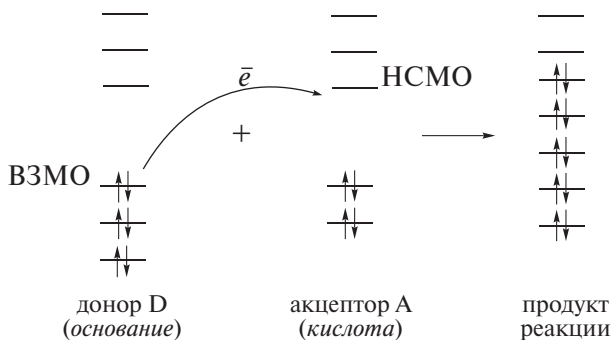


Рис. 1.11. Донорные свойства некоторых органических молекул. Показаны значения первых потенциалов ионизации

основной реакции оказывается переход электронов с ВЗМО донора на НСМО акцептора; эти орбитали ближе других по энергии.



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

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

Пользуясь оценками (экспериментальными или расчетными) значений энергий граничных орбиталей реагентов $E_{\text{ВЗМО}}^{\text{D}}$ и $E_{\text{НСМО}}^{\text{A}}$, можно опреде-

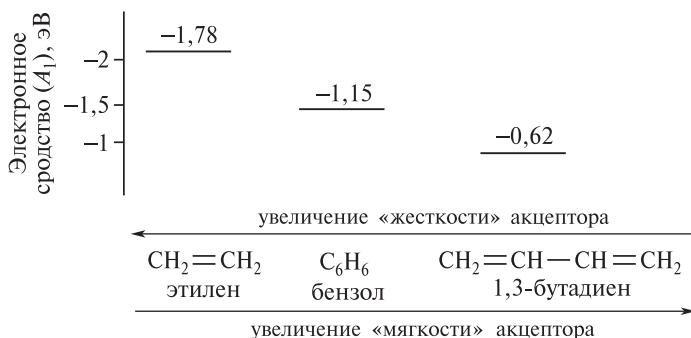


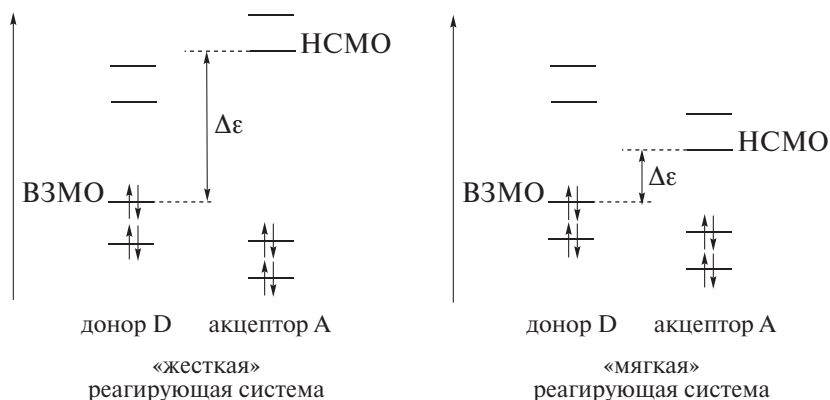
Рис. 1.12. Акцепторные свойства этилена, бензола и 1,3-бутадиена. Показаны значения первого электронного сродства

лить понятия «*жесткая*» и «*мягкая*» **реагирующие системы**. Для этого оценивают разность энергий $\Delta\epsilon$ указанных граничных орбиталей:

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

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

Если $\Delta\epsilon$ мало, реагирующую систему считают «мягкой».



1.14.2. Зарядовый и орбитальный контроль органической реакции

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

Энергия стабилизации складывается из кулоновского и орбитального членов:

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

Кулоновский член ($\Delta E_{\text{кул}}$) оценивает энергию взаимодействия зарядов на атомах реагентов. **Орбитальный член** ($\Delta E_{\text{орб}}$) оценивает энергию взаимодействия занятых i -орбиталей донора и вакантных j -орбиталей акцептора.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

где c_{μ}^D — значение собственного коэффициента μ -й АО в ВЗМО донора D; c_{ν}^A — значение собственного коэффициента ν -й АО в НСМО акцептора A.

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

❗ ОБРАТИТЕ ВНИМАНИЕ!

Реакции, в которых взаимодействие между реагентами определяется зарядами на их атомах, подчиняются **зарядовому контролю**. Реакции, в которых взаимодействие между реагентами определяется энергиями и условиями перекрывания их граничных орбиталей, подчиняются **орбитальному контролю**.

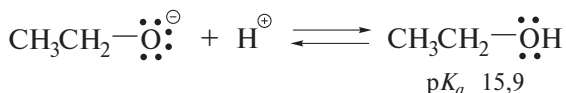
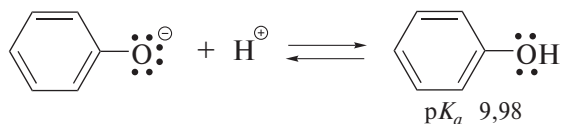
1.14.3. Концепция граничных орбиталей

Впервые роль граничных орбиталей при взаимодействии органических молекул в 1953 г. обосновал японский химик К. Фукуи в своей **концепции граничных орбиталей** (Нобелевская премия, 1981 г.):

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

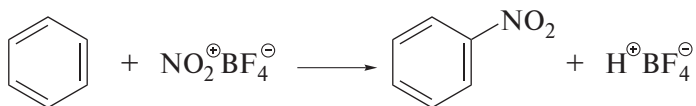
Согласно уравнению (1), следует учитывать вклад двух членов в значение $\Delta E_{\text{полн}}$. Однако, как было сказано в разд. 1.14.2, в соответствующих условиях тот или иной член может оказаться преобладающим. Рассмотрим ряд примеров.

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

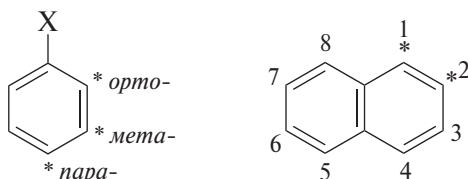


2. Реагент заряжен, а субстрат не имеет зарядов. Формулируя концепцию граничных орбиталей, Фукуи подробно рассмотрел относящуюся к данному случаю реакцию электрофильного нитрования аренов.

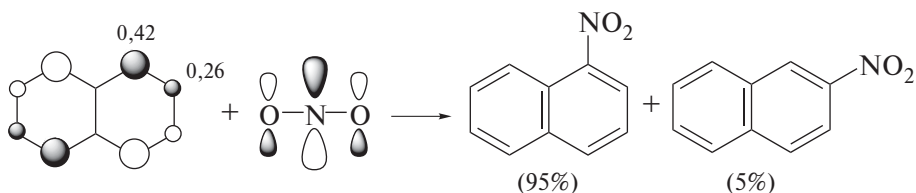
Выше мы уже познакомились с реакцией нитрования бензола.



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



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

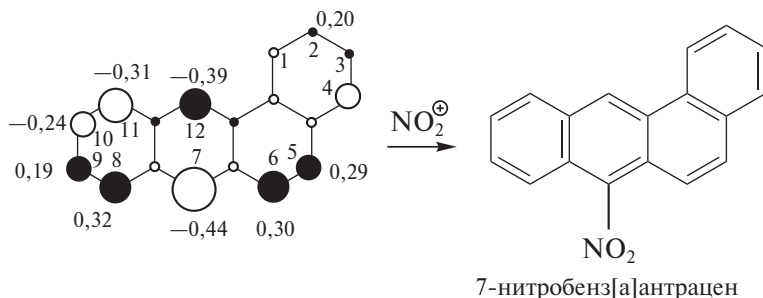


Как будет показано в гл. 9 и 11 (т. II), региоселективность и замещенных бензолов, и нафталина в реакциях электрофильного ароматического замещения может быть объяснена и с позиций теории резонанса. Этот факт не снижает, однако, ценности концепции граничных орбиталей для анализа реакций сложных органических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

Для примера ниже показана молекула бенз[а]антрацена. Она имеет 12 неэквивалентных положений, потенциально способных к электрофильному за-

мещению. При этом на практике реакции S_EAr с высокой региоселективностью идут в положение 7. Теория резонанса не в состоянии объяснить этот факт. Объяснение ему получено в терминах концепции граничных орбиталей.

Ниже показаны значения собственных коэффициентов ВЗМО бензантрацена. Именно положение 7 имеет максимальное значение собственного коэффициента (а следовательно, электронной плотности). Именно это положение и подвергается электрофильной атаке, в частности, нитроний-катионом.



Для углубленного изучения

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПИСАНИЕ ЭФФЕКТОВ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ И РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ: $\sigma\rho$ -АНАЛИЗ

Химики давно стремились перейти от качественной оценки влияния электронных эффектов различных заместителей на ход органических реакций к количественным методам описания реакционной способности.

Первых успехов в этом достиг **Л. Гаммет**, который в 1932 г. для реакций и равновесий *мета*- и *пара*-замещенных бензолов вывел уравнения общего вида [1]

$$\lg(k_X/k_H) = \sigma\rho,$$

где k_X и k_H — константы скорости X-замещенного бензола и производного бензола при $X = H$, и

$$\lg(K_X/K_H) = \sigma\rho,$$

где K_X и K_H — константы равновесия X-замещенного бензола и бензола при $X = H$; ρ — реакционная константа, характеризующая данную реакционную серию; σ — константа, характеризующая заместитель X и не зависящая от реакционной серии.

Перспективность этих уравнений для количественного описания реакционной способности была сразу оценена. Однако на первом этапе было

неясно, каким образом могут быть получены константы σ для различных заместителей. Гаммет предложил изящное решение этого вопроса.

Для диссоциации *мета*- и *пара*-замещенных бензойных кислот $X-C_6H_4COOH$ в воде при 25 °C величина ρ была принята равной 1, после чего по данным $K_{дисс}$ оказалась возможной оценка значений σ для любого заместителя.

Например, значения $K_{дисс}$ бензойной и *n*-Cl-бензойной кислот равны $6,25 \cdot 10^{-5}$ и $10,6 \cdot 10^{-5}$ соответственно. Тогда величина σ_{n-Cl} оценивается величиной 0,23:

$$\sigma_{(n-Cl)} = \lg \frac{10,6 \cdot 10^{-5}}{6,25 \cdot 10^{-5}} = 0,23.$$

Для примера ниже приведены константы σ для ряда *мета*- и *пара*-заместителей.

X	NMe ₂	NH ₂	OH	OCH ₃	CH ₃	H	Cl	COOH	NO ₂	[⊕] NMe ₃
σ_n	-0,60	-0,66	-0,37	-0,27	-0,17	0	+0,23	+0,27	+0,78	+0,82
σ_m	-0,21	-0,16	+0,13	+0,12	-0,07	0	+0,37	+0,35	+0,71	+0,88

! ОБРАТИТЕ ВНИМАНИЕ!

Электронодонорные заместители имеют отрицательные значения σ .

Электроноакцепторные заместители имеют положительные значения σ .

Основная ценность уравнений Гаммета состоит в том, что константы σ заместителей сохраняют постоянные значения независимо от реакций, для которых их применяют.

Имея набор констант σ , очень просто найти величины ρ для многих других реакций по скоростям (или константам равновесия) только для двух X-замещенных соединений, а затем иметь возможность рассчитывать значения констант скоростей для любых других X-замещенных бензолов.

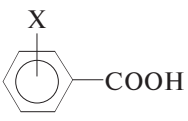
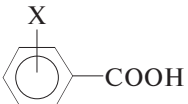
Однотипные реакции, которые проводятся в одних и тех же условиях с соединениями, отличающимися только заместителем X, образуют **реакционную серию**.

В противоположность константам σ , реакционная константа ρ зависит от характера реакции. Она специфична для каждой реакции и строго «привязана» к данным реакционным условиям: температура, растворитель, какие-либо добавки и т. д. Константа реакции ρ определяет чувствительность этой реакции к электронному эффекту заместителя.

Например, если $|\rho| > 1$, то данная реакция более чувствительна к электронному эффекту заместителя, чем диссоциация бензойных кислот, и наоборот. Если же значение ρ приближается к нулю, такая реакция мало зависит от электронного эффекта заместителя.

Рассмотрим пример. Известно, что ρ для реакции диссоциации замещенных бензойных кислот значительно выше в этаноле, чем в воде. Попробуем разобраться в причине этого.

Этанол, как растворитель, обладает меньшей ионизирующей способностью, чем вода. Поэтому процесс ионизации в этаноле требует более эффективного участия заместителя, что и находит отражение в более высоком абсолютном значении реакционной константы ρ .

Реакционная серия	Растворитель	t	$ \rho $
	Вода	25 °C	1,00
	Спирт	25 °C	1,957

Условия передачи электронного влияния заместителя X на реакционный центр также влияют на абсолютное значение константы реакции. В частности, удаление заместителя от реакционного центра и нарушение сопряжения заместителя с реакционным центром снижают абсолютное значение константы ρ .

Реакционная серия	$ \rho $	Реакционная серия	$ \rho $
$X-C_6H_4-COOH$	1,00	$X-C_6H_4-CH_2CH_2COOH$	0,21
$X-C_6H_4-CH_2COOH$	0,49	$X-C_6H_4-CH=CHCOOH$	0,47

Ценную информацию о реакции несет и знак реакционной константы. Положительное значение ρ означает наведение отрицательного заряда на реакционном центре в скоростьлимитирующей стадии. Электроноакцепторные заместители в молекуле субстрата увеличивают скорости таких реакций. Напротив, отрицательное значение реакционной константы означает наведение положительного заряда на реакционном центре молекулы субстрата в скоростьлимитирующей стадии. Скорости таких реакций увеличиваются электронодонорными заместителями в субстрате.

Знак и величина константы ρ позволяют, таким образом, делать вывод о природе переходного состояния, а тем самым, и о механизме реакции.

Например, малые значения ρ часто указывают на радикальный механизм соответствующей реакции с малым распределением зарядов и, следовательно, низкой зависимостью хода реакции от электронных эффектов заместителей.

Другой пример касается электрофильного ароматического замещения. Эти реакции имеют отрицательные значения констант реакции ρ , что соответствует карбокатионной природе переходных состояний в таких реакциях [2].

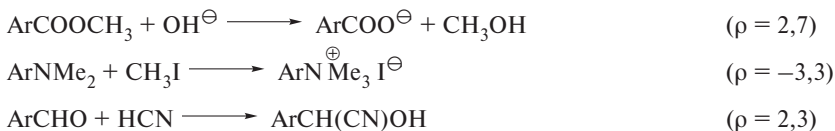
Электронодонорные заместители, имеющие отрицательные значения σ , должны ускорять реакции $S_E Ar$, а электроноакцепторные заместители, имеющие положительные значения σ , должны замедлять эти реакции.

Реакция	ρ
Бромирование (Br_2 , CH_3COOH)	-13,1
Хлорирование (Cl_2 , CH_3NO_2)	-13,0
Хлорирование (Cl_2 , $CH_3COOH + H_2O$)	-8,8
Водородный обмен ($H_2SO_4 + CF_3COOH + H_2O$)	-8,6
Ацелирование (CH_3COCl , $AlCl_3$, $C_2H_4Cl_2$)	-8,6
Нитрование ($H_2SO_4 + HNO_3$)	-6,4
Хлорирование ($HOCl$, H^+)	-6,1
Алкилирование (C_2H_5Br , $GaBr_3$)	-2,4

❗ ОБРАТИТЕ ВНИМАНИЕ!

Все реакции электрофильного ароматического замещения имеют отрицательные значения ρ , однако заметно различаются абсолютными величинами этих констант. Этот факт также полностью соответствует катиноподобному характеру атакующего реагента. Чем выше степень локализации положительного заряда на электрофильном реагенте, тем этот реагент менее чувствителен к эффектам заместителей в молекуле субстрата, тем ниже абсолютная величина константы ρ .

В общей сложности были проанализированы данные для более, чем 400 реакций и равновесий [3]. Некоторые из таких реакций для примера показаны ниже:

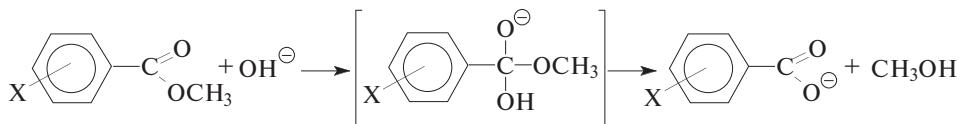


Пример 1. Гидролиз метилбензоатов в присутствии основания следует уравнению Гаммета с величиной константы реакции, равной $\rho = 2,7$:

$$\lg k_X - \lg k_H = 2,7\sigma.$$

Положительный знак реакционной константы ρ указывает, что электроноакцепторные заместители (положительные значения σ) способствуют ре-

акции, снижая энергию переходного состояния, а электронодонорные — замедляют ее.

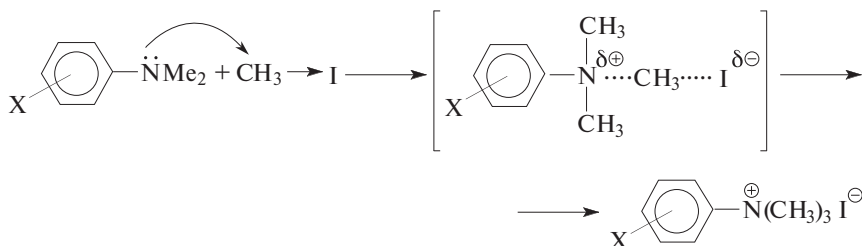


Такое влияние заместителей позволяет отнести реакцию гидролиза к Ad_N -типу.

Пример 2. Реакция X-замещенных диметиланилинов с CH_3I имеет константу реакции, равную $\rho = -3,3$,

$$\lg k_X - \lg k_H = -3,3\sigma.$$

Отрицательный знак реакционной константы ρ указывает, что в этой реакции электронодонорные заместители, имеющие отрицательные значения σ , увеличивают скорость.



Производное N,N-диметиланилина проявляет себя как нуклеофил в реакции S_N2 .

Установив корреляцию между логарифмами констант равновесий и логарифмами констант скоростей реакций замещенных бензолов, Гаммет обнаружил линейную связь между свободными энергиями этих процессов, называемый **принципом линейности свободных энергий**. Рассмотрим для примера, как следуют этому принципу константы равновесия. Поскольку

$$\Delta G = -RT \ln K,$$

то для равновесия незамещенного соединения справедлива запись

$$\Delta G_H = -RT \ln K_H.$$

В таком случае уравнение Гаммета можно представить в форме

$$\ln K - \ln K_H = \sigma\rho.$$

Откуда

$$-\Delta G/RT + \Delta G_H/RT = \sigma\rho$$

или $-\Delta G = \sigma\rho RT - \Delta G_H$.

Таблица 1.18. Значения некоторых констант σ ряда заместителей (по данным [7]).

Заместитель	σ_n	σ_m	σ_n^+	σ_n^-	σ_I
O [⊖]	−0,81	−0,47	−4,27		
NMe ₂	−0,63	0,10	−1,7		0,06
NH ₂	−0,57	−0,09	−1,3		0,12
OH	−0,38	0,13	−0,92		0,27
OMe	−0,28	0,10	−0,78		0,27
CMe ₃	−0,15	−0,09	−0,26		−0,07
Me	−0,14	−0,06	−0,31		−0,05
H	0	0	0	0	0
Ph	0,05	0,05	−0,18		0,10
COO [⊖]	0,11	0,02	−0,41		−0,10
F	0,15	0,34	−0,07		0,50
Cl	0,24	0,37	0,11		0,46
Br	0,26	0,37	0,15		0,44
I	0,28	0,34	0,14		0,39
N=NPh	0,34	0,28	0,17		
COOH	0,44	0,35	0,42	0,73	0,32
COOR	0,44	0,35	0,48	0,68	0,20
COMe	0,47	0,36		0,87	
CF ₃	0,53	0,46			0,42
NH ₃ [⊕]	0,60	0,86			
CN	0,70	0,62	0,66	1,00	0,56
SO ₂ Me	0,73	0,64			0,60
NO ₂	0,81	0,71	0,79	1,27	0,65
NMe ₃ [⊕]	0,82	0,88	0,41		0,86
N ₂ [⊕]	1,93	1,65	1,88	3	

Поскольку для одной реакционной серии величины ρ , R , T и $-\Delta G_H$ постоянны, σ оказывается линейно связана с ΔG .

Уравнение Гаммета — не единственное линейное соотношение свободных энергий. Для многих реакций, в том числе с участием соединений ароматического ряда, константы σ оказались малоприспособны. Например, для реакций, в которых атака реагента направлена непосредственно на ароматическое кольцо, а заместитель X может участвовать в прямом резонансном взаимодействии с реакционным центром, более пригодными оказались константы σ^+ и σ^- . Константы σ^+ лучше подходят для реакций, в переходном состоянии которых на реакционном центре развивается положительный заряд, например, для реакций $S_E Ar$. Константы σ^- точнее описывают реакции, в переходном состоянии которых на реакционном центре развивается отрицательный заряд.

В ходе дальнейшего развития количественной теории органических реакций было установлено, что σ_n -константы обусловлены суммой эффектов заместителей, передающихся на реакционный центр по двум механизмам: по резонансному механизму, оцениваемому константой σ_R , и по эффекту поля, оцениваемому константой σ_I :

$$\sigma_n = \sigma_R + \sigma_I$$

Значения некоторых констант ряда заместителей, находящихся в *n*- и *m*-положениях бензольного кольца, приведены в табл. 1.18 [7].

Дополнения

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ И ЖИЗНЬ

Этот раздел открывает дополнительные разделы учебника. Как уже отмечалось в начале книги, знакомясь с материалом дополнительных разделов, читатель входит в круг проблем смежных естественных наук и технологий, в решении которых методы органической химии имеют важное значение и которые, в свою очередь, определяют направления развития современной органической химии. В качестве смежных естественных наук рассматриваются прежде всего биологические науки, а в качестве смежных технологий — технология материалов.

Особое внимание уделяется взаимодействию органической химии и биологии. В целом, отношения между этими науками можно сравнить с отношениями, сложившимися между органической химией и физикой. Подобно тому, как физика (включая квантовую механику) является основой для понимания фундаментальных свойств, реакций и спектрального поведения органических соединений, так и органическая химия на молекулярном уровне формирует понимание сложных биологических процессов, связанных с обменом энергии, метаболизмом, молекулярным узнаванием и воспроизведением биологических субстратов.

Й. Берцелиус оказался неправ, провозгласив, что источником органических соединений могут быть только живые организмы. Однако он гениально предчувствовал неразрывную связь двух естественных наук — органической химии и биологии. Взаимодействие этих наук плодотворно для обеих сторон. Органическая химия помогает раскрывать «секреты» жизни, а методы и технологии, которые «придуманы» природой, оказываются полезными в органической химии (как и во многих других приложениях человеческих знаний).

Возможно, наиболее характерный пример успешного проникновения в тайны живой материи методами химии и биологии дают результаты изучения работы ферментов. Ученые не только разгадали секреты этих уникальных биологических катализаторов, но и создали искусственные ферменты с

целью их дальнейшего применения для активирования традиционных реакций органического синтеза.

Ферменты — биологические субстраты; с помощью ферментов химические реакции в живых системах совершаются в миллиарды раз быстрее и эффективнее, чем химические реакции в лабораторных условиях.

Принципиальная схема механизма действия фермента заключается в следующем. Фермент, находящийся внутри живой клетки или прикрепленный к стенке (мембране) клетки, способен специфически связывать молекулы соответствующих реагентов и формировать из них реакционный комплекс. Образовавшийся в результате реакции продукт не способен к специфическому связыванию с ферментом и покидает его, а фермент как истинный катализатор снова готов к взаимодействию с новыми молекулами исходных реагентов.

Сложность структуры фермента и, в частности, его насыщенность функциональными группами обуславливают высокую селективность соответствующих реакций. Как правило, каждый фермент предназначен для катализа определенной реакции:

гидролазы — для гидролиза сложных эфиров, амидов, ацеталей и других, способных к гидролизу соединений;

оксидазы — для реакций окисления;

редуктазы — для реакций восстановления;

изомеразы — для реакций изомеризации;

альдолазы — для реакций альдольной конденсации и т. д.

Конечно, принципиальная схема действия фермента, изложенная выше, крайне упрощена. Как правило, для реализации своего каталитического эффекта ферменты нуждаются в содействии. Такое содействие ферментам могут оказывать ионы металлов (их называют **кофакторами**; они присутствуют в организме в крайне незначительных количествах в качестве микроэлементов) или сложные органические вещества, называемые **коферментами**. Обычно коферментной активностью обладают, например, витамины.

Поскольку основное содержание главы 1 связано с изучением кислотно-основных реакций, то и в этом дополнительном разделе для рассмотрения избрана ферментативная реакция, включающая ряд кислотно-основных взаимодействий. Речь идет о реакции, катализируемой ферментом *карбоангидраза*. Этот фермент катализирует биохимические реакции гидратации альдегидов, сложных эфиров, а также диоксида углерода. Жизненная важность карбоангидразы определяется тем, что она регулирует кислотность крови, а посредством этого (конечно, наряду с другими факторами) — интенсивность дыхательного процесса.

Конкретная реакция, которую катализирует карбоангидраза, представляет собой равновесное превращение воды и диоксида углерода в угольную кислоту:



Именно эта реакция используется организмом для удаления из клеток углекислого газа, образовавшегося в них в результате жизнедеятельности. Некатализируемая гидратация CO_2 протекает слишком медленно, чтобы обеспечивать его эффективный транспорт от тканей к легким. Активность же карбоангидразы поражает воображение: одна молекула фермента катализирует каждую минуту гидратацию $\sim 3,6 \cdot 10^7$ молекул диоксида углерода.

Принципиальная схема работы карбоангидразы заключается в следующем. Карбоангидраза представляет собой белок, состоящий из фрагментов 260 аминокислот. Молекула воды теряет протон на активном участке фермента, который выступает как основание. При этом образуется сопряженное основание — гидроксид-ион, который присоединяется к молекуле диоксида углерода точно так же, как это происходит в реакциях гидроксид-иона с другими карбонильными соединениями. По существу, это присоединение представляет собой кислотно-основную реакцию Льюиса.

Кислотность воды, однако, не столь высока, чтобы протон от нее легко было бы оторвать. Поэтому карбоангидраза нуждается в помощи. Эту помощь ей оказывает кофактор — один из микроэлементов, присутствующих в организме, а именно ион Zn^{2+} . Как кислота Льюиса он координируется по атому кислорода молекулы воды и существенно облегчает тем самым отрыв протона активным участком карбоангидразы. Влияние иона цинка как кофактора было определено на модельных реакциях. Этот ион увеличивает скорость реакции гидратации карбонильного соединения более чем в 6 млн раз по сравнению с некатализируемой реакцией.

Глава 2. АЛКАНЫ

Углеводороды, молекулы которых состоят только из углерода и водорода, — наиболее многочисленный класс органических соединений. Их подразделяют на **алифатические и ароматические углеводороды**. Эта классификация сложилась в XIX в., когда органические соединения получали преимущественно из природных источников. Часть из них выделяли из жиров и масел; такие соединения называли жирными, или алифатическими (от греч. “alliphar” — жир). Другие соединения отличались особым запахом, их называли ароматическими.

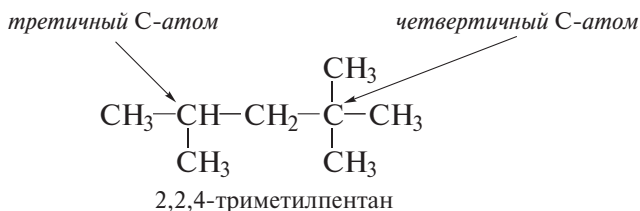
В зависимости от принадлежности к ряду (ациклические или циклические) и наличия кратных связей углеводороды классифицируют по группам. Наиболее важные группы перечислены в табл. 2.1.

Глава «Алканы» является первой во всех курсах органической химии. Это не только дань традиции. Для этого имеются объективные причины, среди которых особо следует выделить следующие. Алканы, находящиеся в природе в составе природного газа, нефти, среди продуктов биологического разложения растительных остатков, являются одним из основных сырьевых источников органического синтеза. Трансформация алканов введением в их молекулы разнообразных функциональных групп и последующие превращения дают химикам возможность получать самые различные органические соединения.

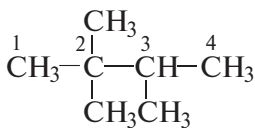
Таблица 2.1. Общая классификация углеводородов

Группа углеводородов	Насыщенные — ненасыщенные	Ациклические — циклические
Алканы	Насыщенные	Ациклические
Циклоалканы	Насыщенные	Циклические
Алкены	Ненасыщенные	Ациклические
Циклоалкены	Ненасыщенные	Циклические
Алкины	Ненасыщенные	Ациклические
Алкадиены	Ненасыщенные	Ациклические
Ароматические (арены)	Ненасыщенные	Циклические

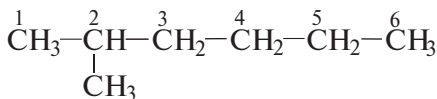
Молекулы **изоалканов** содержат, кроме первичных и вторичных, еще и **третичные** и (или) **четвертичные атомы углерода**. Третичный атом углерода связан с тремя С-атомами, а четвертичный — с четырьмя атомами углерода.



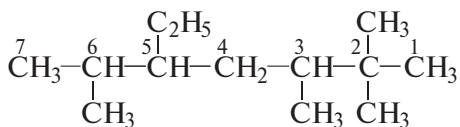
Ниже даны примеры названий по номенклатуре ИЮПАК ряда разветвленных алканов.



2,2,3-триметилбутан



2-метилгексан



2,2,3,6-тетраметил-5-этилгептан

Нумерация длинной цепи начинается от С-атома, ближайшего к четвертичному, а не к третичному С-атому.

❗ ОБРАТИТЕ ВНИМАНИЕ!

2,2,3-Триметилбутан и 2-метилгексан являются структурными изомерами.

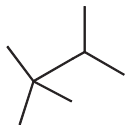
На примере даже средних (C_5 – C_8) алканов видно, что традиционные (полные) структурные формулы весьма громоздки при изображении сложных молекул. В настоящее время предложено несколько упрощенных модификаций структурных формул.

В **сжатой структурной формуле** обозначение некоторых или всех ковалентных связей опускают, а идентичные группы, связанные с каким-либо из атомов, записывают в скобках, указывая число этих групп. При этом обычно принято писать заместители, стоящие при углеродном атоме, справа от этого атома.

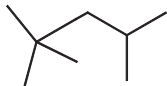


Еще большим упрощением является **формула углеродного остова**, в которой в виде символов записывают только атомы, отличные от углерода и

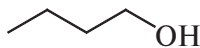
водорода (атомы водорода в составе функциональных групп также изображают).



2,2,3-триметилбутан



2,2,4-триметилпентан



n-бутанол

Задача 2.1. Изобразите структурные формулы следующих соединений:

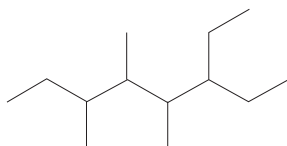
а) 6-изопропил-2,3-диметилдекан;

б) 4-*трет*-бутил-3-метилоктан.

Задача 2.2. Назовите по номенклатуре ИЮПАК следующие соединения:

а) $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{CCH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$

б)



2.2. СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ

2.2.1. Алканы в природе. Природные источники

Природный газ и нефть в настоящее время являются основными источниками алканов в промышленности.

Природный газ особенно богат метаном (до 98%). Газообразные алканы встречаются также в местах нефтяных отложений (попутный газ). Содержание метана в попутном газе достигает 75–85%. В заметных количествах в попутном газе присутствуют также этан и пропан.

Нефть представляет собой жидкую смесь нескольких сотен углеводородов, половина из которых — алканы и циклоалканы.

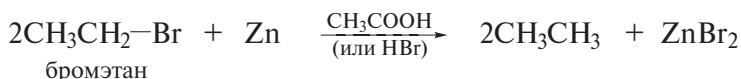
Значительные количества метана содержатся в атмосфере тяжелых планет (Юпитер, Сатурн, Уран, Нептун). Эти планеты имеют *восстановительную атмосферу*, богатую водородом. Поэтому и углерод, и азот находятся на них в восстановленной форме: в виде метана и аммиака соответственно. Содержание метана на тяжелых планетах так велико, что были предложены фантастические проекты его транспортировки в далеком будущем на Землю.

Силы притяжения на Земле значительно слабее, что приводит к потере водорода. Земля имеет *окислительную атмосферу*. Тем не менее и на Земле есть (и ежегодно образуется ~2 млрд т!) значительное количество метана благодаря бактериям-«метаногенам», которые разлагают растительные и животные остатки в отсутствие кислорода. Болотный газ, например, на 99% состоит из метана.

2.2.2. Методы синтеза

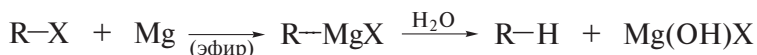
Восстановление галогеналканов

В некоторых случаях восстановление галогеналканов действием цинка в водной минеральной или уксусной кислоте является удобным лабораторным способом получения алканов:



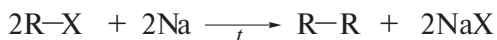
Разложение реагентов Гриньяра водой

Разложение реагентов Гриньяра водой также приводит к получению алканов. Аналогично ведут себя органические соединения лития (см. т. II, разд. 15.1.4).



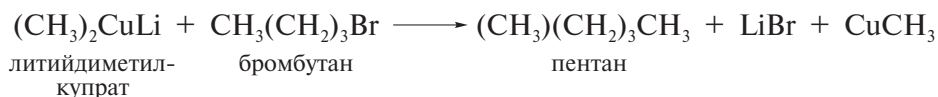
Реакция Вюрца

Реакция Вюрца (1855 г.) имеет некоторое значение лишь для синтеза симметричных алканов. Эта реакция, однако, представляет исторический интерес; в частности, известны работы П.П. Шорыгина по изучению ее механизма (см. т. II, разд. 15.1.2).

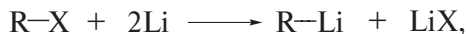


Реакция галогеналканов с диалкилкупратами лития

Эта реакция получила в последние годы значительное распространение в лабораторных синтезах алканов:

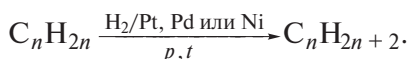


Применяемые при этом в качестве исходных реагентов диалкилкупраты лития легко доступны по схеме (см. т. II, разд. 15.1.4):



Гидрирование алкенов

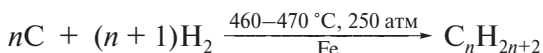
Гидрирование алкенов водородом под невысоким давлением в присутствии катализатора (Pt, Pd или Ni) в настоящее время является важным лабораторным способом получения алканов (см. разд. 5.4.4):



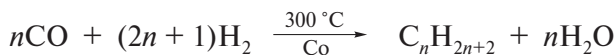
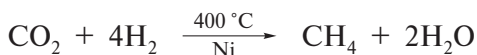
Задача 2.3. Алкан формулы C_5H_{12} может быть получен обработкой четырех различных алкилхлоридов $C_5H_{11}Cl$ цинком в водной кислоте. Напишите структурные формулы алкана C_5H_{12} и всех алкилхлоридов $C_5H_{11}Cl$.

Промышленные методы

Особо следует остановиться на методах промышленного синтеза смесей алканов — «синтетического бензина». Один из методов получил название «ожигение угля» и заключается в его каталитической гидрогенизации. В ходе этого процесса твердый каменный уголь тонко измельчают и обрабатывают водородом при высокой температуре:



По другой схеме, гидрированию подвергают оксиды углерода:

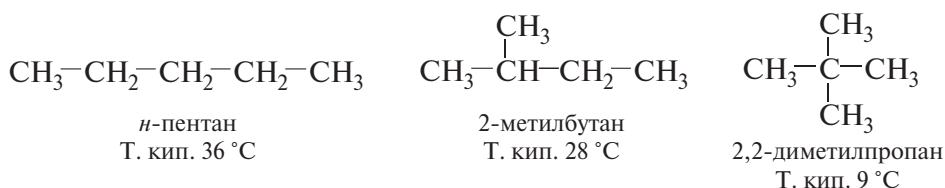


В промышленности реализован и **метод Фишера–Тропша** (1923 г.). В качестве сырья применяют смесь монооксида углерода и водорода — «синтез-газ». Источником «синтез-газа» может быть как обработка каменного угля смесью кислорода и водяного пара при высокой температуре, так и переработка природного газа. В настоящее время в ряде стран (Малайзия, Южная Африка) работают заводы по производству моторного топлива (прежде всего, для дизельных двигателей) этим методом.

2.3. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СТРОЕНИЕ

2.3.1. Физические свойства

Низшие алканы C_1 – C_4 при комнатной температуре газообразны. Средние алканы линейного строения от C_5 до C_{16} являются жидкостями, а высшие — твердыми веществами. Легколетучие жидкие алканы имеют запах бензина. Газообразные алканы и высшие углеводороды не обладают запахом. Как следует из данных табл. 2.3, температуры кипения алканов монотонно возрастают с увеличением числа CH_2 -звеньев в молекуле алкана. Этой четкой зависимости не подчиняются разветвленные алканы. Сравним для примера температуры кипения трех изомеров пентана:



Как видно, разветвление углеродной цепи заметно снижает температуру кипения алкана.

Таблица 2.3. Физические свойства алканов

Углеводород	Т. кип., °С	Т. пл., °С	d_4^{20}
Метан	–161,7	–182,5	—
Этан	–88,6	–183,3	—
Пропан	–42,1	–187,7	—
<i>n</i> -Бутан	–0,5	–138,3	—
<i>n</i> -Пентан	36,1	–129,8	0,5572
<i>n</i> -Гексан	68,7	–95,3	0,6603
<i>n</i> -Гептан	98,4	–90,6	0,6837
<i>n</i> -Октан	125,7	–56,8	0,7026
<i>n</i> -Нонан	150,8	–53,5	0,7177
<i>n</i> -Декан	174,0	–29,7	0,7299
<i>n</i> -Ундекан	195,8	–25,6	0,7402
<i>n</i> -Додекан	216,3	–9,6	0,7487
<i>n</i> -Тридекан	235,4	–5,5	0,7564
<i>n</i> -Тетрадекан	253,7	5,9	0,7628
<i>n</i> -Пентадекан	270,6	10,0	0,7685
<i>n</i> -Эйкозан	343,0	36,8	0,7886
<i>n</i> -Триаконтан	449,7	65,8	0,8097
Полиэтилен	—	—	0,9650

Этот факт объясняется следующим образом. Поскольку алканы обладают значениями дипольных моментов, близкими к нулю, силы притяжения между молекулами алканов имеют природу дисперсионных сил (см. разд. 1.7.1). Силы притяжения такой природы прямо пропорциональны величине поверхности контакта между молекулами. Они действуют, когда вещество находится в жидком или твердом состоянии. Перевод же вещества в газообразное состояние требует преодоления дисперсионных сил. Значения температур кипения алканов, имеющих одинаковую молекулярную массу, позволяют, таким образом, делать вывод об эффективности дисперсионных сил притяжения, действующих между их молекулами.

В разветвленных алканах — 2-метилбутане и особенно 2,2-диметилпропане — поверхности межмолекулярных контактов меньше, чем в линейном *n*-пентане. Из рис. 2.1 видно, что 2,2-диметилпропан (В) имеет такую форму молекулы, которая создает наименее благоприятные условия для дисперсионных сил и служит причиной его наиболее низкой температуры кипения по сравнению с другими изомерами.

Эффект дисперсионных сил рассматривается здесь столь подробно, потому что этот тип межмолекулярных взаимодействий является единственно возможным между неполярными органическими молекулами, какими и являются молекулы алканов.

Те же самые взаимодействия наведенных диполей действуют между молекулами алканов, находящихся в твердом состоянии. Измерение структурных параметров твердого состояния имеет в химии особое значение. Именно расстоянием между атомами соседних молекул в кристалле оценивают расстояние максимального сближения, характерное для атома каждого типа и называемое ван-дер-ваальсовым радиусом данного атома (см. разд. 1.5.5).

Например, ван-дер-ваальсов радиус водорода равен 1,20 Å. Это означает, что две молекулы алкана могут сблизиться настолько, что атом водорода одной из них будет отстоять от атома водорода другой на расстоянии, равном 2,40 Å.

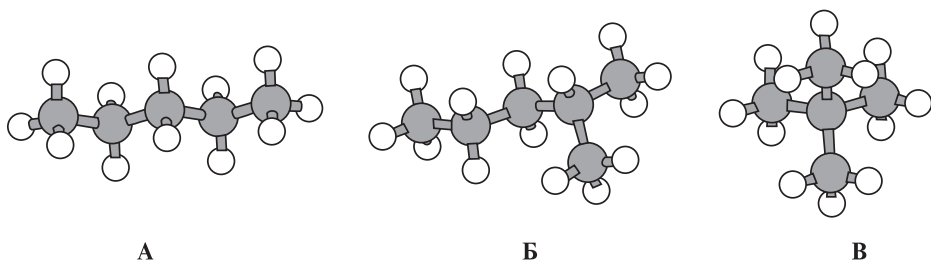
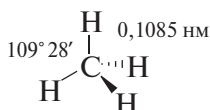


Рис. 2.1. Молекулярные модели *n*-пентана (А), 2-метилбутана (Б) и 2,2-диметилпропана (В)

О весьма малых величинах сил притяжения молекул алканов свидетельствует факт практически полной несмешиваемости алканов с водой. Чтобы алкан растворился в воде, силы притяжения между молекулами алкана и воды должны преодолеть диполь-дипольные силы притяжения, которые имеются между молекулами воды. Этого не наблюдается. Молекулы алканов, будучи неполярными, способны лишь слабо взаимодействовать с молекулами воды. Имея плотности, равные 0,6–0,8 г/мл, алканы образуют слой над водой, не смешиваясь с ней.

2.3.2. Пространственное строение

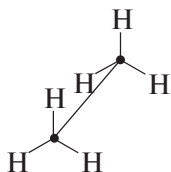
Межатомные расстояния и валентные углы в молекулах *n*-алканов не отличаются от стандартных значений. Например, молекула метана представляет собой правильный тетраэдр.



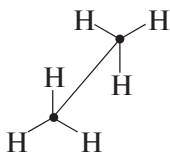
Пространственная структура гомологов метана определяется возможностью свободного вращения фрагментов их молекул, соединенных простыми связями, вокруг этих связей. При таком вращении молекула приобретает определенную геометрию (**конформацию**). Конформации одного соединения различаются степенью поворота фрагментов молекулы относительно одной или нескольких σ -связей. Например, при повороте метильных групп относительно C—C-связи молекула этана может принимать бесконечное число конформаций. Эти конформации различаются по устойчивости. Устойчивые конформации называют **конфórмерами**. Конфóмеры являются **конформационными изомерами**. В отличие от структурных изомеров они имеют одинаковые структурные формулы, но различаются степенью поворота фрагментов молекулы относительно одной или нескольких σ -связей.

Ниже на примере этана показаны два способа изображения конформаций алканов.

проекции типа «лесопильные козлы»:

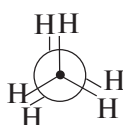


заслоненная
конформация

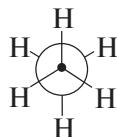


заторможенная
конформация

проекции Ньюмена:



заслоненная
конформация



заторможенная
конформация

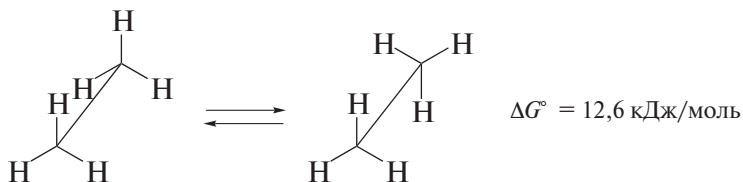
Перспективные проекции (проекции типа «лесопильные козлы») и проекции Ньюмена основаны на тетраэдрической конфигурации атомов углерода в молекулах алканов. При построении и тех, и других проекций выбирают центральную С—С-связь, относительно которой вращаются два фрагмента молекулы. Атомы углерода этой С—С-связи в перспективных проекциях изображают в виде точек. В проекциях Ньюмена центральная С—С-связь предполагается перпендикулярной плоскости чертежа. Задний атом углерода изображают в виде круга, а передний — в виде точки в центре круга.

Две конформации этана, показанные выше, больше других различаются между собой по энергии; эти конформации получили названия «заслоненная» и «заторможенная».

Заслоненной конформацией называют конформацию, в которой группы у соседних атомов находятся одна за другой (см., например, в проекции Ньюмена); двугранный угол между заместителями, находящимися у соседних атомов углерода, в этой конформации равен 0° .

Заторможенной конформацией называют конформацию с двугранным углом между заместителями у соседних атомов углерода, равным 60° .

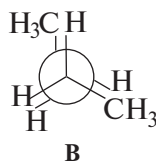
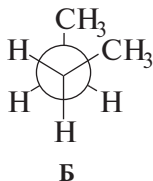
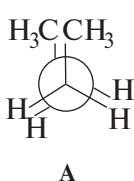
Барьер вращения фрагментов молекулы определяется энергией, требуемой для превращения одной конформации в другую. Например, барьер вращения при переходе заторможенной конформации этана (наиболее устойчивая конформация — конформер) в заслоненную конформацию (наименее устойчивую) равен разности их свободных энергий ΔG° и составляет 12,6 кДж/моль (3 ккал/моль). Энергия заслоненного взаимодействия каждой пары соседних С—Н-связей может быть оценена, таким образом, в 4,2 кДж/моль (1 ккал/моль).

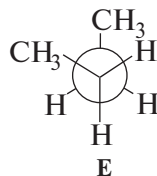
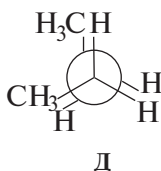
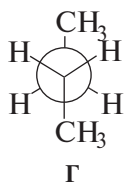


Большой запас энергии в заслоненной конформации этана обусловлен отталкиванием С—Н-связей у соседних атомов углерода — связей, двугранный угол между которыми равен 0° .

Те же эффекты определяют энергии барьеров вращения в средних и высших алканах.

Большее число конформационных переходов, чем в этане, претерпевает молекула *n*-бутана. Ниже показаны шесть ее конформаций (А—Е).





Конформации **А**, **В** и **Д** являются заслоненными конформациями и поэтому более богаты энергией по сравнению с конформациями **Б**, **Г** и **Е**. При этом **А** рассматривают как *заслоненную конформацию (1)*. **В** и **Д** — эквивалентны друг другу и рассматриваются как *заслоненные конформации (2)*.

Конформации **Б** и **Е** являются заторможенными и называются **гош-конформациями**; в этих конформациях метильные группы являются соседними.

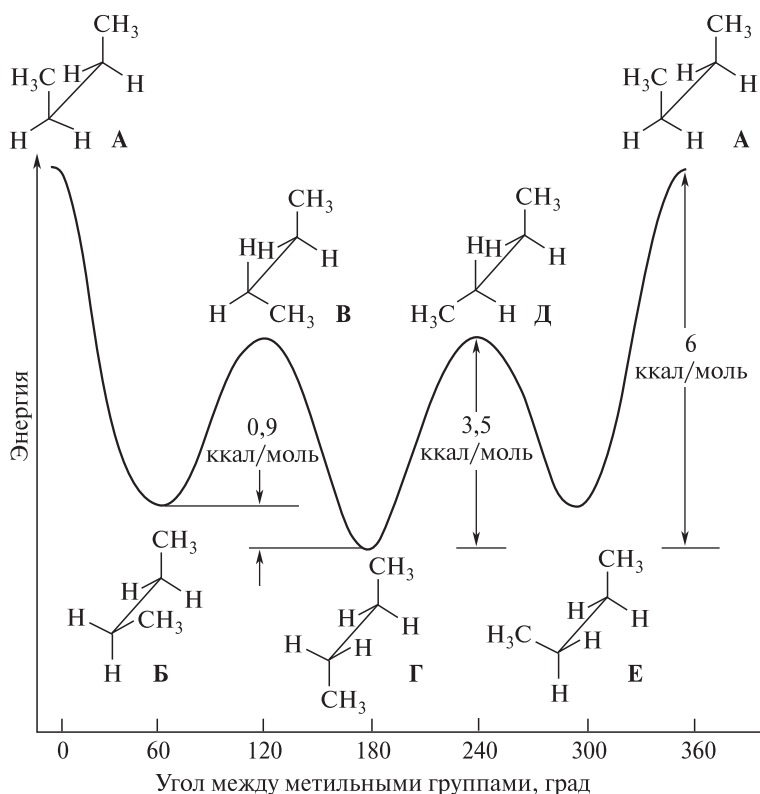


Рис. 2.2. Относительные энергии конформаций *n*-бутана: **А**, **В** и **Д** — заслоненные конформации; **Б**, **Г** и **Е** — заторможенные конформации (**Б** и **Е** — *гош-*, **Г** — *анти-*)

Конформация Г также является заторможенной и называется **анти-конформацией**; в этой конформации метильные группы максимально удалены одна от другой; это наиболее устойчивая конформация *n*-бутана (конформер).

Для молекулы *n*-бутана характерно наличие нескольких барьеров вращения. Как следует из энергетической диаграммы (рис. 2.2), устойчивость конформаций *n*-бутана снижается в ряду:

анти- > *гош*- > заслоненные (2) > заслоненная (1).

В том же ряду возрастает их относительная энергия.

Наличие разных барьеров вращения в молекуле *n*-бутана определяется различиями пространственных взаимодействий атомов водорода и метильных групп в различных конформациях. Например, в наименее устойчивой заслоненной конформации (1) имеются одно $\text{CH}_3\cdots\text{CH}_3$ и два $\text{H}\cdots\text{H}$ -взаимодействия, а в заслоненных конформациях (2) имеются два $\text{H}\cdots\text{CH}_3$ -взаимодействия и одно $\text{H}\cdots\text{H}$ -взаимодействие.

Равновесный состав конформаций подчиняется *термодинамическому контролю*. Знание величины барьера вращения позволяет вычислить значение $K_{\text{равн}}$. Например, для этана такой расчет дает следующее значение:

$$\lg K_{\text{равн}} = \lg \frac{[\text{затормож.}]}{[\text{заслон.}]} = - \frac{\Delta G^\circ}{2,303RT} = 2,2; \quad K_{\text{равн}} = 158,5.$$

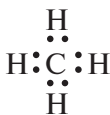
❗ ОБРАТИТЕ ВНИМАНИЕ!

Конформациями (конформационными изомерами) называют структуры молекулы, различающиеся степенью поворота ее фрагментов относительно одной или нескольких простых связей.

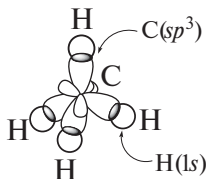
2.3.3. Электронное строение.

Потенциалы ионизации и электронное сродство

Электронное строение алканов в терминах правила октетов Льюиса и концепции гибридизации атомных орбиталей иллюстрируется на примере метана.



в терминах правила
октетов



в терминах концепции
гибридизации АО

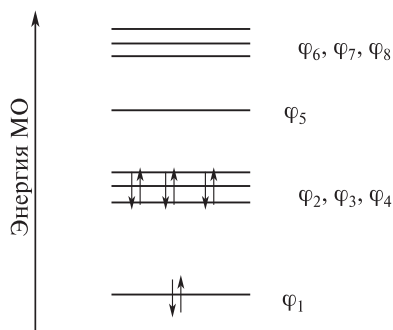


Рис. 2.3. Энергетическая диаграмма молекулярных орбиталей метана

В терминах теории молекулярных орбиталей (МО) расчет в валентном базисе, включающем восемь атомных орбиталей (АО), дает восемь молекулярных орбиталей, из которых четыре — занятые ($\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3, \varphi_4$) и четыре — свободные ($\varphi_5, \varphi_6, \varphi_7, \varphi_8$). Заполнение электронами и относительные энергии молекулярных орбиталей метана показаны на диаграмме (рис. 2.3).

❗ ОБРАТИТЕ ВНИМАНИЕ!

Три высшие занятые **МО** метана $\varphi_2, \varphi_3, \varphi_4$ являются **вырожденными**, так как имеют одинаковые энергии.

В полном соответствии с результатом квантово-химического расчета молекулы метана находится его фотоэлектронный спектр (рис. 2.4). В этом спектре наблюдаются две полосы, отвечающие потенциалам ионизации (I) электронов с четырех занятых МО. Потенциал ионизации, равный 23 эВ, отвечает ионизации электронов с наиболее глубокорасположенной МО φ_1 , а потенциал ионизации, равный 13 эВ, отвечает ионизации электронов с трех вырожденных МО: φ_2, φ_3 и φ_4 . Соответственно этому интенсивность первой полосы фотоэлектронного спектра в 3 раза превышает интенсивность второй полосы.

Легко видеть, что ни формула Льюиса, ни атомно-гибридизационная модель не объясняют наличие двух потенциалов ионизации валентных электронов метана.

«Жесткость» электронной структуры молекул алканов иллюстрируется данными для неопентана. Неопентан — простейший углеводород, для которого оценено значение «жесткости» η (для низших алканов до настоящего времени не измерены значения электронного сродства A_1).

$$\eta = (I_1 - A_1)/2 = [11,4 - (-6,1)]/2 = 8,75 \text{ эВ}.$$

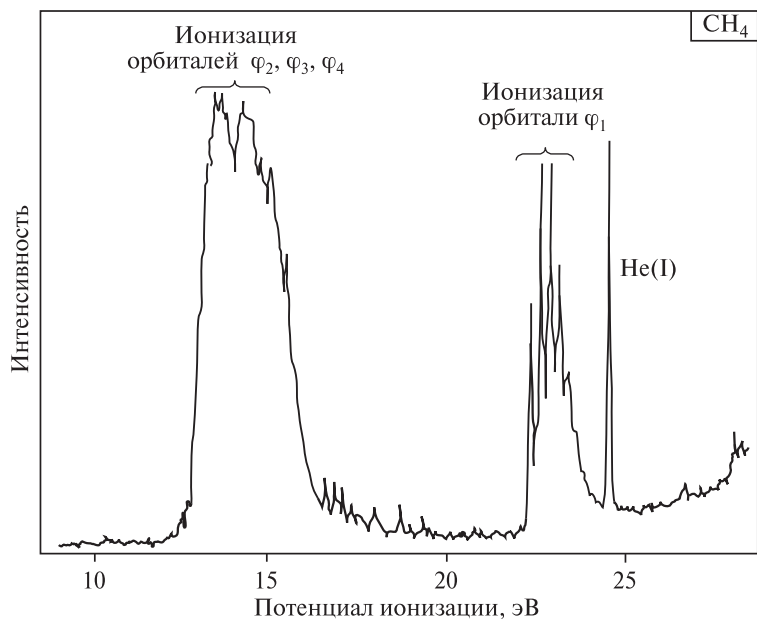
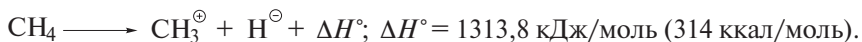


Рис. 2.4. Фотоэлектронный спектр метана

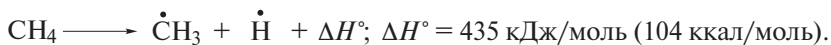
Как видно из этих данных, неопентан имеет высокое значение первого потенциала ионизации и крайне низкое значение электронного сродства.

Алканы обладают весьма жесткими, трудно ионизируемыми и поляризуемыми электронными оболочками, а энергии гетеролитического разрыва С–С- и С–Н-связей в них составляют значительные величины. Например, энергия разрыва связи С–Н в метане с образованием метил-катиона CH_3^+ и гидрид-иона H^- составляет значительную величину.



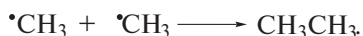
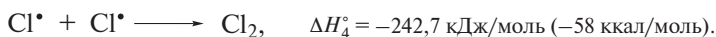
Как следствие алканы устойчивы к действию ионных реагентов. Например, метан без видимых изменений можно пропускать через концентрированную серную кислоту и раствор едкого натра.

Энергии гомолитического разрыва С–С- и С–Н-связей существенно ниже:



Поэтому алканы склонны, прежде всего, к радикальным реакциям. Эти реакции алканов инициируются нагреванием до высокой температуры или УФ-облучением.

Стадия 4 — взаимодействие двух свободных радикалов (обрыв цепи):



Хлорирование метана протекает как **цепной радикальный процесс**, поскольку атомарный хлор, участвующий в стадии развития цепи (стадия 2), вновь образуется на последующей стадии (стадия 3). Зарождение цепи (инициирование), состоящее в образовании свободных атомов хлора (стадия 1), может осуществляться несколькими способами: термически, фотохимически и с помощью инициаторов.

При термическом хлорировании, обычно протекающем в газовой фазе, расщепление молекулы хлора достигается при достаточно высокой температуре (250–450 °С). Фотохимическое хлорирование можно проводить и при комнатной температуре; при этом наиболее эффективным является освещение светом с длиной волны 340 нм, соответствующей максимуму поглощения хлора. При применении инициаторов радикальных реакций (см. разд. «Дополнения» в конце гл. 2) хлорирование проводят при умеренной температуре (80–100 °С).

Теплота реакции ΔH° определяется стадиями 2 и 3 (развитие цепи) и не включает эффекты стадий зарождения и обрыва цепи:

$$\Delta H^\circ = \Delta H_2^\circ + \Delta H_3^\circ = -103,3 \text{ кДж/моль } (-24,7 \text{ ккал/моль}).$$

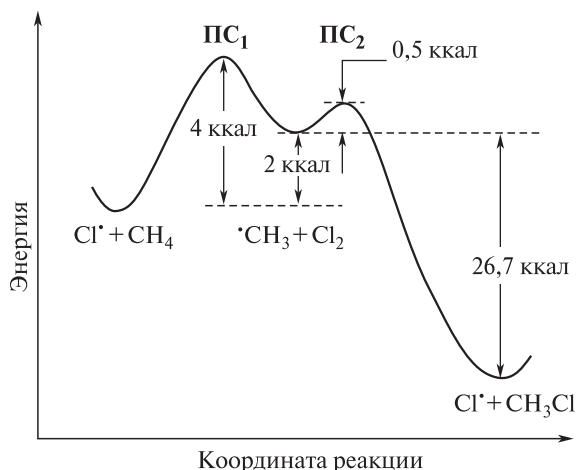


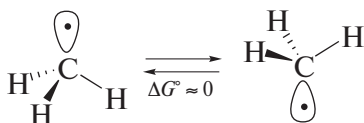
Рис. 2.5. Энергетическая диаграмма стадий развития цепи при хлорировании метана

Теплоты отдельных стадий и относительные высоты энергетических барьеров, соответствующих этим стадиям, показаны на энергетической диаграмме (рис. 2.5). Как видим, хлорирование метана является экзотермической реакцией и протекает с выделением значительного количества тепла.

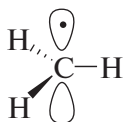
Скоростylimитирующей стадией в хлорировании метана является стадия 2; ей соответствует переходное состояние ПС_1 . Поскольку переходное состояние органической реакции не может быть изучено традиционными физико-химическими методами, в общем случае его приходится моделировать или исходными реагентами, или промежуточными соединениями, или конечными продуктами. Лучшей моделью ПС являются частицы, ближайшие по энергии к данному переходному состоянию. Это положение известно как *постулат Хэммонда*. Например, переходное состояние скоростylimитирующей стадии хлорирования метана ПС_1 моделируют образованием метильного радикала:



Формально свободный метильный радикал имеет тетраэдрическое строение:



Однако вследствие малой величины *барьера инверсии** статистически наиболее вероятным его состоянием является плоское, в котором все его четыре вершины лежат в одной плоскости.



Атом углерода при этом находится в состоянии sp^2 -гибридизации, а неспаренный электрон занимает негибридную $2p_z$ -орбиталь.

Такой подход справедлив в оценках строения и других свободных радикалов. В общем, можно утверждать, что радикалы не являются жесткими пирамидами. Они либо плоские, либо имеют геометрию уплощенных пирамид и очень низкие барьеры инверсии пирамидальных структур.

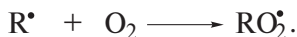
Значительный вклад в изучение свободных радикалов внес *Г. Герцберг*, получивший за свои исследования Нобелевскую премию (1971 г.). Был записан ИК-спектр (о молекулярной спектроскопии подробнее см. в т. II, гл. 12) метильного радикала при низкой температуре в твердой матрице аргона (т. пл. -190°C). Оказалось, что максимальное отклонение атома угле-

* Переход одной формы молекулы в другую, протекающий без разрыва ковалентных связей, но с изменением валентных углов.

рода от плоскости не превышает 5° . Аналогичные результаты получены для хлорметильного радикала $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{Cl}$. Для других замещенных свободных радикалов барьеры инверсии пирамидальных структур также не превысили $2,5 \text{ кДж/моль}$ ($0,6 \text{ ккал/моль}$).

В пользу радикального механизма хлорирования метана кроме того, что эта реакция инициируется УФ-облучением, свидетельствуют и дополнительные аргументы. Можно отметить, по крайней мере, еще два факта, подтверждающие участие радикалов в этой реакции.

1. При добавлении кислорода в реакционную смесь реакция замедляется, поскольку при этом активные алкильные радикалы превращаются в неактивные алкилпероксидные радикалы RO_2^\bullet :



Кислород, как правило, выступает ингибитором радикальных реакций и часто применяется для оценки механизма (ионный или радикальный) реакции.

2. Напротив, инициаторы радикальных реакций ускоряют хлорирование метана. Таким свойством обладает, в частности, тетраэтилсвинец, легко распадающийся с образованием этильных радикалов. Это свойство объясняется малой энергией связи C—Pb (31 ккал/моль).



тетраэтил-
свинец

Этильный радикал выступает в таком случае инициатором радикальной реакции.

❗ ОБРАТИТЕ ВНИМАНИЕ!

Лучшей моделью переходного состояния являются частицы — исходные реагенты, промежуточные соединения или конечные продукты — ближайшие по энергии к данному переходному состоянию (*постулат Хэммонда*).

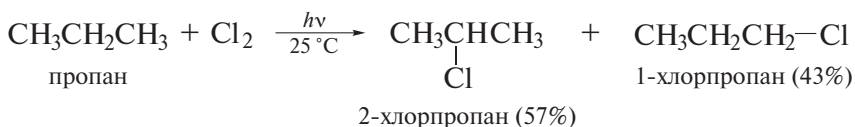
2.4.2. Хлорирование гомологов метана. Устойчивость свободных радикалов

Плоскими относительно атомов, соседних с радикальным центром, можно считать и другие алкильные радикалы. Их устойчивость увеличивается в ряду: метильный, этильный, изопропильный и *трет*-бутильный радикалы



за счет делокализации неспаренного электрона (спиновой плотности) с участием метильных групп, связанных с радикальным центром (подробнее см. ниже).

Различная устойчивость промежуточно образующихся алкильных радикалов определяет относительную активность третичных, вторичных и первичных СН-связей в алканах. Например, величины относительной активности вторичной и первичной С—Н-связей равны 4 : 1.



$$\frac{\text{отн. активность втор. С—Н-связей}}{\text{отн. активность перв. С—Н-связей}} = \frac{2 \text{ хлорпропан}/2}{1\text{-хлорпропан}/6} = \frac{57/2}{43/6} = \frac{4}{1}$$

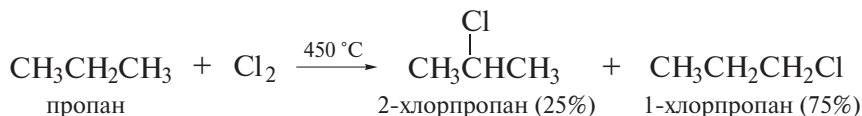
❗ ОБРАТИТЕ ВНИМАНИЕ!

Относительная активность подсчитана с учетом статистического фактора. Поскольку в молекуле пропана имеется шесть первичных С—Н-связей и лишь две вторичные С—Н-связи, содержание 1-хлорпропана в смеси продуктов хлорирования следует разделить на 6, а содержание 2-хлорпропана — на 2.

Реакция хлорирования пропана при 25 °С протекает, таким образом, региоселективно. **Региоселективная реакция** — реакция, в ходе которой химическим изменениям подвергается преимущественно одно из двух или нескольких положений молекулы субстрата.

Региоселективные реакции чрезвычайно распространены в органической химии, поэтому остановимся подробнее на их определении. Прежде всего, сравниваемые реакционные центры должны иметь одинаковую химическую природу. Например, различная скорость реакции гидроксид-иона по двум электрофильным центрам метилхлорацетата характеризует его **хемоселективность**, а не региоселективность (подробнее об этих реакциях см. в т. II, гл. 13 и т. III, гл. 20). Кроме того, при оценке региоселективности следует учитывать *статистический фактор*. Такой учет был показан выше на примере хлорирования пропана. Реакции называются **полностью (100%) региоселективными**, если изменениям подвергается только одно положение. Реакции называют **частично (X%) региоселективными**, если изменение по одному положению преобладает над остальными положениями. Различие можно проводить и на полуколичественном уровне и различать **высокую и низкую региоселективность**. Ранее для 100%-й региоселективности предлагался термин «региоспецифичность». В настоящее время он не рекомендуется из-за противоречий с терминами «стереоселективность» и «стереоспецифичность» (эти термины рассматриваются в гл. 4 и 5).

Важно подчеркнуть, что величины относительной активности С–Н-связей в алканах, в том числе при их хлорировании, в значительной мере зависят от температуры. В частности, хлорирование пропана при 450 °С дает следующее распределение изомеров:



$$\frac{\text{отн. активность втор. С–Н-связей}}{\text{отн. активность перв. С–Н-связей}} = \frac{25/2}{75/6} \approx \frac{1}{1}$$

При 450 °С реакционная способность вторичных и первичных С–Н-связей, согласно приведенным данным, одинакова. Таким образом, с повышением температуры региоселективность реакции резко уменьшается.

При хлорировании изобутана (при температуре 25 °С) относительные активности третичной и первичной С–Н-связей соотносятся как 5,1 : 1.



$$\frac{\text{отн. активность трет. С–Н-связей}}{\text{отн. активность перв. С–Н-связей}} = \frac{36/1}{64/9} = \frac{5,1}{1}$$

Причины различной активности третичных, вторичных и первичных С–Н-связей при хлорировании алканов можно иллюстрировать соответствующей энергетической диаграммой. В качестве примера на рис. 2.6 пред-

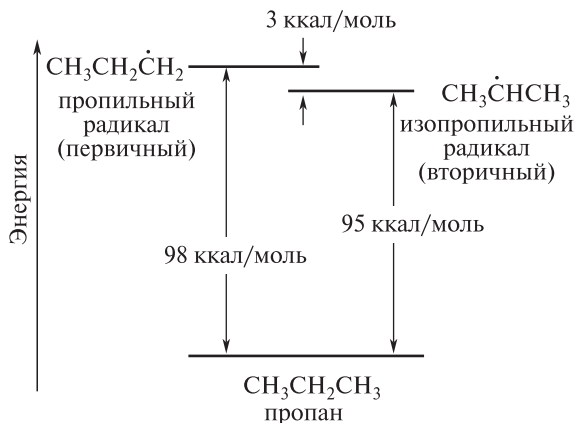


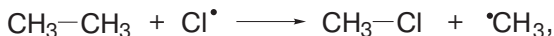
Рис. 2.6. Сравнение энергий образования пропильного и изопропильного радикалов

ставлена такая диаграмма, показывающая, что энергия образования изопропильного радикала заметно ниже, чем энергия образования пропильного радикала.

Состав продуктов хлорирования алканов при низкой температуре подчиняется, таким образом, **кинетическому контролю**: с большей скоростью реагируют те С—Н-связи, при разрыве которых в качестве промежуточных соединений образуются более устойчивые свободные радикалы.

! ОБРАТИТЕ ВНИМАНИЕ!

При обсуждении данных о хлорировании гомологов метана следует учитывать следующее важное обстоятельство. В ходе реакции разрываются только С—Н-связи, несмотря на то, что энергии С—С-связей в алканах заметно ниже: например, в этане энергия С—Н-связи составляет 410 кДж/моль (98 ккал/моль), а С—С-связи — 368 кДж/моль (88 ккал/моль). При этом, однако, надо иметь в виду, что за разрывом С—С-связи следует образование С—Сl-связи, имеющей энергию 338 кДж/моль (81 ккал/моль)

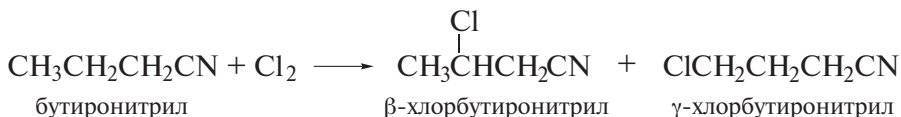


а за разрывом С—Н-связи следует образование Н—Сl-связи, имеющей энергию 431 кДж/моль (103 ккал/моль)



Полагают, что предпочтительность разрыва С—Н-связей в радикальных реакциях алканов объясняется также и пространственными причинами: С—Н-связи в алканах более доступны для атаки атомарным хлором.

В целом, реакции радикального галогенирования не зависят от полярных эффектов. Однако имеются примеры, когда сильные электроноакцепторные группы (CN, COOH, COOR) затрудняют радикальное хлорирование соседнего атома углерода. Например, в продуктах хлорирования бутиронитрила отсутствует α-хлорбутиронитрил, а уксусная кислота и вообще не подвергается радикальному хлорированию.



Такой результат объясняется тем, что атомы галогенов относятся к так называемым электрофильным радикалам. Алкильные радикалы (нуклеофильные радикалы), напротив, склонны отрывать атомы водорода от углеродных атомов, связанных с электроноакцепторными группами.

Факторы, определяющие относительную устойчивость алкильных радикалов, имеют значение для оценки реакционной способности алканов и в других радикальных реакциях. Несомненную помощь в таких оценках ока-

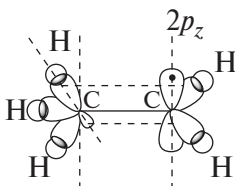
Таблица 2.4. Энергии диссоциации связей* в некоторых соединениях

Связь	Энергия диссоциации, кДж/моль (ккал/моль)	Связь	Энергия диссоциации, кДж/моль (ккал/моль)
Двухатомные молекулы			
H—H	435 (104)	H—F	568 (136)
F—F	159 (38)	H—Cl	431 (103)
Cl—Cl	242 (58)	H—Br	366 (87,5)
Br—Br	192 (46)	H—I	297 (71)
I—I	150 (36)		
Алканы			
CH ₃ —H	435 (104)	CH ₃ —CH ₃	368 (88)
CH ₃ CH ₂ —H	410 (98)	CH ₃ CH ₂ —CH ₃	355 (85)
CH ₃ CH ₂ CH ₂ —H	410 (98)		
(CH ₃) ₂ CH—H	397 (95)	(CH ₃) ₂ CH—CH ₃	351 (84)
(CH ₃) ₂ CHCH ₂ —H	410 (98)	(CH ₃) ₃ C—CH ₃	334 (80)
(CH ₃) ₃ C—H	380 (91)		
Галогеналканы			
CH ₃ —F	451 (108)	(CH ₃) ₂ CH—F	439 (105)
CH ₃ —Cl	349 (83,5)	(CH ₃) ₂ CH—Cl	339 (81)
CH ₃ —Br	293 (70)	(CH ₃) ₂ CH—Br	284 (68)
CH ₃ —I	234 (56)	(CH ₃) ₃ C—Cl	330 (79)
CH ₃ CH ₂ —Cl	338 (81)	(CH ₃) ₃ C—Br	263 (63)
CH ₃ CH ₂ CH ₂ —Cl	343 (82)		
Вода и спирты			
HO—H	497 (119)	CH ₃ CH ₂ —OH	380 (91)
CH ₃ O—H	426 (102)	(CH ₃) ₂ CH—OH	385 (92)
CH ₃ —OH	380 (91)	(CH ₃) ₃ C—OH	380 (91)

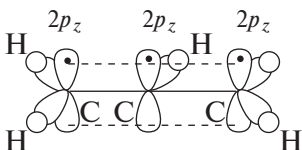
* В структурных формулах указаны соответствующие связи.

зывают данные об энергиях гомолитической диссоциации различных связей (табл. 2.4). По данным этой таблицы можно количественно сравнить, в частности, устойчивость ряда алкильных радикалов. Гомолиз $\text{CH}_3\text{—H}$ -связи в метане, например, требует 435 кДж/моль (104 ккал/моль), что заметно больше, чем необходимо для гомолиза $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{—H}$ -связи в этане — 410 кДж/моль (98 ккал/моль). Различие в этих значениях однозначно определяется большей стабильностью этильного радикала. Более того, дальнейшее накопление метильных групп у радикального центра еще больше стабилизирует соответствующий радикал: энергия гомолитической диссоциации $(\text{CH}_3)_3\text{C—H}$ -связи в изобутане составляет лишь 380 кДж/моль (91 ккал/моль). *трет*-Бутил-радикал, следовательно, на 13 ккал/моль стабильнее метильного радикала.

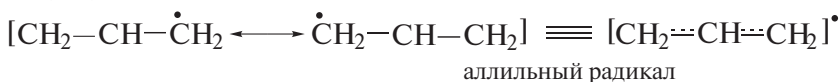
Здесь уместно обсудить механизм стабилизации свободных углеводородных радикалов. Полагают, что преобладающий вклад в устойчивость алкильного радикала вносит эффект сверхсопряжения (гиперконъюгации), показанный на примере этильного радикала:



Вследствие того, что $2p_z$ -орбиталь неспаренного электрона и σ -орбитали C—H-связей не являются параллельными, эффективность их перекрывания относительно невысока. Заместители, содержащие π -орбитали, способны к эффективному сопряжению с соседним радикальным центром и значительно больше повышают устойчивость свободного радикала по сравнению с алкильными группами. Так объясняется, в частности, высокая устойчивость аллильного и (аналогично бензильного) радикала.



В терминах теории резонанса это выражается следующими резонансными структурами:



Задача 2.4. Напишите структуры всех возможных продуктов монохлорирования указанных ниже соединений и предскажите относительные количества, в которых они получаются:

- а) бутан; б) 2,3-диметилбутан; в) 2,2,3-триметилбутан

2.4.3. Реакции алканов с другими галогенами

Алканы реагируют и с другими галогенами, причем также по радикально-цепному механизму. При этом состав продуктов в реакциях галогенирования алканов определяется не только относительной устойчивостью промежуточно образующихся алкильных радикалов, т. е. строением субстрата, но и активностью атома галогена, атакующего молекулу алкана. Для сравне-

С формальной точки зрения можно обсуждать возможность галогенирования каждым из галогенов. Вместе с тем алкилиодиды не получают иодированием алканов. Причина этого факта заключается в низкой активности атомов иода и значительной эндотермичности реакции.

Ниже приводятся значения теплот галогенирования метана.

Галоген	F ₂	Cl ₂	Br ₂	I ₂
ΔH° , кДж/моль	435,1	103,3	25,1	58,8
(ккал/моль)	(-104)	(-24,7)	(-6)	(+14)

Согласно определению

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ,$$

эндотермические реакции (какой является иодирование) имеют $K_{\text{равн}} > 1$ только в том случае, если член $T\Delta S^\circ$ превышает по абсолютной величине ΔH° :

$$\Delta G^\circ = -2,3 RT \lg K_{\text{равн}}.$$

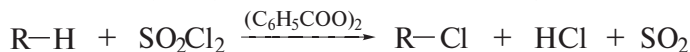
Однако иодирование алканов имеет $\Delta S^\circ \approx 0$. В итоге эта реакция не идет в обычных условиях. Молекулярный иод очень легко диссоциирует на атомы, которые, однако, оказываются нереакционноспособными.

Напротив, фторирование является высокоэкзотермическим процессом: большая часть органических соединений реагирует со фтором со взрывом. Молекулярный фтор, таким образом, трудно диссоциирует на атомы, но атомы фтора исключительно высокореакционноспособны.

Алканы можно галогенировать также смешанными галогенами, например ICl,



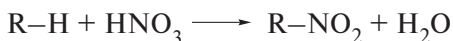
и хлористым сульфуром, например в присутствии дибензоилпероксида:



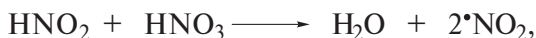
2.4.4. Другие радикальные реакции

Нитрование алканов

Нитрование алканов впервые провел М.И. Коновалов действием 10–20%-й азотной кислоты при 120–150 °С (*реакция Коновалова*, 1888 г.). В настоящее время известно несколько схем промышленного нитрования алканов: в жидкой фазе при 100–150 °С и в газовой фазе при 350–500 °С. Концентрация азотной кислоты изменяется в пределах 40–70%.



Реакция идет по свободнорадикальному механизму:



В более концентрированной азотной кислоте (60–70%-й) источником радикала $\cdot\text{NO}_2$ может быть и разложение молекулы HNO_3 .



Алканы нитруют также в жидкой или газовой фазе с применением тетраоксида азота N_2O_4 .

Мононитро-н-додекан. В нагретый до 180–190 °С *н*-додекан через трубку с пористой стеклянной пластинкой пропускают в течение 3 ч перегретую 65%-ю азотную кислоту. Выход мононитрододекана (в виде смеси изомеров) составляет 40% от теоретического. Из реакционной массы выделяют также 43% исходного додекана.

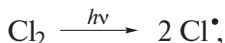
В отличие от галогенирования свободнорадикальное нитрование не протекает по цепному механизму: в стадии образования нитросоединения не возобновляется какой-либо из промежуточных свободных радикалов. Вместе с тем, как и в случае других свободнорадикальных реакций алканов, состав продуктов их нитрования также определяется способностью различных С–Н-связей к гомолитическому разрыву. Однако в отличие от реакций галогенирования в ходе реакций нитрования часто наблюдается разрыв и С–С-связей (деструктивное нитрование).

Сульфохлорирование

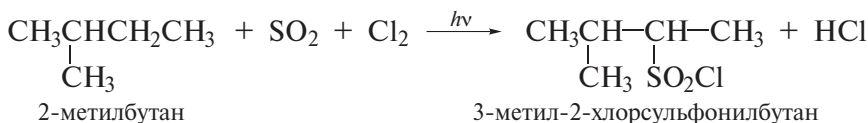
Сульфохлорирование алканов при УФ-облучении, при комнатной температуре, протекает как цепной радикальный процесс (*реакция Руда*, 1936 г.). В качестве продуктов при этом получают хлорангидриды алкансульфокислот:



Ниже показана последовательность элементарных стадий:



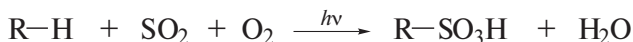
Присутствие атомарного хлора в реакционной смеси неизбежно должно вести к конкуренции сульфохлорирования и хлорирования. Чтобы подавить хлорирование, реакцию проводят в присутствии большого избытка SO_2 . Еще одной особенностью реакции сульфохлорирования является тот факт, что при наличии в молекуле углеводорода первичных, вторичных и третичных атомов углерода замещению не подвергаются атомы водорода при третичном углеродном атоме:



Предполагают, что причиной такой особенности реакции является пространственная затрудненность подхода объемистого реагента к третичному атому углерода.

Сульфоокисление

Сульфоокисление алканов при УФ-облучении



также протекает как радикально-цепной процесс.

Следует отметить особое значение реакций сульфохлорирования и сульфоокисления для производства алкансульфокислот, имеющих различное применение, в том числе в качестве моющих средств (детергентов). «Моющие» свойства алкансульфокислот основаны на поверхностной активности молекул этих соединений. Имея два фрагмента в своем составе — гидрофобный (фрагмент алкана) и гидрофильный (сульфогруппа), молекулы алкансульфокислот приобретают способность ориентироваться на границе раздела фаз, обеспечивая тем самым перенос загрязнений в водную фазу и их удаление с загрязненного материала (см. т. III, разд. 21.7). Но не стоит забывать, что производство и применение алкансульфокислот как детергентов создает значительные экологические проблемы: бактерии окружающей среды хорошо разлагают соли алкансульфокислот с неразветвленной углеродной цепью, но они не могут «питаться» алканами с разветвленной цепью.

Окисление алканов

Окисление алканов также имеет радикальный механизм и может быть **полным** (с образованием диоксида углерода и воды)



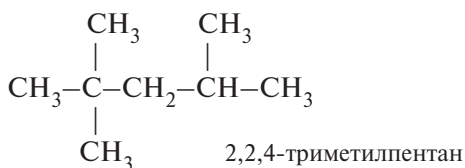
или **частичным** (с образованием CO или элементарного углерода)



Как следует из данных разд. 2.2, смеси, образующиеся при частичном окислении метана, следует считать наиболее перспективным сырьем для получения синтетических алканов в промышленных масштабах.

Примером полного окисления алканов является использование их в качестве топлива на тепловых электростанциях и применение бензиновых фракций в двигателях внутреннего сгорания. В последнем случае используют разветвленные алканы, поскольку линейные алканы в двигателях взрываются (детонируют).

Свойства бензинов характеризуют **октановым числом** (о.ч.). При этом принимают, что 2,2,4-триметилпентан (изооктан) — один из изомеров октана — имеет октановое число, равное 100, а *n*-гептан — октановое число, равное нулю.



Октановое число любого бензина равно содержанию (в об. %) триметилпентана в смеси триметилпентан—*n*-гептан, которая обладает одинаковыми детонационными свойствами с испытуемым бензином.

❗ ОБРАТИТЕ ВНИМАНИЕ!

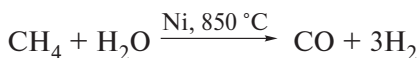
Поскольку окисление алканов имеет радикальный механизм, их относительная активность в окислительных реакциях изменяется в том же ряду, что и при галогенировании. Легче всего окисляются сильно разветвленные алканы, поскольку из них образуются устойчивые третичные радикалы. Труднее всего окисляются алканы линейного строения, что и находит отражение в значениях октановых чисел.

Топливо для двигателей внутреннего сгорания производят **ректификацией нефти**. При этом получают следующие основные фракции:

Т. кип., °С	Фракция	Состав
< 25	Газ	C ₁ — C ₄
25—95	Легкий бензин	C ₅ — C ₁₁
95—150	Нафта	C ₁₂
150—230	Керосин	C ₁₂ — C ₁₅
230—340	Газойль	C ₁₅ — C ₂₅
—	Нелетучий остаток	> C ₂₅

В качестве топлива для автомобилей используют средние фракции, а нелетучий остаток перерабатывают в смазочные масла, смазки, парафин, асфальт.

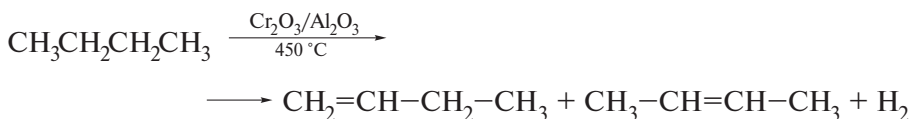
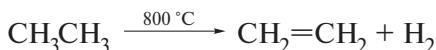
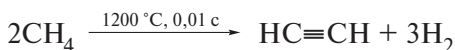
Окисление метана наблюдается и при действии воды в присутствии катализатора при высокой температуре:



Процесс сопровождается получением *синтез-газа* — сырья для синтеза алканов по Фишеру–Тропшу (см. выше, разд. 2.2.2) — и значительного числа важнейших органических соединений.

Термолиз

Термолиз алканов также имеет радикальную природу, но протекает с образованием различных продуктов в зависимости от условий.



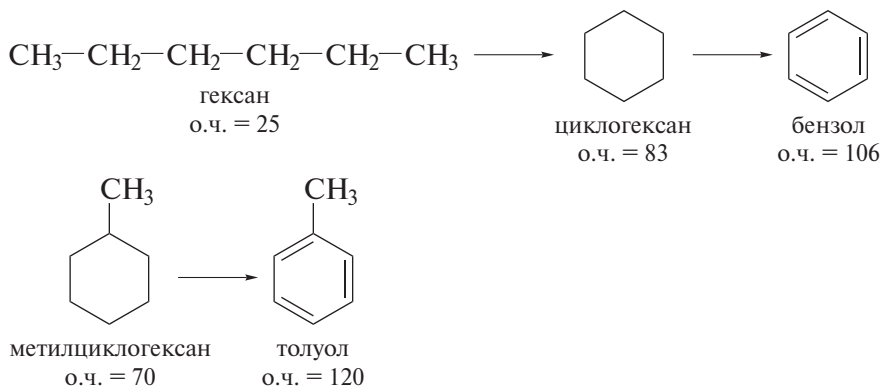
К термическим реакциям алканов относят также *крекинг* и *риформинг*. Так называют химические процессы, применяемые в промышленности для переработки нефтяного сырья. Их целью является повышение выхода и качества бензиновых фракций, пригодных для использования в качестве моторного топлива.

Крекингу подвергают высококипящие нефтяные остатки, получаемые при перегонке нефти. В ходе крекинга более высокомолекулярные алканы превращаются в низкомолекулярные. Это достигается, в частности, применением очень высокой температуры — до 700–900 °C (*термический крекинг*).

Недостатком термического крекинга является то, что его продукты не содержат значительных количеств разветвленных алканов, вследствие чего с его помощью не удастся получать моторное топливо с октановым числом выше 65–70. Лучших результатов добиваются в схемах *каталитического крекинга*. Его проводят с применением алюмосиликатного катализатора (типа цеолит Y) и при более умеренных температурах (400–450 °C).

Еще более эффективным процессом получения моторного топлива с максимальным значением октанового числа является *риформинг*. Этот

процесс предназначен для превращения средних линейных алканов в циклоалканы и далее в ароматические углеводороды:



В отличие от каталитического крекинга, который проводят на катализаторах кислотного типа, в процессах риформинга используют дегидрирующие гетерогенные катализаторы. Если в процессе риформинга применяют платинорениевые катализаторы, такой процесс называют **платформингом**.

Термокаталитические методы переработки нефтяных фракций лежат в основе производства углеводородного сырья для промышленности основного органического синтеза.

2.5. ТЕПЛОТЫ ОБРАЗОВАНИЯ МОЛЕКУЛ И ТЕПЛОТЫ РЕАКЦИЙ

2.5.1. Теплоты сгорания, теплоты образования и стабильность органических молекул

Выше мы познакомились со значениями теплот некоторых реакций алканов, в частности галогенирования и окисления. Ценность таких данных состоит не только в том, что они характеризуют изменение энтальпии в ходе соответствующих превращений алканов, но и являются основой для получения оценок теплот образования и стабильности других органических молекул.

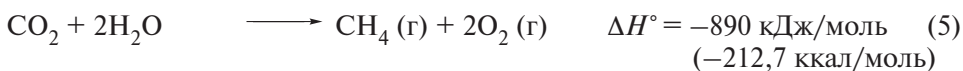
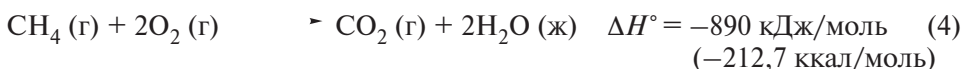
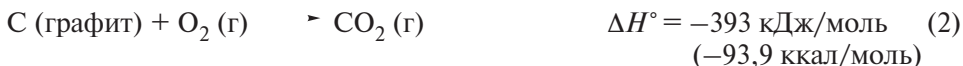
Теплота образования (ΔH_f°) характеризует изменение энтальпии при образовании соединения непосредственно из элементов. Лишь в отдельных случаях теплота образования может быть определена прямо: например, теплоты образования CO_2 и H_2O могут быть найдены непосредственно как теплоты сгорания углерода и водорода.

В большинстве других случаев теплоты образования не измеряют экспериментально, а рассчитывают из измеренных теплот других реакций.

Например, чтобы определить теплоту образования метана



можно рассмотреть ряд реакций, в которых участвуют C, H₂, CH₄ и суммирование которых дает уравнение (а следовательно, и теплоту ΔH°) процесса образования метана.



Легко видеть, что уравнение реакции (1) получается суммированием уравнений (2), (3) и (5). При этом следует обратить внимание, что реакция (5) — гипотетическая; она обратна реакции сгорания метана (4).

Анализ значений теплот сгорания органических веществ позволяет также делать выводы о стабильности их молекул. Этот анализ основан на том факте, что **теплота сгорания** (как и теплота любой другой химической реакции) определяется разностью энтальпий продуктов реакции и исходных веществ:

$$\Delta H^\circ = \sum \Delta H^\circ_{\text{(продукты реакции)}} - \sum \Delta H^\circ_{\text{(исходные вещества)}}$$

В этом случае, если, например, рассматривают реакции сгорания ряда структурных изомеров, сумма энтальпий продуктов оказывается одинаковой для каждого из изомеров, а теплота реакции сгорания каждого изомера будет прямо характеризовать его структурные отличия, влияющие на стабильность молекулы.

В табл. 2.5 перечислены теплоты сгорания некоторых алканов. Можно обратить внимание на следующие закономерности:

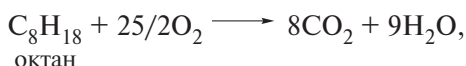
1. При увеличении молекулы алкана на CH₂-фрагмент его теплота сгорания систематически увеличивается на ~653 кДж/моль (156 ккал/моль).

2. Линейные алканы имеют несколько более высокие значения теплот сгорания, нежели их разветвленные изомеры.

Таблица 2.5. Теплоты сгорания алканов

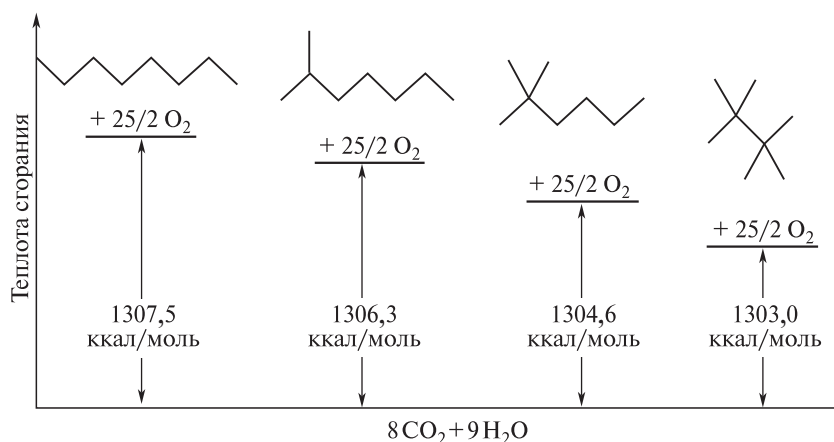
Соединение	Формула	$-\Delta H^\circ$	
		кДж/моль	ккал/моль
<i>n</i> -Гексан	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$	4 163	995,0
2-Метилпентан	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$	4 157	993,6
<i>n</i> -Гептан	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$	4 817	1151,3
2-Метилгексан	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	4 812	1150,0
<i>n</i> -Октан	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$	5 471	1307,5
2-Метилгептан	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$	5 466	1306,3
2,2-Диметилгексан	$(\text{CH}_3)_3\text{C}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	5 458	1304,6
2,2,3,3-Тетраметилбутан	$(\text{CH}_3)_3\text{CC}(\text{CH}_3)_3$	5 452	1303,0

Особый интерес вызывает сравнение теплот сгорания ряда изомеров октана. Поскольку все изомеры имеют один и тот же состав и сгорают по единому уравнению



разности их теплот сгорания прямо указывают на различие в их энтальпиях.

Как следует из диаграммы (рис. 2.7), среди изомеров C_8H_{18} наиболее стабильным является наиболее разветвленный изомер, 2,2,3,3-тетраметилбутан, а наименее стабильным — линейный изомер, *n*-октан. Эти различия в

Рис. 2.7. Сравнение теплот сгорания изомерных октанов C_8H_{18}

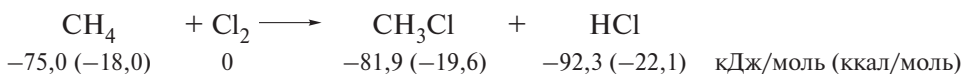
стабильности определяются неодинаковыми дисперсионными силами притяжения внутри молекул линейных и разветвленных алканов. Выше отмечалось, что разветвление молекул алкана снижает межмолекулярные силы притяжения. В то же время разветвление молекулы алкана увеличивает внутримолекулярные силы притяжения. Это и ведет к большей стабильности разветвленного изомера по сравнению с линейным.

2.5.2. От энергий связей к теплотам реакций

Как мы видели, измерение теплот реакций (например, теплот сгорания) может дать количественную информацию об относительной стабильности структурных изомеров. Мы увидели также, что теплоты отдельных реакций могут быть применены для вычисления *теплот образования* органических молекул.

В этом разделе на примере реакций галогенирования метана мы узнаем, как теплоты образования и энергии диссоциации связей можно применить для решения вопроса о том, является ли реакция экзотермической или эндотермической. Этот вопрос имеет практическое значение: получив задание синтезировать то или иное соединение, химик выбирает более перспективный путь синтеза, проводя *экзотермические реакции*.

Ниже под каждым реагентом реакции хлорирования метана указаны теплоты (энтальпии) образования (ΔH_f°). Эта величина для Cl_2 равна нулю, как и для любых других молекул, состоящих из атомов только одного элемента.



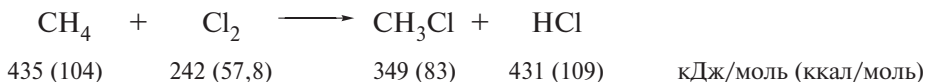
С учетом этих данных теплоту (энтальпию) реакции подсчитывают по формуле

$$\Delta H^\circ = \sum \Delta H_f^\circ (\text{продукты реакции}) - \sum \Delta H_f^\circ (\text{исходные вещества}).$$

Тогда для реакции хлорирования метана

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ_{(\text{хлорирование } \text{CH}_4)} &= (-81,9 - 92,3) - (-75,0) = \\ &= -99,2 \text{ кДж/моль } (-23,7 \text{ ккал/моль}). \end{aligned}$$

Аналогичную оценку можно получить на основе данных об энергиях диссоциации разрывающихся и образующихся связей (эти данные указаны под формулами реагентов).



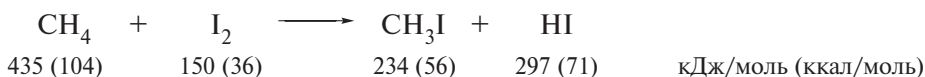
Теплота реакции подсчитывается по формуле

$$\Delta H^\circ = \sum E_{(\text{дис. разрыв. связей})} - \sum E_{(\text{дис. образ. связей})}.$$

Тогда

$$\Delta H^\circ_{\text{(хлорирование CH}_4\text{)}} = (435 + 242) - (349 + 431) = -103 \text{ кДж/моль } (-24,6 \text{ ккал/моль}).$$

Интересно сравнить полученные значения ΔH° хлорирования метана с аналогичными данными для иодирования, фторирования и бромирования:



$$\Delta H^\circ_{\text{(иодирование CH}_4\text{)}} = (435 + 150) - (234 + 297) = 54 \text{ кДж/моль (13 ккал/моль)}.$$

Этот результат еще раз подтверждает отмеченный выше факт. Реакция иодирования является эндотермической. Из этого следует практический совет химику: не надо пытаться проводить такую реакцию.

Теплоты реакций фторирования и бромирования оценены по той же методике. Реакция фторирования является в 4 раза более экзотермичной, чем реакция хлорирования, т. е. взрывоподобна!



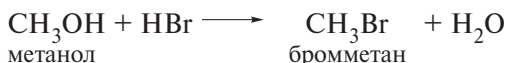
$$\Delta H^\circ_{\text{(фторирование CH}_4\text{)}} = -426 \text{ кДж/моль } (-102 \text{ ккал/моль}).$$

Реакция бромирования менее экзотермична.



$$\Delta H^\circ_{\text{(бромирование CH}_4\text{)}} = -30 \text{ кДж/моль } (-7,2 \text{ ккал/моль}).$$

По термодинамическим параметрам бромирование метана проводить можно. Однако HBr является слишком дорогим побочным продуктом. Поэтому удобнее и экономически выгоднее получать бромметан из метанола:



Задача 2.6. Применяя соответствующие значения энергий связей $E_{\text{дисс.}}$, рассчитайте ΔH° для каждой из следующих реакций:



НАИБОЛЕЕ ВАЖНЫЕ ПРЕДСТАВИТЕЛИ

Метан содержится в растворенном состоянии в нефти, в попутных газах нефтяных месторождений. Является основным компонентом природного газа. Газ без цвета и запаха, мало растворим в воде, несколько больше — в диэтиловом эфире. Горит бледным синеватым пламенем. Служит важным промышленным сырьем для получения ацетилена, галогенметанов, формальдегида, метанола, нитрометана, сероуглерода, циановодорода, а также сажи для резинотехнической промышленности. Широко используется в качестве топлива, поскольку имеет большую теплотворность (~50 000 кДж/кг).

Этан содержится в растворенном состоянии в нефти, в попутных газах нефтяных месторождений, в газообразных продуктах крекинга и пиролиза нефти. Газ без цвета и запаха, почти нерастворим в воде, но растворяется в этаноле. Горит слабо светящимся пламенем. Т. самовоспл. 472 °С. При 600–650 °С в отсутствие катализатора подвергается крекингу с образованием этилена и водорода, имеющих широкое применение в промышленном органическом синтезе. Обладает слабым наркотическим действием.

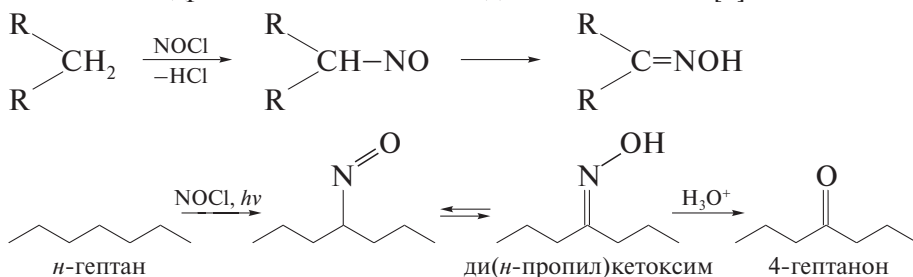
Пропан содержится в попутных газах нефтяных месторождений и в природном газе, образуется при крекинге нефти. Газ без цвета и запаха, мало растворим в воде и этаноле, но растворим в диэтиловом эфире. Горит слабо светящимся пламенем. Применяется как газообразное и сжиженное горючее. Т. самовоспл. 466 °С. Применяется в производстве этилена, пропилена, нитрометана и технического углерода. Служит хладагентом и пропеллентом для аэрозольных упаковок.

Для углубленного изучения

РАДИКАЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

Известны и другие радикальные реакции алканов, позволяющие вводить в их молекулы сложные функции, в том числе элементоорганические фрагменты. Как и другие радикальные процессы, эти реакции ведут к образованию смесей изомеров.

Нитрозирование и оксимирование. На примере *n*-гептана показана возможность радикального нитрозирования алканов. Облучение *n*-гептана, насыщенного нитрозилхлоридом (или смесью оксида азота и хлора), ведет к получению смеси продуктов нитрозирования, которые перегруппировываются в соответствующие кетоксимы с преобладанием ди(*n*-пропил)кетоксима. После гидролиза этого оксима выделен 4-гептанон [1].



Фосфонилирование алкана действием трихлорида фосфора и кислорода в условиях радикального замещения также идет неизбирательно с получением смеси изомерных дихлоридов алканфосфоновых кислот [2а, б].

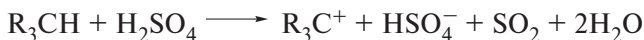
Карбоксилирование алкана действием оксалилхлорида или фосгена при облучении дает хлорангидрид карбоновой кислоты [3а,б]. В первом сообщении Хараши и Браун отметили получение хлорангидрида капроновой кислоты с выходом 40% в реакции с *n*-пентаном, однако в последующем установили, что указанные реакции с *n*-алканами протекают с образованием смесей хлорангидридов изомерных алканкарбоновых кислот. В частности, *n*-гептан дает смесь изомерных октаноилхлоридов с выходом 50%:



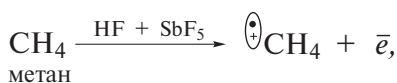
В то же время, следует обратить внимание, что указанные реакции гладко протекают с циклоалканами. Обсуждая полученные результаты, Хараши и Браун выразили несогласие с авторами большинства учебников по органической химии о повышенной инертности класса насыщенных углеводородов в целом. В частности, в ряде радикальных реакций алканы проявляют себя значительно активнее, нежели ароматические углеводороды.

ИОННЫЕ РЕАКЦИИ

Изучение ионных реакций открывает принципиально новые возможности функционализации алканов [4]. Ингольд еще в 1936 г. показал, что алканы, имеющие третичные C—H-связи, в конц. H_2SO_4 претерпевают H-обмен, а оптически-активные алканы рацемизируются. В качестве интермедиатов в этих превращениях выступают третичные ионы карбения:



Выдающихся успехов в изучении ионных реакций алканов добился **Дж. Ола** (Нобелевская премия, 1994 г. [5а]). Он, в частности, установил, что при действии сверхсильных кислот («суперкислот»), например, $\text{HF} + \text{SbF}_5$, низшие алканы олигомеризуются. К процессам **олигомеризации** в органической химии относят реакции, в ходе которых из низкомолекулярных реагентов образуются более крупные молекулы (олигомеры), содержащие в своем составе от 2 до 10 одинаковых фрагментов исходных соединений. Например:



Сообщается также о ионных реакциях бромирования и иодирования алканов [6б, в].

Перечисленные примеры показывают, что алканы могут быть активными участниками ионных реакций. Как видно, в реакциях со сверхсильными и сильными кислотами, а также с карбокатионами и другими электрофилами, алканы выступают в качестве доноров электронов. Донорные свойства проявляют σ -орбитали C—H- и C—C-связей. Предполагают, что два электрона σ -связи способны к делокализации между тремя центрами. При этом с участием электрофильного реагента образуется **двухэлектронный трехцентровый интермедиат**:

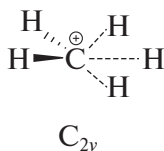
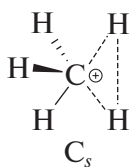


где R' — алкил или H, E[⊕] — протон H[⊕] или другой электрофил.

❗ ОБРАТИТЕ ВНИМАНИЕ!

Показанный трехцентровый интермедиат относят к ионам неклассического типа, поскольку в нем предполагается пятикоординированное состояние атома углерода. Такие положительно заряженные ионы называют **карбониевыми ионами**. Они отличаются от классических ионов с трехкоординированным атомом углерода R₃C[⊕], в которых каждая пара электронов обслуживает связь между двумя атомами и которые называются **карбениевыми ионами**.

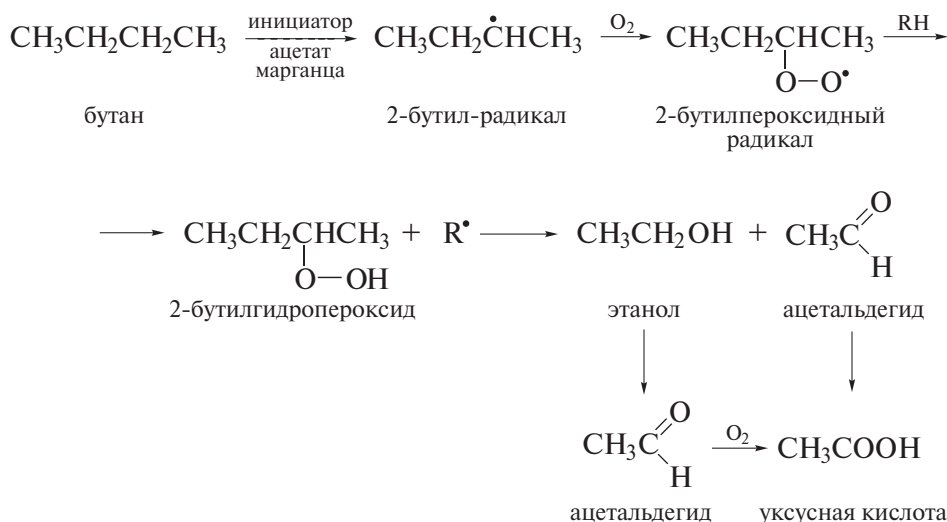
В качестве простейшей модели карбониевого иона выступает ион метония. Впервые такой ион инструментально был зафиксирован масс-спектрометрически реакцией метана с протоном [7а]. Его структура подробно изучена с применением неэмпирических квантовохимических расчетов. Наиболее вероятной предполагается структура C_s; вместе с тем, структура C_{2v} обладает практически такой же энергией [7б, в].



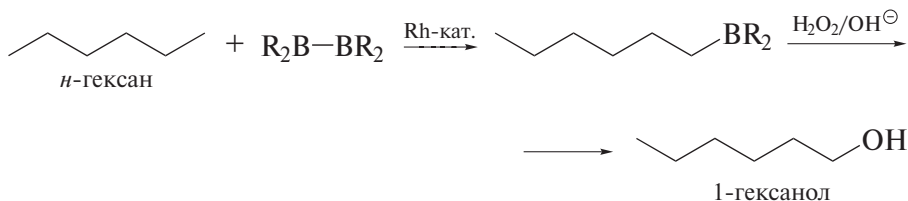
РЕАКЦИИ В ПРИСУТСТВИИ СОЕДИНЕНИЙ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Соединения переходных металлов открывают еще одну возможность введения функциональных групп в молекулы алканов.

Окисление алканов в присутствии солей и комплексов переходных металлов ведет к образованию карбоновых кислот в некоторых случаях лишь при незначительном нагревании:

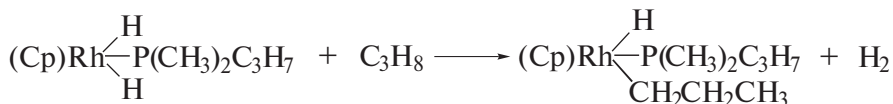


В присутствии катализатора на основе гексаметилбензол(пентаметилциклопентадиенил)родия алканы при облучении реагируют с дибораном, образуя алкилбораны, которые затем легко могут быть превращены в спирты, амины, алкены, галогенпроизводные (подробнее об этих превращениях см. в гл. 5). Например, они реагируют с пероксидом водорода в щелочной среде с образованием спиртов [8]:

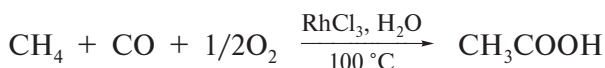


Механизм активирования алканов соединениями переходных металлов полностью не выяснен. Вместе с тем, установлено, что алканы способны присоединяться ко многим переходным металлам, находящимся в составе комплексов. Например, родийциклопентадиен(диметилпропилфосфи-

но)дигидрид присоединяет молекулу пропана с образованием родийциклопентадиен(диметилпропилфосфино)(гидридо)пропила



Направление функционализации алканов в присутствии комплексов переходных металлов интенсивно развивается. Созданы комплексы, разрывающие С—Н-связи в молекулах алканов уже при комнатной температуре и даже ниже. Сообщается о прямом превращении метана в уксусную кислоту [9]:



Дополнения

ИНИЦИАТОРЫ И ИНГИБИТОРЫ РАДИКАЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ В ХИМИИ И БИОЛОГИИ

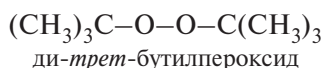
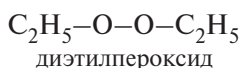
Опыт химии алканов показывает, что их превращения преимущественно связаны с образованием свободных радикалов.

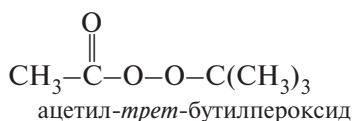
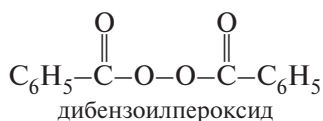
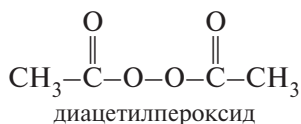
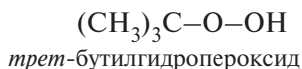
Вместе с тем неверно полагать, что образование свободных радикалов сопровождает только реакции алканов. Как будет видно из последующих глав, фотохимические, термические и окислительные процессы, многие реакции конденсации органических соединений, относящихся к различным классам, также идут по радикальному механизму. Работы **Н.Н. Семенова** и **К. Хиншелвуда** по изучению механизмов радикальных реакций отмечены Нобелевской премией (1956 г.).

Рассмотрим подробнее условия, которые способствуют или, напротив, тормозят образование свободных радикалов.

Вещества, представляющие собой источники свободных радикалов и способствующие развитию радикального процесса, называют **инициаторами** радикальных реакций.

Эффективными инициаторами радикальных реакций в органическом синтезе являются производные пероксида водорода: диалкилпероксиды $\text{R}-\text{O}-\text{O}-\text{R}$ и гидропероксиды $\text{R}-\text{O}-\text{O}-\text{H}$.

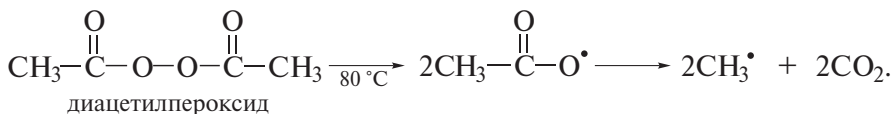
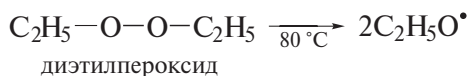
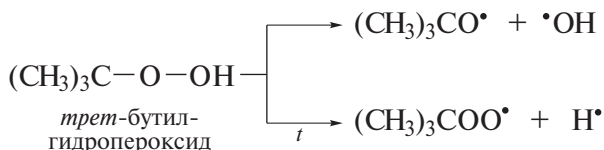




Эти соединения получают алкилированием или ацилированием пероксида водорода.

Эффективность пероксидов в качестве инициаторов радикальных реакций определяется тем, что в их структуре имеется связь O—O, отличающаяся невысокой прочностью. Энергия этой связи в различных пероксидах изменяется от 140 до 200 кДж/моль (30–50 ккал/моль).

Вследствие этого пероксиды весьма неустойчивы даже при комнатной температуре, а при нагревании до 60–80 °C начинают активно разлагаться.

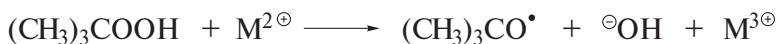


Радикалы, образующиеся при распаде пероксидов, не внедряются в продукты радикальных реакций. Они действуют лишь как источники свободных радикалов и ответственны за инициирование радикального процесса. Например, при действии алкоксидного радикала-инициатора на углеводород R—H образуется радикал R[•]:

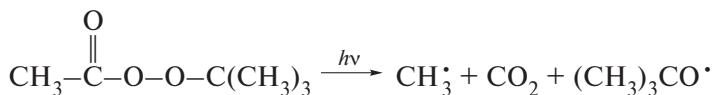


Температура, при которой начинает разлагаться пероксид, выступающий в качестве инициатора, определяет то ее значение, при котором следует проводить соответствующую радикальную реакцию.

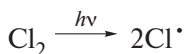
Иногда гидропероксиды применяют совместно с ионами переходных металлов:



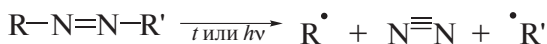
Распаду пероксидов способствует также УФ-облучение:



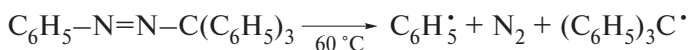
Фотоинициирование радикальных реакций возможно и в отсутствие пероксидов, если среди реагентов имеются молекулы, содержащие в своей структуре слабые связи, например галоген—галоген:



Кроме пероксидов в качестве инициаторов радикальных реакций применяют как симметричные, так и несимметричные азосоединения:



Эффективность этих инициаторов определяется высокой стабильностью молекулы азота и как следствие — энергетической выгодностью реакций, сопровождаемых его отщеплением. Температура, при которой начинает разлагаться азосоединение, определяется строением радикалов R и R'. Если образуются устойчивые радикалы, азосоединение начинает распадаться уже при 60 °C, например:



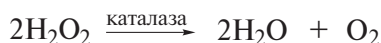
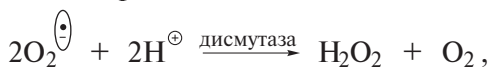
Вместе с тем азометан, например, устойчив при нагревании даже при 400 °C, поскольку метильные радикалы являются крайне неустойчивыми.

Радикальные реакции часто протекают и в живых системах, так как молекулярный кислород является одним из самых распространенных радикалов и сам способен инициировать радикальные реакции. Известно, что в основном состоянии молекула кислорода представляет собой бирадикал, в котором на каждом атоме кислорода находится по одному неспаренному электрону. Как и другие радикалы, кислород может отрывать H-атом от углеводородного фрагмента и выступать таким образом одним из инициаторов радикальных реакций. В качестве примера можно назвать процессы горения, а также автоокисления, в том числе и в биологических системах.

Когда молекулярный кислород принимает электрон, он превращается в анион-радикал O_2^{\ominus} , называемый *супероксидом*. Этот радикал способен участвовать как в полезных, так и в нежелательных физиологических процессах. Например, иммунная система живого организма использует супероксид в своей борьбе с патогенами — чужеродными болезнетворными телами.

Вместе с тем супероксид может быть вовлечен в некоторые процессы, вызывающие окислительное повреждение здоровых клеток, что ведет к дегенерации и старению живого организма. Нормальное функционирование системы ферментов предотвращает эти нежелательные процессы.

Один из таких ферментов — супероксид дисмутаза — регулирует уровень супероксида в организме, катализируя его превращение в пероксид водорода и молекулярный кислород. Пероксид водорода, однако, также опасен, поскольку может генерировать гидроксильные радикалы $\cdot OH$. Фермент каталаза, также присутствующий в живом организме, предотвращает образование $\cdot OH$ -радикалов.



Эти процессы, регулирующие содержание супероксида в живой клетке, показывают, что в соответствующих ситуациях важным является не только инициирование, но и **ингибирование** радикальных реакций.

Поскольку углеводороды под действием кислорода воздуха способны образовывать свободные радикалы, актуальным является ингибирование процессов автоокисления топлива и смазочных масел при их длительном хранении. Наиболее эффективные **ингибиторы** найдены среди аминов, фенолов и аминифенолов. Эти ингибиторы «работают» при их содержании в сохраняемом продукте в количестве всего 0,001–0,1%. Их называют также **антиоксидантами**.

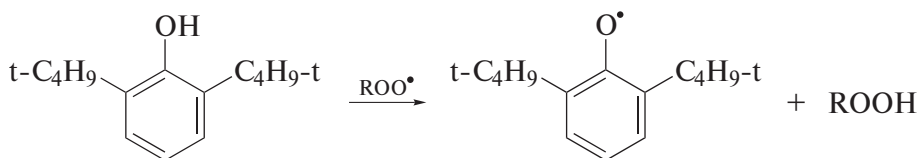
Фрагменты полиненасыщенных кислот, входящие в состав растительных масел и некоторых жиров, особенно склонны к легкому образованию радикалов аллильного типа, быстро трансформирующихся в присутствии кислорода воздуха в гидропероксиды. Эти превращения составляют суть процесса автоокисления и потери качества пищевых продуктов.

Аналогичные реакции развиваются в процессах старения полимеров.

Для ингибирования окислительных процессов в полимерных материалах применяют 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенол и фенол-*п*-аминофенол. Производные фенола добавляют во многие пищевые продукты для увеличения срока их сохранности.

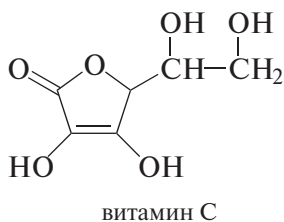
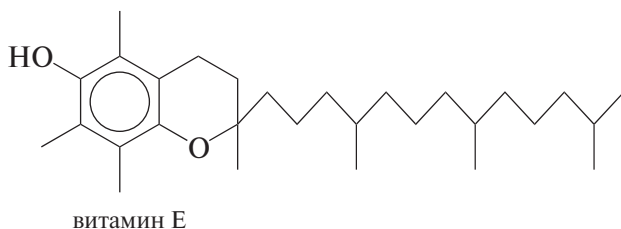
Механизм действия ингибитора радикальной реакции основан на том, что он легко образует устойчивый и, следовательно, малореакционноспособный радикал. Такой радикал оказывается своеобразной ловушкой, обрывающей цепной радикальный процесс. Например, две объемистые

трет-бутильные группы, расположенные в *орто,орто'*-положениях к атому кислорода, делают весьма малоактивным радикал, образующийся из 2,6-ди-*трет*-бутилфенола:



В живых организмах ингибиторами окислительных реакций также могут выступать природные антиоксиданты — гидрокси- и полигидроксисоединения (подробнее о природных антиоксидантах см. т. II, гл. 17, разд. «Дополнения»).

Например, α -токоферол (витамин E) действует как ловушка радикалов и ингибирует нежелательные радикальные процессы в организме, способные вызвать повреждение клеток.

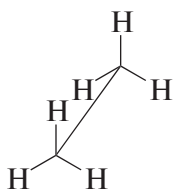


Витамин C также является антиоксидантом, эффективно работающим в живых системах. Тем не менее и этим антиоксидантом нельзя злоупотреблять: не следует принимать более 500 мг витамина C однократно.

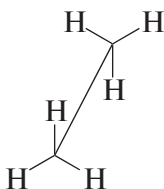
Глава 3. СТЕРЕОИЗОМЕТРИЯ

Конформационные изомеры алканов представляют собой первый пример стереоизомерии органических соединений.

Стереоизомеры, или **пространственные изомеры**, следует отличать от структурных изомеров. Стереоизомеры имеют не только одинаковые молекулярные формулы, но и одинаковые структурные формулы, т. е. одинаковую последовательность атомов в молекулах. Однако они *различаются расположением атомов в пространстве*. Стереоизомерами являются, в частности, заслоненный и заторможенный конформеры этана.



этан
(заслоненный
конформер)



этан
(заторможенный
конформер)

Барьер вращения метильных групп относительно С—С-связи в этане, однако, столь мал, что в обычных условиях выделить указанные конформационные изомеры в качестве индивидуальных соединений невозможно.

3.1. СОЕДИНЕНИЯ С ОДНИМ ХИРАЛЬНЫМ ЦЕНТРОМ

3.1.1. Хиральные атомы и молекулы

Ниже показан еще один пример стереоизомерии органических соединений. Две структуры бромфторхлорметана имеют одинаковые молекулярные и структурные формулы, но различное расположение атомов в пространстве. Эти структуры несовместимы (любые повороты молекул

относительно друг друга и вращение атомов относительно их связей с соседними атомами не дают возможность их совместить), относятся между собой как зеркальные изображения и называются **энантиомерами**.



Энантиомеры представляют собой пример **конфигурационных изомеров**. Превращение одного конфигурационного изомера в другой возможно лишь при разрыве соответствующих ковалентных связей.

Соединения, способные существовать в виде энантиомеров, характеризуются наличием в них **асимметрического атома** — атома, к которому присоединены четыре различных заместителя. Такой атом называют также **хиральным* атомом**, или **хиральным центром (стереоцентр)**. Молекулу, содержащую хиральный атом, называют **хиральной**. Молекулу, не имеющую хирального атома, называют **ахиральной**. Ниже показаны другие примеры хиральных молекул (асимметрические атомы углерода в них помечены звездочкой).



Хиральными могут быть не только органические молекулы. Категория хиральности** является универсальной для окружающего нас мира. Например, правая и левая руки человека, относящиеся между собой как зеркальные изображения, несовместимы и являются поэтому хиральными объектами. В этом каждый из нас может легко убедиться (рис. 3.1).

Универсальным признаком хиральности является отсутствие у данного объекта (предмета или молекулы) **элементов симметрии**. В частности, показанные выше молекулы не имеют ни центра, ни плоскости, ни оси симметрии.

* От греч. “cheir” — рука.

** Свойство объекта быть несовместимым со своим отображением в идеальном плоском зеркале.

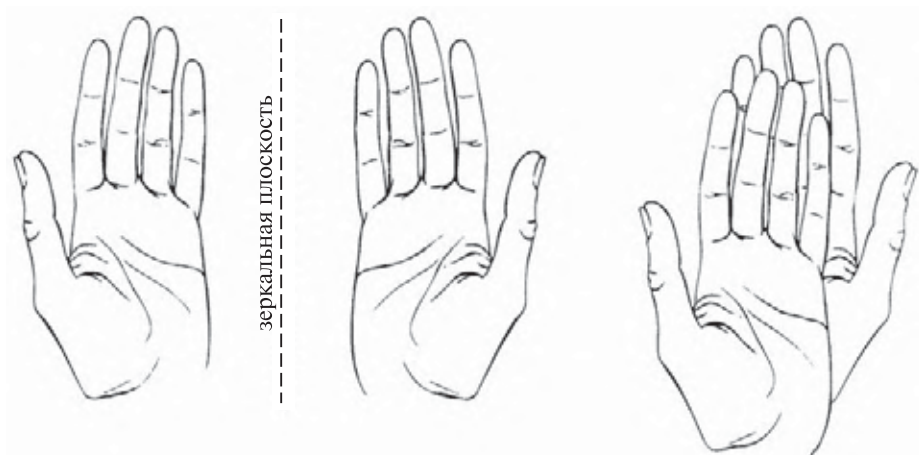
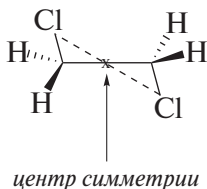


Рис. 3.1. Правая и левая руки человека — зеркальные отражения

Центром симметрии считается точка внутри молекулы, характеризующаяся тем, что проведенная через нее прямая от любого элемента при продолжении на равное расстояние от этой точки встречает идентичный элемент.

Определение центра симметрии иллюстрируется ниже на примере одного из конформеров 1,2-дихлорэтана.



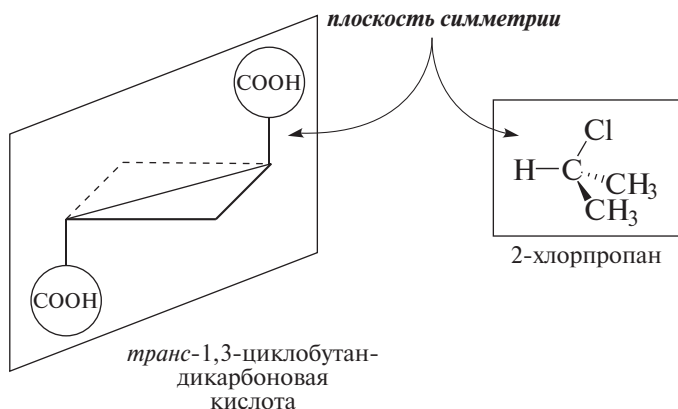
❗ ОБРАТИТЕ ВНИМАНИЕ!

На этом и последующих рисунках в пространственных изображениях молекул приняты следующие условные обозначения:

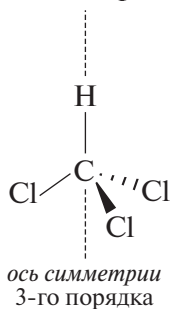
- — связи, лежащие в плоскости чертежа,
- — связи, направленные на наблюдателя от плоскости чертежа,
- — связи, направленные от наблюдателя за плоскость чертежа.

Плоскостью симметрии называют плоскость, проходящую через молекулу таким образом, что половина молекулы по одну сторону плоскости оказывается зеркальным изображением другой половины.

Определение плоскости симметрии как одного из элементов симметрии иллюстрируется ниже.



Осью симметрии называют проходящую через молекулу ось, поворот вокруг которой на угол $360^\circ/n$ приводит к структуре, совпадающей с первоначальной. Порядок оси определяется значением n . Например, связь $\text{C}-\text{H}$ в молекуле хлороформа совпадает с осью симметрии 3-го порядка ($n = 3$): поворот на 120° ($360^\circ/3$) вокруг связи $\text{C}-\text{H}$ приводит к структуре, не отличимой от первоначальной.

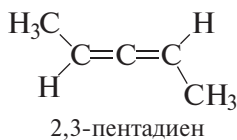


Молекулы многих органических соединений не имеют ни одного элемента симметрии. В число таких соединений входят и те, которые не содержат и асимметрического атома. Ниже показаны два конформационных изомера *n*-бутана, которые формально являются энантиомерами. Эти молекулы не имеют асимметрических атомов углерода, относятся между собой как зеркальные изображения и несовместимы. Такие молекулы также называют хиральными.

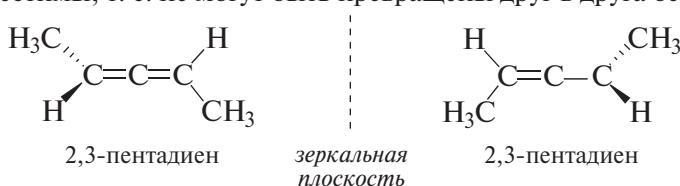


Как и другие конформационные изомеры, изомеры *n*-бутана, однако, очень быстро взаимопревращаются и поэтому не могут быть выделены в обычных условиях в виде индивидуальных соединений.

Напротив, показанные ниже два изомера 2,3-пентадиена



представляют собой индивидуальные соединения, которые относятся между собой как энантиомеры. Они являются зеркальными изображениями и несовместимы, т. е. не могут быть превращены друг в друга без разрыва связей.



Как видно, хиральность этих изомеров 2,3-пентадиена не обусловлена наличием в них асимметрических атомов углерода. Эти изомеры хиральны, поскольку их молекулы не имеют элементов симметрии (см. подробнее в разд. 7.1).

Многие органические молекулы ахиральны. Такие молекулы симметричны — они имеют или центр, или плоскость симметрии. Показанные выше 1,2-дихлорэтан, *транс*-1,3-циклобутандикарбоновая кислота и 2-хлорпропан — ахиральные молекулы и не могут существовать в виде пары энантиомеров.

3.1.2. Оптическая активность

Энантиомеры во многом одинаковы по физическим свойствам: температуры плавления и кипения, плотности, показателю преломления, растворимости в обычных растворителях. Однако энантиомеры различаются своим взаимодействием с плоскополяризованным светом. Уникальным свойством хиральных молекул является то, что они обладают **оптической активностью**, т. е. способностью вращать плоскость поляризации плоскополяризованного света (**оптическое вращение**).

Плоскополяризованным светом называют монохроматический свет, колебания волн которого совершаются только в одной из возможных плоскостей. Такой свет получают, пропуская луч света через призму Николя. При этом призма Николя выполняет роль поляризатора света.

Оптическое вращение измеряют с помощью поляриметра, принципиальная схема которого показана на рис. 3.2.

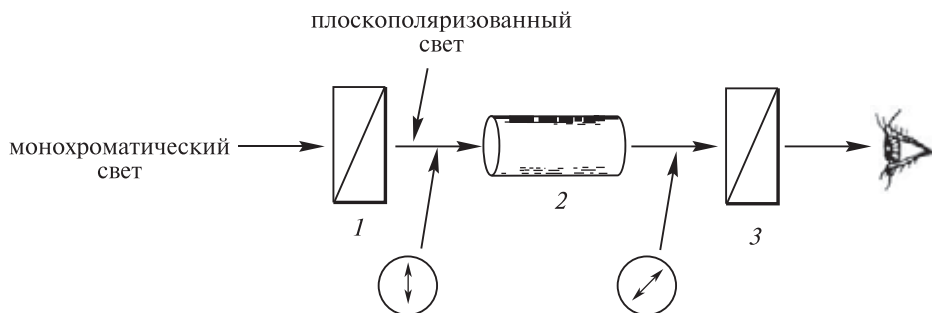


Рис. 3.2. Схема поляриметра: 1 — поляризатор (призма Николя), 2 — кювета с образцом, 3 — анализатор (призма Николя)

Величину оптического вращения, измеряемую поляриметром и выражаемую в градусах, называют **наблюдаемым оптическим вращением** и обозначают буквой α . Величина α зависит от ряда факторов:

- а) длины кюветы поляриметра, в которую помещают раствор исследуемого соединения;
- б) структуры и концентрации оптически активного вещества;
- в) природы растворителя;
- г) температуры раствора;
- д) длины волны плоскополяризованного света, используемого в опыте.

Оптическую активность соединения обычно выражают в единицах удельного вращения.

Угол, на который 1 г вещества (находящийся в 100 мл раствора, помещенного в кювету длиной 1 дм) вращает плоскополяризованный свет, принято считать **удельным вращением** ($[\alpha]_{\lambda}^t$):

$$[\alpha]_{\lambda}^t = 100\alpha/(lc),$$

где α — наблюдаемое оптическое вращение, град; t — температура, при которой измеряется удельное вращение (как правило, эта температура равна комнатной, 25 °С); λ — длина волны света (как правило, используется натрий, в этом случае указывают нижний индекс D , 589 нм); l — длина кюветы, дм; c — концентрация вещества, равная числу граммов вещества в 100 мл раствора.

Энантиомеры имеют одинаковые абсолютные величины углов оптического вращения, но противоположные знаки оптического вращения, поэтому энантиомеры называют **оптическими изомерами**.

Энантиомер, вращающий плоскость поляризованного света вправо (по отношению к наблюдателю), называют **правовращающим энантиомером**. Это вращение обозначают (+). Энантиомер, вращающий плоскость поляризованного света влево (по отношению к наблюдателю), называют **левовращающим энантиомером**. Это вращение обозначают (–).

Право- и левовращающие энантиомеры всегда вращают плоскость поляризованного света на равную величину, но в противоположных направлениях.

Пример:

удельное вращение $[\alpha]_D^{25}$ (+)-2-бутанола $+13,52^\circ$,

удельное вращение $[\alpha]_D^{25}$ (–)-2-бутанола $-13,52^\circ$.

Если энантиомеры содержатся в смеси в равномолекулярном количестве, то за счет взаимной компенсации оптического вращения они образуют оптически неактивную смесь, которую называют *рацемической формой*. Часто такую смесь называют также *рацемической модификацией*.

Для обозначения рацемической модификации используют символ (\pm).

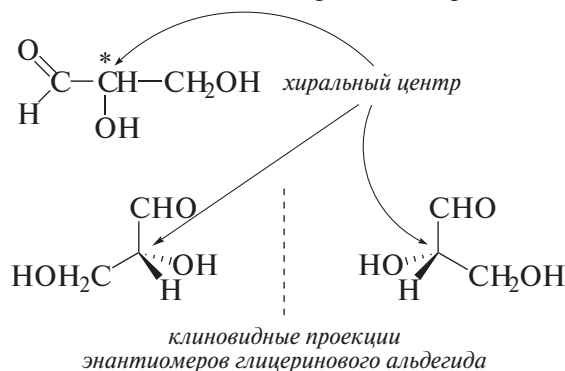
❗ ОБРАТИТЕ ВНИМАНИЕ!

Оптической активностью называют способность вещества вращать плоскость плоскополяризованного света. Чтобы обладать оптической активностью, вещество должно быть хиральным и содержать один из энантиомеров в избытке.

3.1.3. Способы изображения энантиомеров

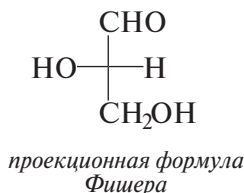
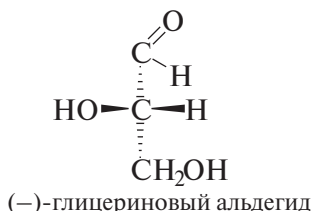
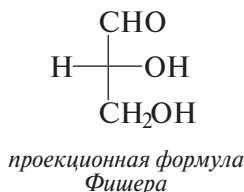
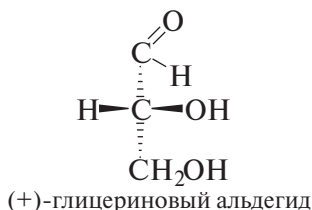
Трехмерные клиновидные проекции

В качестве примера ниже показаны клиновидные проекции энантиомеров глицеринового альдегида. Стереос центр в такой проекции находится на пересечении линий связей. При этом хиральный атом не изображают.



Двухмерные проекционные формулы Фишера

В формулах Фишера для изображения трехмерного объекта в плоскости двух координат хиральный центр представляют как центр с четырьмя связями, образующими одна с другой прямые углы.



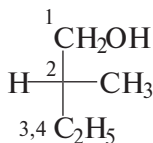
Изображение проекционных формул Фишера требует соблюдения ряда правил.

1. Молекулу ориентируют так, что главная углеродная цепь располагается вертикально, а вверху находится группа, имеющая меньший номер в названии соединения по номенклатуре ИЮПАК.

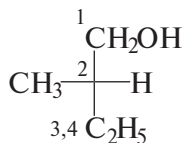
2. Заместители, связанные с хиральным центром вертикальными линиями, находятся за плоскостью чертежа (направлены от наблюдателя), а заместители, связанные с хиральным центром горизонтальными линиями, находятся перед плоскостью чертежа (направлены к наблюдателю).

3. Асимметрический атом углерода обозначают точкой пересечения горизонтальной и вертикальной линий.

Ниже в качестве примера показаны проекции Фишера двух энантиомеров 2-метил-1-бутанола (цифрами показаны номера атомов в молекулах).



D-2-метил-1-бутанол



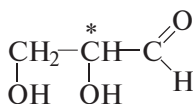
L-2-метил-1-бутанол

3.1.4. D,L-Номенклатура

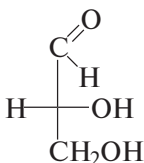
Для обозначения относительной конфигурации для некоторых рядов оптических изомеров используют **D,L-номенклатуру**.

Относительная конфигурация энантиомера определяет расположение заместителей у хирального центра по отношению к стандартному соедине-

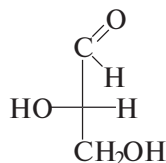
нию с известной абсолютной конфигурацией. В *D,L*-номенклатуре за стандарт приняты энантиомеры глицеринового альдегида.



глицериновый
альдегид



(+)-глицериновый альдегид
D-глицериновый альдегид



(-)-глицериновый альдегид
L-глицериновый альдегид

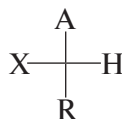
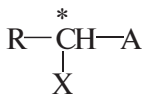
Конфигурацию (+)-глицеринового альдегида принято обозначать заглавной латинской буквой *D*. В соответствующей проекционной формуле атом водорода расположен слева, а группа OH — справа. Конфигурацию (-)-глицеринового альдегида принято обозначать заглавной латинской буквой *L*. В соответствующей проекционной формуле атом водорода расположен справа, а группа OH — слева.

Такой подход к изображению и обозначению структур (+)- и (-)-глицериновых альдегидов был принят чисто условно более 100 лет назад, задолго до решения вопроса об их абсолютной конфигурации.

В дальнейшем обозначения *D*- и *L*-конфигураций были распространены на многие другие органические соединения общего вида



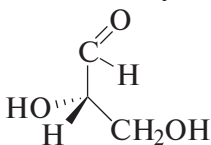
соединения *D*-ряда



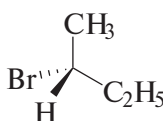
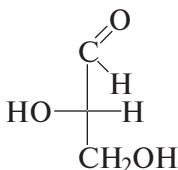
соединения *L*-ряда

В этих формулах А — старший заместитель (группа, имеющая меньший номер в названии соединения по номенклатуре ИЮПАК), а X — любая функциональная группа.

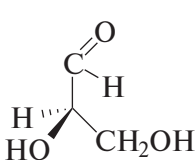
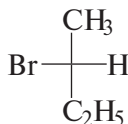
Ниже проекционные формулы Фишера ряда энантиомеров сопоставлены с соответствующими клиновидными проекциями.



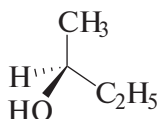
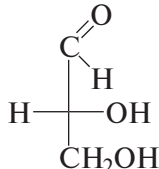
L-глицериновый альдегид



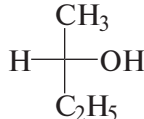
L-2-бромбутан



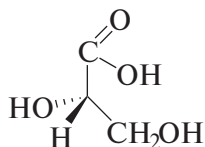
D-глицериновый альдегид



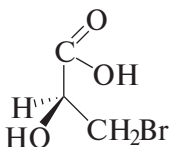
D-2-бутанол



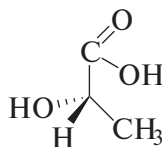
Далее даны дополнительные примеры определения относительной конфигурации энантиомеров по *D,L*-номенклатуре.



L-2,3-дигидрокси-
пропановая кислота



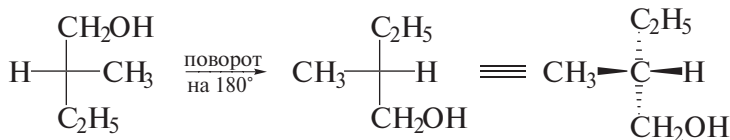
D-3-бром-2-гидрокси-
пропановая кислота



L-2-гидрокси-
пропановая кислота

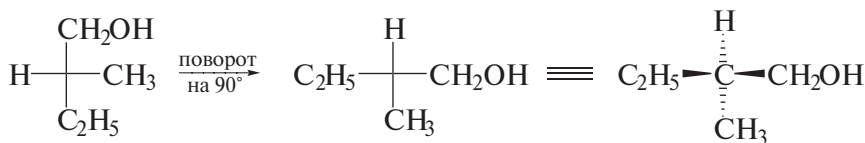
Чтобы правильно установить относительную конфигурацию какого-либо энантиомера по его проекционной формуле, необходимо иметь в виду ряд **правил пользования формулами Фишера**.

1. Конфигурация соединения сохраняется при повороте формулы Фишера на 180° в плоскости чертежа, а при повороте на 90° конфигурация меняется на противоположную:



D-2-метил-1-бутанол

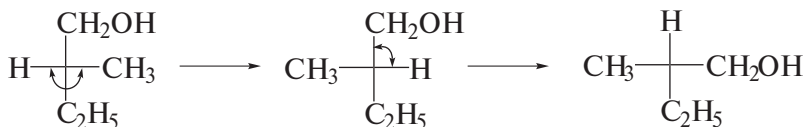
D-2-метил-1-бутанол



D-2-метил-1-бутанол

L-2-метил-1-бутанол

2. Конфигурация сохраняется, если в проекции Фишера сделать четное число перестановок заместителей.



D-2-метил-1-бутанол

L-2-метил-1-бутанол

D-2-метил-1-бутанол

D,L-Номенклатура имеет, однако, значительные ограничения при применении, поскольку не является универсальной.

3.1.5. *R,S*-Номенклатура

В настоящее время *D,L*-номенклатура практически полностью вытеснена *R,S*-номенклатурой. *R,S*-Номенклатура, разработанная в трудах *Р. Кана, К. Ингольда и В. Прелога*, устанавливает абсолютную конфигурацию пространственных изомеров и поэтому является универсальной.

Абсолютная конфигурация энантиомера определяет истинное расположение атомов или групп атомов в пространстве у хирального центра.

Абсолютную конфигурацию энантиомера с одним хиральным центром обозначают как *R*- или *S*- (от латинских слов “rectus” — правый и “sinister” — левый).

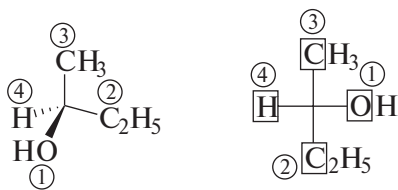
R,S-Номенклатура не связана со стандартным веществом. Для определения конфигурации соединения по *R,S*-номенклатуре необходимо определить старшинство заместителей у хирального центра, пользуясь правилами их старшинства.

Правила старшинства заместителей

Эти правила заключаются в следующем:

1. Старшинство заместителей определяют на основе сравнения порядковых номеров атомов (в Периодической системе Д.И. Менделеева), непосредственно связанных с хиральным центром. Чем больше номер, тем старше заместитель (для изотопов большее массовое число имеет преимущество перед меньшим). Ряд уменьшения старшинства заместителей: $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow 4$.

Рассмотрим в качестве примера определение старшинства заместителей у хирального центра в молекуле *D*-2-бутанола.



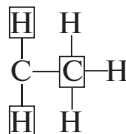
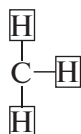
D-2-бутанол

Гидроксигруппа получает наивысший номер старшинства — 1, а водород получает наименьший номер — 4, поскольку атом О гидроксигруппы старше атомов С и Н.

Однако два атома из четырех, непосредственно связанных с хиральным центром — О, С, С, Н — в молекуле одинаковы.

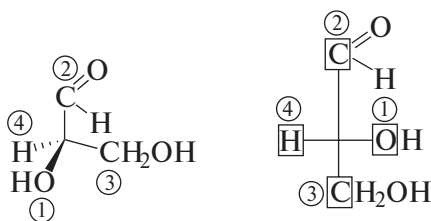
2. Если относительное старшинство заместителя невозможно определить по атому, непосредственно связанному с хиральным центром, то проводится сравнение второго (следующего) ряда атомов в заместителях.

В частности, старшинство групп CH_3 и C_2H_5 определяют следующим образом. В группе CH_3 второй ряд атомов состоит из Н, Н, Н; в группе C_2H_5 — из С, Н, Н.



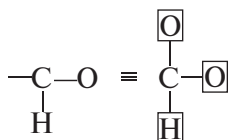
Углерод имеет более высокий атомный номер, чем водород. Следовательно, группа C_2H_5 старше группы CH_3 и получает в 2-бутаноле номер 2, а группа CH_3 — номер 3.

3. Определение старшинства заместителей, содержащих кратные связи, иллюстрируется определением старшинства заместителей у хирального центра в молекуле *D*-глицеринового альдегида.

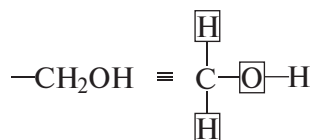


D-глицериновый альдегид

В этом случае кратные связи условно представляют следующим образом:



формильная группа



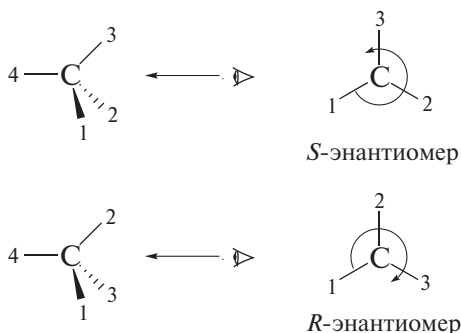
гидроксиметильная группа

В таком представлении при сравнении, например, формильной и гидроксиметильной групп формильную группу следует считать более старшей: в этой группе второй ряд атомов состоит из О, О, Н; в гидроксиметильной группе — из Н, О, Н. Поэтому группа CHO получает в глицериновом альдегиде номер 2, а CH_2OH — номер 3. Гидроксигруппа, как и в предыдущем примере, имеет наивысший номер старшинства — номер 1.

4. Ниже приводится перечень наиболее распространенных заместителей, расположенных в порядке падения старшинства в системе Кана–Ингольда–Прелога:

—I, —Br, —Cl, —PR₂, —SO₃H, —SO₂R, —SOR, —SR, —SH, —F, —OTs, —OCOCH₃, —OC₆H₅, —OCH₃, —OH, —NO₂, —N⁺(CH₃)₃, —N(C₂H₅)₂, —N(CH₃)₂, —NHCOC₆H₅, —NHR, —NH₂, —CO₂R, —CO₂H, —COC₆H₅, —COCH₃, —CHO, —CH₂OR, —CN, —CH₂NH₂, —C₆H₅, —C≡CH, (CH₃)₃C—, циклогексил, *втор*-бутил, —CH=CH₂, изопропил, —CH₂C₆H₅, —CH₂CH=CH₂, изобутил, —C₂H₅, —CH₃, —D, —H, НЭП (неподеленная пара электронов).

5. Тетраэдрическую формулу молекулы располагают так, чтобы заместитель с наименьшим по старшинству номером был направлен от наблюдателя.



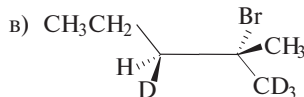
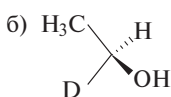
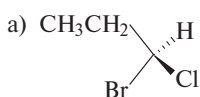
Если в полученном изображении энантиомера три старших заместителя при асимметрическом атоме углерода располагаются в порядке снижения старшинства по ходу часовой стрелки, то имеют дело с *R*-энантиомером, а если против хода часовой стрелки, то речь идет об *S*-энантиомере.

В отличие от *D,L*-номенклатуры обозначения *R*- и *S*-изомеров заключают в скобки.

Знак оптического вращения, который определяют только экспериментально, не связан прямо с типом конфигурации. Например: (+)-2-бутанол имеет абсолютную *S*-конфигурацию и относительную *D*-конфигурацию, а (+)-глицериновый альдегид имеет абсолютную *R*-конфигурацию и относительную *D*-конфигурацию.

Таким образом, зависимость между абсолютной конфигурацией энантиомера и параметрами наблюдаемого оптического вращения отсутствует.

Задача 3.1. Определите конфигурацию каждого стереоцентра по *R,S*-номенклатуре. Назовите соединения по систематической номенклатуре ИЮПАК.

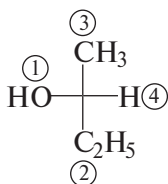


Определение абсолютной конфигурации по проекционным формулам Фишера

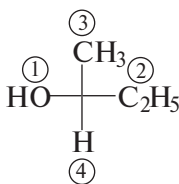
Имея в виду пространственную ориентацию вертикальных и горизонтальных линий связей в проекционной формуле Фишера, с этой формулой можно обращаться как с тетраэдрической моделью и определять по ней тип энантиомера в *R,S*-номенклатуре. Существует и более формализованная процедура определения абсолютной конфигурации по формуле Фишера.

1. В проекционной формуле Фишера выполняют ряд перестановок так, чтобы заместитель, имеющий номер 4, оказался внизу (у вертикальной линии). Связь по вертикали направлена от наблюдателя!

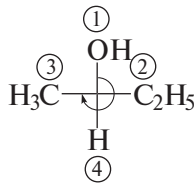
2. Производят оценку снижения старшинства трех заместителей: $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$. Если после четного числа перестановок старшинство заместителей снижается по ходу часовой стрелки, то исходную конфигурацию определяют как *R*-конфигурацию, а если против хода часовой стрелки, то исходную конфигурацию определяют как *S*-конфигурацию.



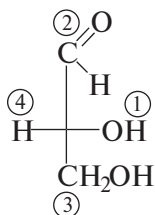
L-2-бутанол



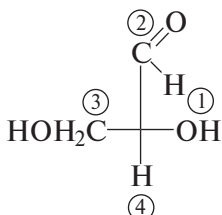
1-я перестановка



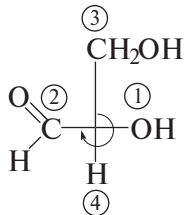
2-я перестановка
(*R*)-2-бутанол



D-глицериновый
альдегид



1-я перестановка



2-я перестановка
(*R*)-глицериновый
альдегид

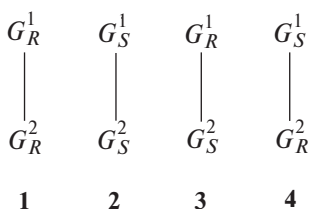
Как видим, *L*-2-бутанол и *D*-глицериновый альдегид имеют одинаковую абсолютную *R*-конфигурацию.

3.2. СОЕДИНЕНИЯ С ДВУМЯ ХИРАЛЬНЫМИ ЦЕНТРАМИ

Число стереоизомеров значительно возрастает при увеличении числа хиральных центров в молекуле.

Количество оптических изомеров соединения, имеющего n хиральных центров, определяют как 2^n . В частности, число оптических изомеров соединения с двумя хиральными центрами составляет $2^2 = 4$.

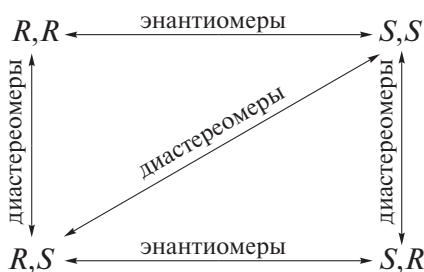
Четыре стереоизомера молекулы, имеющей два хиральных центра, показаны ниже. В этих изображениях G^1 — первый стереоцентр, G^2 — второй стереоцентр.



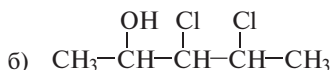
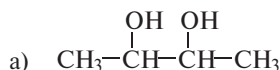
Стереизомеры 1 и 2, 3 и 4 — пары энантиомеров. Пары стереоизомеров 1 и 3, 1 и 4, 2 и 3, 2 и 4 являются диастереомерами.

Диастереомерами называют стереоизомеры, молекулы которых не являются зеркальными изображениями друг друга (энантиомерами). Диастереомеры в отличие от энантиомеров имеют различные физические свойства и различные величины удельного вращения.

Схема стереоизомерных отношений для соединений с двумя различными хиральными центрами приведена ниже.



Задача 3.2. Сколько стереоизомеров могут существовать для каждого соединения?



3.2.1. Соединения с двумя разными хиральными центрами

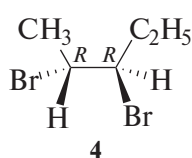
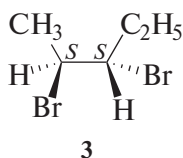
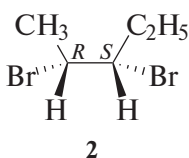
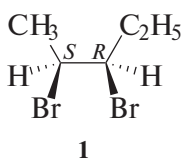
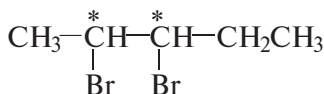
Трехмерные клиновидные проекции

Правила построения трехмерных клиновидных проекций молекул с двумя асимметрическими атомами углерода заключаются в следующем:

1) клиновидные проекции изображают в виде заслоненной конформации, так как именно в этой конформации легко определить, имеет ли молекула плоскость симметрии;

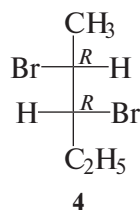
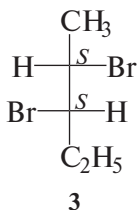
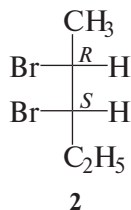
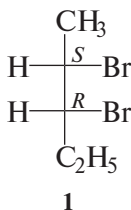
2) главную углеродную цепь располагают в плоскости чертежа.

В качестве примера трехмерных клиновидных проекций ниже показаны четыре стереоизомера 2,3-дибромпентана.

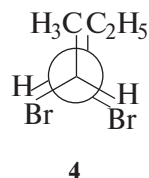
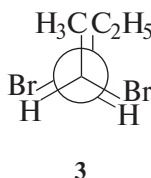
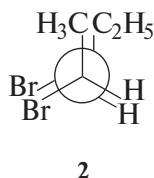
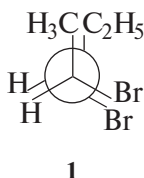


Проекционные формулы Фишера

Эти формулы изображают по тем же правилам, что и для соединений с одним асимметрическим атомом. При этом направления связей для каждого хирального центра рассматривают независимо.



Показанным выше проекционным формулам Фишера соответствуют следующие проекционные формулы Ньюмена:



Правила номенклатуры стереоизомеров с несколькими хиральными центрами иллюстрируют названия стереоизомеров 2,3-дибромпентана: (2*S*,3*R*)-2,3-дибромпентан (1), (2*R*,3*S*)-2,3-дибромпентан (2), (2*S*,3*S*)-2,3-дибромпентан (3), (2*R*,3*R*)-2,3-дибромпентан (4).

Сtereoизомеры 1 и 2 являются *эритро*-энантиомерами, а стереоизомеры 3 и 4 — *трео*-энантиомерами.

Энантиомер, в проекционной формуле Фишера которого идентичные или родственные группы расположены по одну сторону от вертикальной линии (главной углеродной цепи), а в проекционной формуле Ньюмена — заслоняют одна другую, называется *эритро-энантиомером*.

Энантиомер, в проекционной формуле Фишера которого идентичные или родственные группы расположены по разные стороны от вертикальной линии (главной углеродной цепи), называется *трео-энантиомером*.

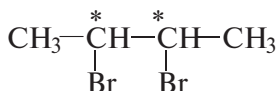
❗ ОБРАТИТЕ ВНИМАНИЕ!

Проекционная формула при определении ряда изображает молекулу в заслоненной конформации. Поэтому в проекционных формулах Фишера соединений *эритро*-ряда идентичные или подобные группы расположены по одну сторону, в то время как в реальной молекуле такие группы (за счет свободного вращения относительно С–С-связи) будут расположены по разные стороны, так как для молекулы энергетически более выгодна заторможенная конформация. В реальных молекулах *трео*-ряда по этой же причине подобные группы расположены по одну сторону от главной углеродной цепи.

Важно помнить также, что соответствующие *конформационные изменения не влияют на конфигурацию стереоизомера*.

3.2.2. Соединения с двумя одинаковыми хиральными центрами

Стереохимия соединений с двумя одинаковыми хиральными центрами имеет ряд особенностей. Рассмотрим их на примере стереоизомеров 2,3-дибромбутана.



2,3-дибромбутан

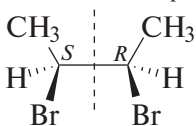
В этом соединении каждый из асимметрических атомов углерода связан с четырьмя различными группами, однако они одинаковы для каждого из хиральных центров (H, –Br, –CH₃ и –CHBr–CH₃). Сtereoизомеры *трео*-ряда 2 и 3 являются энантиомерами. В *эритро*-ряду существует только один пространственный изомер, который к тому же оптически неактивен, так как имеет плоскость симметрии. Этот стереоизомер является *мезо*-формой (*мезо*-соединением).

Стереоизомер, имеющий идентичные хиральные центры и обладающий элементом симметрии хотя бы в одной из конформаций, называют **мезо-формой (мезо-соединением)**.

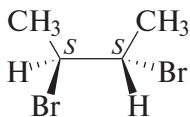
Ниже показаны различные проекционные формулы стереоизомеров 2,3-дибромбутана.

Трехмерные клиновидные проекции:

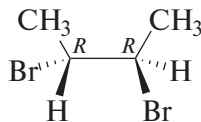
плоскость симметрии



1 мезо-форма

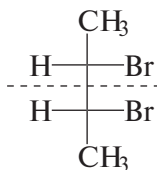


2



3

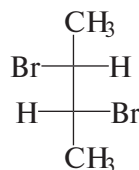
Проекционные формулы Фишера:



1 мезо-форма

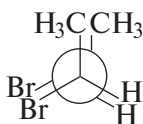


2

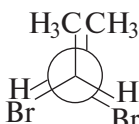


3

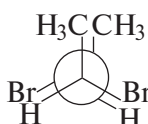
Проекционные формулы Ньюмена:



1 мезо-форма



2

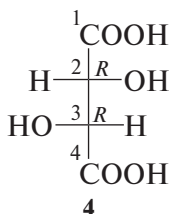


3

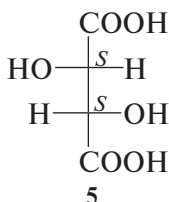
Показанные выше стереоизомеры 2,3-дибромбутана названы по правилам номенклатуры ИЮПАК: (2*R*,3*S*)-2,3-дибромбутан (1), (2*S*,3*S*)-2,3-дибромбутан (2), (2*R*,3*R*)-2,3-дибромбутан (3).

Примером соединения с двумя идентичными хиральными центрами является и 2,3-дигидроксибутандиовая кислота (винная кислота), также существующая в виде трех пространственных изомеров 4–6.

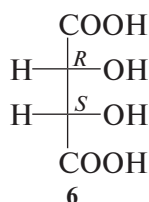
Проекционные формулы Фишера винных кислот:



4



5



6

(2*R*,3*R*)-винная кислота

(2*S*,3*S*)-винная кислота

мезо-винная кислота (2*R*,3*S*)

Таблица. 3.1. Физические свойства стереоизомеров винной кислоты

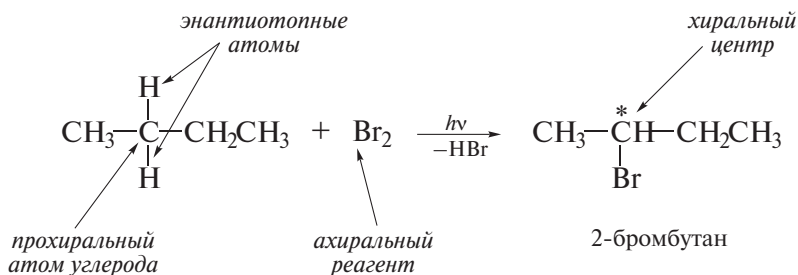
Сtereoизомер	$[\alpha]_D^{25}$, град	Т. пл., °С
(2 <i>S</i> ,3 <i>S</i>)-	-11,98	168–170
(2 <i>R</i> ,3 <i>R</i>)-	+11,98	168–170
мезо-	0,00	140

Сtereoизомеры **4** и **5** являются энантиомерами, а stereoизомер **6** — мезо-формой, так как имеет плоскость симметрии, а следовательно, не имеет оптической активности. Физические свойства stereoизомеров винной кислоты сравниваются в табл. 3.1.

3.3. ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ И СТЕРЕОИЗОМЕРИЯ

Пространственные закономерности появления или изменения оптической активности органических соединений в ходе химических реакций изучает *динамическая стереохимия*.

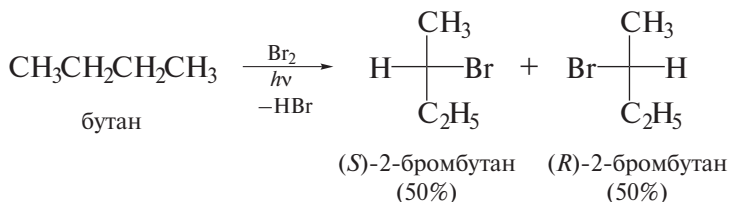
Рассмотрим для примера реакцию, в результате которой из ахиральной молекулы образуется хиральная:



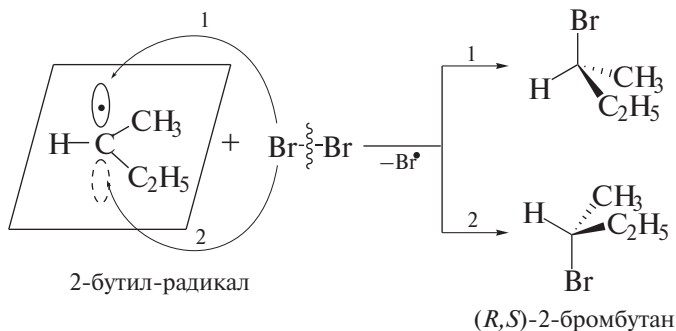
Молекула бутана содержит прохиральный атом углерода. *Прохиральным* называют *атом углерода*, который становится хиральным при замещении одного из двух идентичных атомов (водорода или других групп) на ахиральный заместитель. *Молекула*, в которой имеется прохиральный атом углерода, называется *прохиральной*. Замещаемый *атом* называют *энантиотопным*.

Каков стереохимический результат радикального бромирования бутана?

В результате бромирования бутана образуется рацемическая форма — эквимольная смесь (*R*)- и (*S*)-2-бромбутанов.



Как объяснить этот результат? В процессе бромирования бутана в качестве промежуточного соединения образуется свободный радикал — вторичный бутил-радикал, который за счет инверсии является практически плоским относительно атома углерода, у которого наблюдается замещение (подробнее о строении свободных радикалов см. в разд. 2.4.1). Атака такой частицы по атому углерода молекулой брома равновероятна как с одной (1), так и с другой (2) стороны плоскости, что и приводит к образованию энантиомеров в равномолекулярных количествах. Каждая сторона бутильного радикала является *энантиотопной*.



Любой ахиральный реагент, имеющий одинаковую возможность атаковать энантиотопные атомы другого реагента, дает рацемическую модификацию.

Задача 3.3. Изобразите конфигурацию продукта бромирования по C_3 -атому (*R*)-3-метилгексана при облучении светом. Каков механизм реакции? Какие еще продукты монобромирования при этом образуются?

3.4. МЕТОДЫ РАЗДЕЛЕНИЯ СМЕСЕЙ ЭНАНТИОМЕРОВ

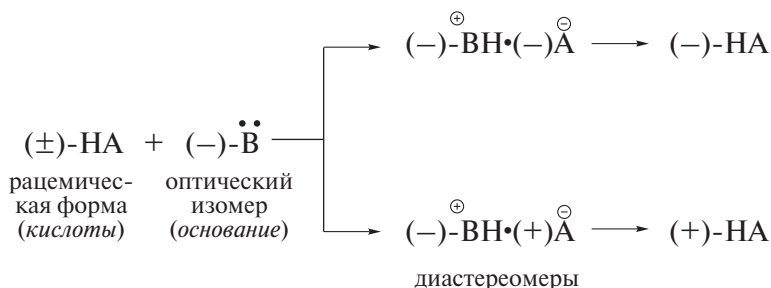
Рацемические формы, образующиеся в ходе химических реакций, могут быть разделены (расщеплены) на составляющие их энантиомеры.

Существует несколько методов разделения смесей энантиомеров.

1. Механическое разделение кристаллов при визуальном контроле. Такое разделение возможно в тех случаях, когда рацемическая форма представляет собой конгломерат кристаллов лево- и правовращающих форм. Именно этот метод был применен Л. Пастером, который в 1848 г. разделил рацемическую форму винной кислоты. Благодаря тому что натрийаммониевые соли (+)- и (-)-винных кислот имеют разную форму кристаллов, ему удалось выделить каждый энантиомер в индивидуальном виде.

2. Биохимический метод, основанный на стереоспецифичности ферментативных реакций (подробнее об этом методе см. ниже).

3. Химический метод (наиболее универсальный), заключающийся в том, что на рацемическую форму (\pm) -НА действуют оптически активным реагентом, например $(-)\ddot{\text{B}}$, в результате чего образуется новая пара веществ — диастереомеров, которые легко могут быть разделены вследствие различия их физических свойств. Из полученных таким образом индивидуальных диастереомеров выделяют затем индивидуальные энантиомеры (+)-НА- и (-)-НА.



4. Хроматографирование рацематов на оптически активных стационарных фазах.

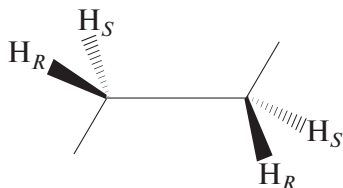
Наибольшее практическое применение имеют методы 2—4.

Для углубленного изучения

МОЖЕТ ЛИ ПРОХИРАЛЬНАЯ РЕАКЦИЯ БЫТЬ СТЕРЕОСЕЛЕКТИВНОЙ?

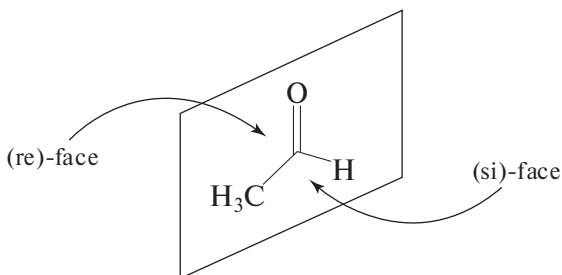
В разд. 3.3 был рассмотрен стереохимический результат реакции бромирования *n*-бутана. Особенность этого соединения состоит в том, что его молекула является прохиральной. Она имеет 2 пары прохиральных Н-атомов, замещение каждого из которых ведет к образованию стереоцентра. Ниже на

примере *n*-бутана показано обозначение прохиральных атомов в прохиральных молекулах: H_R [или *pro*-(*R*)] и H_S [или *pro*-(*S*)].

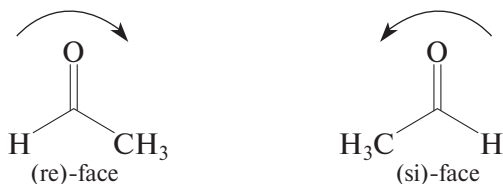


Эти обозначения получены при предположении, что индексируемый атом является более старшим атомом, чем его сосед, и при условии, что старшинство других заместителей у прохирального центра остается без изменений.

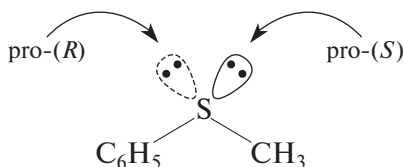
Прохиральными в молекулах органических соединений могут быть не только атомы, но и стороны молекулы. Именно такими **прохиральными (энантиотопными) сторонами** обладают молекулы карбонильных соединений и, в частности, молекула ацетальдегида:



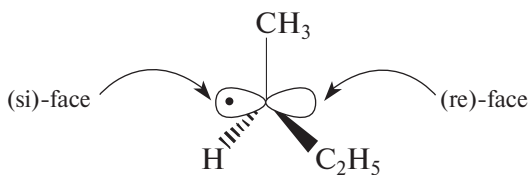
Прохиральные стороны классифицируются по правилам старшинства заместителей. Сторона, при взгляде с которой мы наблюдаем снижение старшинства заместителей по часовой стрелке, определяется как *(re)-face*. Сторона, при взгляде с которой мы наблюдаем снижение старшинства заместителей против часовой стрелки, определяется как *(si)-face*.



Наконец, прохиральными могут быть и пары неподеленных электронов на гетероатомах, например в молекулах органических сульфидов.

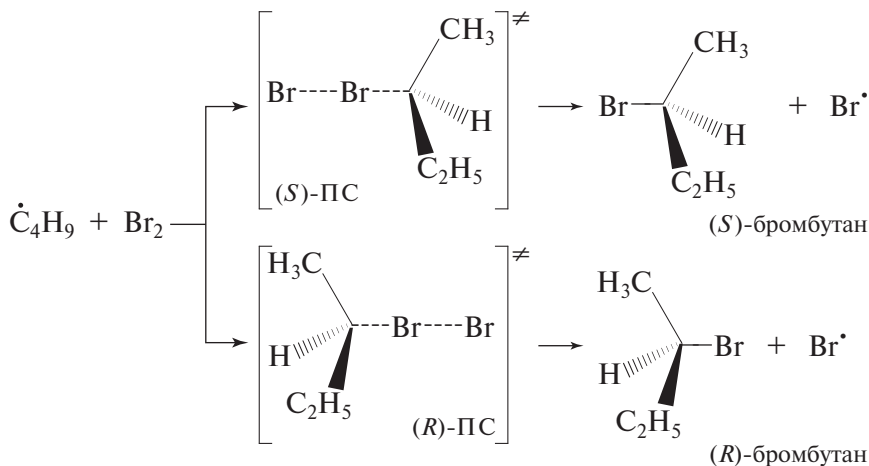


Прохиральными могут быть не только нейтральные молекулы, но и частицы — катионы, анионы, радикалы. Одним из примеров прохирального радикала является плоский 2-бутильный радикал:



Именно на стадии взаимодействия этого радикала с молекулярным бромом и определяется стереохимический результат бромирования *n*-бутана: оба энантиомера образуются в строго эквивалентных количествах. Рассмотрим причину этого результата подробнее.

Соответственно схеме механизма галогенирования алканов (разд. 2.4.1), структуры образующихся энантиомеров 2-бромбутана формируются на *стадии 3* — при взаимодействии 2-бутильного радикала с молекулярным бромом:

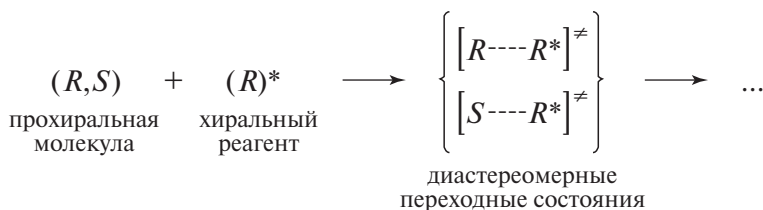


Каждому из образующихся энантиомеров — (*R*)- и (*S*)-бромбутанам — соответствует свое переходное состояние: (*R*)-ПС и (*S*)-ПС. Как видно, структуры этих переходных состояний являются энантиомерами и обладают, следовательно, одинаковыми физическими и химическими свойствами, в том числе значениями энергий активации, определяющих скорости образования продуктов реакции.

Возникает естественный вопрос: можно ли создать такие условия реакции, чтобы прохиральная молекула прореагировала с преимущественным образованием лишь одного из стереоизомеров, т. е. состоялась **стереоселективная реакция**?

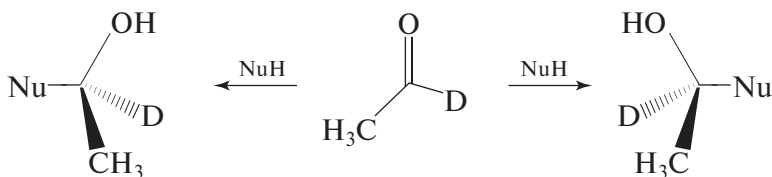
Конечно, можно. В таком случае, в отличие от реакции бромирования бутана, в которой применен ахиральный реагент (бром), следует воспользоваться хиральным реагентом или хиральным катализатором. При этом

будут сформированы переходные состояния, относящиеся друг к другу как диастереомеры, которые имеют различные физические и химические свойства.

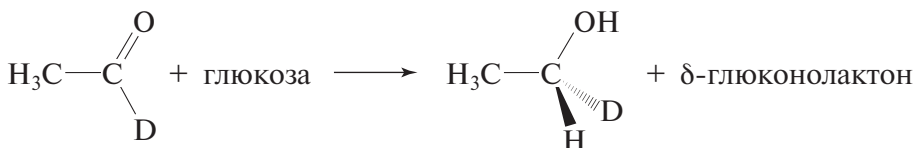


Как видно из представленной схемы, «распознавание» хиральным реагентом прохиральных элементов в прохиральной молекуле (частице) совершенно аналогично расщеплению рацемических смесей на индивидуальные энантиомеры под действием хиральных расщепляющих реагентов.

К вопросу о стереоселективности прохиральных реакций мы будем возвращаться в последующих главах. Здесь остановимся лишь на нескольких примерах. Один из них — получение энантиомерно чистого 1-d-этанола при ферментативном восстановлении ацетальдегида. Как уже было отмечено выше, молекулы карбонильных соединений обладают прохиральными (энантиотопными) сторонами. Именно такими энантиотопными сторонами и обладает молекула 1-d-ацетальдегида. Легко видеть, что в реакциях Ad_N присоединение нуклеофила с правой и с левой сторон этой молекулы ведет к образованию двух различных энантиомеров:

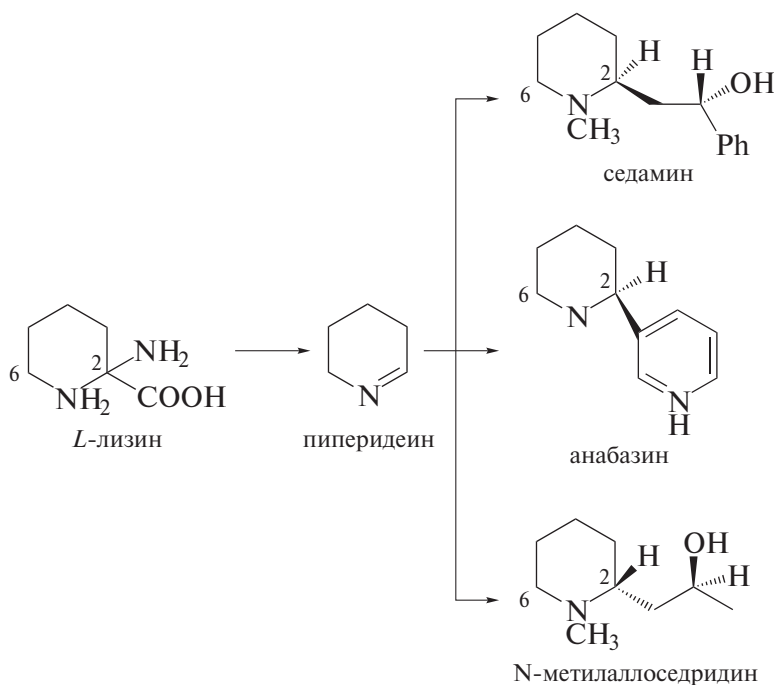


Однако и в этом случае применение ахирального реагента позволяет сформировать лишь энантиомерные переходные состояния, вследствие чего оказывается образование рацемической смеси соответствующих (*R*)- и (*S*)-энантиомеров. Вместе с тем хиральный катализатор, в качестве которого была применена смесь алкогольдегидрогеназы и глюкозадегидрогеназы, обеспечивает формирование диастереомерных переходных состояний и образование лишь одного из стереоизомеров, а именно (*R*)-1-d-этанола в конечной реакционной смеси.



Способность природы в мягких физиологических условиях (*«in vivo»*) обеспечивать **высокую стереоселективность** соответствующих биохимических реакций поразительно. Практически все прохиральные реакции проходят в живых системах с образованием лишь одного из возможных энантиомеров.

Рассмотрим еще один пример — биосинтез алкалоидов — производных пиперидина: анабазина, седамина и N-метилаллоседридина:

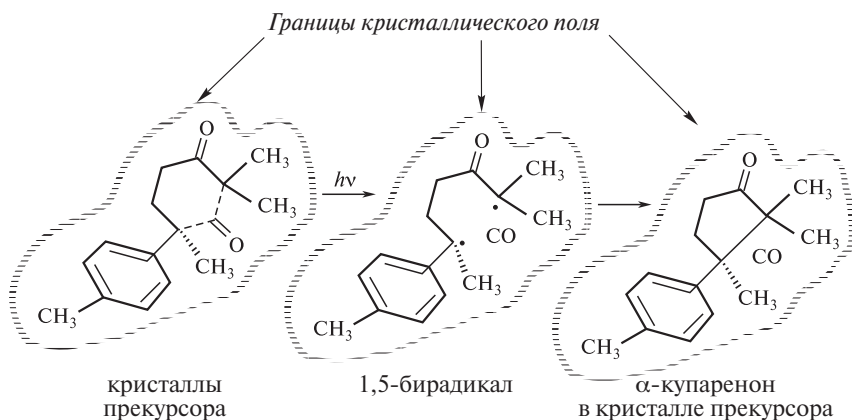


Установлено, что пиперидиновое кольцо в этих алкалоидах синтезируется из α -аминокислоты лизина. Такой факт был подтвержден применением различных меченых лизинов: атомы С-2 и С-6 предшественника становятся атомами С-2 и С-6 в пиперидеине и алкалоидах.

Последующие превращения промежуточно образующегося пиперидеина идут энантиоселективно. Объяснением этому факту служит ферментативный характер этих превращений. Хиральность соответствующих ферментов, выступающих в роли катализаторов, приводит к тому, что анабазин и седамин образуются только в *S*-конфигурации, а N-метилаллоседридин — только в *R*-конфигурации при С-2-атоме.

Изучение ферментативных реакций показало, что упорядоченность реагентов в пространстве — надежный путь к повышению стереоселективности препаративного органического синтеза (*«in vitro»*). Продумывая стереоселективные синтезы, химики моделируют условия ферментативного

биосинтеза путем создания пространственно упорядоченных реакционных систем [3]. Такие условия оказалось возможным создавать в растворе с применением хиральных катализаторов, способных к комплексообразованию с субстратом, в мицеллах, образованных поверхностно-активными веществами, и в твердом кристалле [4–6]. Например, органические молекулы, находясь в кристаллическом состоянии или в твердой матрице, не имеют свободы перемещения. Если их пространственное строение в кристалле обеспечивает возможность их фото- или термоактивации, соответствующие реакции могут проходить с высокой степенью селективности. Как показано ниже, такие возможности с успехом реализуются при фотолизе кристаллов предшественника природного соединения α -купаренона, имеющего в своей молекуле несколько хиральных центров.



Фотолиз кристаллов обеспечивает 100%-ную энантиомерную чистоту (*ee*) продукта реакции α -купаренона.

Дополнения

ХИРАЛЬНОСТЬ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ. ХИРАЛЬНЫЕ ЛЕКАРСТВА

Обладая возможностью получения органических веществ в энантиомерно-чистой форме, химик не всегда стремится проводить прохиральные реакции так, чтобы выделять в каждом случае отдельные энантиомеры.

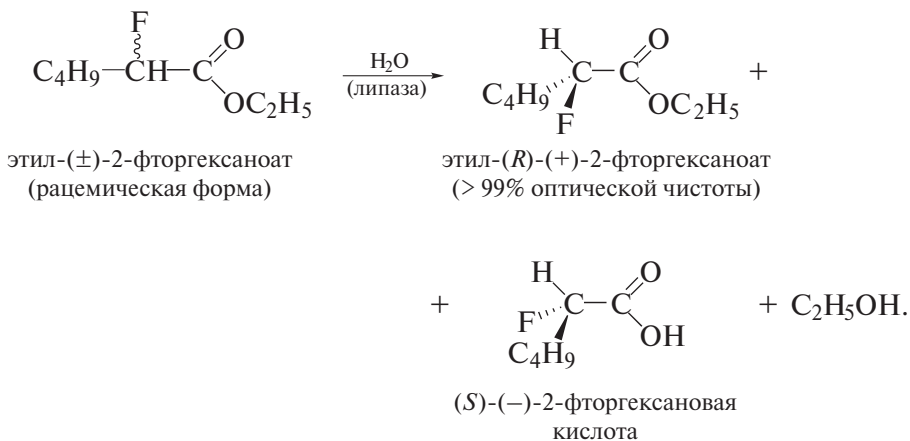
Дело в том, что энантиомеры одинаковы как по химическим, так и по физическим свойствам, за исключением способности вращать плоскополяризованный свет. Поэтому даже при наличии в том или ином органическом соединении хиральных атомов часто нет практической необходимости получать и применять это соединение в качестве энантиомера. Для многих

превращений и областей применения пригодны и соответствующие рацемические формы.

Иная ситуация наблюдается в биологических системах. Для биохимического синтеза, в целом, характерна высокая энантиоселективность. Как правило, природа «синтезирует» индивидуальные энантиомеры, а не их смеси. Например, в живых организмах встречаются почти исключительно *L*-аминокислоты, и лишь некоторые бактерии способны синтезировать *D*-энантиомеры. Причина заключается в том, что биологические субстраты хиральны, способны различать энантиомеры одного и того же хирального соединения и по-разному с ними реагировать. В частности, имеются ферменты, которые реагируют лишь с одним из энантиомеров. Одним из таких ферментов является липаза, которая катализирует гидролиз сложных эфиров карбоновых кислот:



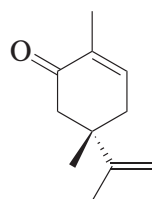
Если гидролиз сложного эфира, имеющего хиральный центр в заместителе R, проводится в условиях основного или кислотного катализа, но в отсутствие липазы, то оба энантиомера реагируют с одинаковой скоростью. Однако если проводить гидролиз в присутствии липазы, в реакцию вступает лишь один из энантиомеров:



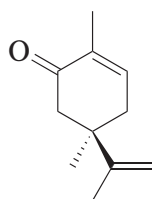
По-видимому, *R*-энантиомер не способен контактировать с активным хиральным центром фермента, следовательно, не подвергается гидролизу и остается во время гидролиза *S*-энантиомера в первоначальном виде.

Другим примером различной биологической активности энантиомеров являются различные запахи энантиомеров карбона. (+)-Карвон и (-)-кар-

вон выделены из природных душистых масел и имеют одинаковые структурные формулы.



(+)-карвон
(запах укропа)

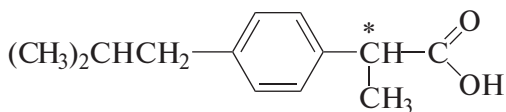


(-)-карвон
(запах мяты)

Однако каждый из энантиомеров обладает характерным, лишь ему присущим запахом. Это объясняется тем, что рецепторы организма, ответственные за ощущение запаха, также хиральны и каждый из них способен контактировать лишь с определенным энантиомером карвона.

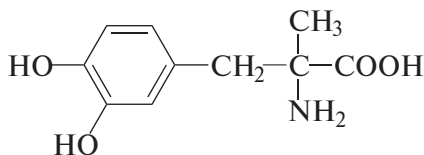
Еще одним примером зависимости биологической активности органических соединений от хиральности служат хиральные лекарства. В настоящее время установлено, что при наличии хирального центра в молекуле лекарства фармакологический эффект проявляет только один из энантиомеров. Причина заключается в том, что биохимическая реакция (а тем самым и фармакологический эффект) может состояться только при наличии контакта между соответствующими *активными центрами* молекулы лекарства и рецептора.

Например, из двух энантиомеров лекарственного препарата *ибупрофен* только *S*-изомер биологически активен и обладает противовоспалительным и жаропонижающим действием. *R*-Энантиомер неактивен, однако в организме он медленно превращается в активный *S*-изомер.

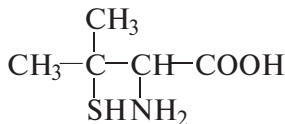


ибупрофен

Аналогично препарат *метилдофа* активен в качестве лекарственного средства, снижающего внутричерепное давление, только в форме *S*-изомера.



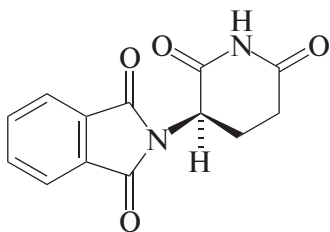
метилдофа



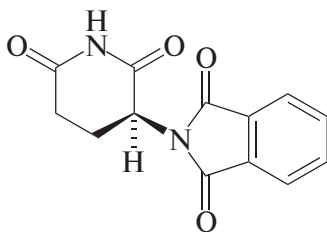
пеницилламин

Еще пример — *пеницилламин*, который эффективен в лечении хронического артрита лишь в форме *S*-изомера. *R*-Энантиомер не имеет фармакологического эффекта и является токсичным.

При обсуждении важности хиральной чистоты лекарственных средств нельзя не упомянуть печально известный случай с препаратом *талидомид*. Это лекарство было разработано в ФРГ в середине 1950-х годов в качестве успокаивающего (седативного) средства при беременности. Однако в 1961 г. появились первые сообщения о серьезных проблемах, связанных с его применением. Были отмечены многочисленные случаи рождения детей с врожденными уродствами женщинами, принимавших талидомид.



талидомид,
R-энантиомер



талидомид,
S-энантиомер

В 1979 г. немецкие химики разделили энантиомеры талидомида и показали, что отрицательные последствия имеет прием лишь *S*-(-)-энантиомера. Можно было бы рекомендовать применение чистого *R*-энантиомера, но в 1984 г. было показано, что оба энантиомера быстро взаимопревращаются при физиологических значениях pH. Тем не менее для лечения особо тяжелых форм проказы врачи рекомендуют именно это лекарство.

Учитывая все сказанное, неудивительно, что в настоящее время зарубежные фармацевтические фирмы выпускают большую часть лекарственных препаратов в виде индивидуальных энантиомеров, а не в виде рацемических форм.

При этом не следует думать, что успешная «работа» в организме одного энантиомера исключает какую-либо пользу от другого энантиомера. Выше уже было отмечено, что природные белки имеют в своем составе лишь *L*-аминокислоты. Тем не менее химики не отказываются от работы и с *D*-аминокислотами, из которых получают *D*-белки.

Установлено, что *D*-белки более устойчивы к действию расщепляющих ферментов, так как не имеют тех хиральных центров, которые необходимы для контакта с активным центром расщепляющего фермента. *D*-Энантиомер, таким образом, может находиться в крови более длительное время и обеспечить тем самым большую продолжительность действия соответствующего лекарства. Возможность создания лекарств пролонгированного действия на основе этого принципа была установлена на примере белковых лекарств, механизм действия которых зависит от хиральности.

Глава 4. ЦИКЛОАЛКАНЫ

Углеводороды с циклическим скелетом, содержащие атомы углерода в цикле только в sp^3 -гибридизованном состоянии, называют **циклоалканами**. Общая формула гомологического ряда циклоалканов — $(CH_2)_n$.

4.1. НОМЕНКЛАТУРА. ГЕОМЕТРИЧЕСКАЯ ИЗОМЕРИЯ

Ниже даны примеры названий циклоалканов и их производных по номенклатуре ИЮПАК.

Моноциклические циклоалканы



циклопропан



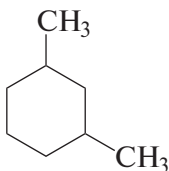
циклобутан



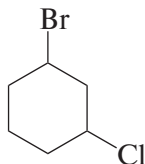
циклопентан



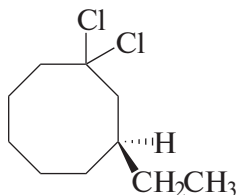
циклогексан



1,3-диметилциклогексан



1-бром-3-хлор-
циклогексан



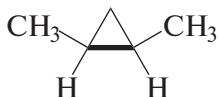
(3S)-1,1-дихлор-
3-этилциклооктан

Два заместителя, находящиеся в молекуле циклоалкана у различных атомов углерода, могут быть расположены:

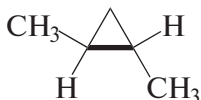
а) по одну сторону от плоскости цикла; такой дизамещенный циклоалкан называют **цис-изомером**;

б) по разные стороны от плоскости цикла; такой дизамещенный циклоалкан называют **транс-изомером**.

цис, транс-Изомерия — еще один пример стереоизомерии органических соединений. Изомерию этого типа называют **геометрической изомерией**.



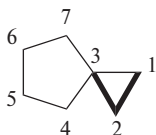
цис-1,2-диметил-
циклопропан



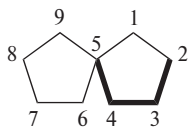
транс-1,2-диметил
циклопропан

Бициклические циклоалканы

Если два цикла в молекуле углеводорода имеют один общий углеродный атом (узловой атом), то такие углеводороды называют **спироалканами**.



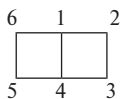
спиро[2.4]гептан



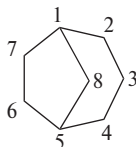
спиро[4.4]нонан

Название спироалкана образуют от названия соответствующего алкана; цифрами в квадратных скобках указывают, сколько углеродных атомов находится по каждую сторону от узлового атома углерода. Нумерацию атомов в молекуле спироалкана начинают с меньшего цикла от атома, соседнего с узловым атомом.

Если два цикла в молекуле углеводорода имеют два общих углеродных атома (узловые атомы), такие соединения называют **бициклоалканами**, или **мостиковыми соединениями**.



бицикло[2.2.0]гексан



бицикло[3.2.1]октан

В названии бициклоалкана в квадратных скобках указывают числа атомов углерода в цепочках, которые связывают узловые атомы. Нумерацию начинают с узлового атома в сторону другого узлового атома по более длинной цепочке.

Задача 4.1. Напишите структурные формулы следующих соединений:

а) бицикло[2.2.1]гептан

б) бицикло[1.1.0]бутан

в) спиро[2.6]нонан

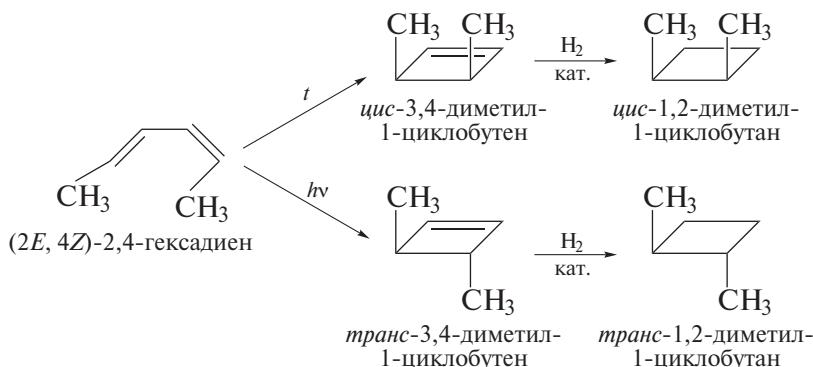
4.2. СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ

Природные источники

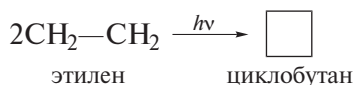
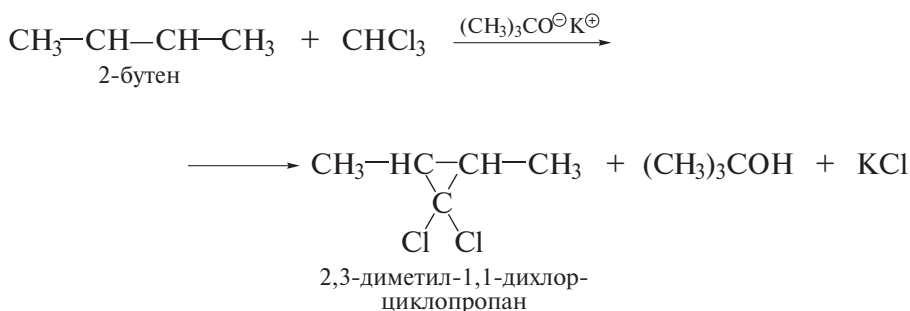
Циклопентан и циклогексан содержатся в нефти некоторых сортов. Фрагменты циклоалканов часто присутствуют в природных соединениях. Большинство циклоалканов получают синтетически.

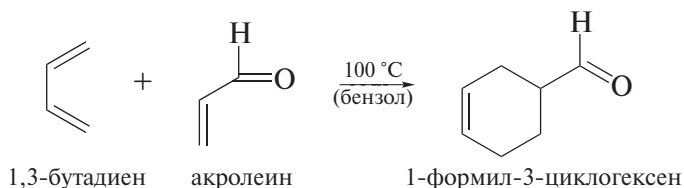
Перициклические реакции

Сопряженные диены и полиены образуют циклические структуры в ходе внутримолекулярных электроциклических реакций, протекающих как при нагревании, так и при фотовозбуждении. Образующиеся циклические углеводороды легко переводят гидрированием в циклоалканы или их производные.



Алкены и алкадиены способны образовывать циклические углеводороды также и в реакциях циклоприсоединения.

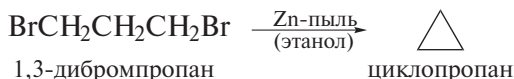
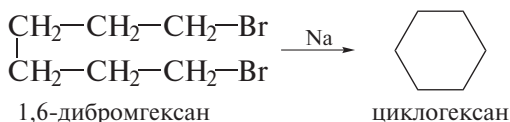
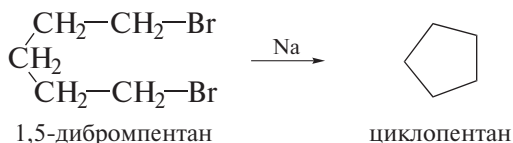




Подробнее эти реакции рассмотрены в разд. 5.4.6 и 7.4.6.

Металлоорганический синтез

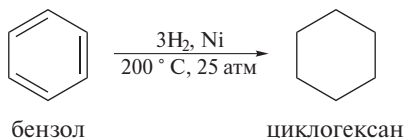
Реакции получения алканов с применением металлоорганических реагентов пригодны и в синтезе циклоалканов. В частности, дибромалканы реагируют при нагревании с металлическим натрием или цинком по типу реакции Вюрца. Из 1,5-дибромпентана может быть получен циклопентан, из 1,6-дибромгексана — циклогексан, а из 1,3-дибромпропана — циклопропан.



Циклопропан — один из немногих циклоалканов, которые получают при этом с хорошим выходом.

1,1-Диметилциклопропан. 1,3-Дибром-2,2-диметилпропан (562 г; 2,4 моль) по каплям прибавляют к нагретой до кипения и хорошо перемешиваемой смеси цинковой пыли (628 г; 9,6 моль) в 1 л 85%-го этилового спирта. Затем нагревают смесь еще 24 ч. 1,1-Диметилциклопропан, образующийся по мере нагревания смеси, собирают в хорошо охлаждаемом приемнике, т. кип. 19,9–20,6 °С. Выход технического продукта 162 г (96%).

В качестве катализаторов применяют никель Ренея и металлы платиновой группы (Rh, Ru, Pd), нанесенные на уголь или оксид алюминия.



4.3. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СТРОЕНИЕ

По физическим свойствам циклоалканы мало отличаются от линейных алканов, имеющих то же число атомов углерода в молекулах. В частности, малые циклоалканы — циклопропан и циклобутан — бесцветные газы, не имеющие запаха, а циклопентан и циклогексан — бесцветные жидкости с т. кип. 50,5 и 80 °С соответственно.

4.3.1. Типы напряжения и природа связей

Несмотря на то, что и алканы, и циклоалканы образованы атомами углерода, находящимися в одном и том же состоянии гибридизации (sp^3), циклоалканы имеют ряд структурных особенностей. Указанные особенности связаны прежде всего с **напряжением молекулы** при циклообразовании. Их изучению посвящены многочисленные исследования, ряд из которых отмечен Нобелевскими премиями: *О. Валлах* (1910 г.), *Д. Бартон* и *О. Хассель* (1969 г.), *В. Прелог* (1975 г.).

Угловое напряжение (напряжение Байера) — увеличение энергии молекулы, вызванное отклонением угла между связями от величины нормального тетраэдрического угла (109°28').

Максимальное отклонение угла наблюдается в молекуле циклопропана; оно равно 49°28'. Часто угловое напряжение Байера оценивают через валентное отклонение (d), приходящееся на одну связь (сторона угла). Например, в молекуле циклопропана значение d составляет 24°44', циклобутана — 9°44', а циклопентана — 0°44'.

Торсионное напряжение (напряжение Питцера), напряжение заслоненных связей — увеличение энергии, вызванное отклонением конформации любого этаноподобного звена в молекуле циклоалкана от заторможенной (от англ. “torsion” — кручение).

Трансаннулярное напряжение (напряжение Прелога) — увеличение энергии молекулы вследствие взаимодействия несвязанных атомов и фрагментов (двойных связей, функциональных групп и т. д.); такой тип взаимодействия носит также название «взаимодействие через пространство, цикл» (от англ. “annular” — кольцевой, циклический).

Таблица 4.1. Энергии напряжения циклоалканов

Число <i>n</i> атомов С в цикле	Циклоалкан	$\Delta H_{f, \text{ адд}}^\circ$	$\Delta H_{f, \text{ эксп}}^\circ$	Общая энергия напряжения ΔE , кДж/моль (ккал/моль)
		ккал/моль		
3	Циклопропан	−14,8	12,7	115 (27,5)
4	Циклобутан	−19,7	6,8	109 (26,5)
5	Циклопентан	−24,6	−18,4	25 (6,2)
6	Циклогексан	−29,5	−29,5	0
7	Циклогептан	−34,4	−28,2	25 (6,2)
8	Циклооктан	−39,4	−29,4	42 (9,6)
9	Циклононан	−44,3	−31,3	54 (12,6)
10	Циклодекан	−49,2	−37,2	50 (12,3)
11	Циклоундекан	−54,1	−43,1	46 (11,3)

Объективную оценку энергии напряжения цикла в молекуле циклоалкана дает сопоставление экспериментально измеренного значения теплоты образования ΔH_f° циклоалкана со значением, рассчитанным по аддитивности. Эта оценка основана на следующих рассуждениях.

Теплоты образования линейных алканов систематически снижаются на одну и ту же величину (~ 21 кДж/моль, или 5 ккал/моль) с увеличением длины цепи на каждую CH_2 -группу. В ряду циклоалканов такая систематичность, однако, отсутствует. Полагая, что в молекуле циклогексана какие-либо напряжения отсутствуют, и разделив значение теплоты образования циклогексана (-123 кДж/моль, или $-29,5$ ккал/моль) на 6, получаем величину ΔH_f° , приходящуюся на одну CH_2 -группу и равную $-20,6$ кДж/моль ($-4,92$ ккал/моль). При условии аддитивного изменения теплот образования других циклоалканов значение $\Delta H_{f, \text{алл}}^\circ$ циклопропана, например, составило бы

$$\Delta H_{f, \text{алл}}^\circ = 3 \cdot (-4,92 \text{ ккал/моль}) = -62 \text{ кДж/моль } (-14,8 \text{ ккал/моль}).$$

Однако экспериментально измеренное значение теплоты образования циклопропана существенно выше:

$$\Delta H_{f, \text{эксп}}^\circ = 53 \text{ кДж/моль } (12,7 \text{ ккал/моль}).$$

Отсюда энергия напряжения в молекуле циклопропана оценивается как

$$\Delta E = \Delta H_{f, \text{эксп}}^\circ - \Delta H_{f, \text{алл}}^\circ = 115 \text{ кДж/моль } (27,5 \text{ ккал/моль}).$$

Оценки энергий напряжения для других циклоалканов представлены в табл. 4.1. Разумеется, что приведенные в этой таблице значения энергий напряжения, так же как и особенности пространственного строения каждого из циклоалканов, являются результатом взаимодействия напряжения всех типов в циклах. Как следует из данных таблицы, наибольшей энергией напряжения обладают малые циклоалканы — циклопропан и циклобутан.

Задача 4.2. Расположите следующие соединения



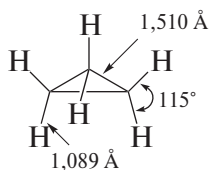
а) в порядке повышения их теплоты сгорания

б) в порядке роста их стабильности

4.3.2. Пространственное строение

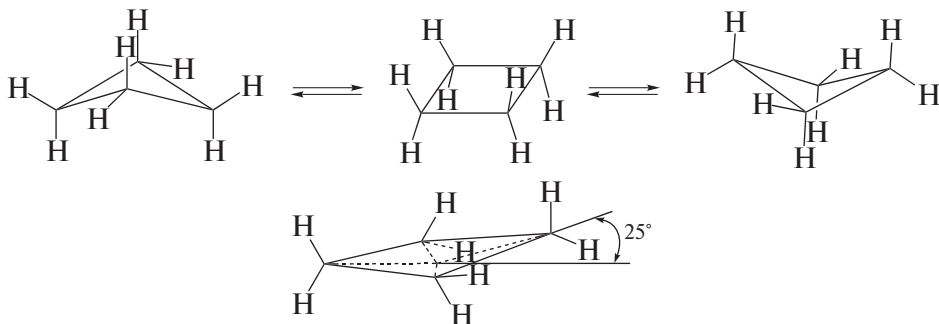
Циклопропан

Три атома углерода циклопропана лежат в одной плоскости, а все С—Н-связи у соседних С-атомов являются заслоненными. Поэтому энергия напряжения циклопропана складывается прежде всего из суммы углового напряжения ($109,5 - 60 = 49,5^\circ$) и торсионного напряжения (заслоненные взаимодействия шести пар С—Н-связей ориентировочно могут быть оценены величиной 25 кДж/моль, или 6 ккал/моль).



Циклобутан

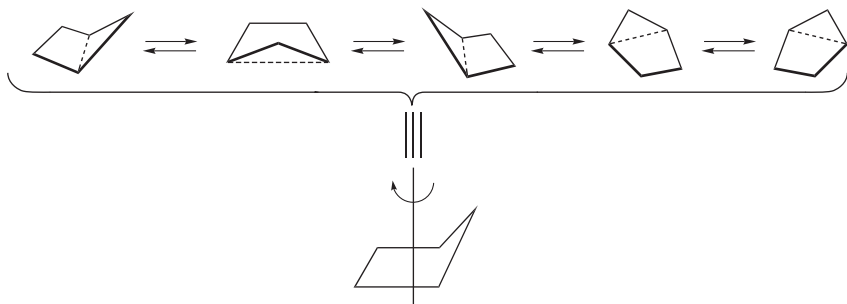
Молекула циклобутана лишь слегка изогнута и может считаться практически плоской. Энергия напряжения циклобутана также складывается из энергий углового напряжения ($109,5 - 90 = 19,5^\circ$) и торсионного напряжения (заслоненные взаимодействия восьми пар С—Н-связей у соседних С-атомов).



Циклопентан

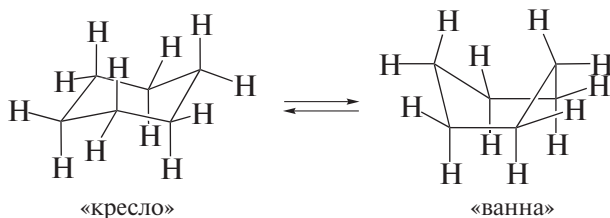
Каждый атом углерода в кольце циклопентана последовательно выходит из плоскости так, что молекула циклопентана приобретает форму конверта

(торсионное напряжение). При этом все пять конформеров цикlopентана, показанных ниже, имеют одинаковую энергию.

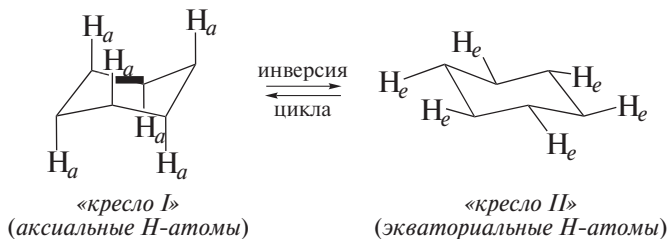


Циклогексан

Молекула циклогексана может принимать несколько конформаций. Ниже показаны конформации «*кресло*» и «*ванна*». В обеих конформациях валентные углы и длины связей С—С и С—Н имеют стандартные значения. Обе конформации свободны от углового напряжения. Однако, они различаются другими типами напряжения (прежде всего, торсионного). Разность их свободных энергий (ΔG°) достигает величины 27 кДж/моль (6,5 ккал/моль).

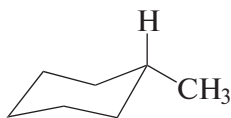


Наиболее стабильной является конформация «кресло», поскольку в ней отсутствует также и торсионное напряжение. Конформация «кресло» не имеет конфигурационной жесткости изомера. Она способна претерпевать превращения «кресло I» \rightleftharpoons «кресло II». При этом **аксиальные заместители** (их связи с атомами углерода цикла ориентированы параллельно вертикальной оси симметрии молекулы) в «кресле I» становятся **экваториальными заместителями** (их связи направлены в сторону от вертикальной оси симметрии молекулы) в «кресле II» и наоборот.

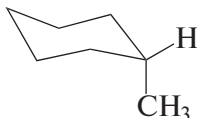


Энергетический барьер перехода «кресло I» \longleftrightarrow «кресло II» для циклогексана составляет 45,2 кДж/моль (10,8 ккал/моль). Совершается этот переход очень быстро: половина всех молекул циклогексана при 25 °С претерпевает его каждые 10^{-5} с.

При составлении названия замещенного циклогексана по номенклатуре ИЮПАК, находящегося в той или иной конформации, ориентацию заместителя указывают буквенным индексом, который берут в скобки.



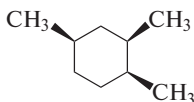
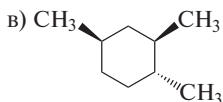
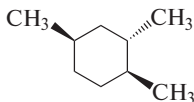
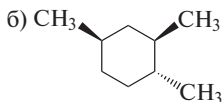
(e)-метилциклогексан



(a)-метилциклогексан

Задача 4.3. Определите, какой из стереоизомеров более стабилен в каждой из следующих пар и разъясните это.

а) *цис*- или *транс*-1-Изопропил-2-метилциклогексан;



Задача 4.4. Какое соединение из каждой пары соединений обладает большей теплотой сгорания?

а) *цис*- или *транс*-1,2-диметилциклогексан;

б) *цис*- или *транс*-1,3-диметилциклогексан;

в) *цис*- или *транс*-1,4-диметилциклогексан.

Дайте объяснение.

4.3.3. Природа связей в циклопропане

Характер связей в средних циклоалканах (C_5-C_8) не отличается от характера связей в алканах, поскольку все атомы углерода в циклоалканах находятся в состоянии sp^3 -гибридизации. Углерод-углеродные связи в малых циклоалканах имеют, однако, особый характер. В частности, в молекуле циклопропана по геометрическим причинам валентные углы C—C—C должны быть равны 60°. Однако sp^3 -гибридные орбитали атомов углерода, образующие эти связи, направлены не вдоль межъядерной оси, а под углом

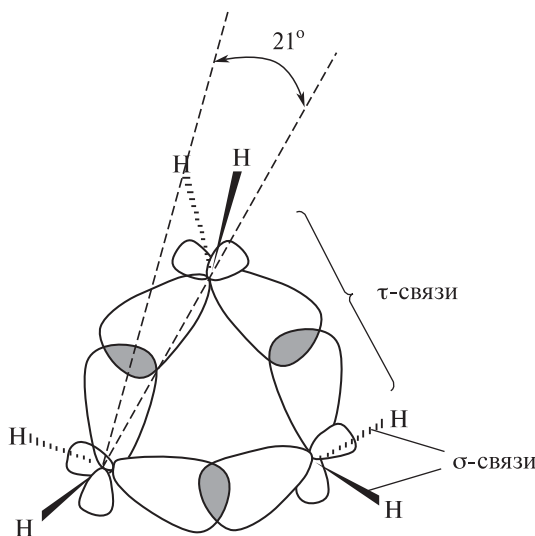


Рис. 4.1. σ - и τ -связи в молекуле циклопропана

$\sim 21^\circ$ к ней, как показано на рис. 4.1. В молекуле циклопропана, таким образом, $\sigma(\text{C}-\text{C})$ -связи трансформированы в так называемые **τ -связи (изогнутые, или банановые, связи)**.

Конечно, τ -связи являются более слабыми, нежели σ -связи. Это объясняется менее благоприятными условиями перекрывания соответствующих атомных орбиталей в τ -связях. Как показано ниже, орбитали соседних атомов перекрываются наиболее эффективно, когда они направлены вдоль линии связи. Эффективность перекрывания снижается, когда атомные орбитали ориентированы под углом к линии связи, что имеет место в малых циклоалканах.



эффективное
перекрывание,
прочная σ -связь



менее эффективное
перекрывание,
слабая τ -связь

Четыре гибридные орбитали каждого атома углерода в циклопропане оказываются, таким образом, неэквивалентными: орбитали, образующие $\text{C}-\text{H}$ -связи, имеют больший s -характер, а орбитали, образующие $\text{C}-\text{C}$ -связи, — больший p -характер. Указанные особенности находят отражение и в значениях энергий МО.

Из анализа фотоэлектронных спектров следует, что энергия высших занятых $\text{C}-\text{C}$ -орбиталей при переходе от циклопентана к циклопропану по-

Таблица 4.2. Оценка энергий С—С- и С—Н-связей в циклоалканах по данным их потенциалов ионизации

Циклоалкан	Потенциал ионизации, эВ	
	Высшая занятая (С—С) МО	Высшая занятая (С—Н) МО
Циклопентан	11,82	11,01
Циклобутан	10,7	11,7
Циклопропан	10,5	13,2

вышается примерно на 1,3 эВ, а энергия высших занятых С—Н-орбиталей в том же ряду снижается на ~2 эВ (табл. 4.2).

❗ ОБРАТИТЕ ВНИМАНИЕ!

Потенциал ионизации электронов с ВЗМО циклопропана равен потенциалу ионизации π -электронов с ВЗМО этилена (см. разд. 5.3.2).

К этому можно добавить, что циклопропан и этилен близки и по силе СН-кислотности: их значения pK_a равны 39 и 37 соответственно.

❗ ОБРАТИТЕ ВНИМАНИЕ!

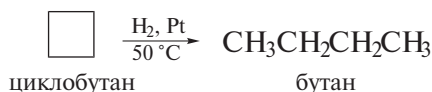
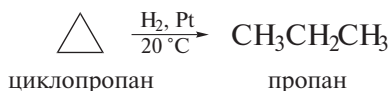
Банановой связью (τ -связь) называют связь σ -типа, не имеющую максимального перекрывания составляющих эту связь атомных орбиталей, поскольку они не направлены вдоль межъядерной оси. Такая связь имеется, в частности, между атомами углерода в циклопропане.

4.4. РЕАКЦИИ

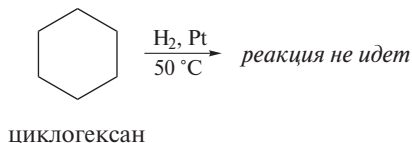
Повышенный p -характер С—С-связей циклопропана и меньшая эффективность перекрывания атомных орбиталей в них находятся в полном соответствии с высокой реакционной способностью производных циклопропана. Многие реакции циклопропана сопровождаются раскрытием цикла. В этих реакциях особую активность проявляют электрофильные агенты, поскольку ВЗМО циклопропана имеет высокую энергию (соответственно низкому значению первого потенциала ионизации). Циклобутан в меньшей степени склонен к реакциям с раскрытием цикла. Средние циклоалканы по своей реакционной способности близки к соответствующим алканам и склонны прежде всего к реакциям радикального замещения.

4.4.1. Реакции с водородом

Эта реакция, как и последующие реакции с электрофильными агентами, протекает неодинаково для различных циклоалканов. Низшие циклоалканы, и прежде всего циклопропан, реагируют с раскрытием цикла. При этом циклопропан проявляет наиболее высокую реакционную способность. Например, в реакции с водородом над Ni-катализатором молекула циклопропана раскрывается при 80 °С, а циклобутана — при 200 °С. При применении Pt-катализатора 3-членный цикл раскрывается уже при комнатной температуре, а 4-членный — при 50 °С.

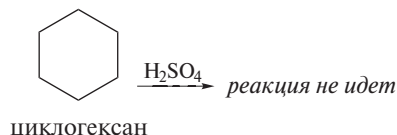
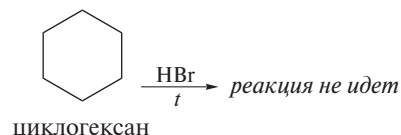
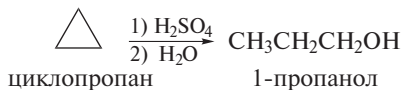
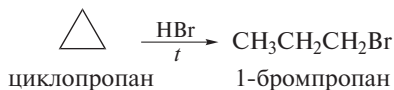


Циклоалканы, имеющие в цикле пять и более атомов углерода, с водородом в этих условиях не реагируют.



4.4.2. Реакции с минеральными кислотами

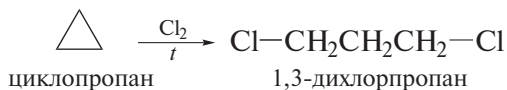
Циклоалканы относятся также неодинаково и к ионным реагентам. Например, с сильными минеральными кислотами циклопропан реагирует с раскрытием цикла, а средние циклоалканы в реакцию не вступают.



Молекула циклобутана не раскрывается под действием указанных реагентов.

4.4.3. Реакции с галогенами

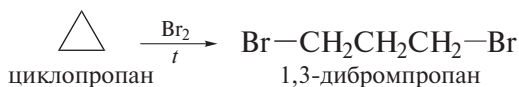
Если хлорирование циклопропана проводят при нагревании, то основным продуктом оказывается 1,3-дихлорпропан:



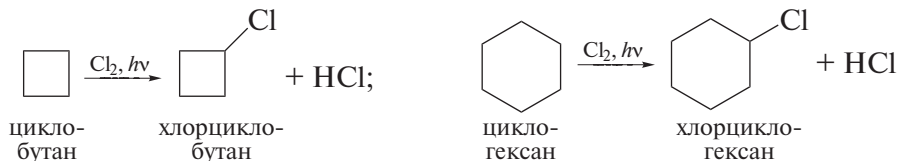
Фотохимическое хлорирование при низкой температуре дает значительное количество хлорциклопропана. Реакция идет по тому же радикально-цепному механизму, что и хлорирование алканов:



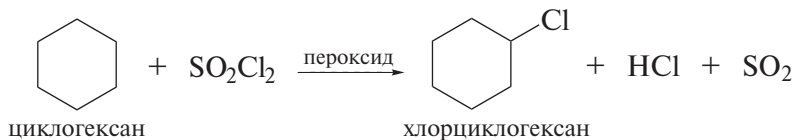
При нагревании с бромом циклопропан реагирует также с раскрытием цикла.



Циклобутан в реакции хлорирования преимущественно образует хлорциклобутан. Аналогично реагируют и средние циклоалканы.



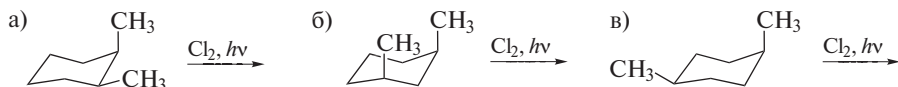
Монохлорирование циклогексана протекает особенно гладко при применении хлористого сульфурита в качестве хлорирующего агента; реакцию проводят в присутствии пероксида бензоила как инициатора радикальных реакций. Выход хлорциклогексана при этом достигает 90%:



Задача 4.5. Завершите реакции. Назовите продукты реакций.



Задача 4.6. Завершите реакции. Определите конфигурацию преобладающего продукта монохлорирования по *R,S*-номенклатуре. Дайте его полное название по номенклатуре ИЮПАК.

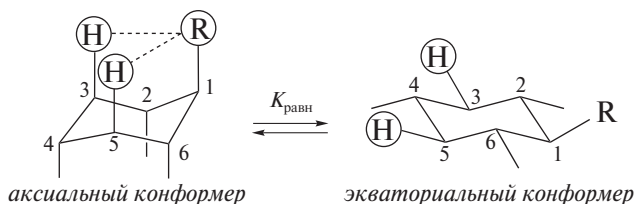


4.5. СТЕРЕОИЗОМЕРИЯ ЗАМЕЩЕННЫХ ЦИКЛОАЛКАНОВ

4.5.1. Монозамещенные циклоалканы

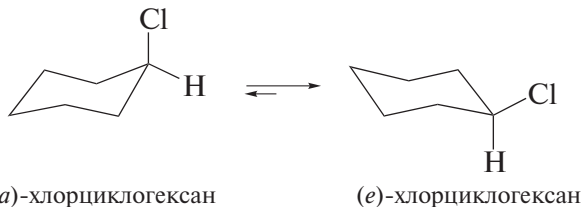
Как показано выше, среди других циклоалканов циклогексан наиболее гладко подвергается реакциям замещения. Его галогенируют, нитруют, окисляют, дегидрируют над катализатором. Поэтому стереохимические свойства замещенных циклоалканов далее будут рассмотрены на примере производных циклогексана.

Значения свободных энергий (ΔG°) монозамещенных циклогексанов свидетельствуют о том, что экваториальная ориентация заместителя предпочтительнее, чем аксиальная. Это связано с тем, что при аксиальной ориентации возникает взаимодействие между заместителем и аксиально расположенными атомами водорода при третьем и пятом углеродных атомах (1,3-диаксиальное отталкивание, или напряжение Прелога).



$$\Delta G^\circ = -\Delta RT \ln K_{\text{равн}}$$

В соответствии с этим продукт монохлорирования циклогексана находится преимущественно в форме (*e*)-хлорциклогексана:



$$\Delta G^\circ = -2,1 \text{ кДж/моль (0,5 ккал/моль)}, K_{\text{равн}} = 2,33.$$

Таблица 4.3. Предпочтительность экваториальной ориентации заместителя в монозамещенных циклогексанах $C_6H_{11}R$

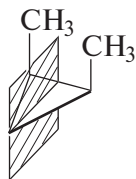
R	Ориентация		$K_{\text{равн}}$	ΔG° , кДж/моль (ккал/моль)
	аксиальная, %	экваториальная, %		
F	40	60	1,5	-1,0 (-0,24)
CH ₃	5	95	19	-7,3 (-1,70)
(CH ₃) ₂ CH	3	97	32,3	-8,6 (-2,10)
(CH ₃) ₃ C	<0,01	>99,99	>9999	-22,8 (-5,50)

Для ряда циклогексанов $C_6H_{11}R$ значения ΔG° и $K_{\text{равн}}$ сравниваются в табл. 4.3. Для других монозамещенных циклогексанов разности свободных энергий экваториального и аксиального конформеров приведены ниже.

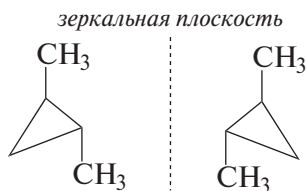
R	Cl	Br	I	OH	CH ₂ CH ₃	C ₆ H ₅	COOH	CN
$-\Delta G^\circ$, кДж/моль	2,1	2,1	1,9	4,2	7,5	13,0	5,9	0,8
ккал/моль	0,5	0,5	0,45	1,0	1,8	3,1	1,4	0,2

4.5.2. Дизамещенные циклоалканы

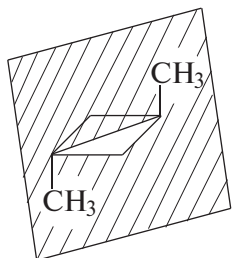
Стереоизомерия дизамещенных циклоалканов определяется тем, что они могут существовать как в виде *цис*- и *транс*-изомеров, так и в виде оптических изомеров. Ниже показаны соответствующие примеры.



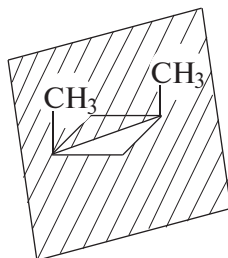
молекула ахиральна (мезо-форма),
так как имеет плоскость симметрии

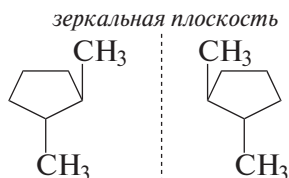
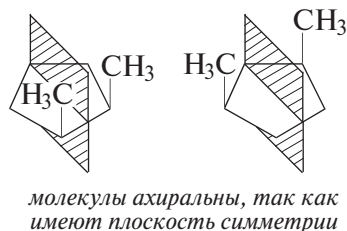
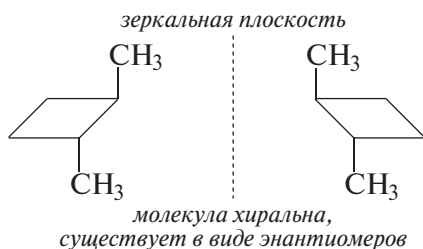


молекула хиральна, существует
в виде энантиомеров



молекулы ахиральны, так как
имеют плоскость симметрии





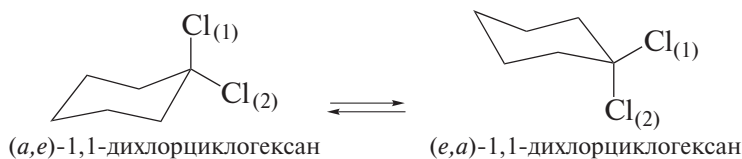
молекулы хиральны,
существуют в виде
энантимеров



Сtereoхимия дизамещенных циклогексанов рассмотрена ниже на примере его дихлор- и диметилзамещенных.

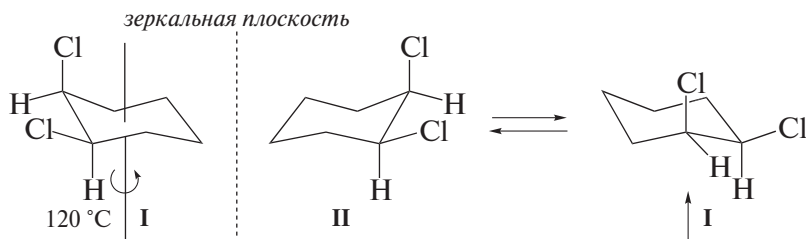
1,1-Дихлорциклогексан

Это соединение присутствует среди продуктов дихлорирования циклогексана в виде единственного конформера. Формально для него можно изобразить две структуры, но эти структуры идентичны.

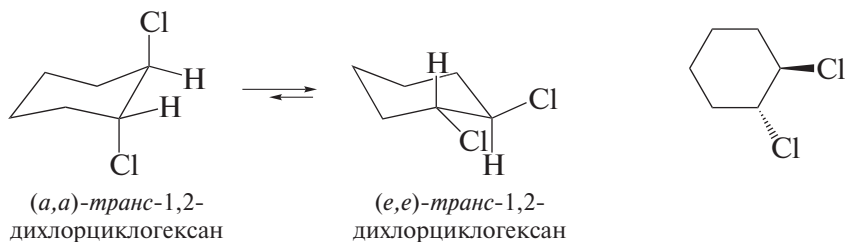


1,2-Дихлорциклогексан

цис-1,2-Дихлорциклогексан является хиральным соединением, поскольку его молекула не обладает элементами симметрии. Однако формы I и II имеют одинаковую энергию, они переходят одна в другую при обращении цикла, что исключает возможность выделения их в энантимерно-чистом виде. Формы I и II называют **конформационными энантиомерами**.



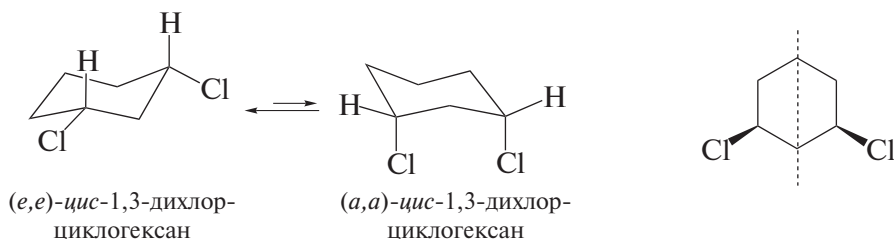
транс-1,2-Дихлорциклогексан способен находиться в двух формах (*a,a*- и *e,e*-), которые, однако, заметно различаются по энергии. Более устойчивым конформером является (*e,e*)-транс-1,2-дихлорциклогексан.



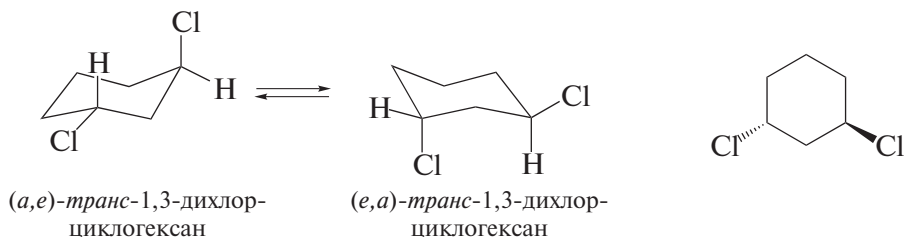
Этот изомер также хирален, поскольку его молекула не имеет ни плоскости, ни центра симметрии.

1,3-Дихлорциклогексан

цис-Изомер этого соединения ахирален, так как его молекула имеет плоскость симметрии.

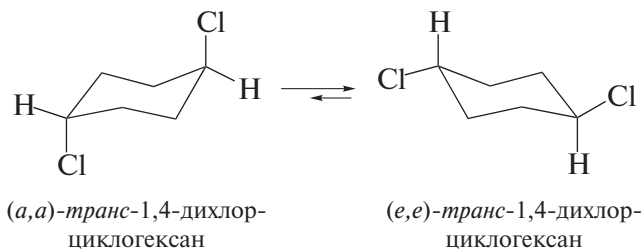


транс-Изомер хирален, так как не имеет ни плоскости, ни центра симметрии. Однако оба его конформера легко переходят друг в друга, поскольку имеют одинаковую энергию.



1,4-Дихлорциклогексан

И *цис*-, и *транс*-изомеры 1,4-дихлорциклогексана ахиральны, так как их молекулы имеют плоскость симметрии. Более стабильным является *транс*-изомер в (*e,e*)-конформации.



НАИБОЛЕЕ ВАЖНЫЕ ПРЕДСТАВИТЕЛИ

Циклопропан получают действием цинковой пыли на 1,3-дибромпропан. Циклопропан — газ без цвета и запаха, т. кип. — 34 °С, малорастворим в воде, растворяется в органических растворителях, с воздухом образует взрывоопасную смесь. Применяется в медицине для общей анестезии.

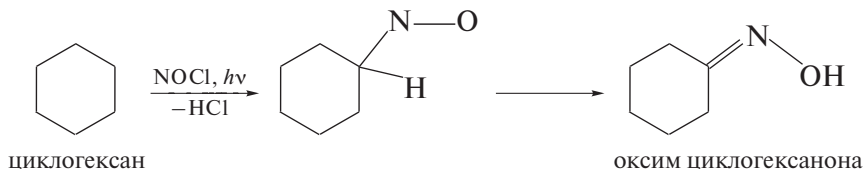
Циклогексан содержится в нефти. Выделяют из нефти ректификацией. Получают гидрированием бензола. Бесцветная жидкость, т. кип. 80 °С. Нерастворим в воде, растворяется в органических растворителях. Служит сырьем для получения циклогексанона, циклогексанона, адипиновой кислоты, капролактама. Применяется в качестве растворителя. ПДК 80 мг/м³.

Для углубленного изучения

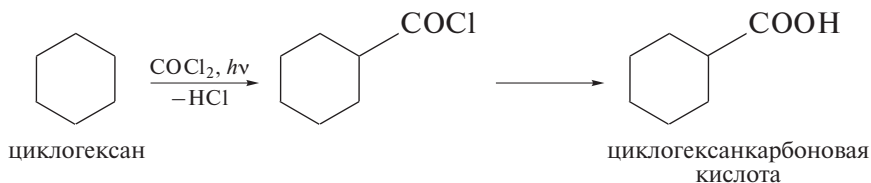
РАДИКАЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ ЦИКЛОАЛКАНОВ

Циклогексан является полезным исходным веществом в ряде синтезов, имеющих промышленное значение. Ключевыми реакциями в этих синтезах являются радикальные превращения, типичные для насыщенных углеводородов.

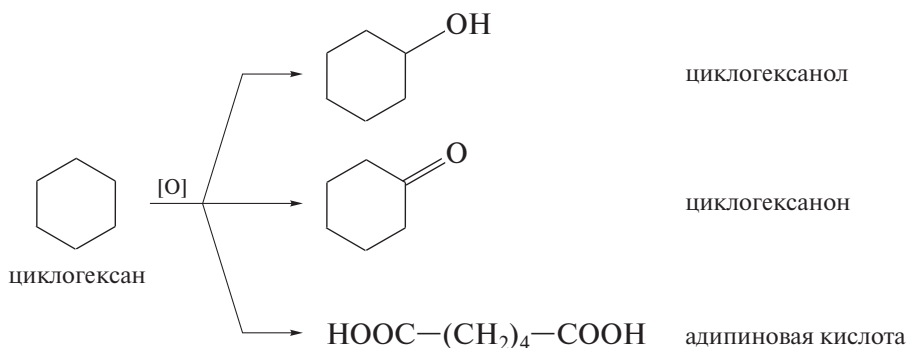
Нитрозирование и оксимирование. Обработкой циклогексана нитрозилхлоридом при облучении получают нитрозопроизводное, перегруппировка которого дает оксим [1]. Нитрозирование идет при температуре 100 °С и завершается с суммарным выходом оксима до 72%, что представляет практический интерес в промышленном производстве поликапролактама.



Карбоксилирование циклогексана действием фосгена при облучении дает хлорангидрид циклогексанкарбоновой кислоты с еще большим выходом — до 85% [2]:



Каталитическим окислением воздухом или кислородом в зависимости от условий получают циклогексанол, циклогексанон или адипиновую кислоту. Все перечисленные продукты имеют промышленное значение, прежде всего как ценные интермедиаты в производстве полиамидов (подробнее о полиамидах см. в т. III, разд. 20.4).

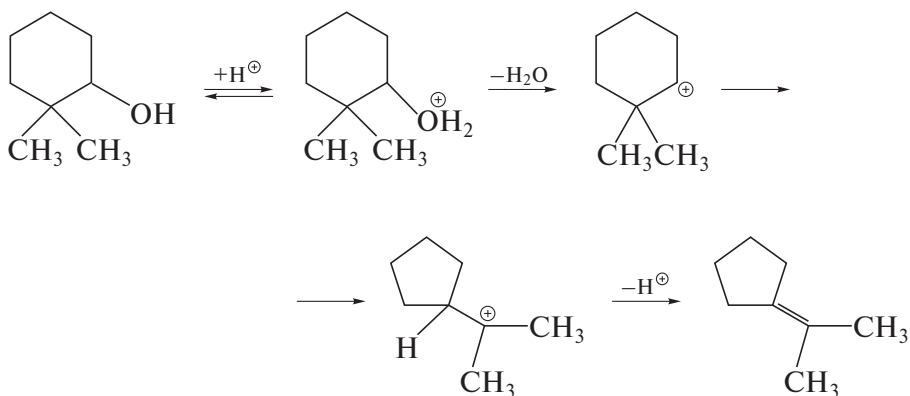


Обратите внимание, что радикальные реакции в ряду циклоалканов протекают с заметно более высокими выходами по сравнению с аналогичными реакциями в ряду линейных алканов. Этот факт объясняется эквивалентностью всех метиленовых групп в молекуле любого моноциклоалкана и равновероятностью по этой причине атаки по каждой из метиленовых групп.

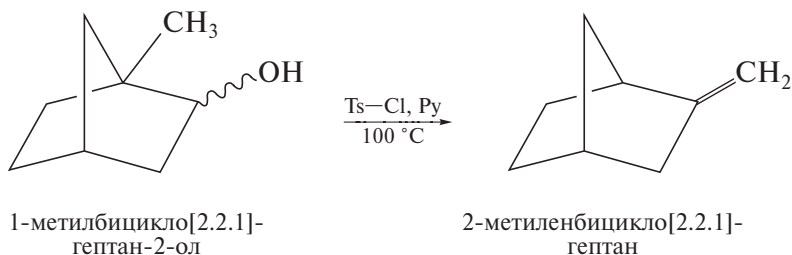
ИОННЫЕ ПЕРЕГРУППИРОВКИ ЦИКЛОАЛКАНОВ

В химии циклоалканов реакции, сопровождаемые перегруппировками, имеют значительное распространение. Как правило, они связаны с превращением тех или иных функций в молекулах циклоалканов и могут рассматриваться при изучении соответствующих классов органических соединений. Вместе с тем все перечисленные ниже реакции протекают с промежуточным образованием ионных интермедиатов и сопровождаются изменением углеродного скелета циклоалкана с расширением или сужени-

Перегруппировка Вагнера–Меервейна представляет собой изомеризацию скелета молекулы циклоалкана в процессе нуклеофильного замещения, элиминирования или электрофильного присоединения к двойной связи. Такая изомеризация сопровождается миграцией алкильной или арильной группы к соседнему карбокатионному центру [6, 7]. Перегруппировка Вагнера–Меервейна протекает, например, при дегидратации 2,2-диметилциклогексанола с образованием изопропилиденциклопентана в присутствии минеральных кислот:

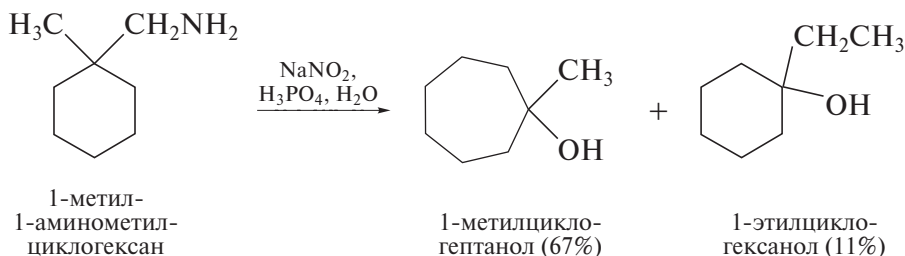


Перегруппировки Вагнера–Меервейна особенно распространены в ряду бициклоалканов. Так, при нагревании как *эндо*-, так и *экзо*-1-метил-2-норборнилового спирта со смесью тозилхлорида и пиридина при 100 °С в течение 12 часов получают 2-метиленбицикло[2.2.1]гептан с выходом 77–85%:

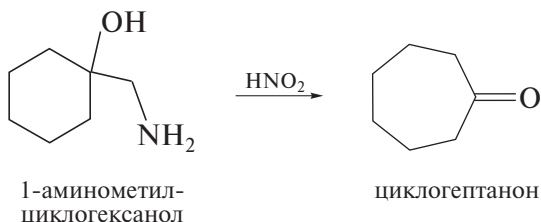


Перегруппировки, сопровождаемые изомеризацией углеродного скелета, впервые были открыты Вагнером в 1899 г. при изучении превращений бициклических терпенов и подробно исследованы Меервейном в 1910–1927 гг. Впоследствии название перегруппировок Вагнера–Меервейна было перенесено на перегруппировки и ациклических соединений, протекающие с участием карбокатионных интермедиатов. Кроме миграции алкильных и арильных групп эти перегруппировки могут протекать с миграцией атома Н, ацильной и алкоксикарбонильной групп.

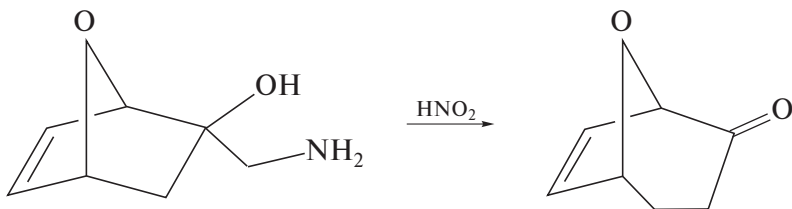
Расширение (или сужение) алицикла на один атом углерода наблюдается и при превращении первичных аминов в спирты действием HNO_2 (**перегруппировка Демьянова**) [8а, б]. Реакция впервые была обнаружена в ряду циклоалканов, но впоследствии распространена и на насыщенные гетероциклические соединения:



Частным случаем перегруппировки Демьянова можно рассматривать превращение 1-аминометил-1-циклоалканолов в циклоалканоны, сопровождаемое расширением кольца, при действии HNO_2 (**перегруппировка Тиффено–Демьянова**) [9а, б]:

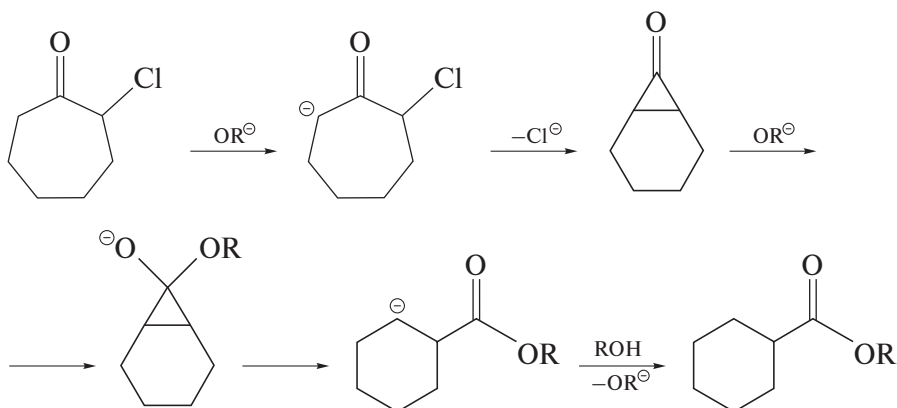


Такое превращение протекает и при наличии гетероатома в цикле:

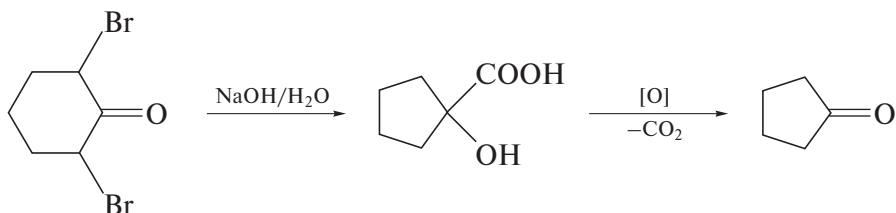


Рассмотренные выше скелетные перегруппировки в ряду циклоалканов протекают с образованием катионных интермедиатов. Менее распространены перегруппировки, сопровождающиеся промежуточным образованием анионов. **Перегруппировка Фаворского** представляет собой перегруппировку α -галогенкетон в карбоновые кислоты или их производные под действием оснований. В ряду алициклических соединений

эта перегруппировка сопровождается сужением цикла [10]. Показанное ниже превращение 2-хлорциклогептанона в эфир циклогексанкарбоновой кислоты иллюстрирует лабильность скелета циклоалканона к действию основания.



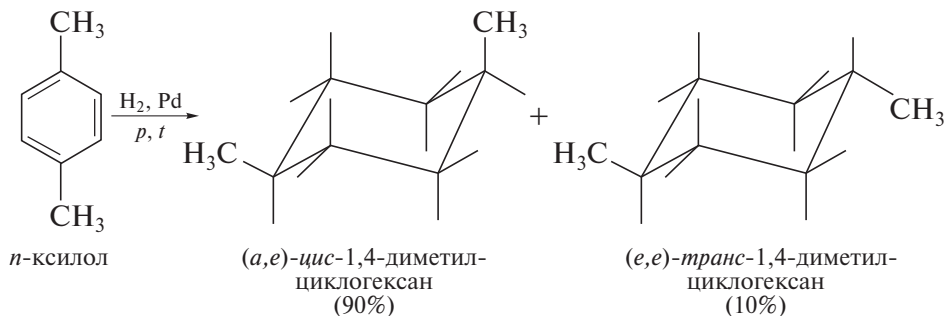
Аналогичная реакция сужения цикла при обработке дигалогенциклоалканона щелочью с последующим декарбоксилированием известна как **перегруппировка Валлаха** [11]:



СТЕРЕОСЕЛЕКТИВНЫЕ РЕАКЦИИ ПОЛУЧЕНИЯ ЗАМЕЩЕННЫХ ЦИКЛОГЕКСАНОВ

Большая термодинамическая стабильность того или иного стереоизомера циклоалкана необязательно гарантирует предпочтительность его образования в ходе реакции. В разд. 4.2 мы уже упоминали реакцию гидрирования производных бензола как метод получения замещенных циклогексанов. Обсудим подробнее ее стереохимический результат. Важной особенностью этой реакции является высокая стереоселективность, наблюдаемая при гетерогенном гидрировании *n*-ксилола на катализаторах платиновой группы (Rh , Ru , Pd). Например, гидрирование на Pd сопровождается получени-

ем 90% *цис*-1,4-диметилциклогексана и лишь 10% *транс*-изомера, являющегося термодинамически более устойчивым в (*e,e*)-конформации:

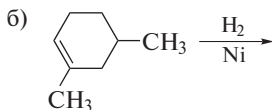
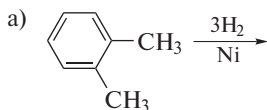


Данный стереохимический результат объясняется механизмом гидрирования на твердой поверхности; адсорбция прохиральной молекулы арена на поверхности катализатора обеспечивает возможность подхода активированной молекулы водорода только с одной стороны. Это и определяет, в конечном счете, *цис*-ориентацию метильных групп в продукте реакции (подробнее о механизме гидрирования двойной связи на твердом катализаторе см. в гл. 5). В противоположность вышеназванным катализаторам, никель Ренея не обеспечивает стереоселективности гидрирования: при гидрировании диалкилбензолов образуется смесь *цис*- и *транс*-изомеров с преобладанием, как правило, *транс*-изомера.

❗ ОБРАТИТЕ ВНИМАНИЕ!

Рассмотренная реакция относится к числу стереоселективных реакций. **Стереоселективность** — это предпочтительное образование в химической реакции одного стереоизомера по сравнению с другим. Реакции называют на **100% стереоселективными**, если образуется только один изомер, и **частично (на *x*%) стереоселективными**, если один из стереоизомеров преобладает. Относительный вклад изомеров может также характеризоваться полуколичественно: как **высокая стереоселективность** или как **низкая стереоселективность** (сравните с понятием «стереоспецифичность», разд. 5.4.1).

Задача 4.7. Завершите реакции. Определите конфигурацию продуктов реакций по *R,S*-номенклатуре и дайте их названия по систематической номенклатуре ИЮПАК. Изобразите продукты в наиболее устойчивой конформации.



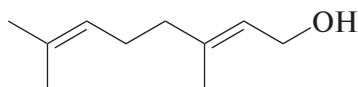
Дополнения

ТЕРПЕНЫ И СТЕРОИДЫ.

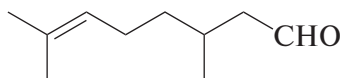
ДУШИСТЫЕ МАСЛА И ПОЛОВЫЕ ГОРМОНЫ

Запахи душистых масел гвоздики, лаванды, мяты знакомы каждому. С давних пор люди научились извлекать душистые масла из растений. Это легко может сделать и начинающий химик, подвергнув перегонке с водяным паром кожуру от апельсинов. Масло каждого пахучего растения имеет очень характерный запах. Эти масла получили название «**душистые масла**» (essential oils; “essential” — составляющий сущность, «душу»), поскольку масло каждого растения люди в древности, вероятно, связывали с «душой» растения.

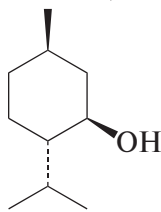
Количество компонентов, образующих душистые масла, весьма велико; большая часть из них относится к группе **терпенов**. Некоторые из компонентов душистых масел показаны ниже*.



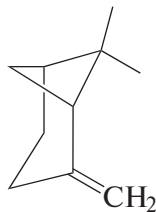
гераниол
(масло герани)



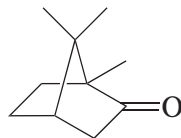
цитронеллаль
(масло лимона)



ментол
(масло перечной мяты)

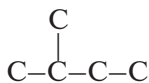


β-пинен
(масло сосны)



камфора
(масло камфорного дерева)

Хотя показанные соединения заметно различаются по строению, всех их объединяет принадлежность к группе монотерпенов: каждая из структур имеет в своем составе два изопреновых фрагмента:

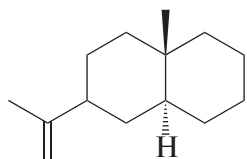


К группе монотерпенов относят и энантиомеры карвона, структуры которых показаны в гл.3, разд. «Дополнения».

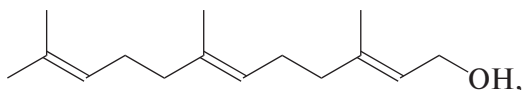
Наиболее ценные по запаху монотерпены получили значительное применение для изготовления косметических средств. Показанные выше монотерпены — простейшие терпеноиды, встречающиеся в природе. Изопреновому правилу (число атомов углерода в молекуле каждого терпена должно быть кратно пяти) следуют и другие терпены.

* Как уже было сказано во введении, в формулах углеродного скелета необозначенные заместители являются метильными группами.

Соединения C_{15} , содержащие три изопреновых фрагмента, относят к группе сесквитерпенов

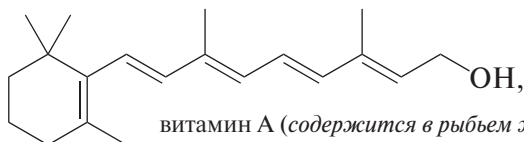


α -селинен (масло сельдерея)



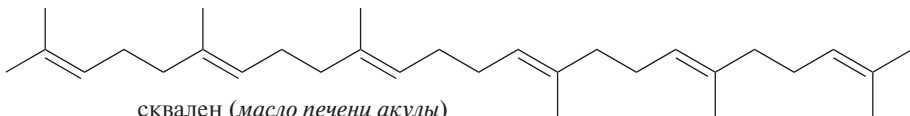
фарнезол (масло цветов ромашки)

соединения C_{20} — к группе дитерпенов (четыре изопреновые единицы)



витамин А (содержится в рыбьем жире)

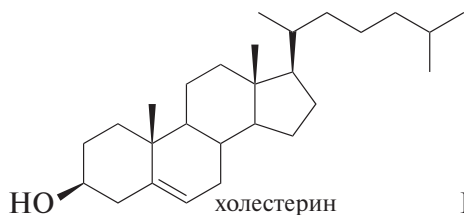
соединения C_{30} образуют группу тритерпенов (шесть изопреновых фрагментов).



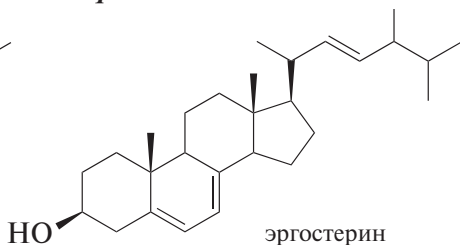
скавален (масло печени акулы)

Все названные терпеноиды являются природными соединениями растительного или животного происхождения.

Общими чертами обладают не только структуры терпенов, поскольку они построены из одних и тех же изопреновых фрагментов C_5 , — терпены имеют общие биохимические пути синтеза. Важно при этом, что первые стадии биосинтеза терпенов лежат в основе синтеза еще одной многочисленной группы природных соединений — **стероидов**.

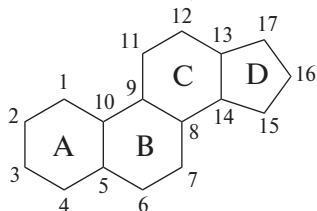


холестерин



эргостерин

Особенностью стероидов является наличие в их молекулах тетрациклической системы циклопентанопергидрофенантрена.

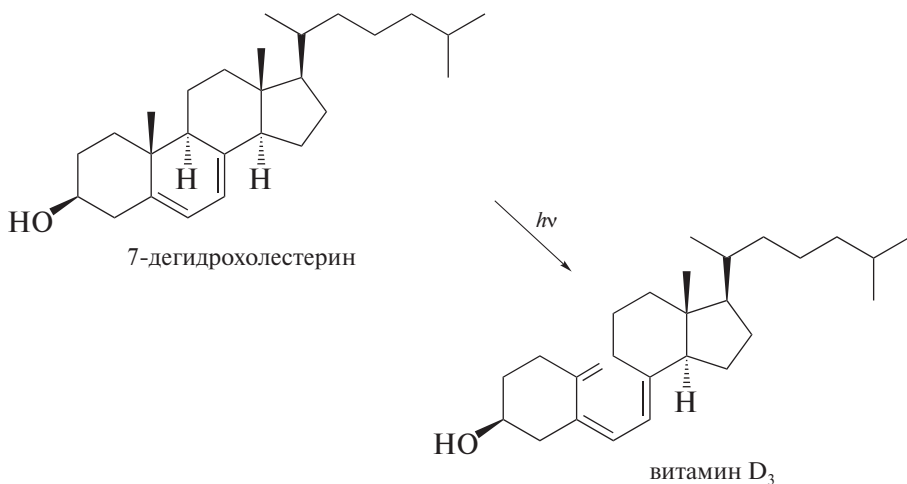


❗ ОБРАТИТЕ ВНИМАНИЕ!

Принятая для стероидов нумерация атомов не отвечает правилам номенклатуры ИЮПАК циклоалканов.

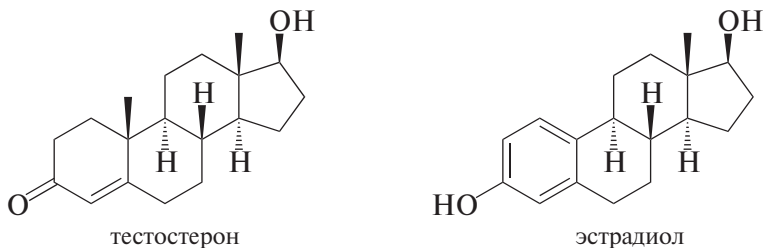
Функции, которые выполняют в жизни растений монотерпены, составляющие их «душу», точно сформулировать трудно. В то же время о ряде стероидов можно с уверенностью сказать, что они имеют прямое отношение к существу («душе») высших животных, поскольку регулируют важнейшие биохимические циклы.

В наибольшем количестве в организме человека присутствует холестерин: ~200 г этого стероида содержится во взрослом организме. Именно холестерин является источником других стероидов, участвующих в различных биохимических процессах. При его ферментативном окислении образуется 7-дегидрохолестерин, из которого при облучении солнечным светом образуется витамин D₃, препятствующий развитию рахита у детей.

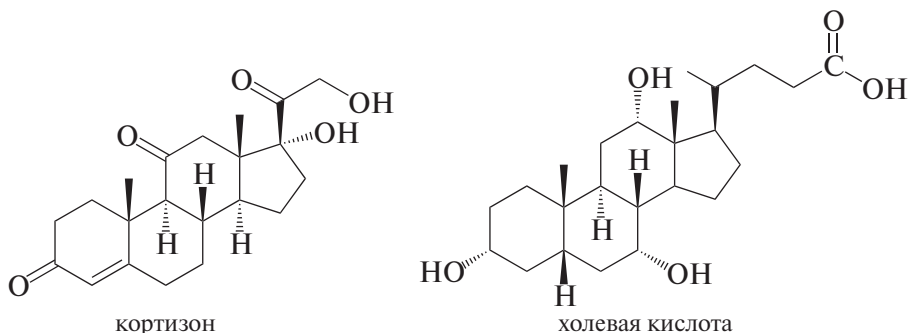


Ниже показаны некоторые другие стероиды, выполняющие важнейшие функции в организме.

Тестостерон — главный половой мужской гормон. Он ответствен за нормальное развитие мужских признаков: укрепление мускулатуры, басовитый голос, рост волос на теле.



Тестостерон также образуется из холестерина и является предшественником эстрадиола — главного женского полового гормона. Этот гормон ответствен за регуляцию менструального цикла и процесс деторождения. И тестостерон, и эстрадиол как истинные гормоны содержатся в организме в ничтожных количествах — сотые доли грамма.



Кортизон относится к группе кортикостероидов. Он обладает жаропонижающим действием, особенно при лечении ревматоидного артрита. Холевая кислота входит в группу холевых (желчных) кислот, обладает свойствами поверхностно-активного вещества (ПАВ; см. т. III, разд. 21.7) и регулирует жировой обмен в организме.

❗ ОБРАТИТЕ ВНИМАНИЕ!

И кортикостероиды, и холевые кислоты, как и перечисленные выше стероиды, производятся в организме из холестерина.

Подчеркивая несомненную ценность холестерина для организма человека, надо отметить и связанные с ним проблемы. Избыток холестерина ведет к серьезному заболеванию — атеросклерозу, поскольку именно этот стероид является основным материалом бляшек, образующихся на стенках артерий и препятствующих нормальному кровообращению.

Неудивительно, что столь популярной стала диета, обедненная холестерином. Соблюдая эту диету, не следует, однако, забывать, что вредным может быть только избыток холестерина.

В этом разделе мы познакомились с некоторыми производными терпенов и стероидов. Многие из них отличаются исключительно высокой биологической активностью. Именно поэтому изучению их строения и реакций были посвящены многочисленные исследования, отмеченные Нобелевскими премиями: *Х. Виланд* (1927 г.), *А. Бутенандт* и *Л. Ружичка* (1939 г.).

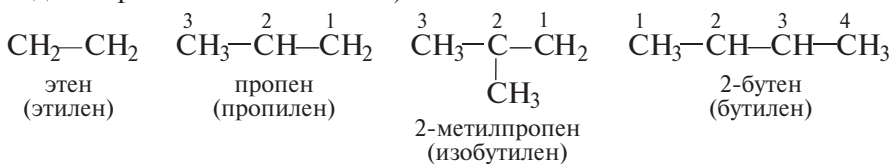
Глава 5. АЛКЕНЫ

Ненасыщенные углеводороды, содержащие двойную связь и образующие гомологический ряд общей формулы C_nH_{2n} , называют **алкенами**. Тривиальное название алкенов (в настоящее время устаревшее) — *олефины*.

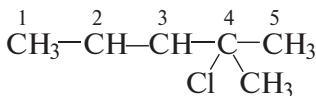
5.1. НОМЕНКЛАТУРА И ИЗОМЕРИЯ

По номенклатуре ИЮПАК название алкена происходит от названия соответствующего алкана заменой суффикса **-ан** на **-ен**. Аналогично образуют названия циклоалкенов.

Ниже даны примеры названий алкенов по этой номенклатуре (в скобках приведены тривиальные названия).



циклогексен



4-метил-4-хлор-2-пентен

На примере названия 4-метил-4-хлор-2-пентена видно, что при составлении названия органического соединения двойная связь имеет приоритет перед алкильными группами и галогенами.

Алкены могут существовать в виде геометрических изомеров.

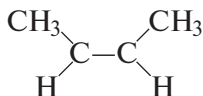
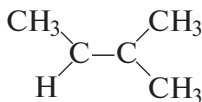
Поскольку фрагменты молекулы алкена не имеют возможности вращаться относительно двойной связи, заместители у углеродных атомов при этой связи могут располагаться как по одну, так и по разные стороны.

Сtereoизомеры, различающиеся расположением заместителей относительно двойной связи, называют **геометрическими изомерами**. Обратите внимание, что геометрические изомеры являются диастереомерами (гл. 3, разд. 3.2, стр. 179).

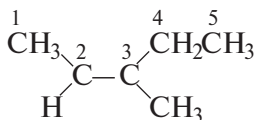
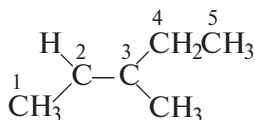
Для обозначения геометрических изомеров применяют две номенклатуры: *цис, транс* и *E, Z*.

В соответствии с ***цис, транс-номенклатурой*** геометрические изомеры, в которых заместители расположены по одну сторону относительно двойной связи, называют ***цис-изомерами***.

Геометрические изомеры, в которых заместители расположены по разные стороны относительно двойной связи, называют ***транс-изомерами***.

*цис*-2-бутен*транс*-2-бутен

Если в качестве заместителей выступают углеводородные радикалы, преимущество при определении конфигурации алкена имеют радикалы с более длинной углеродной цепью.

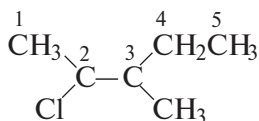
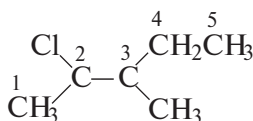
*цис*-3-метил-2-пентен,
(*Z*)-3-метил-2-пентен*транс*-3-метил-2-пентен,
(*E*)-3-метил-2-пентен

Часто *цис, транс*-номенклатура не позволяет однозначно назвать геометрические изомеры алкенов, тогда как ***E, Z-номенклатура*** является универсальной и рекомендуется правилами ИЮПАК.

(E)-Изомеры — геометрические изомеры, в которых старшие заместители у углеродных атомов двойной связи находятся по разные стороны относительно двойной связи (от нем. «entgegen» — напротив). Ряд старшинства заместителей определяется по правилам Кана—Ингольда—Прелога, приведенным в разд. 3.1.5.

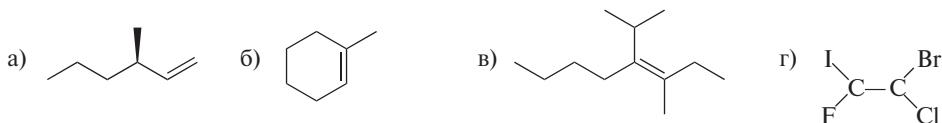
(Z)-Изомеры — геометрические изомеры, в которых старшие заместители у углеродных атомов двойной связи находятся по одну сторону относительно двойной связи (от нем. «zusammen» — вместе).

Обозначения *E*- и *Z*- ставят перед названием соединения по номенклатуре ИЮПАК и заключают в скобки (обозначения *транс*- и *цис*- в скобки не заключают).

*(E)*-3-метил-2-хлор-2-пентен,
цис-3-метил-2-хлор-2-пентен*(Z)*-3-метил-2-хлор-2-пентен,
транс-3-метил-2-хлор-2-пентен

(Cl и CH₂CH₃ — старшие заместители)

Задача 5.1. Назовите следующие соединения по систематической номенклатуре. Если необходимо, примените *E,Z*- или *R,S*-номенклатуру.

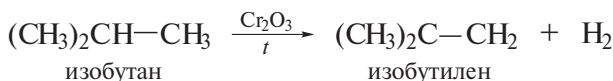


5.2. СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ

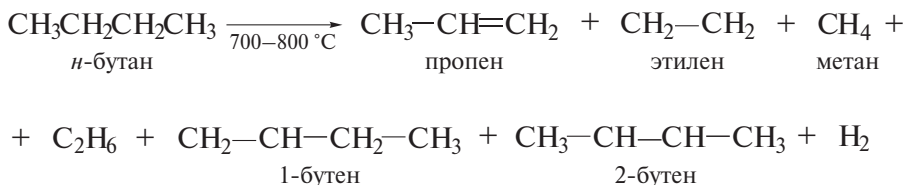
Алкены как сырье для органического синтеза в природе не встречаются. Большая часть способов получения алкенов как в лаборатории, так и в промышленности основана на реакциях элиминирования. Двойная связь в субстрате образуется в этих реакциях за счет отщепления от молекулы исходного вещества молекулы водорода, галогена, воды или галогеноводорода.

Дегидрирование и крекинг алканов

Дегидрирование алканов служит основным источником алкенов в промышленности. В качестве катализатора применяют триоксид хрома. Процесс проводят при высокой температуре (до 450 °С). Этим методом из этана получают этилен, из *n*-бутана — бутены, а из изобутана — изобутилен:

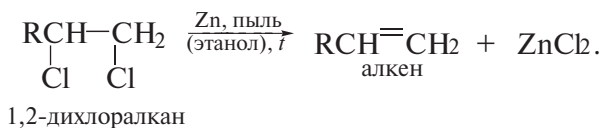


Крекинг алканов проводят при более высокой температуре. Этот процесс протекает менее однозначно (см. разд. 2.4.4).



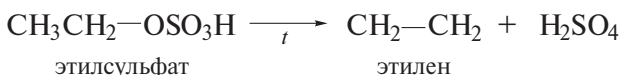
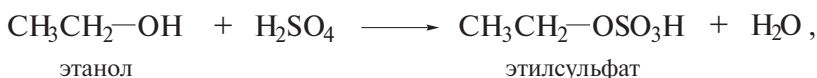
Дегалогенирование вицинальных дигалогеналканов

Эту реакцию, как правило, проводят действием Zn-пыли на 1,2-дигалогеналкан (*виц*-дигалогеналкан)* в спиртовом или уксуснокислом растворе.

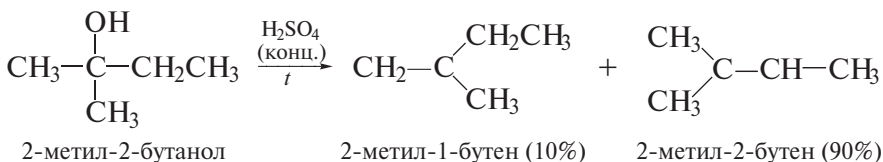


Дегидратация спиртов (элиминирование)

Отщепление воды от спиртов проводят нагреванием спирта при высокой температуре в присутствии сильных минеральных кислот (H_2SO_4 , H_3PO_4). При этом сначала образуется сложный эфир, который наряду с этиленом дает молекулу кислоты. Дегидратацию этанола ведут при 180°C .



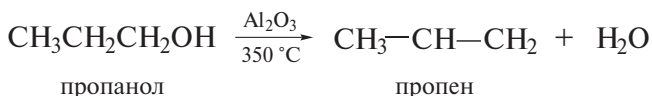
Дегидратацию гомологов этанола проводят при более низкой температуре. Если возможно получение нескольких изомеров, то преимущественно образуется более замещенный алкен (см. т. II, разд. 16.4.3).



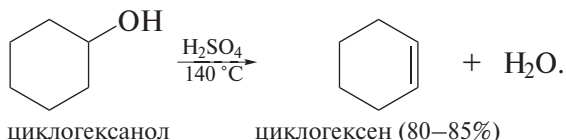
цис- и транс-2-Пентены. 2-Пентанол (214 мл; 2 моль) нагревают с 62%-й серной кислотой (380 мл) при 95°C . Алкен отгоняют по мере образования. Отгон промывают, сушат и перегоняют. Выход 105 г (75%). Получают преимущественно смесь *цис*- и *транс*-2-пентенов. Незначительная примесь 1-пентена может быть удалена тщательной фракционной перегонкой.

* Приставка «*виц*-» (от слова «вицинальный») означает, что заместители находятся при соседних атомах углерода.

По другому способу спирт пропускают в парах над твердым катализатором (Al_2O_3 , оксиды тория или вольфрама). Температура при этом достигает $300\text{--}350^\circ\text{C}$, а выход алкена приближается к теоретическому.

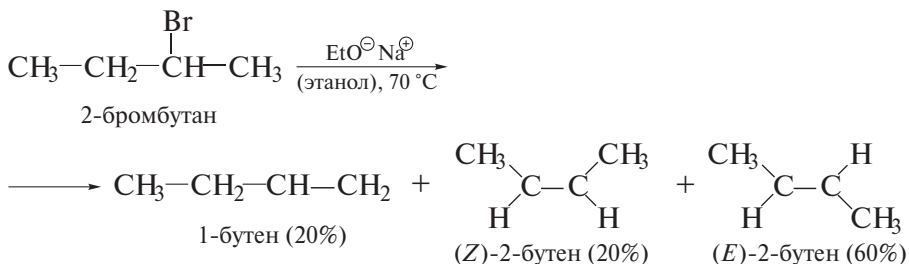


Дегидратацией спиртов получают также и циклоалкены; например, из циклогексанола получают циклогексен:



Дегидрогалогенирование галогеналканов

В конкуренции процессов дегидрогалогенирования и нуклеофильного замещения дегидрогалогенированию способствуют высокая основность реагента и повышенная температура. В качестве основания применяют спиртовые растворы NaOH или KOH или амины (анилин, пиридин, хинолин).

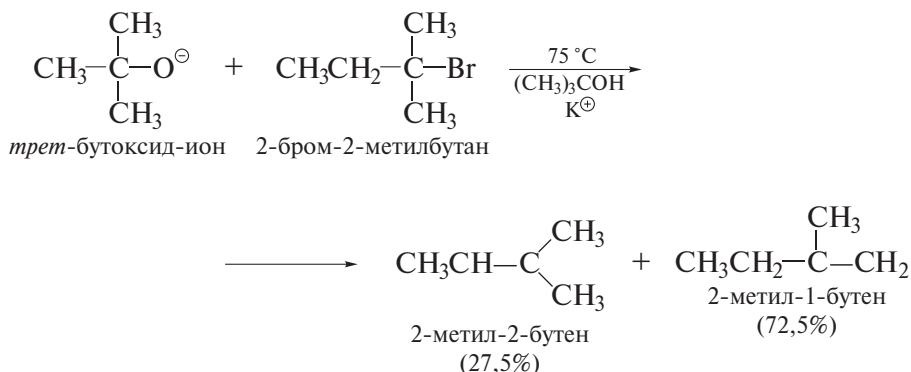


Как видно из приведенных данных, реакции дегидратации и дегидрогалогенирования протекают регио- и стереоселективно. Изомерный состав продуктов этих реакций элиминирования определяется правилом Зайцева.

Правило Зайцева. При дегидрогалогенировании галогеналканов и дегидратации спиртов протон отщепляется преимущественно от наименее гидрогенизированного (имеющего меньшее число атомов водорода) атома углерода (1875 г.).

Одним из факторов, объясняющих это эмпирическое правило, является различная устойчивость изомерных алкенов: при дегидратации и дегидрогалогенировании образуется наиболее замещенный, термодинамически более устойчивый алкен. Стереоселективность реакции определяется большей устойчивостью *транс*-изомера (см. разд. 5.3).

При применении пространственно затрудненного основания в реакции дегидрогалогенирования наблюдается нарушение правила Зайцева. Например, нагревание 2-бром-2-метилбутана с *трет*-бутоксидом калия в третичном бутиловом спирте дает 27,5% 2-метил-2-бутена и 72,5% 2-метил-1-бутена:

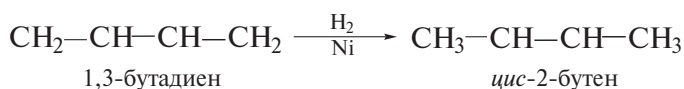
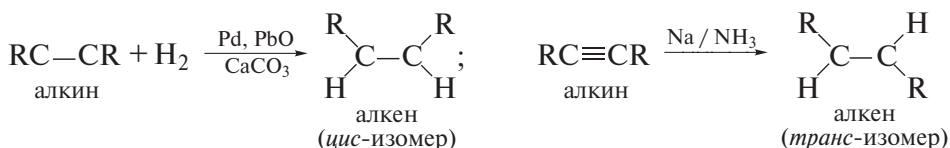


Полагают, что *трет*-бутоксид-ион (возможно ассоциированный с молекулами *трет*-бутилового спирта) испытывает пространственные затруднения при подходе ко вторичному атому углерода. Атака по первичному С-атому менее затруднена, что и ведет к преимущественному образованию менее замещенного алкена. О роли стереоэлектронного фактора в этой реакции см. в разд. 13.4.3 (т. II).

Задача 5.2. Соединение **I** (C_6H_{14}) дает три различных монохлорида при фотохимическом хлорировании. Один из монохлоридов инертен к *E2* элиминированию. Два другие дают один и тот же алкен **II** (C_6H_{12}) при нагревании с $(\text{CH}_3)_3\text{COK}-(\text{CH}_3)_3\text{CON}$. Напишите структуры соединений **I**, **II** и трех монохлоридов.

Восстановление ацетиленовых углеводородов и диенов

Эти реакции требуют применения специальных катализаторов. Подробнее об условиях их проведения см. в разд. 6.4.5 и 7.4.4.



5.3. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СТРОЕНИЕ

5.3.1. Физические свойства

Некоторые физические свойства ряда алкенов приведены в табл. 5.1. Эти свойства подобны свойствам соответствующих алканов.

Низшие алкены (C_2-C_4) являются газами. Средние алкены (начиная с C_5) — жидкости, не смешивающиеся с водой. Высшие алкены (начиная с C_{18}) — твердые вещества. Изомерные алкены имеют близкие температуры кипения, причем 1-алкены кипят несколько ниже, чем их изомеры с внутренней двойной связью. *транс*-Изомеры имеют более низкие температуры кипения и плотность.

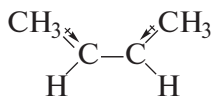
Из данных таблицы следует также, что геометрические изомеры (*цис*- и *транс*-2-бутены), как и другие структурные изомеры, имеют различные фи-

Таблица 5.1. Физические свойства алкенов

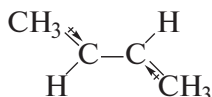
Соединение	Формула	Т. кип., °C	d_4^{20}
Этен (этилен)	$CH_2=CH_2$	−103,7	0,5699*
Пропен	$CH_3-CH=CH_2$	−47,4	0,5193*
1-Бутен	$CH_3CH_2-CH=CH_2$	−6,3	0,5951*
<i>цис</i> -2-Бутен	$\begin{array}{c} H & & H \\ & \diagdown & / \\ & C=C \\ & / & \diagdown \\ CH_3 & & CH_3 \end{array}$	3,7	0,6213
<i>транс</i> -2-Бутен	$\begin{array}{c} H & & CH_3 \\ & \diagdown & / \\ & C=C \\ & / & \diagdown \\ CH_3 & & H \end{array}$	0,9	0,6042
2-Метил-1-пропен	$(CH_3)_2C=CH_2$	−6,9	0,5942*
1-Пентен	$CH_3CH_2CH_2CH=CH_2$	30,0	0,6405
<i>цис</i> -2-Пентен	$\begin{array}{c} H & & H \\ & \diagdown & / \\ & C=C \\ & / & \diagdown \\ CH_3CH_2 & & CH_3 \end{array}$	36,9	0,6556
<i>транс</i> -2-Пентен	$\begin{array}{c} H & & CH_3 \\ & \diagdown & / \\ & C=C \\ & / & \diagdown \\ CH_3CH_2 & & H \end{array}$	36,4	0,6482
2-Метил-2-бутен	$(CH_3)_2C=CHCH_3$	38,6	0,6623

* Значения измерены при температуре кипения.

зические свойства. *цис*- и *транс*-Алкены различаются, в частности, дипольными моментами:

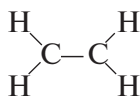


цис-2-бутен
 $\mu = 0,33 \text{ D}$

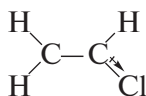


транс-2-бутен
 $\mu = 0 \text{ D}$

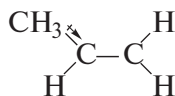
Дипольные моменты, обусловленные присутствием тех или иных функциональных групп в органической молекуле, характеризуются не только величиной, но и направлением.



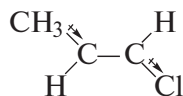
этилен
 $\mu = 0 \text{ D}$



хлорэтилен
 $\mu = 1,4 \text{ D}$



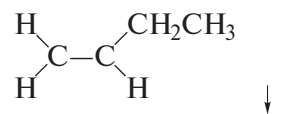
пропен
 $\mu = 0,3 \text{ D}$



транс-1-хлорпропен
 $\mu = 1,7 \text{ D}$

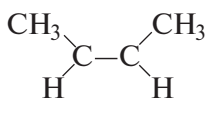
Направление дипольного момента прямо зависит от типа электронного влияния функциональной группы: группа CH_3 по отношению к sp^2 -гибридизованному атому углерода проявляет себя как донор электронов, а атом хлора — как акцептор электронов.

Особого внимания заслуживает сравнение термодинамической устойчивости изомерных алкенов. Ниже в качестве примера приведен ряд возрастания (слева направо) термодинамической устойчивости изомерных бутенов, который составлен на основе экспериментальных данных теплот гидрирования:



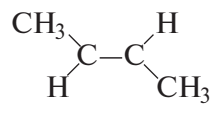
1,7 ккал/моль

1-бутен



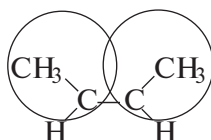
0,7 ккал/моль

цис-2-бутен



транс-2-бутен

Дизамещенные алкены (*цис*- и *транс*-2-бутены) более устойчивы, чем монозамещенные (1-бутен) вследствие аддитивности стабилизирующего гиперконъюгационного эффекта метильных (алкильных) групп. *транс*-2-Бутен более устойчив, чем *цис*-2-бутен, благодаря наличию в последнем пространственного отталкивания метильных групп, находящихся у соседних атомов углерода.



Хотя различие в энергиях образования изомерных *цис*- и *транс*-алкенов составляет не более 1 ккал/моль, энергия активации для перехода одного изомера в другой очень велика — ~ 272 кДж/моль (65 ккал/моль). Это объясняется тем, что указанный переход требует разрыва π -связи. Геометрические изомеры — *цис*- и *транс*-алкены — являются, таким образом, **конфигурационными изомерами**.

Высокий энергетический барьер взаимных превращений *цис*- и *транс*-изомерных алкенов обусловлен особенностями электронной структуры алкенов.

5.3.2. Электронное строение.

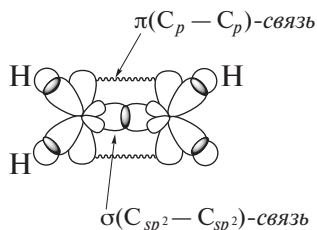
Потенциалы ионизации и электронное сродство

Электронное строение алкенов иллюстрируется ниже на примере этилена.

В терминах *правила октетов* электронное строение этилена представляется следующей формулой Льюиса:



В терминах *гибридизации атомных орбиталей* двойная связь образована за счет перекрывания вдоль линии С—С-связи sp^2 -гибридных орбиталей атомов углерода (σ -связь) и бокового перекрывания негибридизованных углеродных $2p_\pi$ -орбиталей (π -связь).



В терминах *теории МО* линейная комбинация двух $2p_\pi$ -орбиталей атомов углерода формирует две молекулярные π -орбитали этилена: связывающую φ_1 и разрыхляющую φ_2 (рис. 5.1).

Рассчитанные значения энергий и собственных коэффициентов молекулярных π -орбиталей этилена приведены ниже (формирование молекулярных π -орбиталей этилена подробно рассмотрено в разд. 1.8).

$$\varepsilon_1 = \alpha + \beta, \quad \varphi_1 = 0,707\chi_1 + 0,707\chi_2;$$

$$\varepsilon_2 = \alpha - \beta, \quad \varphi_2 = 0,707\chi_1 - 0,707\chi_2.$$

Согласно указанным значениям I_1 и A_1 , жесткость электронной оболочки молекулы этилена оценивается сравнительно низкой величиной

$$\eta_{\text{этилен}} = (I_1 - A_1)/2 = 6,14 \text{ эВ},$$

что значительно ниже, чем у алканов (сравни $\eta_{\text{неопентан}} = 8,75 \text{ эВ}$).

Вследствие электронодонорного эффекта алкильных групп гомологи этилена ионизируются еще легче. В частности, первые потенциалы ионизации пропена и *цис*-бутена равны соответственно 9,73 и 9,12 эВ.

В полном согласии с параметрами электронной структуры находится значительно более высокая реакционная способность алкенов по сравнению с алканами. Естественно, что реакции алкенов, как правило, идут, прежде всего, с участием молекулярных π -орбиталей. При этом пространственная и энергетическая доступность занятой π -МО алкена объясняет его повышенную склонность к реакциям электрофильного присоединения.

5.4. РЕАКЦИИ

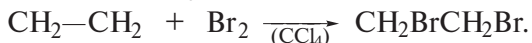
5.4.1. Электрофильное присоединение

Электрофильным присоединением (Ad_E) называют реакции присоединения, в которых в скоростьлимитирующей стадии атакующей частицей является электрофил.

Реакции электрофильного присоединения часто начинаются со стадии образования π -комплекса. При этом молекула алкена выступает в качестве π -донора. Эта стадия протекает быстро, не влияет на скорость всего процесса и часто в схемах механизмов опускается.

Галогенирование

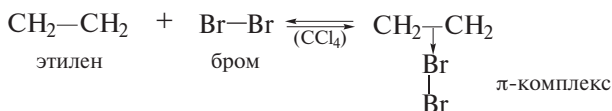
Галогенирование алкенов, которое проводят в растворе в отсутствие инициаторов радикальных реакций, является типичным процессом электрофильного присоединения. Для этой реакции применяют неполярные растворители (CCl_4 , CHCl_3).



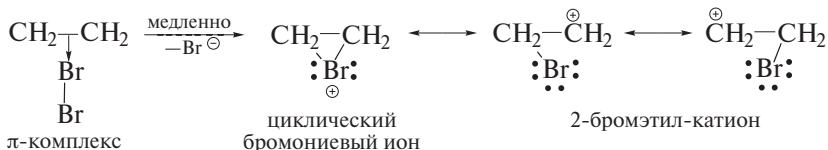
1,2-Дибром-1-фенилэтан. К раствору фенилэтилена (стирола, 312 г; 3 моль) в хлороформе (200 мл) прибавляют по каплям при перемешивании и охлаждении бром (410 г; 2,6 моль). Реакционную массу перемешивают в течение 30 мин при 30 °С, после чего отгоняют хлороформ. Выход продукта количественный, т. пл. 73 °С.

Механизм электрофильного присоединения брома приведен ниже.

Стадия 1 — образование π -комплекса:

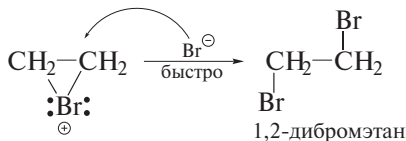


Стадия 2 — образование промежуточного σ -комплекса — циклического бромониевого иона:



Циклический бромониевый ион более стабилен, чем открытый 2-бромэтил-катион. Причина такой стабильности состоит в том, что в циклическом бромониевом ионе все атомы имеют по восемь электронов во внешнем электронном слое, в то время как в 2-бромэтил-катионе у атома углерода имеется лишь шесть электронов. Вследствие этого структура 2-бромэтил-катиона как промежуточного соединения при записи *стадии 2* чаще всего не обсуждается. Очевидно, что образование циклического бромониевого иона сопровождается гетеролитическим разрывом связи Br—Br и отщеплением бромид-иона.

Стадия 3 — присоединение бромид-иона к циклическому бромониевому иону:



Поскольку одна сторона исходного алкена экранирована в бромониевом ионе положительно заряженным атомом брома, бромид-ион может атаковать σ -комплекс только с противоположной стороны. При этом трехчленный цикл раскрывается, а бромид-ион образует ковалентную связь с атомом углерода. Продуктом такого присоединения оказывается вицинальный дибромид.

Реакция алкена с бромом протекает, таким образом, как *анти*-присоединение.

Анти-присоединением называют присоединение фрагментов атакующего реагента с противоположных сторон относительно плоскости молекулы алкена. Доказательства справедливости механизма *анти*-присоединения брома при бромировании следуют из стереохимии образующихся дибромидов.

Наиболее убедительным аргументом в пользу такого механизма является получение *транс*-1,2-дибромциклогексана в реакции брома с циклогексеном. Этот результат можно объяснить только промежуточным образованием циклического бромониевого иона. Цикл этого иона раскрывается с образованием (*a,a*)-

Вследствие равновероятности присоединения бромид-иона по атомам 2 и 3 в результате реакции (*Z*)-2-пентена с бромом образуется пара энантиомеров [(2*R*,3*R*-) и (2*S*,3*S*-)] 2,3-дибромпентана *трео*-ряда в виде рацемической модификации.

Присоединение брома к (*E*)-2-пентену по той же схеме дает пару энантиомеров [(2*S*,3*R*-) и (2*R*,3*S*-)] 2,3-дибромпентана *эритро*-ряда также в виде рацемической модификации.

Эти результаты имеют принципиальное значение. Они показывают, что реакции электрофильного бромирования алкенов протекают стереоспецифично. **Стереоспецифичными реакциями** принято считать реакции, в которых исходные соединения, различающиеся только конфигурацией, превращаются в стереохимически различные продукты. *Стереоспецифичность* может быть *полной* (100%-й) или *частичной*.

! ОБРАТИТЕ ВНИМАНИЕ!

Термин «стереоспецифичность» применим также к ситуациям, в которых реакция может быть проведена только с одним стереоизомером. Например, исключительное образование *транс*-1,2-дибромциклогексана при бромировании циклогексена — стереоспецифичный процесс, хотя аналогичная реакция с гипотетическим (*E*)-циклогексеном и не проводилась.

Завершая рассмотрение реакции электрофильного присоединения брома к алкенам, необходимо отметить и результаты изучения ее кинетики. Эти результаты говорят о сложности процессов, протекающих при галогенировании алкенов

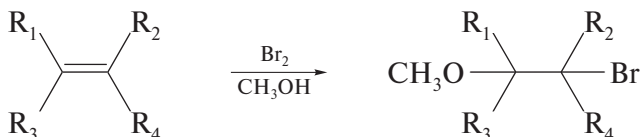
$$w = k_2[\text{алкен}][\text{Br}_2] + k_3[\text{алкен}][\text{Br}_2]^2 + k_3[\text{алкен}][\text{Br}_2][\text{нуклеофил}].$$

Согласно этому уравнению, бимолекулярный механизм Ad_E2 , соответствующий первому члену уравнения, — лишь один из возможных путей присоединения брома. Значительный вклад в механизм бромирования вносят реакции с участием трех молекул в скоростylimитирующей стадии. В частности, наличие второго члена в кинетическом уравнении соответствует механизму Ad_E3 . Согласно этому члену, циклический бромониевый ион раскрывается не вследствие атаки бромид-иона, отщепившегося от первой молекулы брома. Источником бромид-иона может служить вторая, еще недиссоциированная, молекула брома (или частица трибромид-иона Br_3^-).

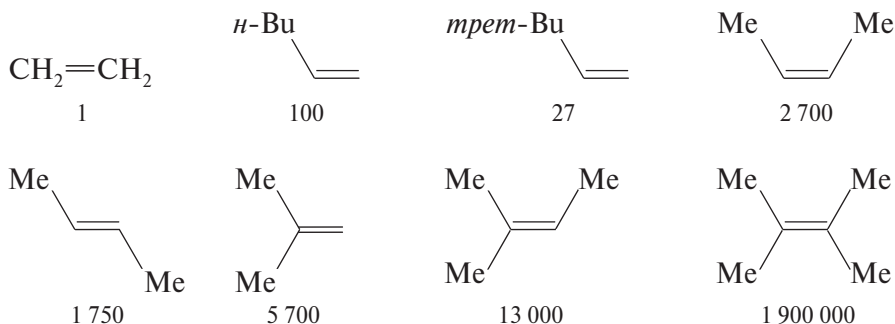
Циклический бромониевый ион может раскрываться также и под действием нуклеофила, применяемого в реакции в качестве добавки: бромид-ион, хлорид-ион, нитрат-ион, вода. Протекающие при этом реакции называют *реакциями сопряженного присоединения*. Не следует пу-

тать эти реакции с реакциями сопряженного 1,4-присоединения 1,3-диенов (разд. 7.4.1). Этому пути реакции соответствует третий член кинетического уравнения. Важно, что все три механизма не меняют стереохимии присоединения — в каждом случае реакция протекает как *анти*-присоединение.

Бромированием различных алкенов в метаноле были получены количественные данные о влиянии строения алкена на скорость его реакции с электрофильным бромом:



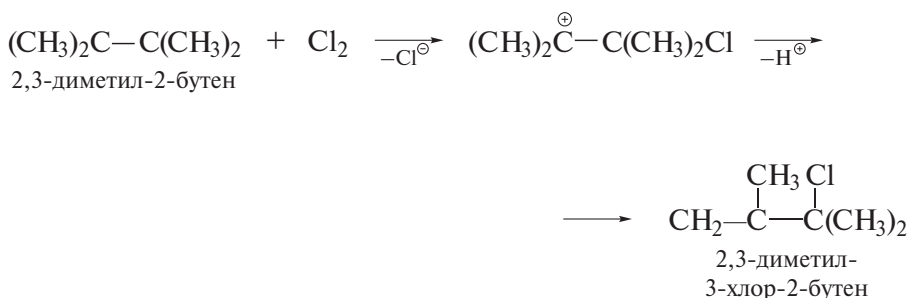
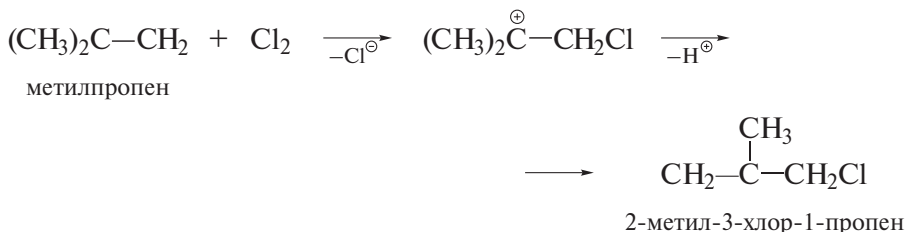
Ниже приведены структуры изученных алкенов и относительные скорости их реакций с бромом.



Обсуждая полученные данные, обратим внимание на следующий факт. Выше было отмечено, что более замещенные алкены отличаются большей термодинамической стабильностью (разд. 5.3.1). Приведенные здесь относительные скорости бромирования указывают, что увеличение числа алкильных заместителей у двойной связи ведет и к значительному увеличению их нуклеофильности (а, тем самым, и скоростей реакций) по отношению к электрофильному бром. Разветвление алкильного заместителя и изомерия положения заместителя оказывают значительно меньшее влияние на реакционную способность алкена.

Циклические галогенониевые ионы рассматривают в качестве универсальных промежуточных частиц, образующихся при электрофильном присоединении галогенов к алкену. Полагают, например, что присоединение хлора к алкену также протекает с промежуточным образованием циклического хлорониевого иона. При этом, однако, имеют в виду, что склонность

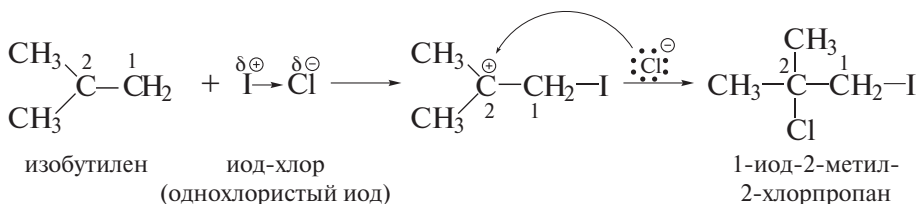
хлора к образованию такого иона существенно меньше и существуют примеры присоединения хлора, протекающего с промежуточным образованием открытой формы карбокатиона. Открытый характер интермедиатов при хлорировании алкенов получил подтверждение, в частности, в примерах депротонирования и скелетных перегруппировок карбокатионов, образующихся на первой стадии.



Смешанные галогены присоединяются к алкенам в соответствии с поляризацией связи Hal—Hal.

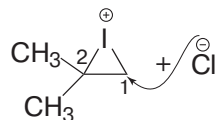


Начальной стадией при этом является образование более устойчивого карбокатиона.

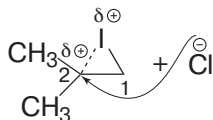


❗ ОБРАТИТЕ ВНИМАНИЕ!

Конечно, и эта реакция может протекать с промежуточным образованием циклического галогениевого иона. Однако, если бы такой ион был *симметричным*, то по *стерическим причинам* он должен был бы раскрываться при атаке хлорид-иона по более доступному атому C_1 , а в качестве конечного продукта следовало бы ожидать образования 2-иод-2-метил-1-хлорпропана.



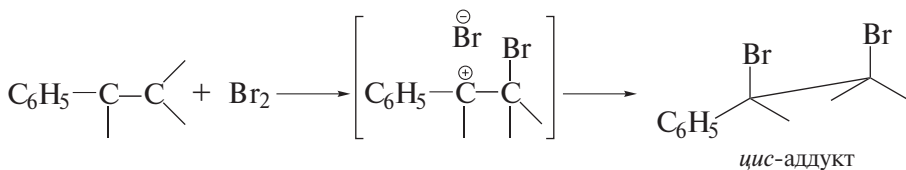
симметричный
галогениевый ион



несимметричный
галогениевый ион

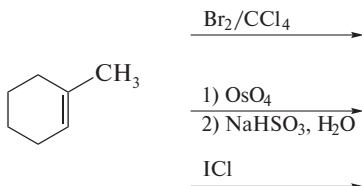
В случае *несимметричного иона* цикл раскрывается в соответствии с *электронным фактором*, т. е. при атаке хлорид-иона по более положительно заряженному атому C_2 , с образованием 1-иод-2-метил-2-хлорпропана — как и в реакции с участием открытого карбокатиона.

Вместе с тем имеются примеры присоединения галогенов по двойной $C=C$ -связи, в которых не предполагается образования промежуточного циклического галогениевого иона. В частности, присоединение брома к арилалкенам, вероятнее всего, идет через открытый карбокатион, образующийся в составе тесной ионной пары и стабилизированный сопряжением с арилом. Следствием такого хода реакции является преимущественное *син*-присоединение:

**❗ ОБРАТИТЕ ВНИМАНИЕ!**

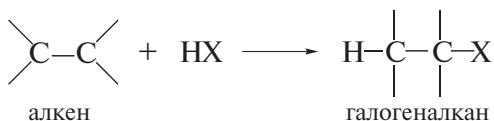
син-Присоединением называют присоединение фрагментов атакующего реагента с одной и той же стороны относительно плоскости молекулы субстрата.

Задача 5.3. Завершите реакции. Определите конфигурацию хиральных центров в продуктах.

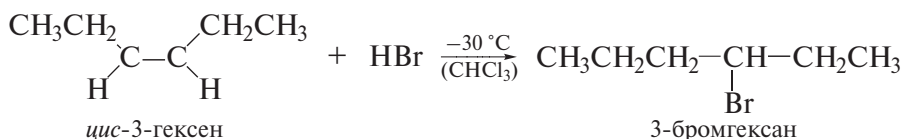


Гидрогалогенирование

Гидрогалогенированием называют присоединение галогеноводорода по кратной углерод-углеродной связи:



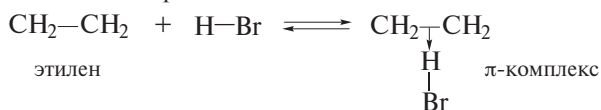
При проведении реакции применяют различные растворители: пентан, бензол, дихлорметан, хлороформ, уксусную кислоту. Чаще других в качестве галогеноводорода используют бромоводород:



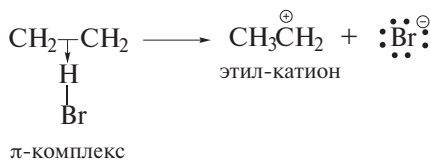
Недавно установлено, что добавление силикагеля или Al_2O_3 к смеси алкена и галогеноводорода резко ускоряет реакцию гидрогалогенирования.

Несмотря на то, что реакция гидробромирования алкенов записывается очень простым уравнением, ее механизм включает несколько стадий. Наиболее общепринятой является схема, в которой можно выделить, по крайней мере, три стадии. Ниже эта схема рассматривается на примере этилена.

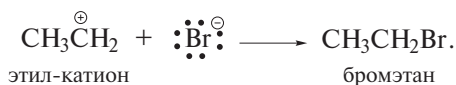
Стадия 1 — образование π -комплекса:



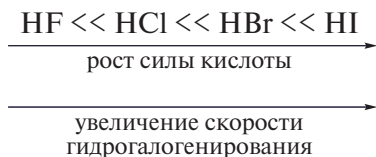
Стадия 2 — образование промежуточного карбокатиона; эта стадия является медленной (скоростylimитирующей):



Стадия 3 — присоединение бромид-иона как нуклеофила; эта стадия протекает быстро:

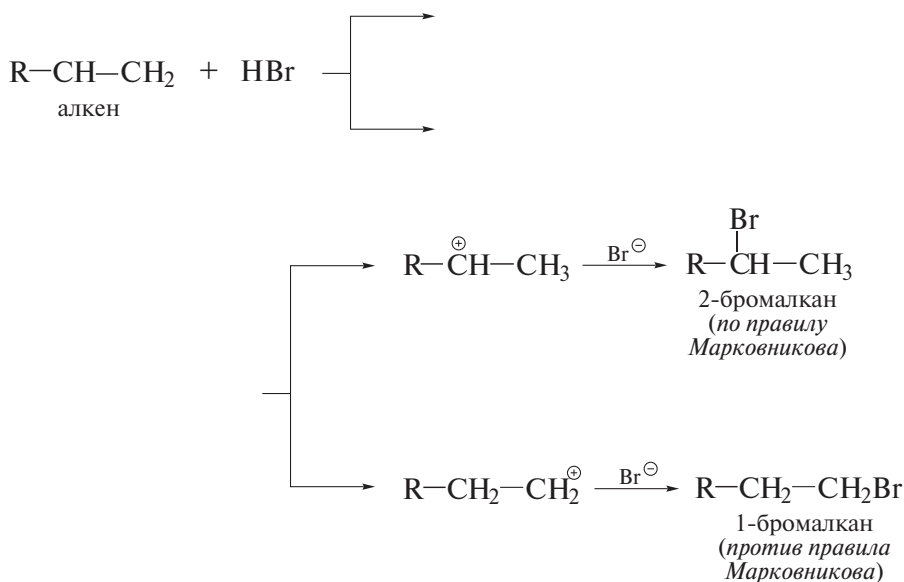


В соответствии с механизмом и характером скоростьлимитирующей стадии реакция способность галогеноводородов в этой реакции возрастает с ростом силы кислоты.



Реакции гидрогалогенирования несимметричных алкенов отличаются высокой региоселективностью, что подтверждает предложенный механизм.

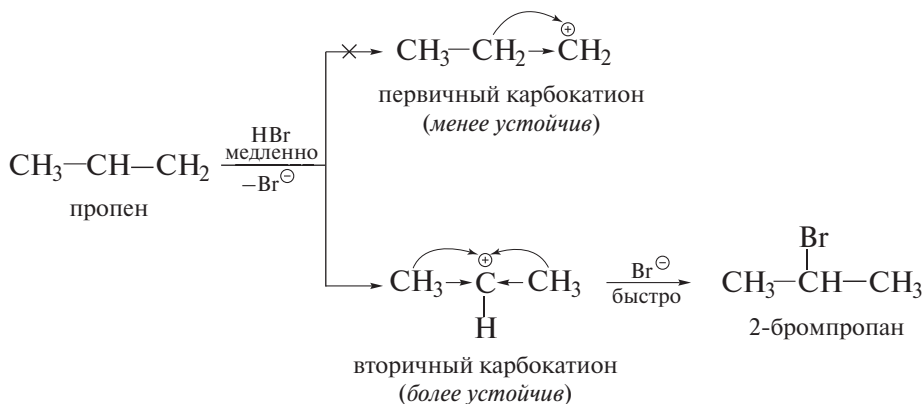
В общем, гидрогалогенирование несимметричных алкенов может идти по двум направлениям:



Правило Марковникова. При присоединении галогеноводорода к несимметричному алкену протон реагента преимущественно присоединяется к наиболее гидрогенизированному (имеющему большее число атомов водорода) атому углерода (1869 г.).

Современная трактовка правила Марковникова заключается в следующем. Образование более стабильного карбокатиона обуславливает более низкую энергию активации и — как следствие — более высокую скорость реакции (*постулат Хэммонда*). При наличии электронодонорных заместителей ($\text{R} = \text{CH}_3$, OCH_3 и т. д.) у двойной связи более устойчивым оказывается вторичный карбокатион (подробнее о механизме стабилизации карбокатионов

см. в разд. 1.12.3). Реакция при этом следует правилу Марковникова. Обычно она протекает с образованием лишь одного из двух возможных изомеров.



В разд. 1.12.3 мы уже рассматривали гидробромирование пропена. Причины высокой региоселективности этой реакции хорошо видны на ее энергетической диаграмме (рис. 5.2). Различие в энергиях образования первичного и вторичного пропильных катионов слишком велико, чтобы можно было ожидать образования 1-бромпропана. Практически π -комплекс преодолевает энергетический барьер на пути только к более устойчивому изопропил-катиону.

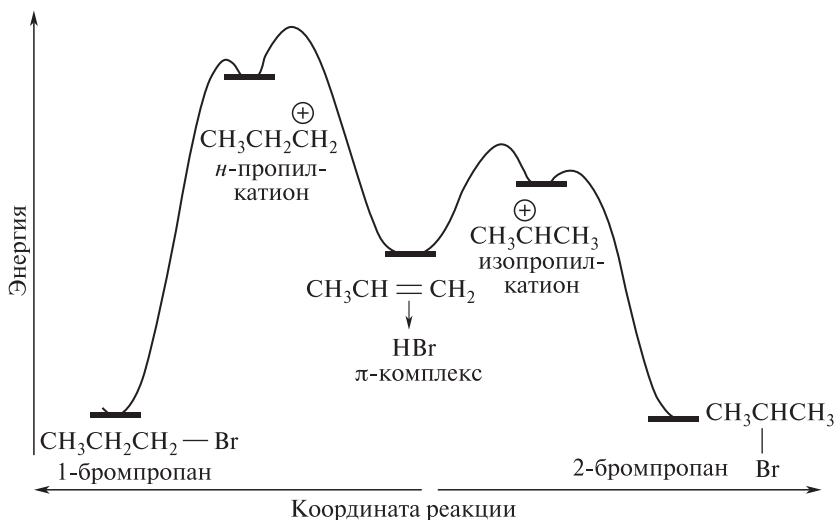
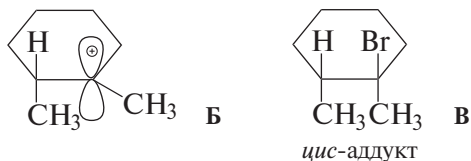
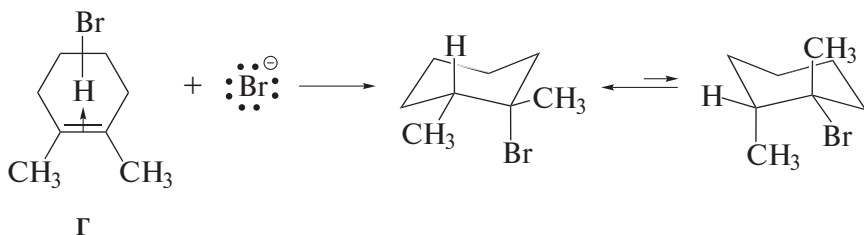


Рис. 5.2. Энергетическая диаграмма реакции гидробромирования пропена

Этот факт не согласуется с образованием свободного диметилциклогексил-катиона **Б**, поскольку его атака бромид-ионом была бы равновероятна с обеих сторон и приводила бы к смеси *транс*- и *цис*-аддуктов **А** и **В**.



По-видимому, бромид-ион начинает атаку субстрата снизу, т. е. со стороны, противоположной подходу молекулы HBr , и еще до того, как закончится перегруппировка π -комплекса **Г** в карбокатион **Б**. Такая схема механизма требует рассматривать гидробromирование алкенов как реакцию $\text{Ad}_\text{E}3$ -типа.



❗ ОБРАТИТЕ ВНИМАНИЕ!

Электрофильное *анти*-присоединение к циклоалкенам протекает *анти*-диаксиально. В первоначально образующемся аддукте оба фрагмента электрофильного реагента имеют аксиальную ориентацию.

Следует подчеркнуть, что отмеченный факт *анти*-присоединения не исключает возможность карбокатионоподобного промежуточного соединения, в которое переходит субстрат в ходе реакции. Понятно, что и в этом случае структура конечного аддукта будет соответствовать правилу Марковникова.

Стереоспецифичное *анти*-присоединение бромоводорода характерно прежде всего для циклоалкенов. Арилалкены, для которых возможна стабилизация промежуточно образующегося карбокатиона за счет сопряжения с соседним фрагментом арена, как и в реакции присоединения галогенов, реагируют со значительным участием *син*-присоединения.

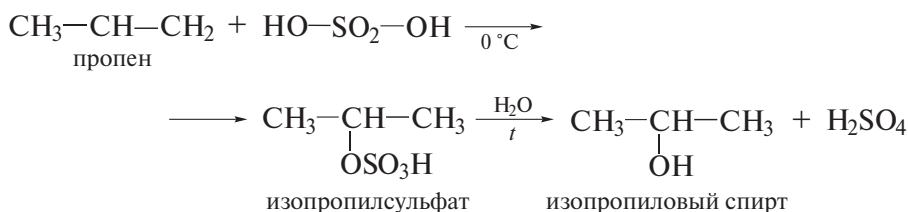
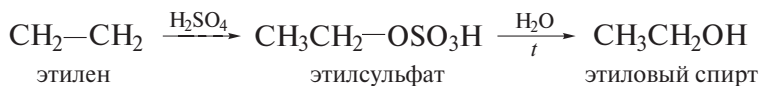
Полагают, что промежуточно образующийся карбокатион находится в этом случае в составе тесной ионной пары с бромид-ионом, чем и обеспечивается присоединение обеих частиц с одной стороны двойной связи (механизм $\text{Ad}_\text{E}2$). Такому протеканию реакции способствует и низкая температура реакции, затрудняющая вращение вокруг простой углерод-углеродной

Гидратация

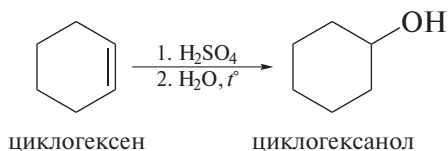
Гидратацией называют реакцию присоединения воды.

Гидратация алкенов также протекает по типу реакций электрофильного присоединения. Осуществить гидратацию можно двумя путями.

1. Присоединение концентрированной (60–65%) серной кислоты к алкену (при этом соблюдается правило Марковникова) с последующим гидролизом при нагревании образующегося этилсульфата. По такой схеме концентрированная серная кислота реагирует с неразветвленными алкенами. В частности, так в промышленности получают этиловый и изопропиловый спирты. В качестве катализатора применяют фосфорную кислоту на силикагеле ($\text{H}_3\text{PO}_4/\text{SiO}_2$; 300 °C; 70 атм).

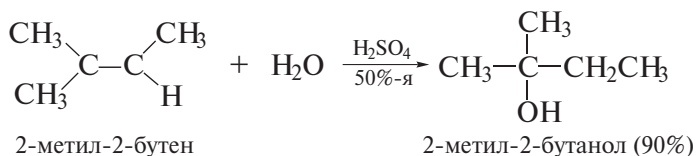


Аналогично получают и циклогексанол из циклогексена:



По этой же схеме проводят гидратацию монозамещенных $\text{R}-\text{CH}=\text{CH}_2$ и 1,2-дизамещенных $\text{R}-\text{CH}=\text{CH}-\text{R}$ алкенов. 1,1-Дизамещенные алкены $\text{R}_2\text{C}=\text{CH}_2$, так же как три- и тетразамещенные алкены, более сложно реагируют с концентрированной серной кислотой, подвергаясь олигомеризации (см. разд. 5.4.7).

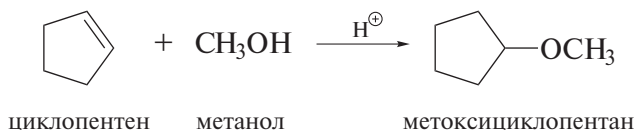
2. Гидратация алкенов сложного строения под действием разбавленных минеральных кислот (например, 50%-я H_2SO_4).



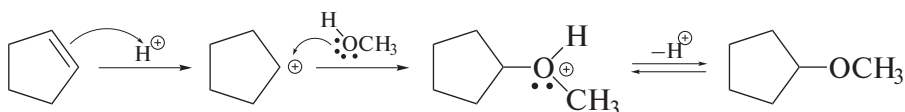
ного и лишь затем подвергается нуклеофильной атаке молекулой воды. По этой причине гидратация алкенов нашла ограниченное применение для получения в лаборатории лишь третичных спиртов.

Присоединение спиртов

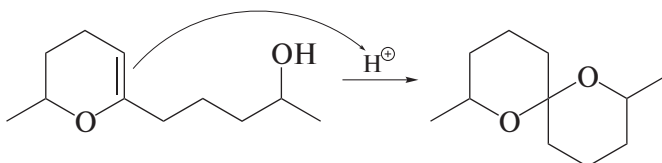
Аналогично гидратации алкенов, протекающей по схеме реакции Ad_E , идут и реакции алкенов со спиртами в присутствии минеральных кислот. Продуктом реакции является простой эфир:



Реакция идет по механизму электрофильного присоединения.

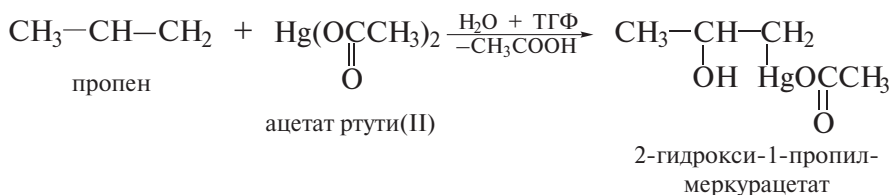


Аналогичная внутримолекулярная реакция ведет к образованию циклического кетала:



Оксимеркурирование

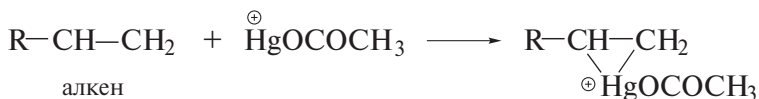
Более гладко алкены превращаются в спирты реакцией оксимеркурирования—демеркурирования. В водной среде (как правило, реакцию проводят в водном тетрагидрофуране) при комнатной температуре алкены быстро и практически с количественным выходом реагируют с ацетатом ртути с образованием ртутьорганического соединения:



Эту стадию называют *оксимеркурированием*.

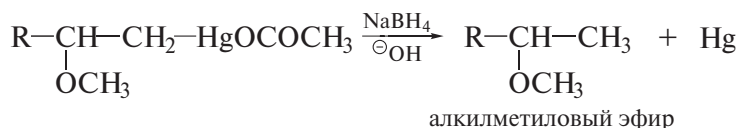
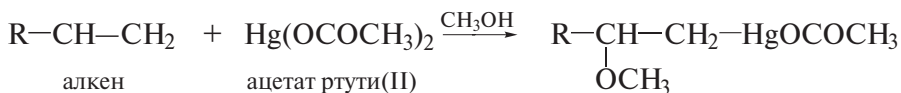
В отличие от прямой гидратации алкенов, когда промежуточно образуются карбокатионы, склонные к перегруппировкам, в данной реакции побочные продукты практически отсутствуют.

Причина высоких выходов целевых спиртов в процессах оксимеркурирования—демеркурирования заключается в относительной стабильности промежуточного ртутьорганического карбокатиона. По-видимому, он имеет структуру циклического меркуриниевого иона:



Этот ион является аналогом циклических галогенониевых ионов. Последующая атака меркуриниевого иона водой идет с тыльной стороны *анти*-диаксиально, а процесс оксимеркурирования, в целом, протекает как *анти*-присоединение.

Если реакцию оксимеркурирования—демеркурирования проводить не в водном тетрагидрофуране, а в спирте, то продуктом реакции оказывается не спирт, а простой эфир:



Выделение металлической ртути в реакциях меркурирования — демеркурирования препятствует их широкому препаративному применению, в том числе в лабораторной практике.

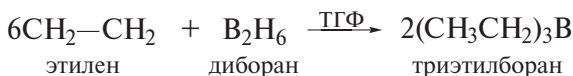
Задача 5.4. Завершите реакцию. Обратите внимание на состав образующихся продуктов.



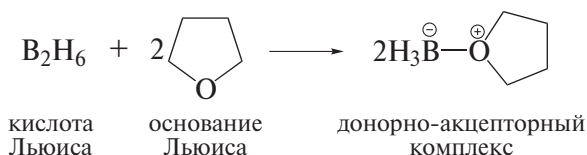
Дайте объяснение. Установите конфигурацию хиральных центров в продуктах реакции.

Гидроборирование

Гидроборированием называют процесс присоединения гидридов бора к алкенам. Эту реакцию впервые провел **Г. Браун** в 50-х годах прошлого века (Нобелевская премия, 1979 г.).



Диборан является димером простейшего гидрида бора — борана BH_3 . Боран в мономерной форме неизвестен, однако существует в виде донорно-акцепторных комплексов, в частности комплексов с простыми эфирами. Такой комплекс образуется, например, при растворении диборана в тетрагидрофуране:

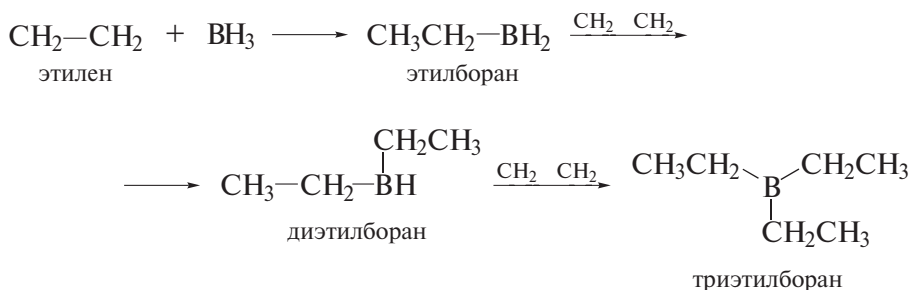


Комплекс легко отщепляет BH_3 , который количественно и в очень мягких условиях присоединяется к алкену.

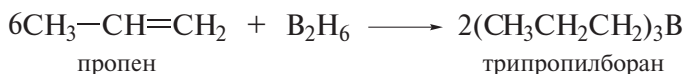
! ОБРАТИТЕ ВНИМАНИЕ!

Диборан получают взаимодействием боргидрида натрия и $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ в тетрагидрофуране. В его молекуле реализуются две трехцентровые двухэлектронные связи $\text{H} \cdots \text{B} \cdots \text{H}$ (стр. 158). Диборан представляет собой бесцветный ядовитый газ, мгновенно воспламеняющийся на воздухе. Все реакции с ним проводят в инертной атмосфере.

Процесс гидроборирования, приводящий к триалкилборану, протекает ступенчато, с образованием последовательно моно-, ди- и триалкилборанов:



При взаимодействии диборана с несимметричными алкенами бор присоединяется к наиболее гидрогенизированному атому углерода:

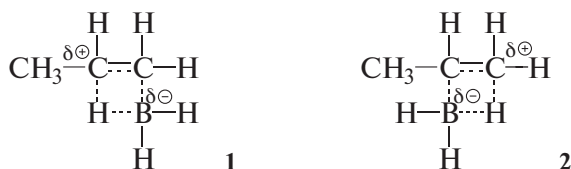


Такому присоединению способствуют и пространственный, и электронный факторы. Атом бора больше атома водорода и более вероятно его взаимодействие с наименее пространственно затрудненным (т. е. менее замещенным) атомом углерода двойной связи. Кроме того, атом бора является электрофильным концом связи В–Н.

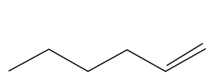
Поэтому хотя присоединение диборана к алкену и представляют как одностадийный процесс с циклическим переходным состоянием (активированный комплекс)



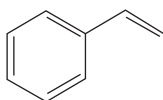
но разрыв и образование отдельных связей не протекают в нем одновременно. Образование связи С–В несколько опережает образование связи С–Н, так что переходное состояние приобретает *катионоподобный (катионоидный) характер*. Его энергетика определяется теми же факторами, что и энергетика переходных состояний в реакциях Ad_E -типа: локализация положительного заряда на вторичном С-атоме (активированный комплекс 1) более предпочтительна, чем на первичном (активированный комплекс 2):



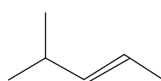
Отмечая, что атом бора при гидроборировании присоединяется преимущественно к менее замещенному С-атому двойной связи, необходимо иметь ввиду, что региоселективность этой реакции не всегда высока, особенно при гидроборировании разветвленных алкенов. Ниже перечислены алкены и результат (в %) присоединения атома бора к пространственно более доступному С-атому двойной связи.



1-гексен (94%)

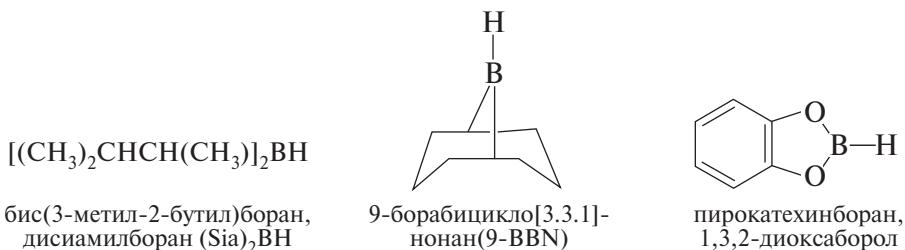


стирол (80%)

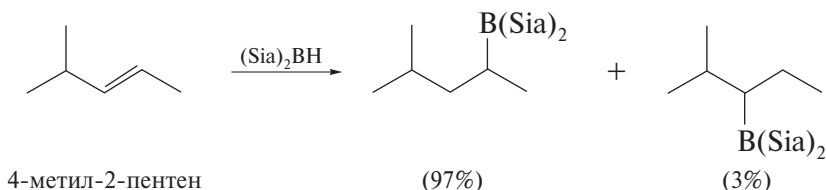


4-метил-2-пентен (57%)

Чтобы обеспечить максимальную региоселективность, работают с пространственно-затрудненными диалкилборанами:



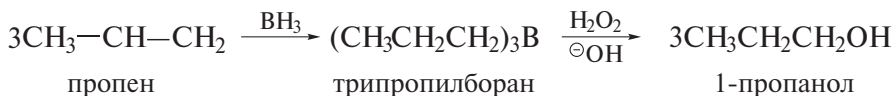
Особенно часто применяют дисиамилборан (Sia)₂BH: региоселективность гидроборирования 4-метил-2-пентена в этом случае достигает 97%:



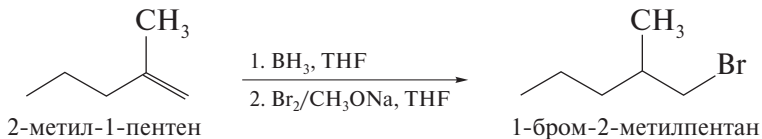
Связь В—С весьма лабильна. Поэтому образующиеся в результате гидроборирования алкилбораны легко подвергаются дальнейшим превращениям. При обработке триалкилборана карбоновой кислотой происходит ацидолиз связей В—С с образованием соответствующего алкана:



При окислении алкил-боранов пероксидом водорода в щелочной среде при комнатной температуре образуются спирты:

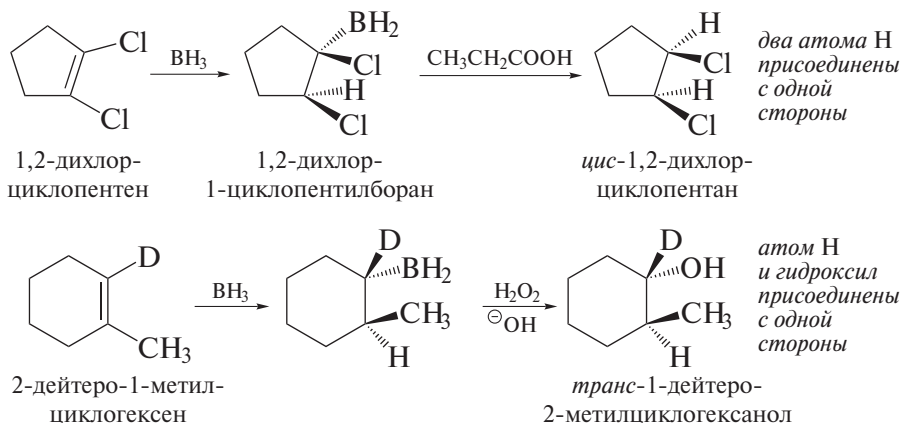


Обрабатывая алкилбораны галогенами в щелочной среде получают галогеналканы. Алкены с концевой двойной связью таким образом удается превести в первичные алкилгалогениды:



Поскольку образование алкилборана протекает через циклическое переходное состояние, реакцию гидроборирования следует рассматривать как *син*-присоединение; продуктом такого превращения является *цис*-аддукт. Важно, что расщепление В—С-связи действием кислот, пероксида водорода

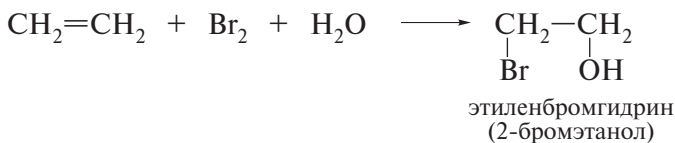
да и галогенов не изменяет конфигурацию аддукта, образующегося при гидроборировании. Это означает, что и гидратация, и гидрирование, и гидрогалогенирование двойной связи через гидроборирование, в целом, являются процессами *син*-присоединения.



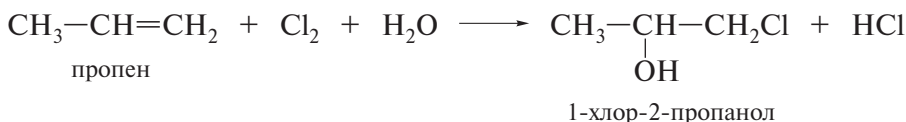
транс-2-Метилциклопентанол. Диборан, приготовленный реакцией NaBH_4 и эфира трехфтористого бора в диглиме (диметилвый эфир диэтиленгликоля), током азота переводят в раствор 1-метилциклопентена в тетрагидрофуране при 0 °С. Реакция завершается прибавлением сначала водного раствора NaOH , а затем 30%-го H_2O_2 при хорошем размешивании (медленно). Продукт выделяют перегонкой, т. кип. 149–151 °С (735 мм рт. ст.). Выход 85%.

Получение галогенгидринов

Взаимодействие алкенов с бромом или хлором в присутствии воды ведет к получению *галогенгидринов* — соединений, содержащих атом галогена и гидроксигруппу у соседних атомов углерода:

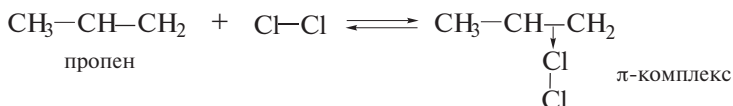


Эта реакция также относится к реакциям электрофильного присоединения и подчиняется правилу Марковникова: электрофильный атом галогена направляется к более гидрогенизированному атому углерода.

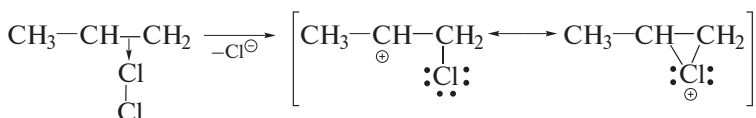


Реакция протекает по механизму Ad_E .

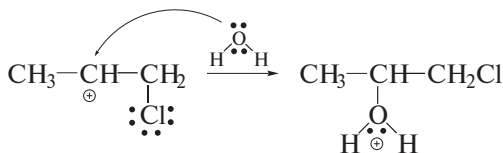
Стадия 1 — образование π -комплекса:



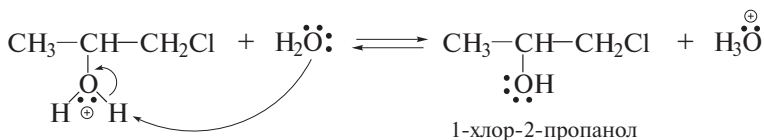
Стадия 2 — образование промежуточного карбокатиона (скорость-лимитирующая стадия):



Стадия 3 — взаимодействие промежуточного карбокатиона с водой как нуклеофилом:



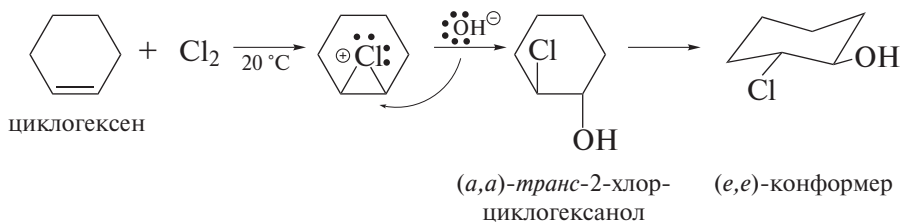
Стадия 4 — депротонирование алкоксониевого иона:



Поскольку хлор обладает высокой электроотрицательностью, открытая форма промежуточного иона представляется более вероятной. В то же время структуру циклического хлорониевого иона промежуточного соединения в этой реакции полностью исключать нельзя.

В частности, известны примеры стереоспецифичного протекания реакции получения хлоргидринов. Об этом говорит, например, факт получения *транс*-2-хлорциклогексанола с выходом 75% при взаимодействии циклогексена с хлором в водном растворе гидроксида натрия. Этот факт лучше согласуется с циклической структурой хлорониевого иона. Цикл иона раскрывается за счет атаки гидроксид-ионом (или молекулой воды) с тыльной стороны, так что стереохимическим результатом реакции оказывается

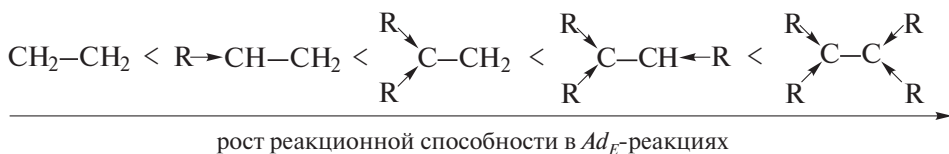
анти-диаксиальное присоединение. Конечно, образовавшийся (*a,a*)-хлоридрин сразу же принимает (*e,e*)-конформацию:



транс-2-Хлорциклогексано́л. Раствор хлора в водном растворе едкого натра охлаждают льдом и прибавляют к эквимольному количеству циклогексена при 15–20 °С. Технический продукт выделяют перегонкой с водяным паром и очищают фракционной перегонкой, т. кип. 87 °С (15 мм рт.ст.). Выход 70–73%.

Завершая обсуждение реакций электрофильного присоединения алкенов, необходимо обратить внимание на следующее.

В ряду гомологов этилена чем более замещенным является алкен, тем выше его реакционная способность в реакциях электрофильного присоединения. Это объясняется тем, что алкильные группы стабилизируют промежуточно образующийся карбокатион или катионоподобные промежуточные частицы.

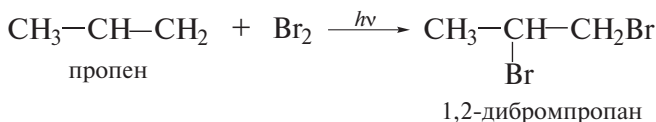


5.4.2. Радикальное присоединение

В условиях, способствующих гомолитическому разрыву связей (газовая фаза, освещение, повышенная температура, присутствие пероксидов), присоединение галогеноводородов к алкенам протекает по радикальному механизму (Ad_R) против правила Марковникова. В качестве пероксидов применяют пероксид бензоила $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{O}-(\text{O})\text{C}_6\text{H}_5$ и гидропероксид *трет*-бутила $(\text{CH}_3)_3\text{COOH}$.

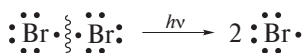
Галогенирование

Рассмотрим механизм радикального галогенирования алкенов на примере бромирования пропена, которое ведет к образованию 1,2-дибромпропана. Реакция инициируется облучением или разложением алкилпероксида:

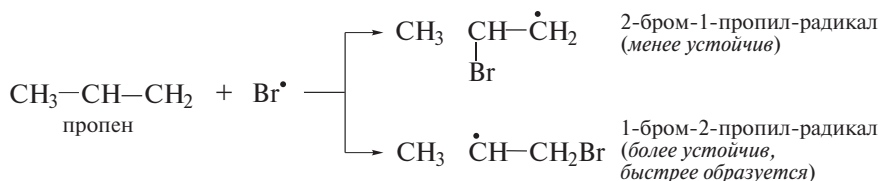


Механизм реакции галогенирования пропена приведен ниже.

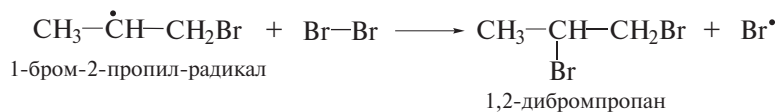
Стадия 1 — инициирование цепи — гомолиз молекулы брома:



Стадия 2 — развитие цепи — образование бромалкильного радикала (скорость-лимитирующая стадия):



Стадия 3 — развитие цепи — образование конечного продукта:



Реакция бромирования обратима даже при невысоких температурах. Об этом свидетельствуют, в частности, факты изомеризации *цис*-алкенов в *транс*-алкены в присутствии брома.

Активность галогенов в реакциях Ad_R алкенов с галогенами снижается в ряду: $\text{Cl}_2 > \text{Br}_2 > \text{I}_2$.

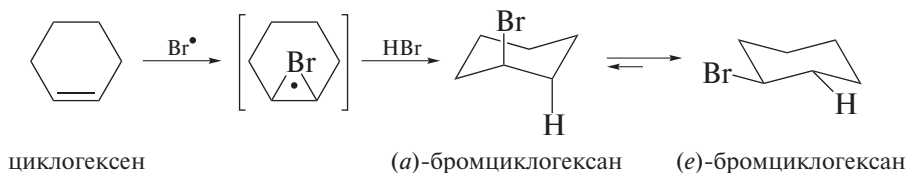
Иод по радикальному механизму присоединяется к алкенам крайне трудно из-за низкой активности атомарного иода. Напротив, высокая активность атомарного хлора не способствует развитию длинных радикальных цепей при хлорировании.

Гидробромирование

Рассмотренное выше гидробромирование алкенов строго следует правилу Марковникова и протекает по механизму электрофильного присоедине-

Реакция протекает, таким образом, как радикально-цепной процесс. При низких температурах ($-80\text{ }^{\circ}\text{C}$) радикальная реакция бромоводорода с алкеном идет как *анти*-присоединение вследствие промежуточного образования циклического бромониевого радикала.

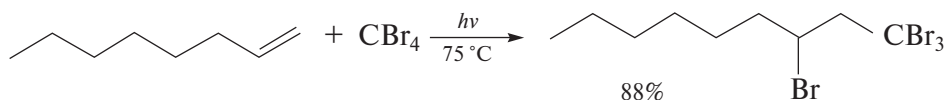
В реакциях циклогексена и его производных сначала образуются диаксиальные *анти*-аддукты.



В зависимости от наличия других заместителей в молекуле образовавшегося циклогексана первоначальный аддукт принимает наиболее устойчивую конформацию. При комнатной температуре стереоселективность присоединения снижается и образуется смесь *цис*- и *транс*-аддуктов.

Другие реакции радикального гидрогалогенирования практического значения не имеют. HCl и HI крайне малоактивны в радикальном присоединении к алкенам в указанных условиях. Связь $\text{H}-\text{Cl}$ оказывается слишком прочной к гомолитическому разрыву. Напротив, молекула HI легко образует атомарный иод, который, однако, малореакционноспособен.

Вместе с тем, по радикальному механизму к алкенам могут присоединяться другие соединения, способные к гомолитическому разрыву связей: сероводород, тиолы, дисульфиды, CCl_4 , CBr_4 .

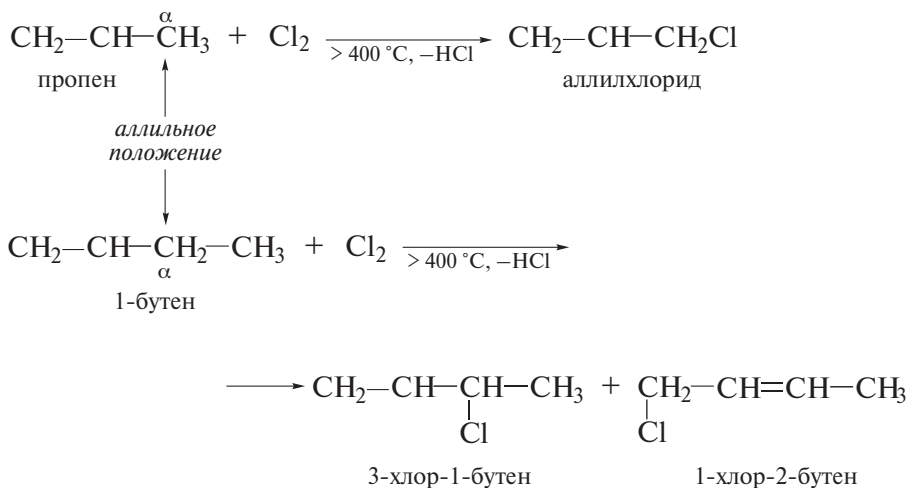


Задача 5.5. Преимущественным стереохимическим путем радикального присоединения HBr к 5-*трет*-бутил-1-хлорциклогексену является *анти*-присоединение. Нарисуйте структурную формулу продукта реакции. Определите стереохимию хиральных центров по *R,S*-номенклатуре. Дайте полное название продукта по номенклатуре ИЮПАК.

5.4.3. Радикальное замещение

Радикальное присоединение хлора и брома к алкенам протекает быстро и обратимо при невысоких температурах. При повышении температуры выше $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ обратная реакция становится столь быстрой, что начинает преобладать тенденция к отрыву атома водорода. Взаимодействие гомологов этилена с галогенами (Cl_2 , Br_2) при высоких температурах (выше $400\text{ }^{\circ}\text{C}$) ведет

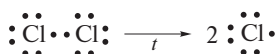
только к замещению атома водорода в аллильном положении на галоген и называется **аллильным замещением**. Двойная связь при этом в конечном продукте сохраняется.



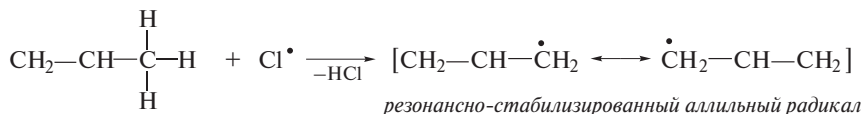
Реакция протекает как цепной процесс **радикального замещения** (S_R). Высокая температура способствует гомолизу молекулы хлора и образованию радикалов.

Механизм реакции приведен ниже.

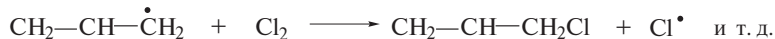
Стадия 1 — инициирование цепи:



Стадия 2 — развитие цепи (образование аллильного радикала):



Стадия 3 — продолжение цепи:



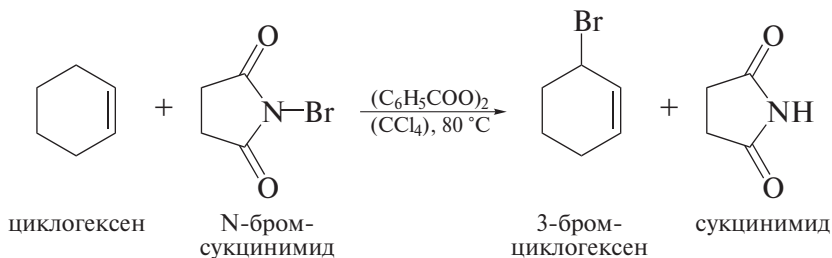
Предпочтительность аллильного положения в реакциях радикального замещения определяется, таким образом, повышенной устойчивостью стабилизированного резонансом промежуточно образующегося аллильного радикала.

Повышенная стабильность аллильного радикала находит отражение и в значениях энергий соответствующих С—Н-связей. Ниже сравниваются

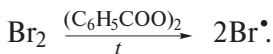
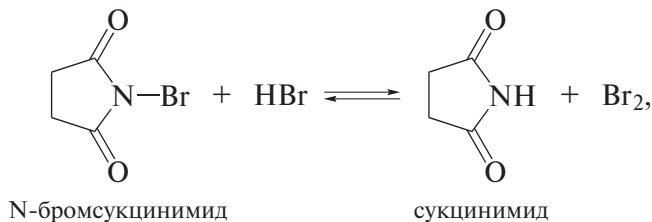
теплоты ΔH° гомолитического разрыва связей в молекулах этана и пропена (см. табл. 2.4).

Соединение	ΔH° , кДж/моль (ккал/моль)
$\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{H}$	423 (101)
$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2-\text{H}$	364 (87)

Удобным методом аллильного галогенирования алкенов является их взаимодействие с N-галогенсукцинимидом в CCl_4 в присутствии пероксидов, в частности бромирование циклогексена N-бромсукцинимидом в присутствии пероксида бензоила — **реакция Воля–Циглера** (найдена А. Волем в 1919 г. и значительно усовершенствована К. Циглером в 1942 г.).

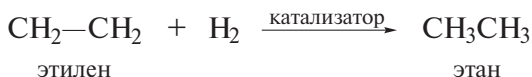


Эта реакция также идет как радикально-цепной процесс с участием атомов брома. Источником брома являются N-бромсукцинимид и сопровождающие его применение следы HBr .

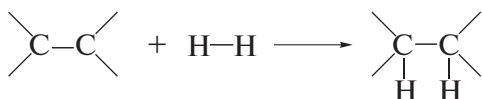


5.4.4. Гидрирование

Реакция гидрирования алкенов представляет собой присоединение водорода по двойной связи:



Термодинамически эта реакция весьма выгодна:



Связь	C=C	H—H	C—C	C—H
Энергия связи (кДж/моль)	611	431	343	412,5

Энергия разрывающихся C=C- и H—H-связей ($\sum E_{\text{разр.св}}$) = 1042 кДж/моль (249 ккал/моль)

Энергия образующихся C—C- и 2C—H-связей ($\sum E_{\text{обр.св}}$) = 1168 кДж/моль (279 ккал/моль)

ΔH (реакции) = $\sum E_{\text{разр.св}} - \sum E_{\text{обр.св}} = 1042 - 1168 = -126$ кДж/моль (−30,1 ккал/моль)

Гидрирование алкенов является одной из реакций, которые применяют для оценки относительной термодинамической устойчивости изомерных алкенов. Различия в теплотах гидрирования определяют устойчивость соответствующих изомеров (см. обсуждение в разд. 5.3). На энергетической диаграмме (рис. 5.3) сравниваются теплоты гидрирования изомерных бутенов.

Как видно, (*E*)-2-бутену соответствует наименьший тепловой эффект гидрирования, а следовательно, и наиболее высокая устойчивость исходно-

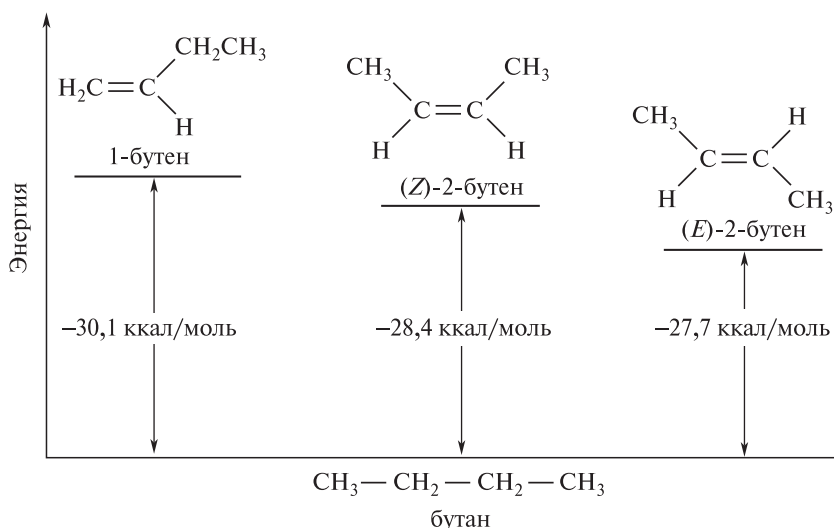


Рис. 5.3. Энергетическая диаграмма теплот гидрирования изомерных бутенов

го алкена. Гидрирование 1-бутена сопровождается наибольшим тепловым эффектом, поскольку этот алкен обладает наибольшим запасом энергии и поэтому является наименее устойчивым. В целом, сравнение теплот гидрирования доказывает, что более замещенные алкены более устойчивы, чем менее замещенные, а *транс*-изомеры более устойчивы, чем *цис*-изомеры.

Гетерогенное каталитическое гидрирование

Несмотря на высокую экзотермичность, гидрирование двойной связи не наблюдается в отсутствие катализатора. При гетерогенном гидрировании в качестве катализатора применяют тонкоизмельченные металлы — в чистом виде или нанесенные на инертные носители (BaSO_4 , активированный уголь). Наиболее активные металлы — платина, палладий, рутений и родий — применяются на носителях (Pd/C , Pd/BaSO_4 , $\text{Ru/Al}_2\text{O}_3$, Rh/C) без давления и температурах не выше комнатной ($0\text{--}20^\circ\text{C}$). Менее активный катализатор — никель — применяют в виде так называемого «никеля Ренея», который получают обработкой сплава Ni-Al горячей водной щелочью для удаления алюминия. В этом случае гидрирование проводят при температуре $50\text{--}100^\circ\text{C}$ и под давлением $5\text{--}10$ атм. Выдающийся вклад в изучение гидрирования органических соединений в присутствии металлов внес **П. Сабатье** (Нобелевская премия, 1912 г.).

Гетерогенное гидрирование алкенов протекает на твердой поверхности металла-катализатора. При этом имеет место **гетерогенный катализ**.

Металлы-катализаторы способны адсорбировать водород и образовывать координационные связи с алкенами. Реакция идет на поверхности металла стереоспецифично как *син*-присоединение (рис. 5.4).

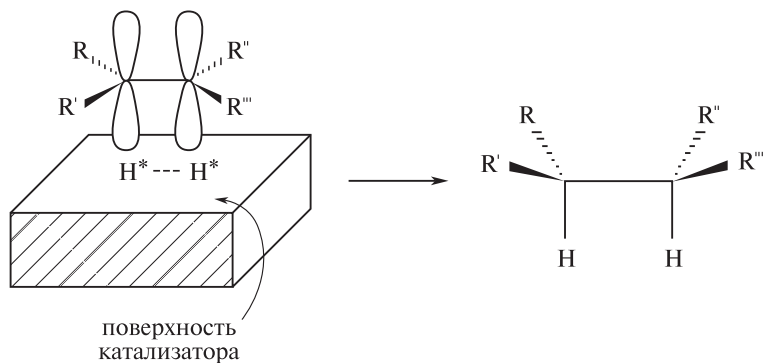
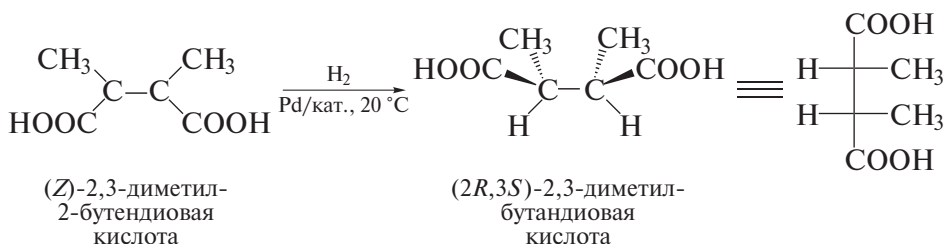


Рис. 5.4. Схема *син*-присоединения водорода к алкенам при их гетерогенном каталитическом гидрировании

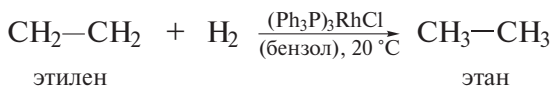
Например, гидрирование (*Z*)-2,3-диметил-2-бутендиовой кислоты над палладием дает исключительно (*2R,3S*)-2,3-диметилбутандиовую кислоту в виде *мезо*-соединения:



Двойная связь в алкенах гидрируется с более высокой скоростью, нежели кратные связи в других функциональных группах: C=O, COOH, COOR, CN. Поэтому гидрирование ненасыщенных кетонов, карбоновых кислот, сложных эфиров, нитрилов может быть проведено в мягких условиях (0–20 °C, атм. давление) и региоселективно.

Гомогенное каталитическое гидрирование

Каталитическое гидрирование можно проводить и в растворе. В этом случае оно идет как гомогенный каталитический процесс (*гомогенный катализ*). Одним из наиболее часто применяемых при этом катализаторов является родийтрис(трифенилфосфин)хлорид (*катализатор Уилкинсона*), растворимый, в частности, в бензоле.



Согласно схеме механизма (см. т. II, разд. 15.2.2), реакция протекает в координационной сфере родия так, что оба атома водорода могут присоединяться по двойной связи только с одной стороны молекулы алкена. Процесс осуществляется, таким образом, как и при гетерогенном гидрировании, по схеме *син*-присоединения.

Гомогенное гидрирование имеет ряд преимуществ. Не происходит изомеризации алкена и гидрогенолиза C=C-связей, что нередко сопровождается гетерогенно-каталитические реакции. Гомогенное гидрирование, кроме того, является более селективным и позволяет, например, избирательно восстанавливать двойные связи в диенах.

Задача 5.6. Каталитическое гидрирование 1,4-диметилциклопентена дает смесь продуктов. Каково их строение?

5.4.5. Окисление

Окисление алкенов может проходить в нескольких направлениях:

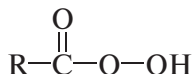
1) с сохранением углеродного скелета молекулы; так протекают эпексидирование и гидроксидирование двойной связи;

2) с разрывом C=C-связи; так идут озонолит и истерпывающее окисление алкенов.

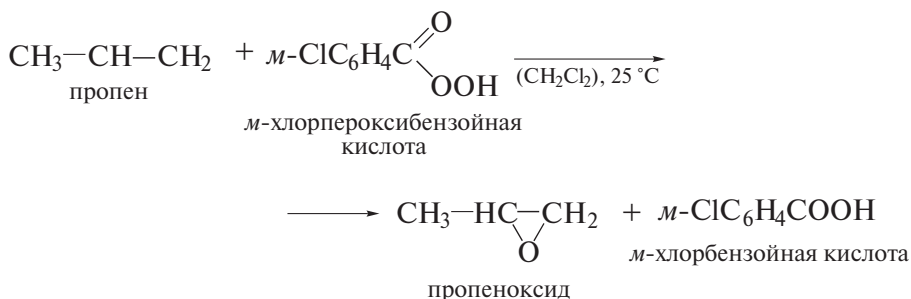
В зависимости от типа окисления применяют различные окислители.

Эпексидирование

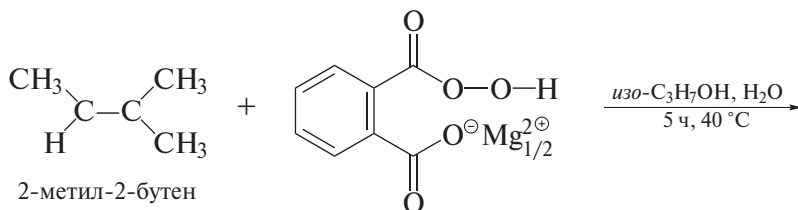
Образование эпексиды (циклического простого эфира) при действии пероксикарбоновой кислоты (или надкислоты) на алкен называют *эпексидированием* (*реакция Прилежаева*, 1909 г.). Пероксикарбоновые кислоты отличаются тем, что аналогично пероксиду водорода содержат простую O—O-связь.

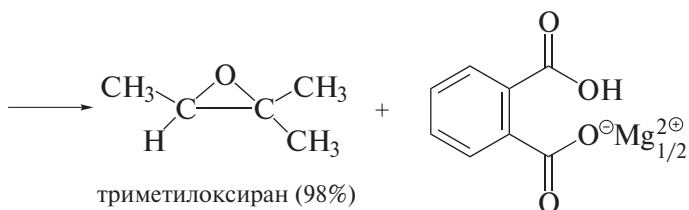


Как правило, пероксикарбоновые кислоты весьма неустойчивы и должны храниться при низких температурах. На практике ранее для эпексидирования чаще других надкислот применяли *м*-хлорпероксидбензойную кислоту. В качестве растворителя пригодны инертные неполярные растворители (бензол, метиленхлорид, хлороформ).

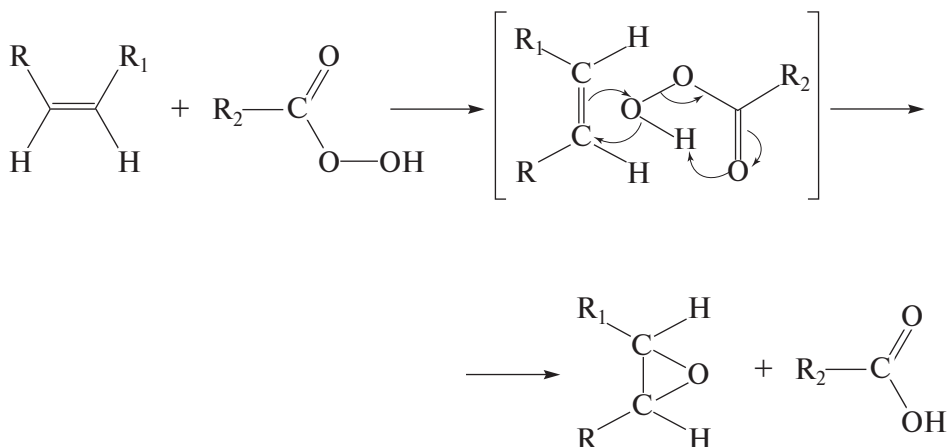


В настоящее время значительное применение находит монопероксифталевая кислота в виде Mg-соли. Этот реагент можно применять в смесях органических растворителей с водой.





Эпокси́дирование рассматривают как синхронный согласованный процесс, в котором не участвуют ионные интермедиаты. Процесс стереоспецифичен, поскольку его результатом является *син*-присоединение атома кислорода по одну сторону двойной связи.

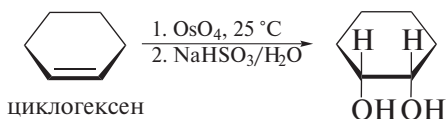


Гидроксирование

Известен ряд окислительных реагентов, с помощью которых в мягких условиях возможно присоединение двух гидроксильных групп к алкену.

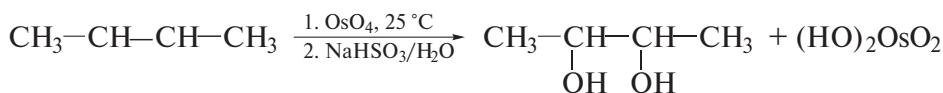
Реакция гидроксирования алкенов, протекающая под действием холодного раствора перманганата калия и сопровождаемая его обесцвечиванием, известна как **реакция Вагнера** (1888 г.). Она имеет в настоящее время незначительное синтетическое применение, поскольку сопровождается образованием значительного числа побочных продуктов. Однако эта реакция может применяться при изучении строения органического соединения как качественная проба на двойную связь. Гидроксирование циклогексена действием водного раствора перманганата калия на холоду впервые провел В.В. Марковников. В настоящее время для гидроксирования алкенов чаще всего применяют оксид осмия(VIII) (**реакция Криге**, 1936 г.). В качестве растворителя в этом случае возможно применение эфира, бензола, циклогексана, хлороформа. Наилучшие результаты дает применение пиридина, который катализирует реакцию.

При окислении оксидом осмия(VIII) или водным раствором перманганата калия образуются *цис*-вицинальные двухатомные спирты (диолы или гликоли).



цис-1,2-циклогексанидиол

Как следует из конфигурации получаемого диола, реакция является стереоспецифичной и протекает по типу ***син*-присоединения**, т. е. атака атомов углерода двойной связи окислителем осуществляется с одной и той же стороны (сверху или снизу) плоскости молекулы алкена:

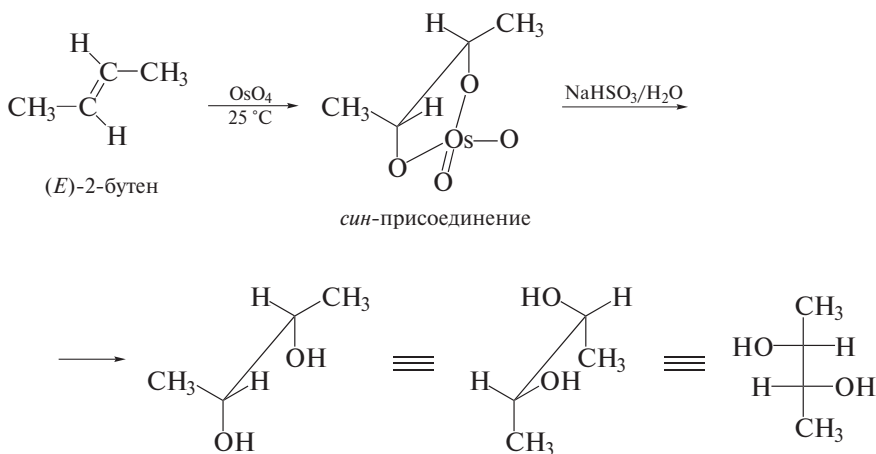


(*E*)-2-бутен

смесь *трео*-энантиомеров

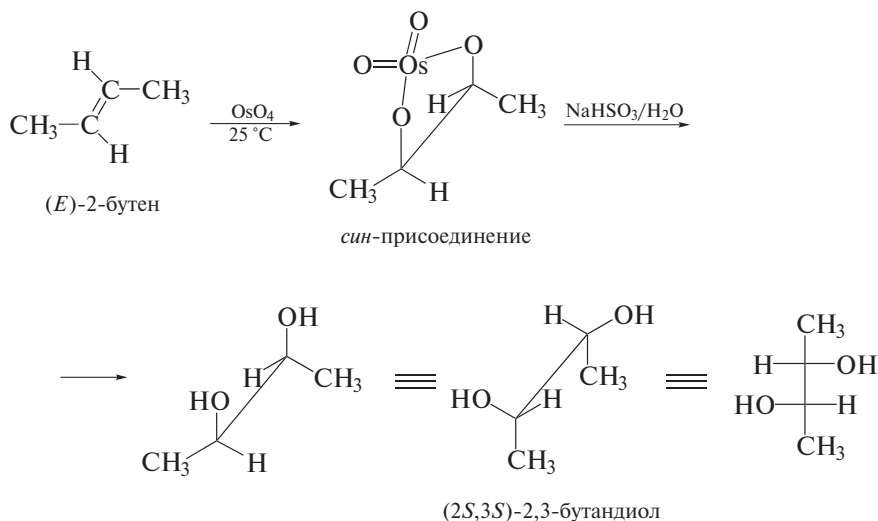
На начальной стадии оксид осмия(VIII) присоединяется к алкену, образуя циклический эфир. При обработке этого эфира восстановителем (Zn-пыль, NaHSO₃ или Na₂SO₃ в воде) связи Os—O легко разрываются, что и ведет к 1,2-диолу.

Присоединение OsO₄ снизу:



(2*R*,3*R*)-2,3-бутандиол

Присоединение OsO_4 сверху:

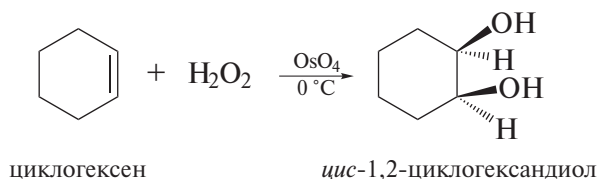


Вследствие равновероятности присоединения OsO_4 к плоской молекуле алкена сверху и снизу в результате гидроксилирования (E)-2-бутена образуется рацемическая форма — смесь энантиомеров (2R,3R- и 2S,3S-)2,3-бутандиола *трео*-ряда в соотношении 1 : 1.

Гидроксилирование (Z)-2-бутена в аналогичных условиях дает один и тот же (2R,3S)-2,3-бутандиол. Он не имеет оптической активности, поскольку является *мезо*-формой.

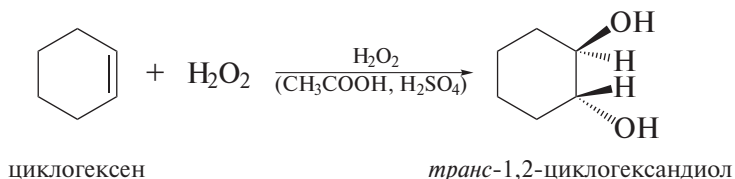
Оксид осмия(VIII) OsO_4 применяется в эквимольном к алкену количестве. Однако, учитывая высокую стоимость этого реагента, следует иметь в виду методики, в которых его каталитическое действие усиливается добавлением пероксида водорода (**реагент Майласа**, 1936 г.).

Убедительным доказательством факта *син*-присоединения и при применении реагента Майласа является образование диолов исключительно *цис*-строения при гидроксилировании циклоалкенов:



анти-1,2-Гидроксилирование алкена можно провести действием 30%-го пероксида водорода в уксусной кислоте в присутствии каталитических количеств конц. H_2SO_4 при комнатной температуре. В этих условиях реакция

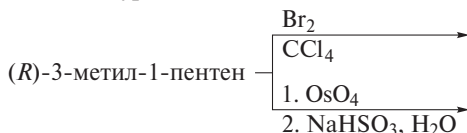
идет с промежуточным образованием эпоксида (подробнее о реакциях эпоксидов см. в т. II, разд. 18.2.2):



***транс*-1,2-Циклогександиол.** К циклогексену (28,9 г; 0,35 моль) при энергичном перемешивании и комнатной температуре медленно прибавляют смесь уксусной кислоты (43,9 г; 0,73 моль), 30%-го пероксида водорода (43,9 г, 0,39 моль) и конц. H_2SO_4 (4,5 г). Смесь нагревают до полного осветления (2–3 ч), после чего нейтрализуют. Продукт экстрагируют эфиром. Эфир упаривают, получают кристаллы, т. пл. 103–104 °С. Выход 21,5 г (53%).

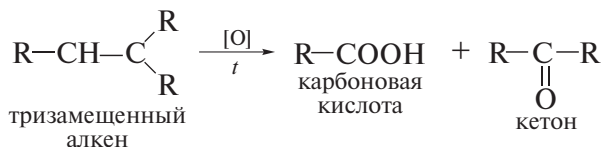
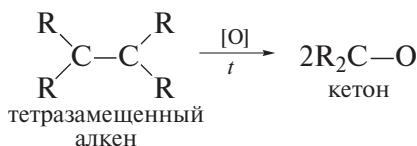
Гидроксилирование действием пероксида водорода в муравьиной или трифторуксусной кислоте не требует применения H_2SO_4 .

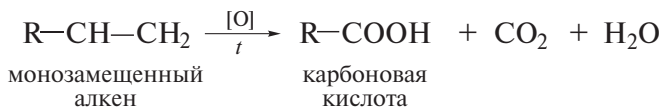
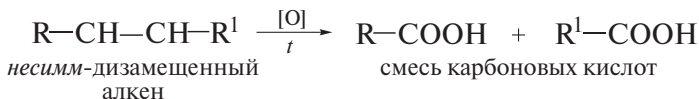
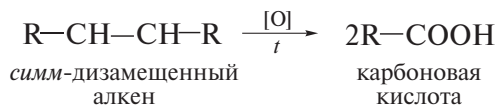
Задача 5.7. Завершите следующие реакции. Дайте их механизмы. Определите стереохимию хиральных центров в продуктах реакций. Назовите продукты по систематической номенклатуре.



Окислительное расщепление алкенов. Озонолиз

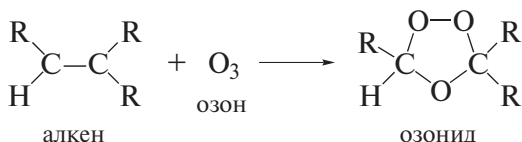
Если окисление алкенов щелочным раствором перманганата калия проводить при нагревании, то первоначально образующиеся диолы расщепляются с разрывом C—C-связи. Такую реакцию следует рассматривать как окислительное расщепление алкена. Продуктами окислительного расщепления (в зависимости от строения алкена) являются карбоновые кислоты и (или) кетоны.



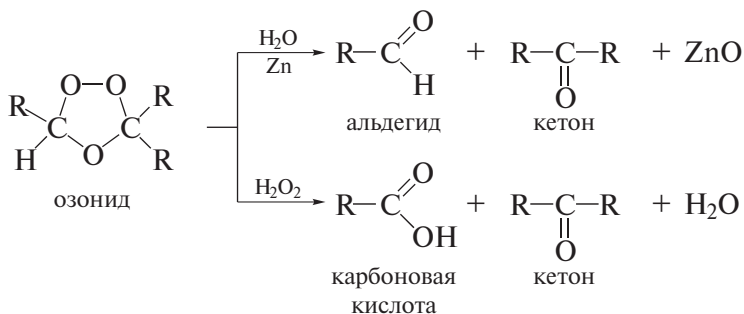


Перманганат калия окисляет алкены при нагревании энергично и избирательно (особенно в кислой среде). Окислительное расщепление алкенов можно провести в присутствии более избирательно действующего окислителя — озона. Этот процесс, называемый **озонолизом**, состоит из двух последовательных превращений.

1. Присоединение озона к алкену (озонирование) с образованием озонида:

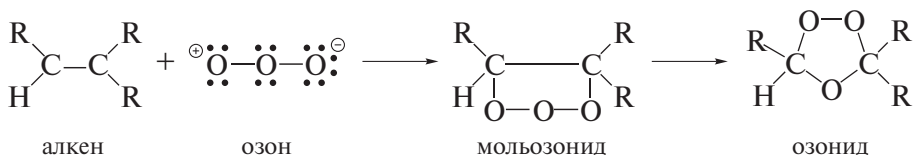


2. Разложение озонида, которое проводят под действием или восстановителя (цинковая пыль в уксусной кислоте, диметилсульфид $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ в метаноле, трифенилфосфин PPh_3), или гидролизом (окислительное разложение):

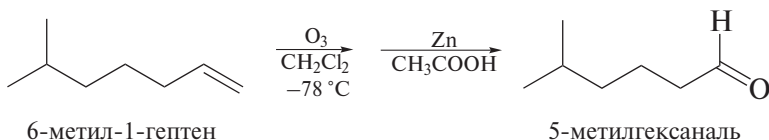


Первую стадию — стадию озонирования — проводят, пропуская смесь 5–10% озона с кислородом через раствор алкена в инертном растворителе при низкой температуре (как правило, -78°C ; смесь сухого льда с изопропиловым спиртом). При этом за счет 1,3-диполярного циклоприсоединения по двойной связи образуется мольозонид. Мольозонид

неустойчив и быстро перегруппировывается до озонида даже при низкой температуре.

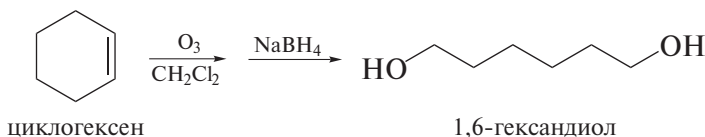


Озони́ды также очень нестабильны, их разложение может сопровождаться взрывом. Как правило, их не выделяют из реакционной смеси, а подвергают разложению. Чаще всего, разложение озонида проводят действием восстановителя (восстановительное разложение). Как показано выше, продуктами озонлиза в этом случае являются альдегиды и кетоны.

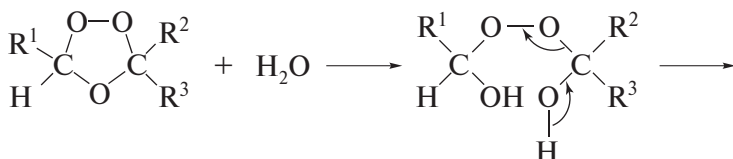


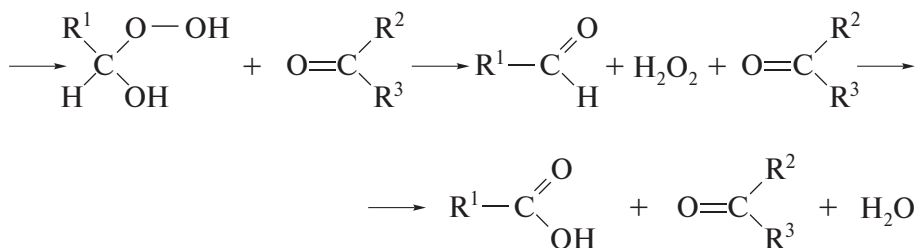
5-Метилгексаналь. Раствор 6-метил-1-гептена в метиленхлориде при -78°C (смесь ацетона с сухим льдом) обрабатывают озонем. Затем к хорошо размешиваемой смеси добавляют Zn-пыль и 50%-ю уксусную кислоту, после чего кипятят 1 ч. Продукт экстрагируют эфиром, обрабатывают иодидом калия для удаления следов пероксидов, промывают водой, сушат и перегоняют, т. кип. 144°C .

Если озонид обрабатывают натрийборгидридом, то в качестве конечных продуктов получают смесь соответствующих спиртов. Циклоалкены в этих условиях образуют диолы:

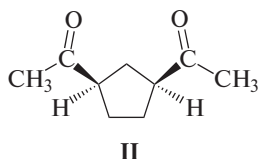


Значительно реже озони́ды разлагают действием воды. Продуктами их разложения при этом оказываются карбонильные соединения и пероксид водорода, который окисляет альдегиды до карбоновых кислот (окислительное разложение). Протекающие при этом превращения можно представить следующей схемой.



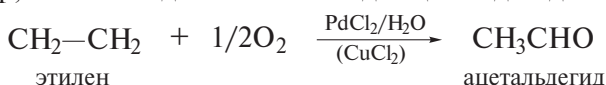


Задача 5.8. Озонирование углеводорода **I** (C_9H_{14}) и последующий гидролиз озонида дает diketон **II**. Какова структура углеводорода **I**?



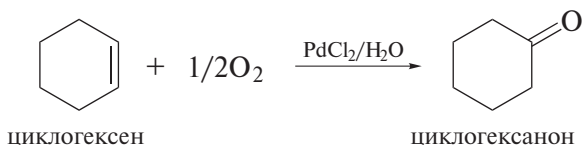
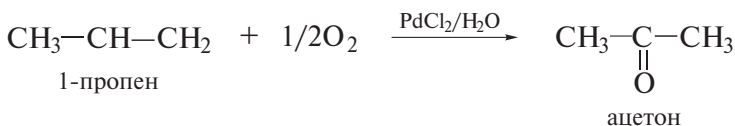
Окисление алкенов в присутствии солей палладия

Алкены окисляют и в присутствии солей палладия (*Вакер-процесс*). Например, этилен гладко окисляется до ацетальдегида:



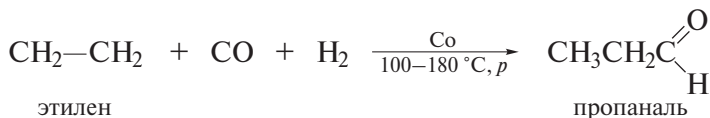
Реакция идет в кислой среде, не сопровождается изменением числа атомов углерода в молекуле этилена. В настоящее время Вакер-процесс — основной источник получения ацетальдегида в промышленных масштабах.

Окисление гомологов этилена в тех же условиях идет по наименее гидрогенизированному атому углерода двойной связи с образованием кетонов. В частности, при окислении пропена получают ацетон, а при окислении циклогексена — циклогексанон.



Гидроформилирование алкенов

К реакциям окисления условно можно отнести и гидроформилирование алкенов. Реакция алкенов с оксидом углерода(II) и водородом служит примером все возрастающей роли комплексов переходных металлов в химии алкенов. Реакция идет под давлением и при нагревании в присутствии комплексов переходных металлов и является одним из наиболее эффективных методов получения альдегидов. Эта реакция называется гидроформилированием алкенов, а соответствующий процесс в промышленности относят к числу процессов *оксо-синтеза*.



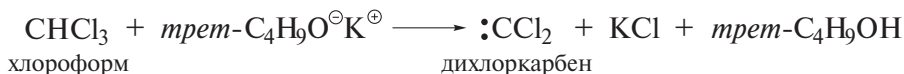
5.4.6. Присоединение карбенов и карбеноидов

Карбеном называют нейтральную высокореакционноспособную частицу общей формулы $:\text{CR}_2$, которая в валентной оболочке атома углерода имеет только шесть электронов и, следовательно, является электрофилом.

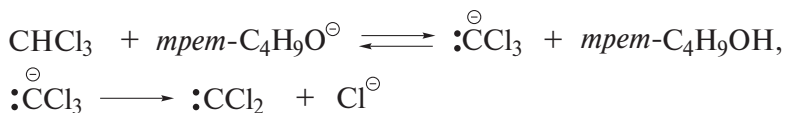
Известно несколько способов генерации карбенов. Так, собственно карбен $:\text{CH}_2$ образуется в результате термического или фотохимического разложения кетена и диазометана:



Одной из реакций, в которой может быть получен дихлоркарбен $:\text{CCl}_2$, является реакция хлороформа с сильным основанием:

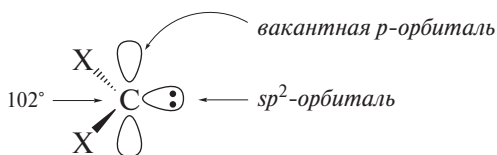


Вследствие электроноакцепторного действия трех атомов хлора хлороформ — весьма сильная СН-кислота. Поэтому первой стадией при получении дихлоркарбена является ионизация молекулы хлороформа. Последующее отщепление хлорид-иона от трихлорметил-аниона ведет к образованию дихлоркарбена.

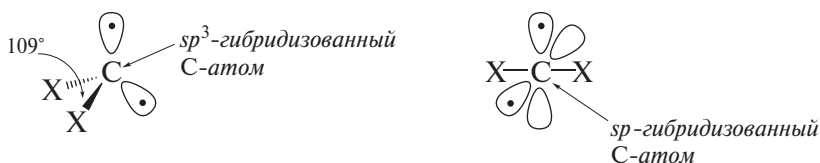


Полагают, что атом углерода в карбенах $:\text{CX}_2$ находится в состоянии sp^2 -гибридизации. Две его sp^2 -гибридные орбитали участвуют в ковалентном связывании с заместителями X, а третья занята НЭП.

В такой электронной конфигурации карбен может выполнять роль основания и выступать, например, в качестве донора в реакциях комплексообразования. В то же время одна p -орбиталь углерода в карбенах остается вакантной, что объясняет их электрофильный характер и кислотные свойства в терминах обобщенной теории кислот и оснований (см. разд. 1.12). Эта, так называемая **синглетная форма карбена** показана ниже.

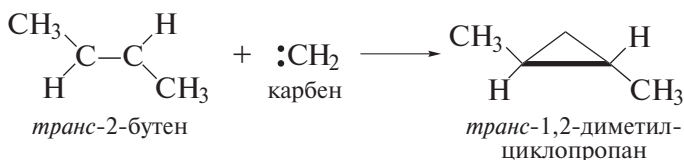
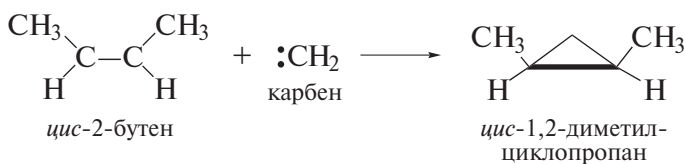


Теоретически карбен может находиться и в **триплетной форме**. Согласно теории ОВЭП (см. разд. 1.4), атом углерода в триплетном карбене должен быть sp^3 -гибридизован. Однако по результатам квантово-химических расчетов состояние С-атома триплетного карбена приближается к sp -гибридному.



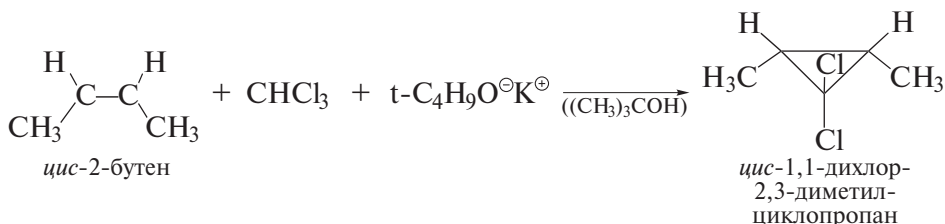
Принципиальное значение выбора между двумя структурами карбена заключается в том, что синглетный и триплетный карбены должны давать различные стереохимические результаты в реакциях циклоприсоединения. Реакции синглетного карбена должны протекать по синхронному механизму с одновременным завязыванием связей с обоими С-атомами алкена, т. е. стереоспецифично. Реакции триплетного карбена должны идти в две стадии, что исключает их стереоспецифичность.

цис-2-Бутен дает только *цис*-1,2-диметилциклопропан, а *транс*-2-бутен — только *транс*-1,2-диметилциклопропан. Этот факт стереоспецифического *син*-присоединения однозначно согласуется с синглетной природой карбена.

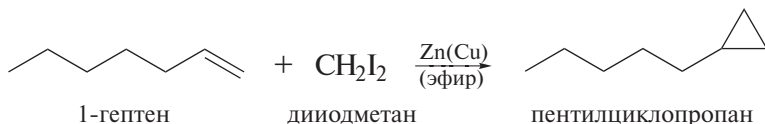


Однако, если фотолиз проводят в газовой фазе, синглетный карбен до взаимодействия с алкеном успевает трансформироваться в триплетную (более стабильную) форму, вследствие чего при взаимодействии с *цис*- и *транс*-2-бутенами в этих условиях образуются смеси *цис*- и *транс*-1,2-диметилциклопропанов.

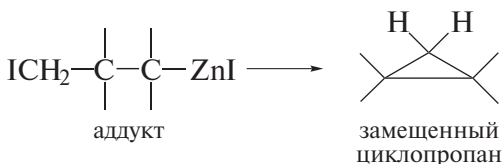
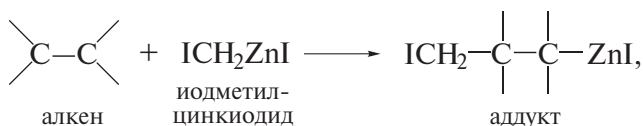
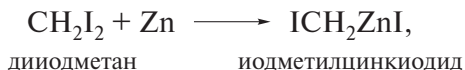
Еще более сильными электрофилами являются дихлор- и дибромкарбены :CCl₂ и :CBr₂. Присоединение к алкенам в растворах протекает высокостереоспецифично.



В ряде реакций образование карбенов как кинетически независимых частиц не доказано, однако промежуточные соединения в этих реакциях ведут себя подобно карбенам. Такие соединения называют **карбеноидами**. Как пример отметим **реакцию Симмонса–Смита** (1958 г.), в которой алкен обрабатывают диодметаном в присутствии цинковой пыли, активированной медью:



Реакция начинается с образования иодметилцинкиодида, который и выступает затем в качестве карбеноидной частицы.



Реакция Симмонса—Смита является одним из наиболее удобных лабораторных способов генерации карбеноидов и часто применяется для циклопропанирования алкенов.

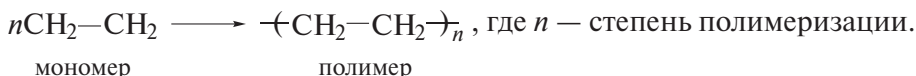
❗ ОБРАТИТЕ ВНИМАНИЕ!

Карбеном называют частицу, содержащую нейтральный двухвалентный атом углерода, имеющий только шесть валентных электронов: НЭП и четыре электрона, которые участвуют в образовании двух ковалентных связей. В синглетном состоянии карбена на атоме углерода имеется вакантная орбиталь. Формально карбены могут рассматриваться и как основания, и как кислоты Льюиса.

5.4.7. Полимеризация

Важнейшей областью применения этилена и пропилена является производство полимеров; производство полиэтилена в 2004 г. в США составило 17,3 млн тонн, а полипропилена — 8,4 млн тонн.

Полимеризацией называют химический процесс, в котором молекулы ненасыщенного углеводорода присоединяются одна к другой за счет разрыва π-связей и образования новых σ-связей:



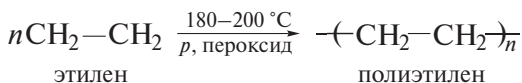
Молекулы, вступающие в реакцию полимеризации, называют **мономерами**. Высокомолекулярные соединения, образующиеся при полимеризации, называют **полимерами**. Полимер, полученный из одинаковых мономеров, называют **гомополимером**. Полимер, полученный из различных мономеров, называют **гетерополимером**, или **сополимером**.

Число молекул, соединяющихся друг с другом, определяет **степень полимеризации**. **Олигомеризация** приводит к низкомолекулярным полимерам — олигомерам: димерам ($n = 2$), тримерам ($n = 3$) и т. д. **Ценная полимеризация** сопровождается образованием высокомолекулярных соединений с $n > 1000$.

Большинство реакций полимеризации алкенов, имеющих промышленное значение, протекают по цепному механизму и, в зависимости от характера реагента, инициирующего процесс, могут быть **свободнорадикальными**, **катионными**, **анионными** и **ионно-координационными**.

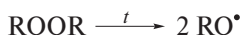
Свободнорадикальная полимеризация

Примером свободнорадикальной полимеризации является получение в промышленности полиэтилена высокого давления, поливинилхлорида и тефлона.



Реакция представляет собой радикально-цепной процесс.

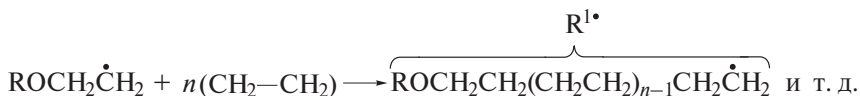
Стадия 1 — инициирование:



Стадия 2 — зарождение цепи:



Стадия 3 — рост цепи:



Стадия 4 — обрыв цепи:

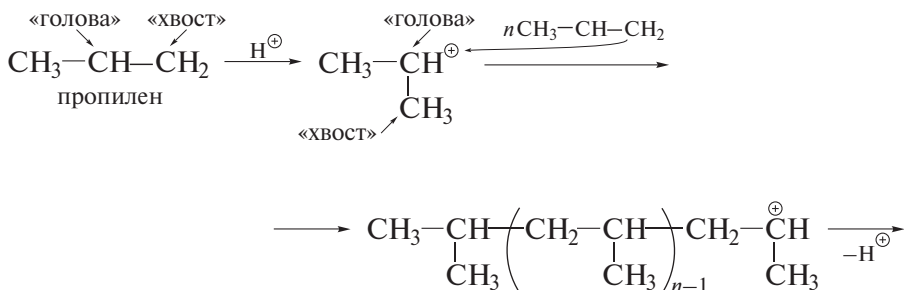


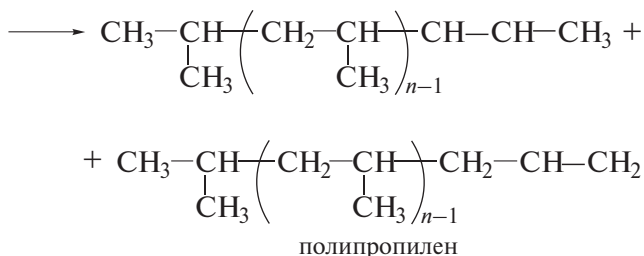
Радикальной полимеризации легко подвергаются алкены, содержащие при двойной связи арильную, сложноэфирную, нитрильную группы или атом галогена, поскольку эти группы способны стабилизировать промежуточно образующиеся радикалы.

Гомологи этилена, в частности пропилен и изобутилен, полимеризуются по радикальному механизму с трудом. Для них наиболее характерна катионная и ионно-координационная полимеризация.

Катионная полимеризация

Катионная полимеризация идет по механизму, включающему промежуточное образование карбокатионов, обычно в присутствии кислот (H_2SO_4 , H_3PO_4 , HF , BF_3 , AlCl_3 и т. д.). По этому механизму полимеризуются алкены, из которых образуются сравнительно устойчивые карбокатионы: изобутилен, стирол, виниловые эфиры.

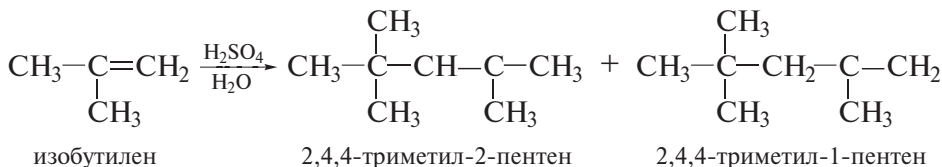


**! ОБРАТИТЕ ВНИМАНИЕ!**

Процесс идет по принципу присоединения «голова к хвосту»!

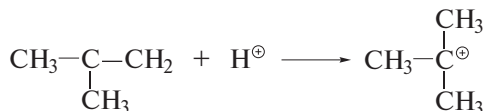
Катионная полимеризация редко используется для получения промышленных полимеров, однако применяется для димеризации и тримеризации разветвленных алкенов.

В частности, примером олигомеризации является димеризация изобутилена, протекающая под действием 60%-й H_2SO_4 (реакция впервые изучена А.М. Бутлеровым):

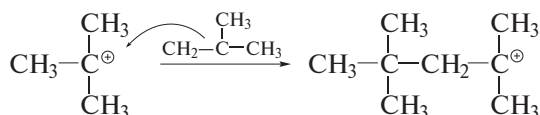


Механизм димеризации алкенов приведен ниже.

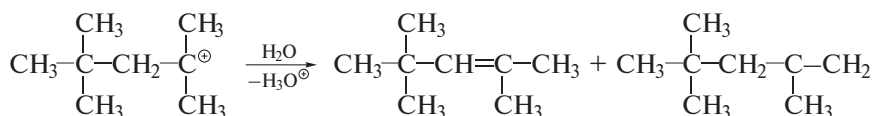
Стадия 1 — присоединение протона к алкену с образованием карбокатиона:



Стадия 2 — взаимодействие карбокатиона с алкеном:



Стадия 3 — стабилизация карбокатиона с отщеплением протона:



Каталитическое гидрирование полученной смеси дает 2,2,4-триметилпентан (изооктан), применяемый в качестве стандарта при определении октанового числа бензинов.

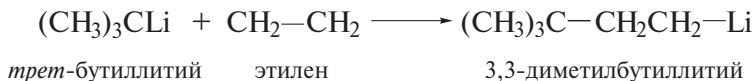
Недостатком и радикальной, и ионной полимеризации является образование **нестереорегулярных (атактических) полимеров**, т. е. полимеров, в которых нет определенной ориентации в пространстве боковых групп, присоединенных к основной цепи.



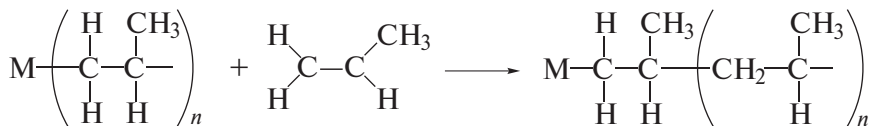
Такие полимеры имеют невысокие эксплуатационные характеристики (прочность, стабильность при хранении).

Анионная и ионно-координационная полимеризация

Анионная полимеризация инициируется присоединением нуклеофила по двойной связи. Простые алкены инертны к большинству нуклеофильных или основных реагентов, однако реагируют с очень сильными нуклеофилами. Например, *трет*-бутиллитий легко присоединяется к этилену. При анионной полимеризации рост цепи протекает, таким образом, с участием карбанионов.



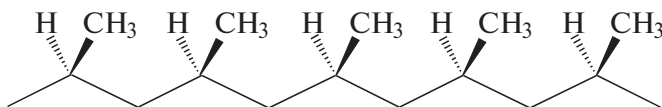
Исключительно важное практическое применение имеет ионно-координационная полимеризация, которая также протекает под действием металлоорганических соединений, чаще всего **катализатора Циглера–Натта** $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al} + \text{TiCl}_4$, и используется, в частности, для получения полиэтилена низкого давления и полипропилена.



Здесь М — фрагмент катализатора Циглера–Натта.

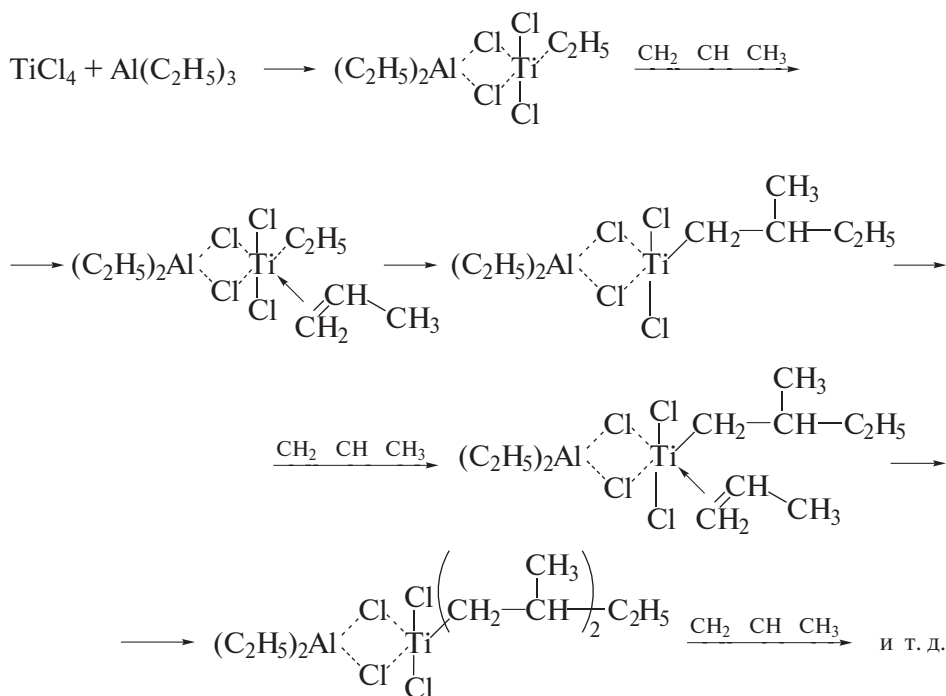
В начале 1950-х годов **К. Циглер** в ГДР, а **Дж. Натта** в Италии независимо друг от друга изучили этот тип полимеризации, за что в 1963 г. совместно удостоились Нобелевской премии.

Важным преимуществом ионно-координационной полимеризации является стереоспецифичность: в ее ходе образуются **стереорегулярные (изотактические) полимеры**. Полимеры, полученные в этих условиях, отличаются высоким качеством. Полиэтилен низкого давления имеет более высокую плотность и температуру плавления по сравнению с полиэтиленом высокого давления. В случае пропилена речь идет об образовании полимера, в котором все метильные группы расположены по одну сторону от основной полимерной цепи.



стереорегулярный полипропилен

Ключевой стадией процесса, определяющей стереоспецифичность ионно-координационной полимеризации, является внедрение координационно связанного алкена в σ -связь Ti—C:



Механизмы каталитического влияния комплексов переходных металлов рассматриваются также в т. II, разд. 15.2.2.

НАИБОЛЕЕ ВАЖНЫЕ ПРЕДСТАВИТЕЛИ

Этилен получают термической переработкой погнонов нефти. В США в 2004 г. было произведено около 25 млн тонн этилена. Этилен — бесцветный газ со слабым запахом, незначительно растворим в воде, умеренно — в этаноле, хорошо — в диэтиловом эфире. Этилен служит важнейшим сырьевым источником основного органического синтеза. Его применяют для производства этиленгликоля, этиленоксида, этанола, акрилонитрила, диоксана, ацетальдегида, уксусной кислоты, стирола, пропионового альдегида, 1-пропанола, винилхлорида, винилацетата, дихлорэтана, полиэтилена. Т. самовоспл. 540 °С. Обладает слабым наркотическим действием. ПДК 50 мг/м³.

Пропилен получают совместно с этиленом при пиролизе и крекинге нефтяного сырья различных видов. В США в 2004 г. было произведено свыше 15 млн тонн пропилена. Пропилен — бесцветный газ со слабым запахом. Малорастворим в воде, хорошо — в этаноле и уксусной кислоте. Пропилен служит сырьем для получения 2-пропанола, ацетона, кумола, акрилонитрила, глицерина, изопрена, полипропилена.

н-Бутены выделяют из бутан-бутиленовой фракции продуктов крекинга нефтяных погнонов, получают дегидрированием *н*-бутана. *н*-Бутены — бесцветные газы, плохо растворяются в воде, растворяются в органических растворителях. Применяют для получения 1,3-бутадиена, малеинового ангидрида, метилэтилкетона. Обладают наркотическим действием. ПДК 1-бутена 50 мг/м³, 2-бутена 150 мг/м³.

Изобутилен получают гидратацией C₄-фракции продуктов крекинга нефтяных погнонов с последующей дегидратацией, а также дегидрированием изобутана. Применяют для получения полиизобутилена, бутилкаучука, изопрена, диизобутилена. ПДК 100 мг/м³.

Для углубленного изучения

РЕАКЦИИ АЛКЕНОВ С ДРУГИМИ ЭЛЕКТРОФИЛЬНЫМИ РЕАГЕНТАМИ

Реакции электрофильного присоединения к двойной углерод-углеродной связи являются наиболее распространенными превращениями алкенов. Ниже обсуждены реакции алкенов с другими электрофильными реагентами, которые значительно расширяют возможности функционализации алкенов. Важно отметить при этом, что они следуют общим закономерностям реакций алкенов *Ad_E*-типа [1,2].

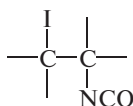
Среди других реакций электрофильного присоединения алкенов целесообразно выделить значительную группу реакций с участием электрофильного иода. Выше уже отмечалось, что циклический галогенониевый ион, образующийся при электрофильном присоединении галогена к алкену, может раскрываться нуклеофильной атакой не только галогенид-иона, но и других нуклеофильных частиц (прежде всего, растворителя), присутствующих в реакционной смеси (*сопряженное присоединение*). Изучено значительное число реакций — аналогов сопряженного присоединения, в которых электрофильный атом иода или брома применяется в паре с нуклеофилом, раскрывающим циклический галогенониевый интермедиат на второй стадии реакции *Ad_E*.

Далее в качестве примера показаны некоторые из реагентов, обозначаемых общей формулой $I-Y$. В этих реагентах атом иода I является электрофильным фрагментом (показан слева), а Y — нуклеофильным фрагментом (в формулах показан справа). Перечисленные реагенты малоустойчивы и генерируются, как правило, *in situ* взаимодействием иода или хлорида иода и соответствующей солью при охлаждении реакционной смеси

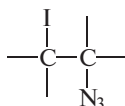
Реагент $I-Y$

Аддукт

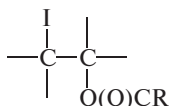
$I-NCO$ ($I_2 + AgOCN$)
иодизоцианат



$I-N_3$ ($ICl + NaN_3$)
иодазид

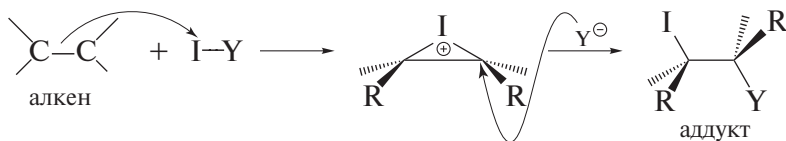


$I-OOCR$ ($I_2 + AgOOCR$)



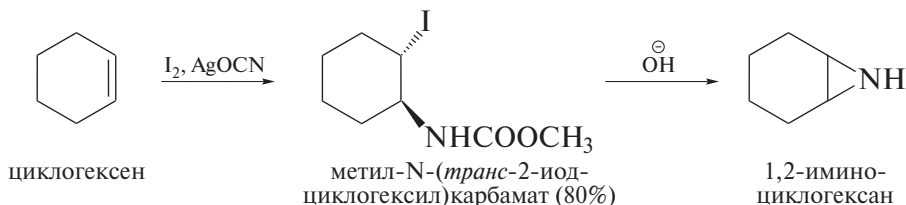
Перечисленные реагенты не требуют предварительного активирования или применения катализатора. Это объясняется тем, что эти реагенты имеют в своем составе в качестве нуклеофилов хорошие уходящие группы — изоцианат-, азид- или карбоксилат-ионы (определения «хорошая уходящая группа» и «плохая уходящая группа» подробно обсуждаются в т. II, гл. 13).

Реакция с алкеном начинается с присоединения положительно заряженного атома иода I^+ . При этом образуется мостиковый иодониевый ион:

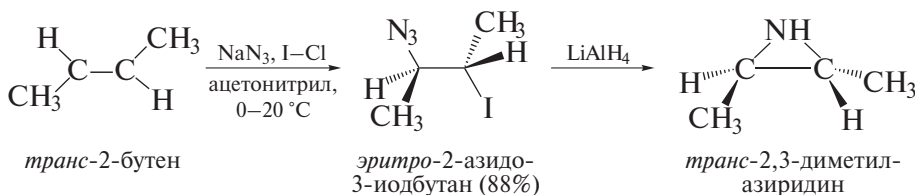


Нуклеофил Y^- раскрывает промежуточный мостиковый ион с тыльной стороны, следствием чего является *транс*-конфигурация аддукта.

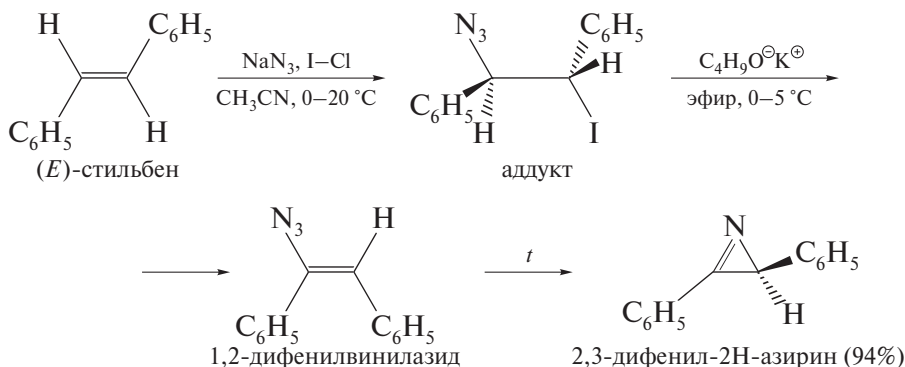
При проведении реакции алкена с иодизоцианатом первоначально образующийся неустойчивый аддукт переводят обработкой метиловым спиртом в метилкарбамат, который далее легко может быть превращен в производное азиридина [1]:



И другие аддукты, полученные с применением соединений электрофильного иода, представляют препаративный интерес. Например, аддукт, образующийся при присоединении иодазида, действием алюмогидрида лития также легко переводится в соответствующий азиридины [2]:

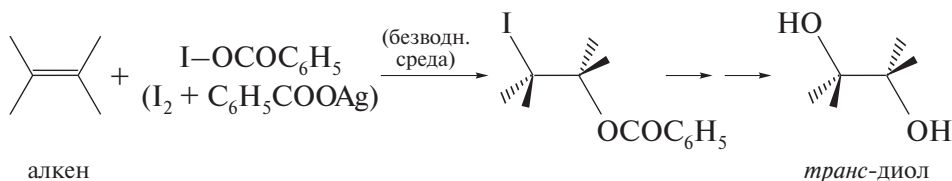


Промежуточный иод(азидо)алкан может быть подвергнут элиминированию до винилазида, который далее нагреванием легко превращается в азиридин:

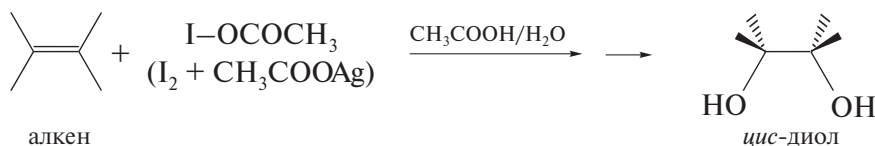


Аддукты, образующиеся действием иода и Ag-солей карбоновых кислот, являются интермедиатами дигидроксилирования алкенов.

анти-Дигидроксилирование по Прево ведет к получению *транс*-диолов [3а, б]:



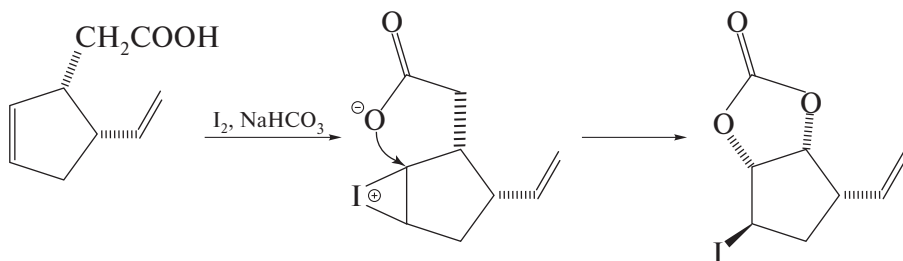
син-Дигидроксилирование по Вудворду дает диолы с *цис*-ориентацией гидроксигрупп [4а, б]:



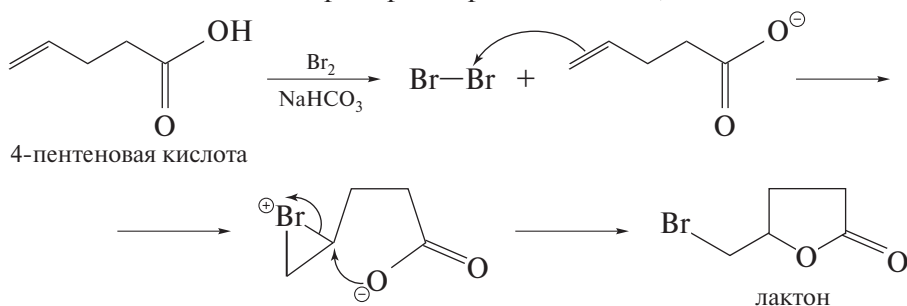
Обратите внимание, что методы дигидроксилирования алкенов по Прево и Вудворду приводят к *транс*- и *цис*-диолам соответственно, хотя в обе-

их реакциях используются одни и те же реагенты — иод и карбоксилат серебра. Однако в реакции Прево применяется соотношение реагентов алкен : иод : карбоксилат = 1 : 1 : 2 в безводной среде, а в реакции Вудворда используется соотношение реагентов алкен : иод : карбоксилат = 1 : 1 : 1 и водная уксусная кислота в качестве растворителя.

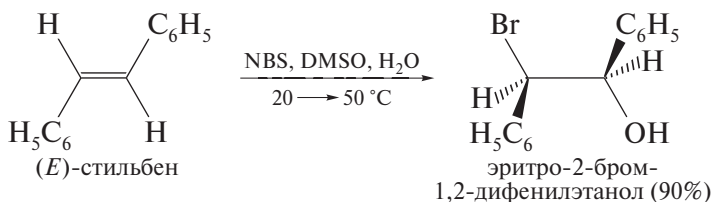
Фрагмент карбоновой кислоты, находящийся в структуре алкена, может выступить в роли нуклеофила, раскрывающего циклический иодониевый ион. Реакция, завершающаяся образованием лактона, получила название **реакции иодлактонизации** [5].



Известны аналогичные примеры и бромлактонизации:



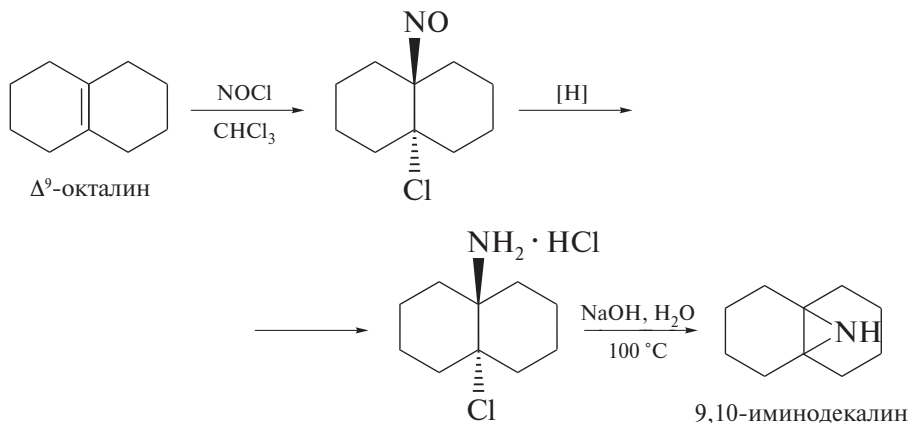
Получение бромгидринов из алкенов действием *N*-бромсукцинимиды (NBS) во влажном ДМСО дает оригинальный пример раскрытия циклического галогенониевого иона в реакции алкена Ad_E -типа, имеющей препаративный интерес [6]:



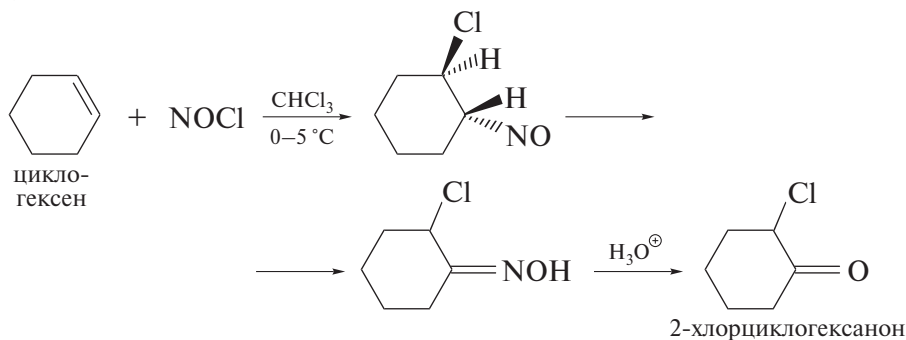
Обратите внимание, что NBS в присутствии следов воды является источником Br_2 .

Реакция алкенов с хлористым нитрозилом представляет собой пример присоединения в реакции Ad_E -типа без участия электрофильного галогена.

При этом реакции хлористого нитрозила $\text{ON}-\text{Cl}$ со стерически напряженными алкенами (например, производными норборнена) заканчиваются получением *цис*-аддуктов [7]. В то же время возможность *анти*-присоединения с хлористым нитрозилем изящно доказана изучением стереохимии его присоединения к Δ^9 -окталину. Первоначально образующийся аддукт соответствующими превращениями гладко переведен в производное азиридины, что возможно лишь в случае *анти*-присоединения на первой стадии.



Если в образовавшемся аддукте нитрозогруппа оказывается при первичном или вторичном атоме углерода, аддукт изомеризуется до соответствующего оксима, гидролизом которого с количественным выходом может быть получен α -хлоркетон:



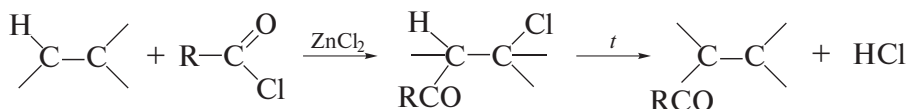
РЕАКЦИИ АЛКЕНОВ С АКТИВИРОВАННЫМИ ЭЛЕКТРОФИЛЬНЫМИ РЕАГЕНТАМИ

Некоторые электрофильные реагенты оказываются недостаточно активными для прямого присоединения к алкенам. Их применяют в присутствии катализаторов (кислот Льюиса) или подвергают соответствующей актива-

ции. Ряд таких реагентов перечислен ниже. Показаны также рекомендуемые катализаторы (или активаторы) и аддукты, образующиеся при их присоединении к алкенам.

Реагент X—Y	Катализатор (активатор*)	Аддукт
RCO—Cl хлорангидрид карбоновой кислоты	AlCl ₃ , ZnCl ₂	$\begin{array}{c} \text{RCO} \quad \\ \quad \text{C} - \text{C} \\ \quad \\ \quad \text{Cl} \end{array}$
RS—Cl сульфенилхлорид	AlCl ₃	$\begin{array}{c} \text{RS} \quad \\ \quad \text{C} - \text{C} \\ \quad \\ \quad \text{Cl} \end{array}$
Cl—OC ₂ H ₅ хлорэфир	SO ₃ *	$\begin{array}{c} \text{Cl} \quad \\ \quad \text{C} - \text{C} \\ \quad \\ \quad \text{OSO}_2\text{OR} \end{array}$
Cl—NR ₂ хлорамин	SO ₃ *	$\begin{array}{c} \text{Cl} \quad \\ \quad \text{C} - \text{C} \\ \quad \\ \quad \text{OSO}_2\text{NR}_2 \end{array}$

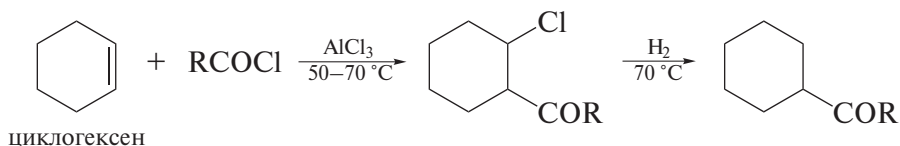
В присутствии кислоты Льюиса, но при низкой температуре алкены реагируют с хлорангидридами карбоновых кислот — **реакция Кондакова** (1893 г.) [8]. Последующее нагревание полученного аддукта или обработка его амином дает α-, β-непредельный кетон.



β-Хлорэтилпропилкетон. К *n*-бутирилхлориду (126 г, 1,2 моль) при охлаждении (лед с солью) и перемешивании прибавляют в течение 30 мин AlCl₃ (158 г, 1,2 моль) и перемешивают еще 50 мин. Затем при 20 °С пропускают этилен до привеса в 33 г, после чего смесь перемешивают еще 30 мин. Реакционную массу смешивают со льдом. Продукт экстрагируют хлороформом и выделяют перегонкой органического слоя, т. кип. 67–68 °С (11 мм рт. ст.). Выход 129 г (80%).

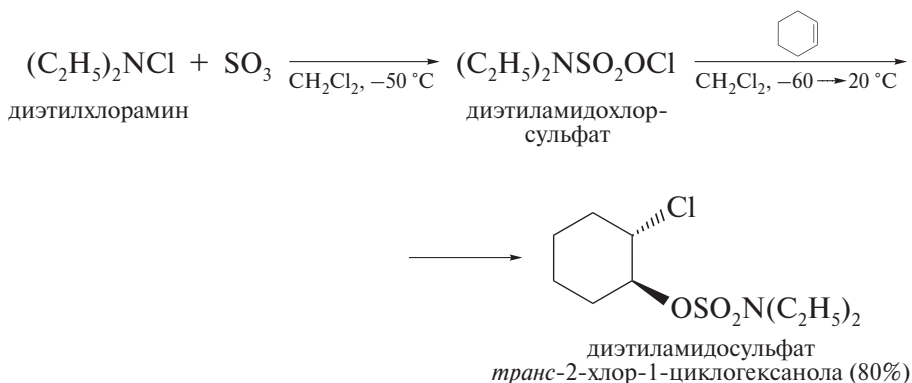
Ацилирование хлорангидридами проводят и в ряду циклоалкенов — **реакция Неницеску** (1934 г.) [9]. Образующиеся аддукты (хлоркетоны) мо-

гут быть переведены затем в соответствующие кетоны реакцией гидрирования.

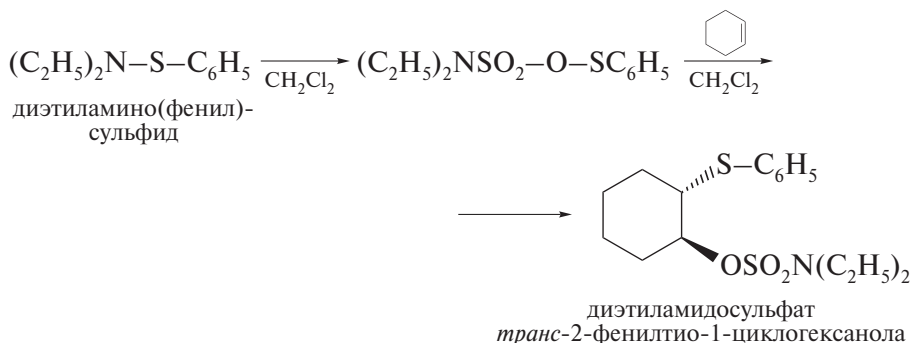


Реакция Неницеску гладко протекает с производными циклогексена. Попытка ацилирования циклогептена ведет к получению метилциклогексанов.

Эффективно протекает активирование слабых электрофилов действием SO_3 (Н.С. Зефирова, Н.В. Зык, 1984 г.). Слабые электрофилы при этом превращаются в активные реагенты. Например, сульфенамиды легко реагируют с серным ангидридом с образованием аддуктов; при этом молекула SO_3 внедряется в слабополярную связь $\text{N}-\text{Cl}$.



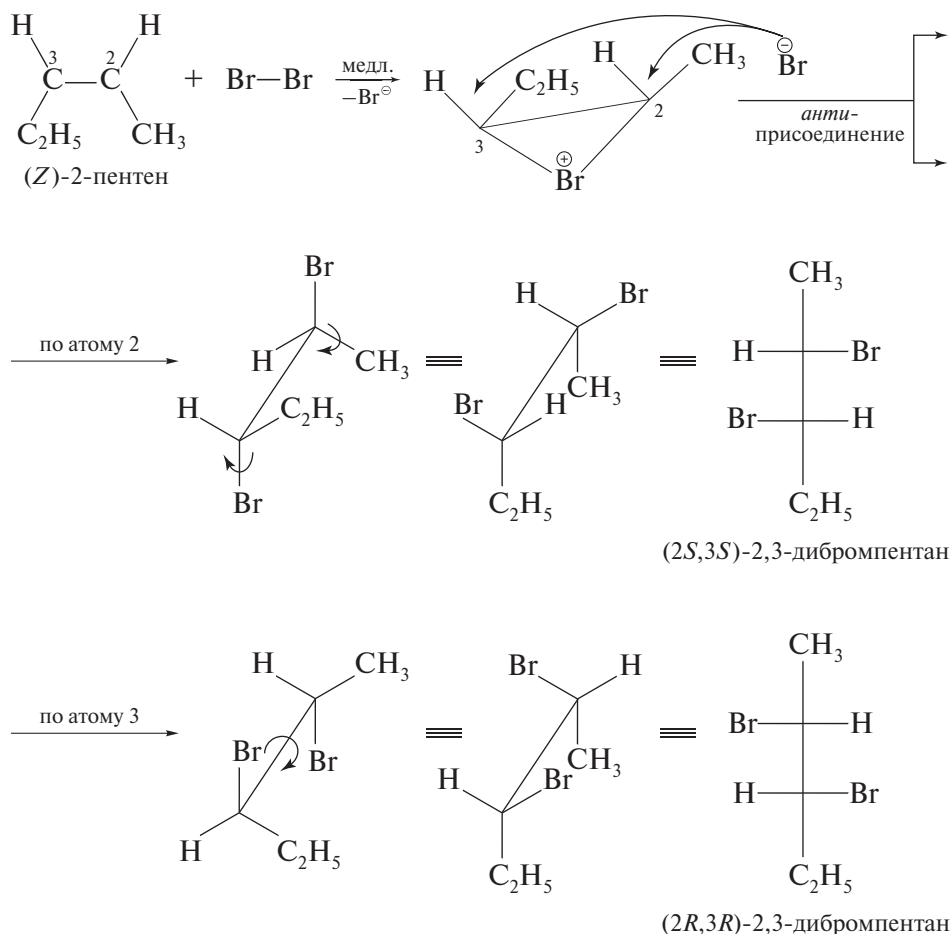
Продукт присоединения оказывается активным электрофилом и гладко присоединяется к алкенам и циклоалкенам; реакция протекает стереоспецифично и приводит к *транс*-1,2-аддуктам [10]. Установлено, что активирование действием SO_3 имеет универсальный характер и применимо для активирования многих слабых электрофилов [11].



ЭНАНТИОСЕЛЕКТИВНЫЕ РЕАКЦИИ ДИГИДРОКСИЛИРОВАНИЯ И ЭПОКСИДИРОВАНИЯ

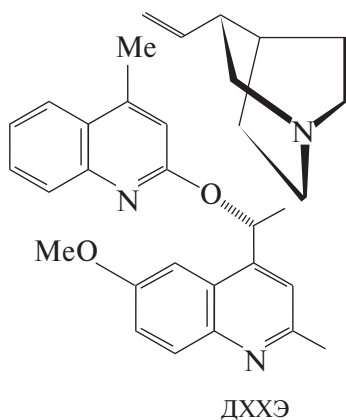
В гл. 3 (разд. «Для углубленного изучения») были приведены примеры стереоселективного синтеза в мицелле детергента и в кристаллической фазе. Реакции алкенов дают возможность познакомиться с примерами энантиоселективного синтеза в растворе.

Вернемся к реакциям электрофильного присоединения алкенов Ad_E -типа. Как известно, галогенирование, гидрогалогенирование, оксимеркурирование, гидроборирование протекают стереоспецифично с образованием *транс*- или *цис*-аддуктов. Изученные реакции, однако, не являются энантиоселективными, поскольку каждая из них сопровождается образованием рацемической смеси соответствующих энантиомеров, как, например, при галогенировании (*Z*)-2-пентена:

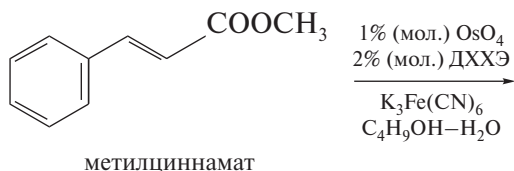


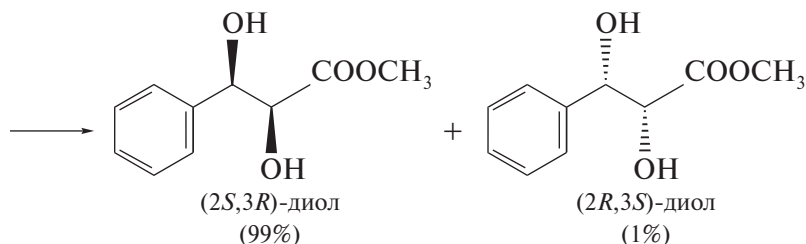
Следует иметь в виду, что две стороны плоской молекулы алкена являются гомотопными. Поэтому факт образования рацемической смеси является следствием не только первоначальной электрофильной атаки молекулы алкена бромом *снизу* с последующим раскрытием циклического бромониевого иона вследствие атаки бромид-иона по атомам 2 и 3 сверху (как показано на схеме), но и результатом *равновероятной* первоначальной электрофильной атаки молекулы алкена бромом *сверху* с последующим раскрытием циклического бромониевого иона вследствие атаки бромид-иона по атомам 2 и 3 снизу.

Энантиоселективный синтез с прохиральными соединениями в растворе основан на применении сложных органических структур в качестве катализаторов. Как правило, соответствующие структуры — катализаторы — являются индивидуальными энантиомерами. Например, гидроксирование алкенов действием тетраоксида осмия в присутствии оптически активного хинолинилового эфира хинина (ДХХЭ) идет не только исключительно как *син*-присоединение, но и с высокой энантиоселективностью [12–14].



Два переходных состояния, соответствующих атаке двух сторон алкена, оказываются диастереомерными и поэтому имеют различную энергию. Образуется тот энантиомер, которому отвечает более выгодное переходное состояние. По-видимому, ДХХЭ в этих условиях оказывается матрицей, на которой предпочтительнее формируется реакционный комплекс, отвечающий лишь одному из энантиомеров. Например, метилциннамат в присутствии ДХХЭ гидроксивируется с образованием 99% (2*S*,3*R*)-изомера и 1% (2*R*,3*S*)-изомера (в качестве соокислителя в этом случае применяют $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$):



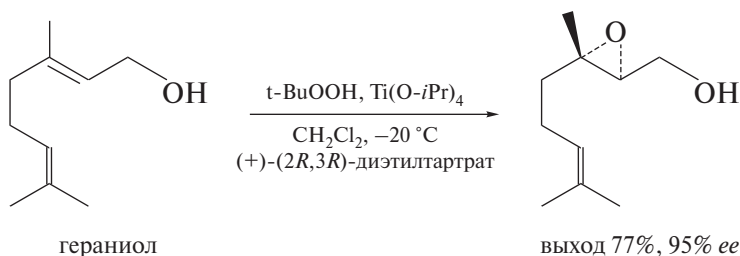


Как видим, при гидроксилировании метилциннамата величина *ee* составляет 98%.

Энантиоселективное эпоксицирование двойной связи служит еще одним примером энантиоселективной реакции с алкенами. Выше рассмотренные примеры эпоксицирования, в том числе эпоксицирование по Прилежаеву, протекают с образованием рацемических смесей энантиомеров.

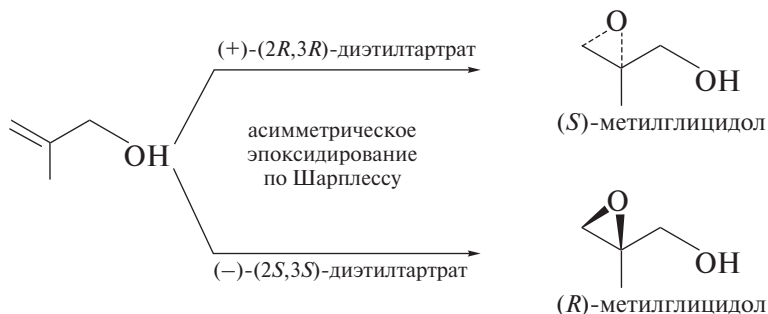
В 1980 г. Шарплесс (Нобелевская премия за 2001 г.) предложил метод энантиоселективного эпоксицирования аллиловых спиртов, который зарекомендовал себя одной из наиболее полезных реакций в хиральном синтезе. В ходе этой реакции аллиловый спирт обрабатывают *трет*-бутилгидропероксидом в присутствии соединений ванадия, молибдена или титана.

Например, под действием *трет*-бутилгидропероксида и каталитических количеств $\text{VO}(\text{OCOCH}_3)_2$ аллиловые спирты превращаются в соответствующие эпоксиды с хорошими выходами [15]. Эпоксицирование аллиловых спиртов может быть проведено также действием *трет*-бутилгидропероксида и тетра(изопропокси)титана. Если в реакционной системе присутствует еще и энантиомерно-чистый хиральный диалкилтартрат, реакция протекает с высокой стереоспецифичностью [16, 17а,б].



Источником атома кислорода в эпоксиде является гидропероксид, а энантиоселективность реакции обусловлена комплексообразованием реагентов с участием хирального диалкилтартрата в качестве одного из лигандов.

Важно, что конфигурация образующегося эпоксида полностью определяется выбором того или иного стереоизомера тартрата.



Ценность метода определяется тем, что эпексидное кольцо является высокореакционным электрофильным центром и может быть трансформировано в различные функциональные группы с требуемой хиральностью.

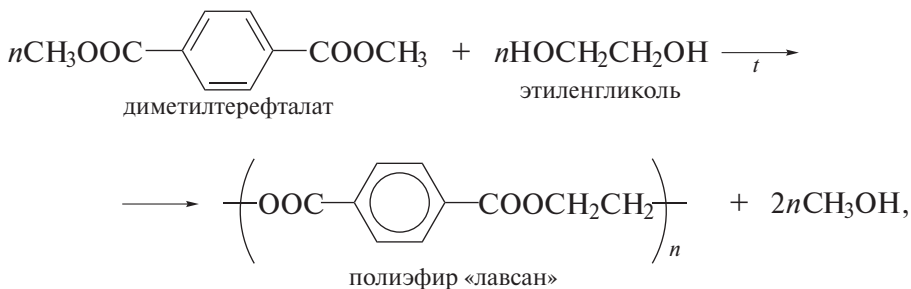
Дополнения

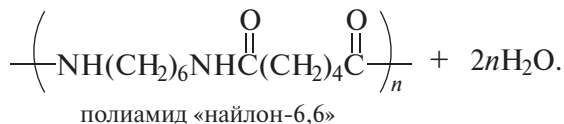
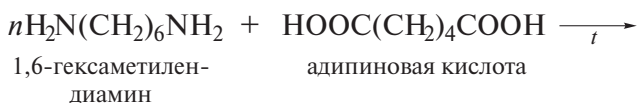
БИОРАЗЛАГАЕМЫЕ ПОЛИМЕРЫ

С помощью полимеризации получают самые распространенные полимеры: полиэтилен, полипропилен, тефлон, полистирол.

Полимерные материалы можно получать и принципиально другим способом — на основе процесса **поликонденсации** (т. III, гл. 20). При этом образуются **конденсационные полимеры**, формулы наиболее распространенных из которых приведены ниже:

полиэфир



полиамиды

Суммарный объем производства полимерных материалов во всем мире достигает многих десятков миллионов тонн. Свойства полимеров весьма разнообразны и определяются их областью применения. На основе полипропилена и ароматических полиамидов, например, созданы ценные конструкционные материалы, устойчивые к различным воздействиям. Эти материалы с успехом применяют, в частности, в строительстве и машиностроении.

Однако не во всех областях требуются очень прочные и устойчивые к различным воздействиям полимеры. К таким областям относится, например, изготовление тары различного рода: мешки, пакеты, бутылки и т. д. Срок службы таких полимерных изделий невелик, вследствие чего многие миллионы тонн полиэтилена, полипропилена и других материалов ежегодно попадают на свалки. Эти материалы не гниют в почве и устойчивы к атмосферным воздействиям, так как в соответствующих организмах (грибы, бактерии) отсутствуют ферменты, способные разрушать синтетические полимерные материалы. Поэтому проблема защиты окружающей среды от устойчивых полимеров превратилась в одну из актуальных глобальных задач. Создав исключительно прочные полимерные материалы, химики теперь озабочены прямо противоположной проблемой: как получить материалы, обладающие непродолжительным сроком эксплуатации и способные разлагаться в природных условиях.

Исследования развиваются в двух направлениях.

1. Применение биополимеров. Биополимеры производятся живыми организмами и способны разлагаться в природных условиях. Речь при этом идет прежде всего о полисахаридах (крахмал, целлюлоза).

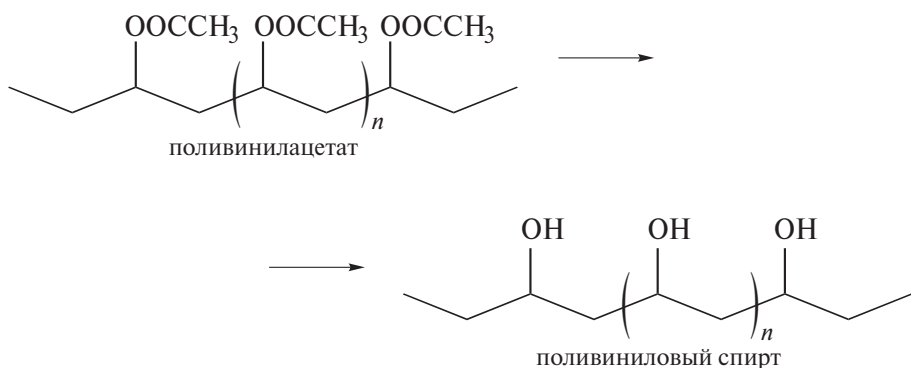
2. Синтез аналогов биополимеров, способных к разрушению под действием света или бактерий, а также полимеров, растворимых в воде.

На пути создания синтетических биоразлагаемых полимеров достигнуты первые успехи.

Разработан процесс изготовления предметов тары из полиэтилена, в который внедрены частицы крахмала. Крахмал весьма неустойчив в природ-

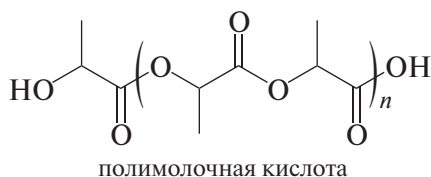
ных условиях, вследствие чего все изделия из такого полимера разлагаются значительно быстрее, чем обычные полимеры.

Полезным полимером оказался поливинилацетат. При его гидролизе получают еще один биоразлагаемый материал — поливиниловый спирт:



Ценным качеством этого соединения является растворимость в воде. Тара, изготовленная из поливинилового спирта, оказывается очень проста в утилизации.

Специалисты в области «зеленой» химии, перед которой в странах Западной Европы и США поставлены задачи создания безотходных и безопасных для окружающей среды технологий, возлагают большие надежды на полимолочную кислоту (ПМК).



ПМК — алифатический полиэфир, который получают поликонденсацией молочной кислоты или полимеризацией циклического димерного лактида. ПМК легко разлагается в природных условиях или гидролизуетсЯ до молочной кислоты, которая может быть вновь превращена в полимер. Пленки ПМК обладают эластичностью, пригодны для изготовления тары, в том числе для пищевых продуктов, так как защищают упакованный товар от запахов и загрязнений. Полагают, что ПМК может оказаться особенно перспективной для изготовления синтетических ковров, поскольку пригодна для изготовления как лицевой стороны, так и основы ковра.

Разработан новый метод производства полимолочной кислоты. По этому методу синтетический полимерный материал впервые производят из ежегодно возобновляемого растительного сырья — углеводов кукурузы. Процесс начинается с ферментативного расщепления декстрозы до молочной кислоты. Полученную кислоту очищают и конденсируют в непрерывном процессе до низкомолекулярного полимера (с молекулярной массой ~5000). Этот полимер деполимеризуется в расплаве в присутствии октаноата олова как катализатора. Полученные стереоизомерные лактиды разделяют, выделяя *L*-лактид в качестве преобладающего компонента, и полимеризуют. Варьируя содержание *D*-лактида, контролируют физические свойства высокомолекулярного полимера (относительная молекулярная масса от 60 000 до 150 000). С учетом возврата молочной кислоты и лактида выход полимера, в целом, не ниже 90%.

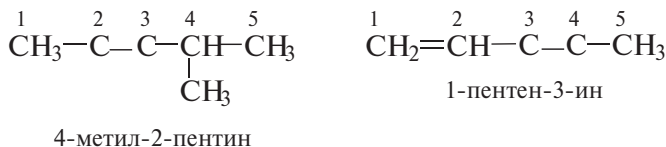
Успехи в производстве биоразлагаемых полимеров пока невелики. В любом случае они пока еще несопоставимы с глобальным характером экологических проблем, которые создают в окружающей среде современные полимеры. Тем не менее, первые результаты указывают, что химики находятся на верном пути к их решению.

Глава 6. АЛКИНЫ

Ненасыщенные углеводороды, содержащие тройную связь $C\equiv C$ и образующие гомологический ряд общей формулы C_nH_{2n-2} , называют **алкинами**.

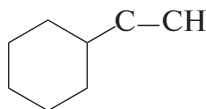
6.1. НОМЕНКЛАТУРА

По номенклатуре ИЮПАК названия алкинов образуют заменой окончания **-ан** в названиях соответствующих алканов на **-ин**. Положение тройной связи указывают цифрой аналогично тому, как это делают в алкенах. При наличии в молекуле двойной и тройной связей двойная связь имеет предпочтение (меньший номер). Ниже показаны примеры названий по номенклатуре ИЮПАК (тривиальные названия даны в скобках).



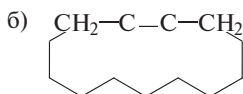
Тройная связь может быть **концевой (терминальной)**, например, в пропине) или **«внутренней»** (например, в 4-метил-2-пентине и в 1-пентен-3-ине).

Если при составлении названия группу $-C\equiv CH$ рассматривают в качестве заместителя, ее называют **этинилом**.



этинилциклогексан

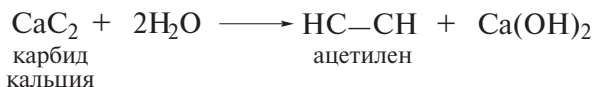
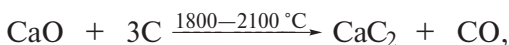
Задача 6.1. Назовите по систематической номенклатуре следующие алкины:



6.2. СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ

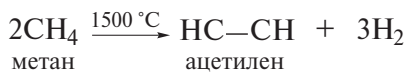
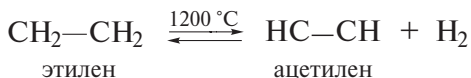
Карбидный метод получения ацетилена

Ацетилен впервые был получен карбидным методом немецким химиком Ф. Вёлером в 1862 г. Его широкое применение, в том числе в качестве сырья в органическом синтезе, стало возможным в последней декаде XIX в., после внедрения карбидного метода в промышленное производство. И до настоящего времени этот метод является одним из промышленных источников ацетилена.



Пиролиз этилена и метана

Пиролиз и этилена, и метана при очень высокой температуре ведет к получению ацетилена. В этих условиях ацетилен термодинамически нестабилен, поэтому пиролиз проводят очень быстро (за сотые доли секунды).



Термодинамическая нестабильность ацетилена следует из высокого положительного значения теплоты его образования из элементов

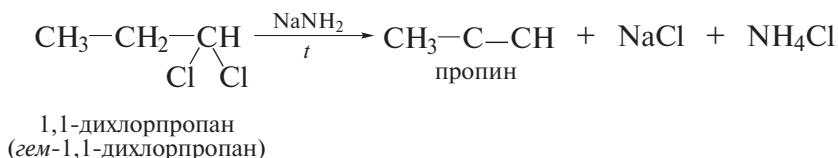
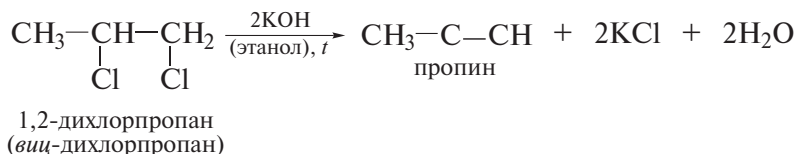


и создает определенные трудности при хранении ацетилена и работе с ним. Эти трудности преодолевают следующим образом. Так как ацетилен легко сжижается и в сжиженном виде обладает очень высокой растворимостью в

ацетоне, раствор ацетиленов в ацетоне хранят в баллонах, заполненных пемзой, что предотвращает возможность взрыва.

Дегидрогалогенирование дигалогенидов и галогеналкенов

Дегидрогалогенирование как вицинальных, так и геминальных дигалогенидов применяют в лабораторной практике для получения алкинов:



В присутствии спиртовой щелочи реакция дегидрогалогенирования идет в две стадии:

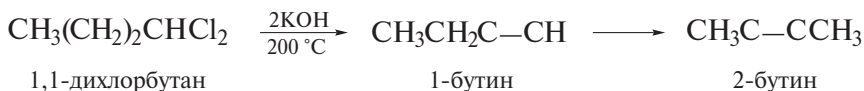


При умеренных температурах (70–80 °С) реакция останавливается на стадии получения винилгалогенида. Если реакция протекает в жестких условиях (150–200 °С), конечным продуктом является алкин. При этом вместо спиртового раствора КОН применяют раствор КОН в ди- или триэтиленгликоле.

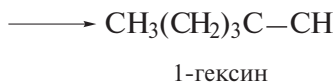
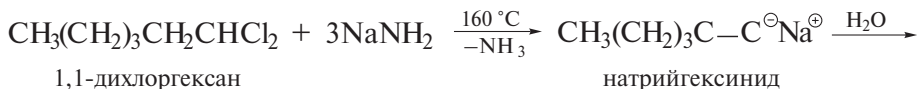
Дегидрогалогенирование арилгалогеналкенов идет значительно легче. В этом случае, как правило, достаточно нагревания при температуре кипения соответствующего спирта.

Фенилацетилен. К раствору едкого кали (240 г; 4,3 моль) в метиловом спирте (240 мл) прибавляют при перемешивании небольшими порциями в течение 1,5 ч 1,2-дибром-1-фенилэтан (264 г; 1 моль). Смесь кипятят в течение 30 мин при перемешивании, после чего выливают в воду. Масло отделяют, сушат и перегоняют, т. кип. 141–143 °С. Выход продукта 67 г (66% от теоретического).

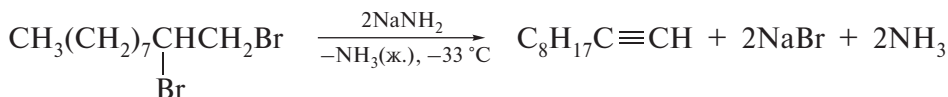
При дегидрогалогенировании дигалогеналканов нередко происходит миграция тройной связи из терминального положения внутрь цепи (подробнее об изомеризации алкинов см. в разд. 6.4.4):



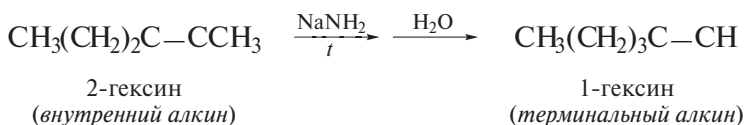
Такие осложнения не наблюдаются при применении суспензии амида натрия в минеральном масле в качестве основания.



В еще более мягких условиях протекает дегидрогалогенирование вицинальных дибромидов:



Более того, амид натрия может даже применяться для изомеризации внутренних алкинов в терминальные:



О получении гомологов ацетилена и их изомеризации см. также разд. 6.4.

Задача 6.2. Завершите реакции. Дайте объяснение их результатам.

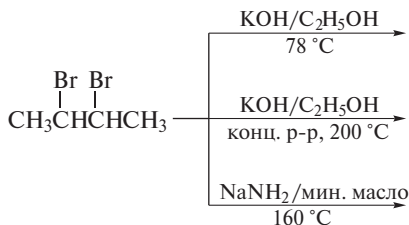


Таблица 6.1. Физические свойства алкинов

Соединение	Формула	Т. пл., °С	Т. кип., °С
Ацетилен	$\text{HC}\equiv\text{CH}$	–81,8	–84
Пропин	$\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CH}$	–101,5	–23,2
1-Бутин	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$	–125,9	8,1
2-Бутин	$\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CCH}_3$	–32,3	27,0
1-Пентин	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{C}\equiv\text{CH}$	–90,0	39,3
1-Гексин	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{C}\equiv\text{CH}$	–132,4	71,4
3,3-Диметил-1-бутин	$(\text{CH}_3)_3\text{CC}\equiv\text{CH}$	–78,2	37,7
1-Октин	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{C}\equiv\text{CH}$	–79,6	126,2
1-Децин	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{C}\equiv\text{CH}$	–40,0	182,2

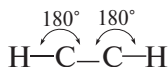
6.3. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СТРОЕНИЕ

6.3.1. Физические свойства

Физические свойства алкинов подобны свойствам соответствующих алкенов. Низшие алкины — газы, не обладающие ни цветом, ни запахом. Они имеют более высокие температуры кипения, чем алкены. Алкины с концевой тройной связью кипят ниже, чем изомеры с внутренней тройной связью (табл. 6.1).

6.3.2. Пространственное и электронное строение

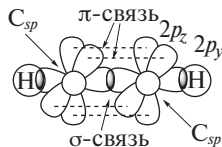
Пространственное и электронное строение алкинов рассмотрим ниже на примере ацетилена. Молекула ацетилена линейна. Длина связи $\text{C}\equiv\text{C}$ равна 0,120 нм. Длина $\text{C}-\text{H}$ -связи меньше, чем в этилене и этане и равна 0,106 нм.



Геометрические параметры молекулы ацетилена соответствуют его электронной структуре, показанной ниже в терминах теории Льюиса и гибридизации атомных орбиталей.



в терминах правила октетов



в терминах концепции гибридизации АО

σ -Связь между атомами углерода в молекуле ацетилена возникает при перекрывании sp -орбиталей. Негибридизованные $2p_z$ - и $2p_y$ -орбитали атомов углерода образуют две π -связи, ориентированные во взаимно перпендикулярных плоскостях.

Согласно электронной структуре, уменьшение длин связей в молекуле ацетилена объясняется повышенным s -характером атомных орбиталей углерода в этой молекуле. Поскольку атомы углерода, образующие тройную связь, находятся в состоянии sp -гибридизации, s -характер их орбиталей достигает 50% (против 25% в молекулах алканов).

sp -Гибридизованный атом углерода значительно более электроотрицателен, чем углеродные атомы в состоянии sp^3 -гибридизации:

Тип гибридизации	Электроотрицательность углерода
sp^3	2,5
sp^2	2,8
sp	3,1

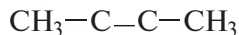
Поэтому гомологи ацетилена с концевой тройной связью имеют отличные от нуля дипольные моменты:



1-бутин
 $\mu = 0,80 \text{ D}$



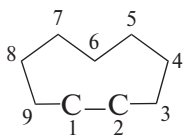
1-бутен
 $\mu = 0,30 \text{ D}$



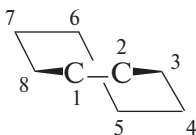
2-бутин
 $\mu = 0 \text{ D}$

Следует отметить также некоторые особенности строения циклоалкинов. Включение линейного фрагмента $\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}$ в цикл без видимых пространственных напряжений возможно лишь в больших циклах.

Первым стабильным из средних циклоалкинов является циклононин, в котором угол $\text{C}_1-\text{C}_2-\text{C}_3$ составляет 160° .



циклононин



циклооктин

В циклооктине этот угол равен 155° . Хотя это соединение было выделено в индивидуальном виде и изучено при комнатной температуре, оно неустойчиво при хранении.

Еще менее устойчив циклогептин, полимеризующийся сразу после получения. Циклогексин и циклопентин, возможно, образуются в качестве интермедиатов в определенных реакциях, однако они крайне неустойчивы для изучения.

6.4. РЕАКЦИИ

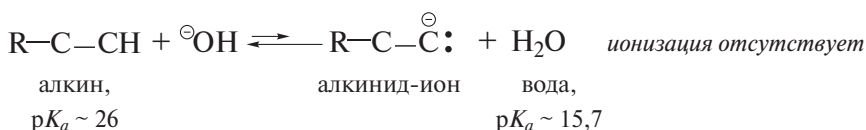
6.4.1. Кислотность алкинов и нуклеофильные свойства ацетиленидов

Алкины, имеющие атомы водорода при *sp*-гибридизованном атоме углерода (концевая тройная связь), являются СН-кислотами, причем более сильными, чем алкены, алканы и аммиак, но более слабыми, чем, например, вода и спирты. Соответствующие значения pK_a сравниваются ниже.

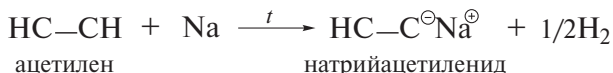
Соединение	pK_a	Соединение	pK_a
$\text{CH}_2=\text{CH}_2$ этилен	44	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ этанол	15,9
NH_3 аммиак	33	CH_3COOH уксусная кислота	4,76
$\text{HC}\equiv\text{CH}$ ацетилен	25		

Причина более высокой кислотности алкинов по сравнению с алкенами и алканами заключается в большей устойчивости соответствующего карбаниона вследствие уже отмеченного выше роста электроотрицательности углеродного атома при изменении его гибридизации от sp^3 - к sp^2 - и sp -.

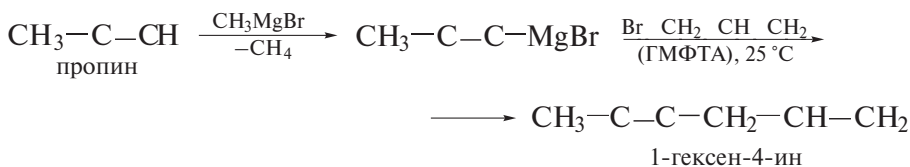
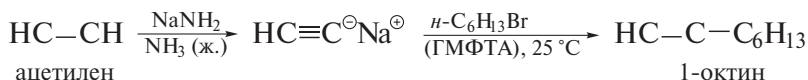
Несмотря на повышенную кислотность алкинов, не каждое сильное основание способно их полностью ионизировать. К такой ионизации не способен, в частности, гидроксид-ион:



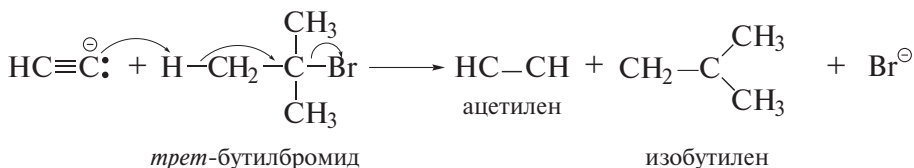
При действии очень сильных оснований алкины, имеющие концевую тройную связь, полностью ионизируются и образуют соли, которые называют **ацетиленидами**. Например, при пропускании над металлическим натрием, нагретым до 150°C , ацетилен превращается в натрийацетиленид:



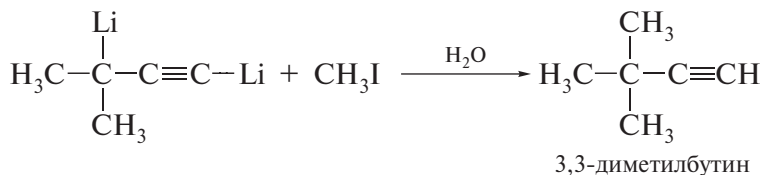
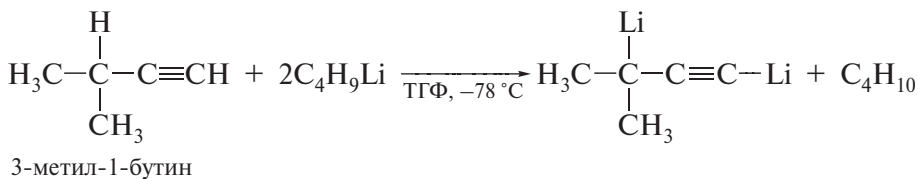
(гексаметилфосфотриамид, диметилсульфоксид) или в жидком аммиаке, который применяется при получении ацетиленида.



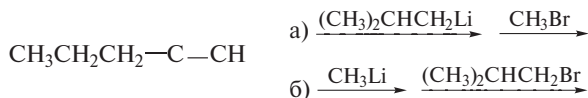
Однако, поскольку ацетиленид-ионы являются и очень сильными основаниями, показанные выше реакции гладко идут лишь с первичными галогеналканами. Вторичные и третичные галогеналканы подвергаются элиминированию.



Алкины, содержащие вторичную или третичную алкильную группу у тройной связи, можно получить, однако, используя следующий прием:



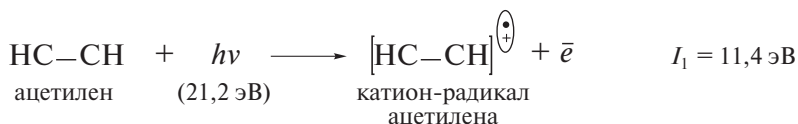
Задача 6.3. Завершите реакции. Назовите конечные продукты по систематической номенклатуре.



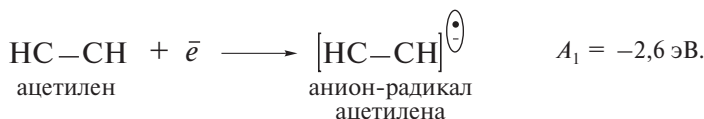
6.4.2. Потенциалы ионизации и электронное сродство

Как следует из опыта химии алкенов, повышение электронной плотности в области двойной связи увеличивает скорость реакции Ad_E -типа. Концентрация электронной плотности в алкинах еще выше, и это должно было бы вести к повышению их активности, например в реакциях электрофильного присоединения. На практике этого не наблюдается: алкины менее активны в реакциях с электрофилами.

Параметры одноэлектронных реакций в газовой фазе позволяют более объективно оценить реакционную способность алкинов. Например, катион-радикал ацетилена в процессе фотовозбуждения в газовой фазе образуется при потенциале ионизации, равном 11,4 эВ (первый потенциал ионизации этилена заметно ниже и равен 10,5 эВ):



Анион-радикал ацетилена образуется при бомбардировке его молекул электронами в газовой фазе, в глубоком вакууме, причем первое значение электронного сродства оценивается величиной $-2,6$ эВ.



На рис. 6.1 сравниваются энергии граничных МО этана, этилена и ацетилена. Как видно, уровни электронной энергии ацетилена смещены симметрично относительно аналогичных уровней этилена: ВЗМО на 0,9 эВ ни-

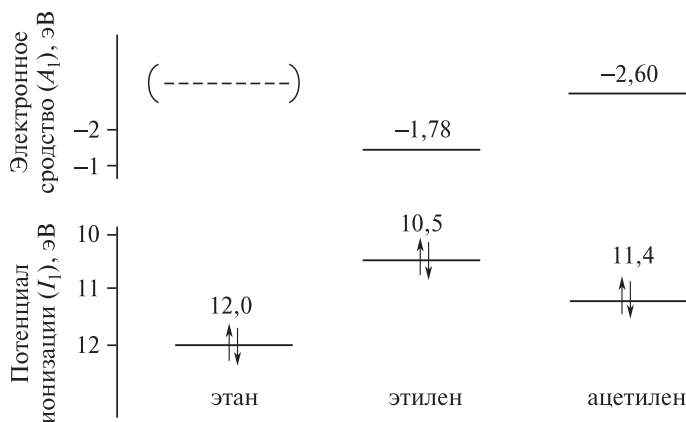


Рис. 6.1. Энергетическая диаграмма граничных молекулярных орбиталей в этане, этилене и ацетилене. Значение A_1 этана не измерено

же по энергии, а НСМО на 0,82 эВ выше. Указанные смещения соответствуют снижению доступности как высшего занятого, так и низшего свободного электронных уровней ацетилена по сравнению с этиленом.

Данные I_1 и A_1 позволяют рассчитать параметр η — «жесткость» электронной структуры ацетилена:

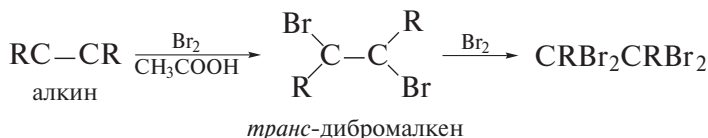
$$\eta = (11,4 + 2,6)/2 = 7,0 \text{ эВ.}$$

Вспомним, что для этилена значение η заметно ниже и равно 6,14 эВ. Ацетилен имеет, таким образом, более жесткую электронную структуру, из чего следует, что алкины должны обладать меньшей реакционной способностью, чем алкены. Именно такое соотношение скоростей реакций Ad_E алкинов и алкенов наблюдается на практике.

6.4.3. Электрофильное присоединение

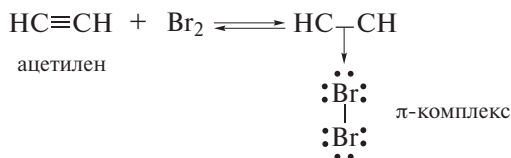
Галогенирование

Электрофильное присоединение галогенов (Ad_E) по тройной связи идет как *анти-присоединение* и в общих чертах аналогично присоединению галогенов к алкенам. Например, бромирование алкинов, как и алкенов, можно проводить в уксусной кислоте:

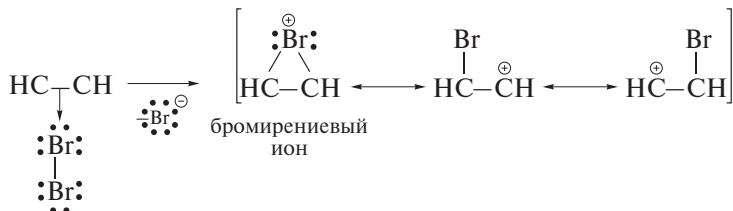


Механизм реакции присоединения брома к ацетилену приведен ниже.

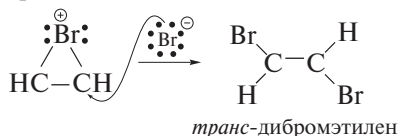
Стадия 1 — образование π -комплекса:



Стадия 2 — перегруппировка π -комплекса в мостиковый бромирениевый катион. Эта стадия реакции протекает медленно и является скоростьлимитирующей:



Стадия 3 — присоединение аниона брома к бромирениевому катиону. Атака бромид-ионом идет преимущественно со стороны, противоположной брому в этом ионе, что и определяет стереохимический результат реакции как *анти*-присоединение:

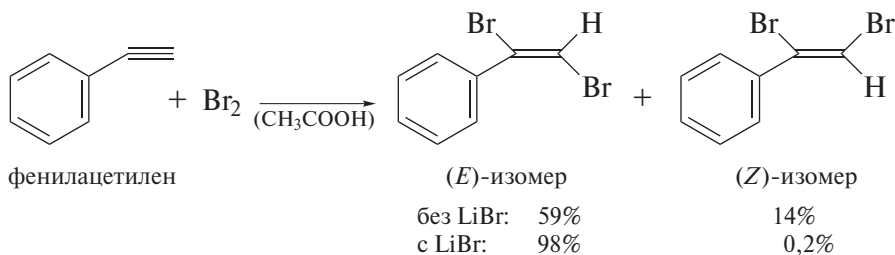


Вследствие большого напряжения трехчленного цикла, содержащего С=С-связь внутри цикла, факт образования бромирениевого иона часто ставят под сомнение. Важным аргументом в пользу его образования является, однако, высокая стереоселективность присоединения брома к алкил-ацетиленам — *транс*-дибромалкены оказываются преобладающими продуктами присоединения.

! ОБРАТИТЕ ВНИМАНИЕ!

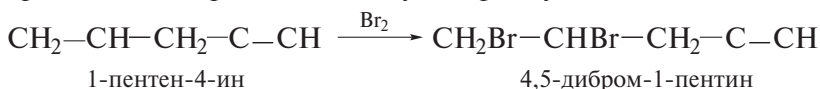
По сравнению со стереоселективными реакциями Ad_E алкенов, которые являются в то же время и стереоспецифичными (см. разд. 5.4), аналогичные стереоселективные реакции алкинов не относятся к стереоспецифичным. Причина заключается в том, что различные стереоизомеры (*цис*- и *транс*-алкены) образуются из одного и того же алкина, который не может существовать в виде различных стереоизомеров относительно тройной связи.

В противоположность бромированию стирила реакция брома с фенил-ацетиленами идет со значительным вкладом *анти*-присоединения. Образование циклического интермедиата при этом маловероятно, так как промежуточно образующийся карбокатион стабилизируется за счет сопряжения с соседним бензольным кольцом. Содержание (*E*)-изомера резко возрастает при добавлении иона Br^- (механизм Ad_E3).

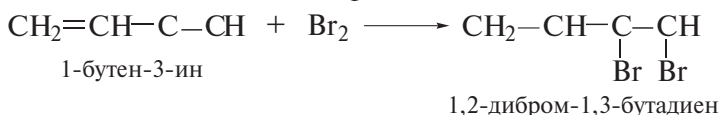


Присоединение галогена по двойной связи идет легче, чем по тройной связи. Кроме уже предложенного выше объяснения этот факт можно объяснить и заметно меньшей стабильностью положительно заряженного иона в форме как циклического галоирениевого иона, так и промежуточного винил-катиона.

Различие в реакционной способности алкенов и алкинов достаточно для возможности избирательного присоединения галогенов к углеводородам, содержащим одновременно двойную и тройную связи:



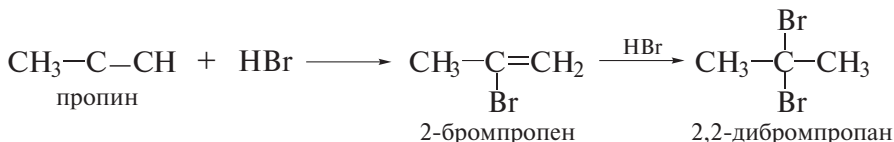
Вместе с тем при наличии сопряженных двойной и тройной связей присоединение галогена идет по тройной связи:



Это объясняется образованием энергетически выгодной системы сопряженных двойных связей в продукте реакции.

Гидрогалогенирование

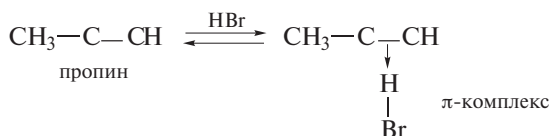
Алкины реагируют с HCl и HBr подобно алкенам. Галогеноводороды присоединяются к ацетиленовым углеводородам в две стадии по правилу Марковникова:



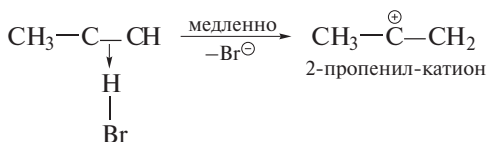
В общем, в таких реакциях реакционная способность алкина в 100–1000 раз ниже по сравнению с алкенами. Тем не менее процесс может быть остановлен на стадии образования монобромиды, поскольку введение атома брома снижает активность двойной связи. Реакция протекает с промежуточным образованием 2-пропенил-катиона.

Механизм реакции гидрогалогенирования алкинов приведен ниже.

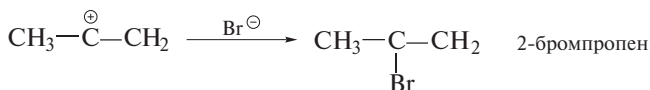
Стадия 1 — образование π -комплекса:



Стадия 2 — образование карбокатиона (скоростелимитирующая стадия):

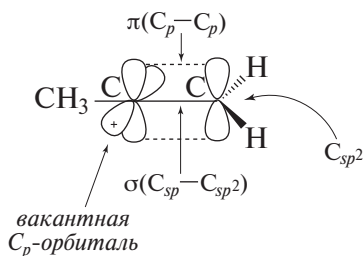


Стадия 3 — стабилизация карбокатиона взаимодействием с бромид-ионом:



Гидробромирование алкинов менее стереоселективно по сравнению с гидробромированием алкенов и сопровождается образованием аддуктов как *цис*-, так и *транс*-строения.

2-Пропенил-катион относится к числу катионов винильного типа. Такие катионы значительно менее стабильны, чем алкил-катионы. Одна из причин этого состоит в различии величин электроотрицательности C_{sp} - и C_{sp^2} -гибридизованных атомов углерода: локализация положительного заряда в винил-катионах на C_{sp} -атоме оказывается крайне невыгодной.

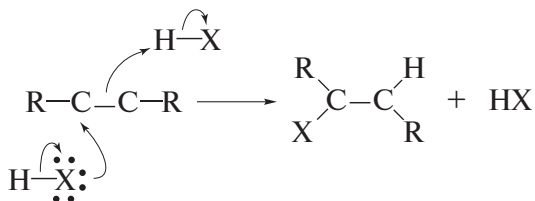


Поскольку катионы винильного типа значительно менее стабильны, чем алкил-катионы, их образование в ходе реакции гидрогалогенирования алкинов подвергается сомнению. Предложены и другие схемы механизма этой реакции.

В частности, найдено, что гидрогалогенирование алкинов следует кинетическому уравнению третьего порядка:

$$w = k[\text{алкин}][\text{HX}]^2.$$

В переходном состоянии одну молекулу алкина атакуют две молекулы HX соответственно схеме

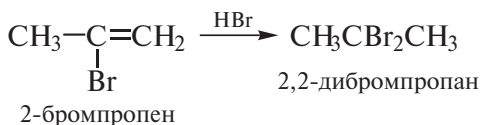


❗ ОБРАТИТЕ ВНИМАНИЕ!

Одна молекула HX при этом выполняет роль электрофила, а другая — нуклеофила.

Как и в химии алкенов, этот механизм предложено обозначать Ad_E3 . Он не предполагает образования свободного катиона винильного типа, однако не исключает появления избыточного положительного заряда на C_2 -атоме исходного алкина, чем и объясняется соблюдение в ходе реакции правила Марковникова. Стереохимическим результатом является *анти*-присоединение с высокой стереоселективностью. Важно иметь ввиду, что роль нуклеофильного агента в механизме Ad_E3 вместо HX может выполнять галогенид-ион при добавлении солей LiX или $R_4N^+X^-$. И в этих условиях процесс *син*-присоединения полностью исключен.

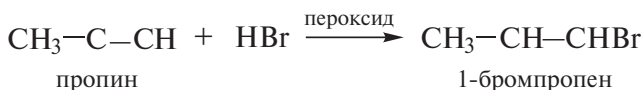
Взаимодействие образовавшегося бромалкена со второй молекулой бромоводорода идет далее по обычному для алкенов механизму.



Так же, как и 3,3,3-фторпропен, 3,3,3-трифторпропин присоединяет бромистый водород против правила Марковникова:



В присутствии пероксидов наблюдается *перекисный эффект Хараша*. Реакция идет по радикальному механизму. Вследствие этого бромоводород присоединяется к алкину против правила Марковникова:

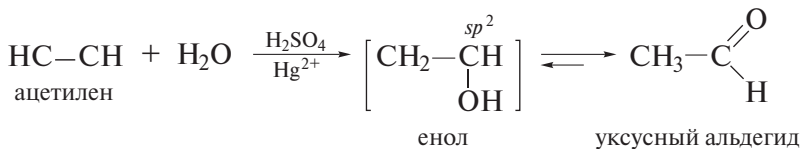


❗ ОБРАТИТЕ ВНИМАНИЕ!

Катионом винильного типа называют катион, содержащий положительный заряд на атоме углерода при двойной связи; такой атом углерода является *sp*-гибридизованным.

Гидратация. Реакция Кучерова

Алкины присоединяют воду в присутствии серной кислоты и солей ртути(II). Это превращение известно как **реакция Кучерова** (1881 г.). Ацетилен при гидратации дает альдегид, а именно ацетальдегид.



Продуктами гидратации гомологов ацетилена являются кетоны. К гомологам ацетилена вода присоединяется по правилу Марковникова.

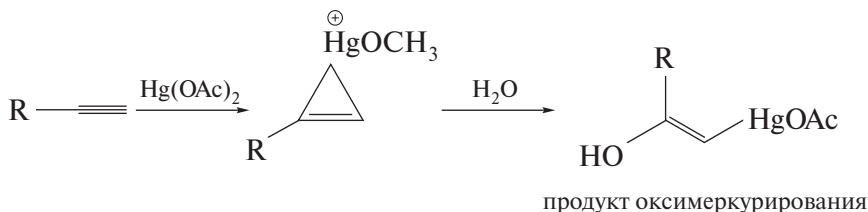
Если заместителем при тройной связи выступает сильный акцептор электронов, то в ходе гидратации образуется смесь альдегида и кетона.



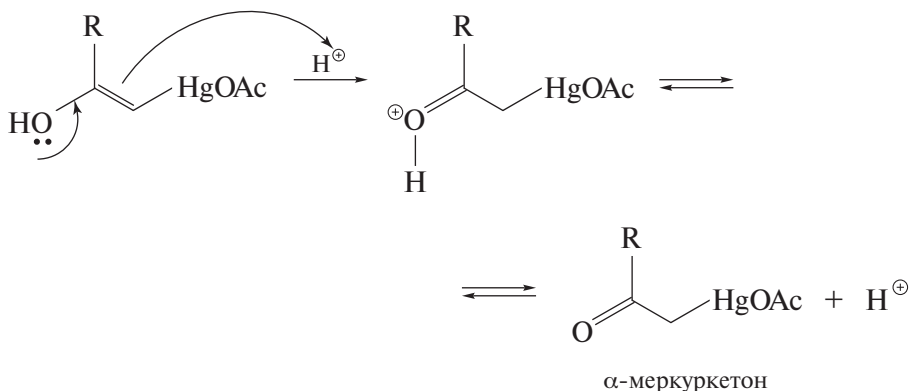
Ориентирующий эффект CF_3 -группы в этом случае выражен не так ярко, как в реакции гидробромирования: преобладающим продуктом оказывается 1,1,1-трифторацетон, 3,3,3-трифторпропаналь получается с выходом лишь 16%.

Механизм реакции Кучерова точно не установлен, хотя изучались некоторые его аспекты. В частности, обнаружен сильно выраженный кинетический изотопный эффект растворителя: скорость гидратации фенилацетилена в D_2O в присутствии D_2SO_4 в 2,5 раза ниже по сравнению с гидратацией в H_2O – H_2SO_4 . Этот факт указывает на то, что перенос протона реализуется, по-видимому, в скоростелимитирующей стадии.

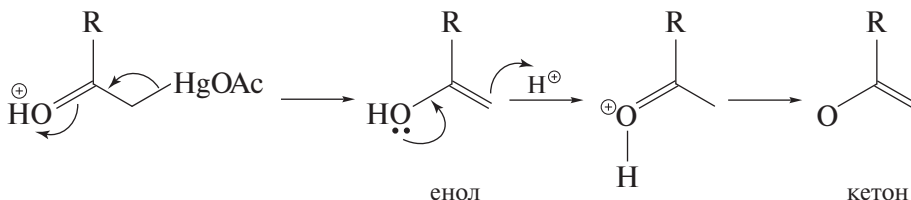
Одна из предложенных схем механизма реакции Кучерова основана на легком оксимеркурировании алкинов:



Реакция не останавливается на образовании продукта оксимеркурирования алкина и сопровождается легким перемещением протона от кислорода к углероду в стадии С-протонирования — О-депротонирования, что ведет к образованию α -меркуркетона:



Образовавшийся α -меркуретон в присутствии минеральной кислоты подвергается легкому демеркурированию:

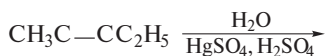


В качестве одного из промежуточных продуктов в этой реакции выступает ненасыщенный спирт — енол, быстро перегруппировывающийся в альдегид или кетон.

Енол — ненасыщенный спирт, в котором гидроксигруппа связана с sp^2 -гибридизованным атомом углерода. Енолы являются крайне неустойчивыми промежуточными соединениями и очень быстро изомеризируются в соединения с карбонильной группой.

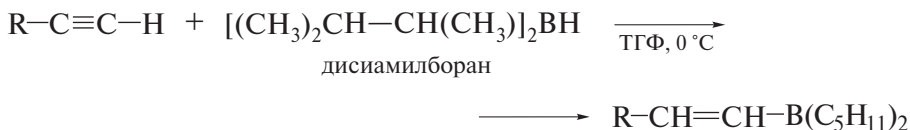
Взаимопревращения енола и соответствующего карбонильного соединения составляют суть **кет-енольного таутомерного равновесия**. **Таутомерным** называют **равновесие**, участники которого различаются положениями атома водорода и кратной связи. Подробнее о кето-енольной таутомерии см. в разд. 19.1.5.

Задача 6.4. Завершите следующую реакцию. Назовите продукты по систематической номенклатуре.



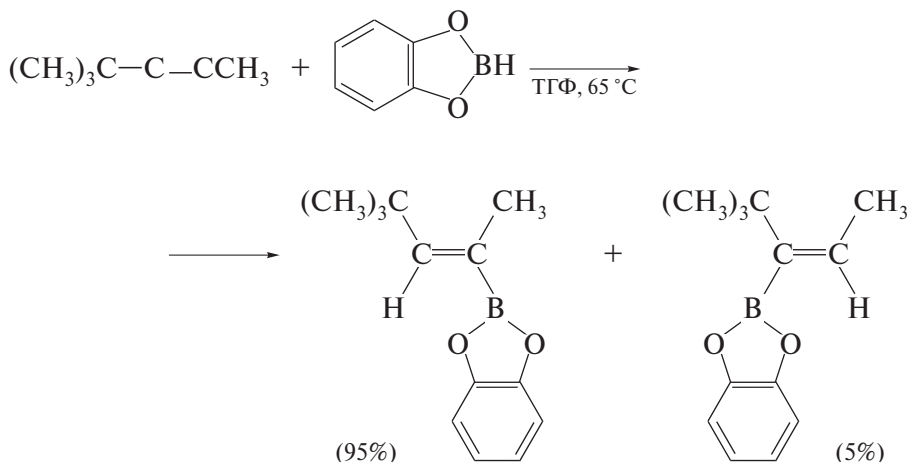
Гидроборирование

Гидроборирование алкинов позволяет получать целый ряд полезных соединений. При этом следует считаться со следующим фактом. Алкины (особенно с концевой двойной связью) легко присоединяют две молекулы BH_3 . Вследствие этого для гидроборирования алкинов применяют пространственно-затрудненные диалкилбораны R_2BH , например, дисиамилборан $(\text{Sia})_2\text{BH}$. Винилборан при этом получают с почти количественным выходом:

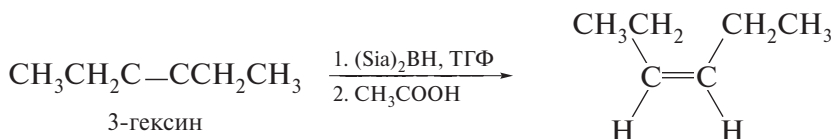


С указанными боранами R_2BH гидроборирование алкинов протекает строго регио- и стереоселективно как *син*-присоединение, причем группа

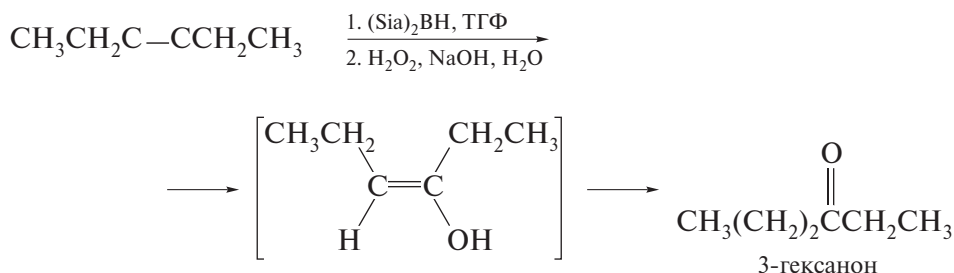
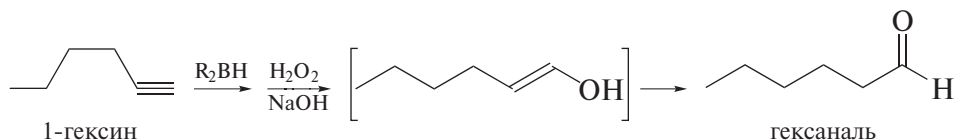
BR_2 присоединяется преимущественно к наименее пространственно-затрудненному концу тройной связи:



Винилбораны представляют собой ценные реагенты для органического синтеза. Кислотное расщепление винилборанов под действием карбоновых кислот протекает стереоспецифично и ведет к образованию алкена исключительно *цис*-конфигурации:



Окислительное расщепление алкенилборанов действием пероксида водорода в щелочной среде ведет к получению ненасыщенного спирта (енола), который немедленно и количественно перегруппировывается в соответствующий альдегид или кетон:

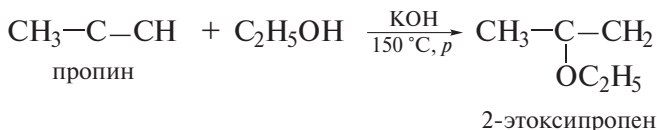


6.4.4. Нуклеофильное присоединение

В отличие от алкенов алкины могут вступать и в реакции нуклеофильного присоединения.

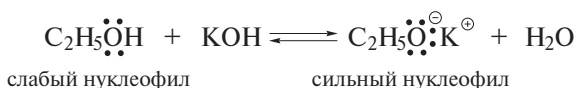
Нуклеофильным присоединением (реакции типа Ad_N) называют реакции присоединения, в скоростьлимитирующей стадии которых атакующей частицей является нуклеофил.

Примером нуклеофильного присоединения служит присоединение спиртов к алкинам в присутствии щелочей. Реакция протекает в жестких условиях:

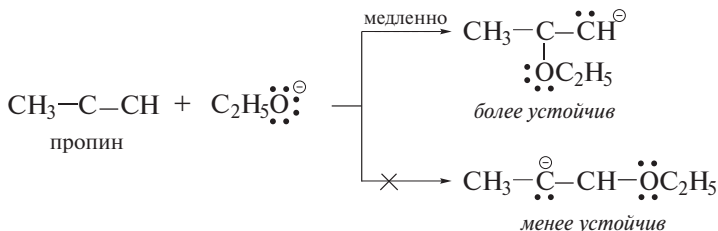


Механизм реакции приведен ниже.

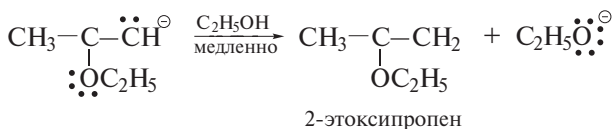
Стадия 1 — образование сильного нуклеофила в кислотно-основной реакции:



Стадия 2 — присоединение сильного нуклеофила к алкину с образованием карбаниона (скоростьлимитирующая стадия):



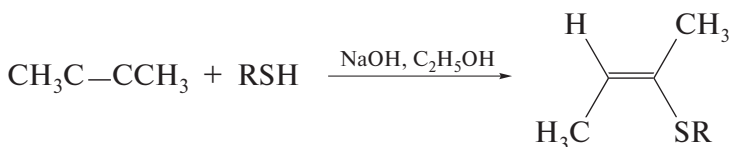
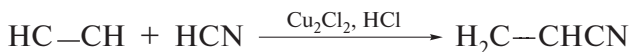
Стадия 3 — стабилизация карбаниона путем отрыва протона от молекулы спирта и регенерация алкоксид-иона:



❗ ОБРАТИТЕ ВНИМАНИЕ!

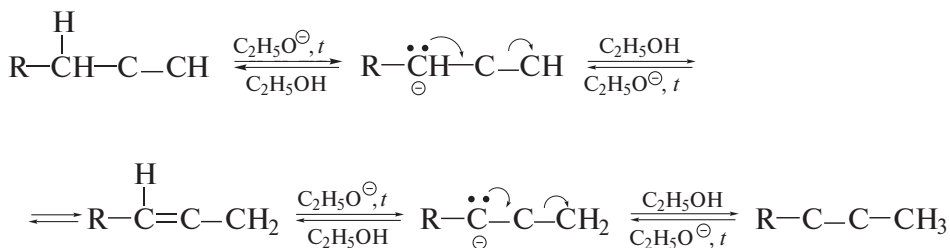
Этоксид-ион присоединяется к C_2 -атому пропина, т. е. по правилу Марковникова. Такое направление реакции дает более стабильный промежуточный карбанион, поскольку в нем электронодонорная метильная группа не связана с отрицательно заряженным атомом углерода.

Взаимодействие алкина со стабильным алкоксид-ионом с образованием менее стабильного и более основного аниона винильного типа может показаться, на первый взгляд, удивительным. Однако указанное взаимодействие сопровождается образованием сильной (а следовательно, энергетически выгодной) связи С—О при разрыве относительно слабой тройной связи. Среди других реакций нуклеофильного присоединения следует назвать реакции алкинов с синильной кислотой и тиолят-ионами:



Изомеризация алкинов, катализируемая сильными основаниями

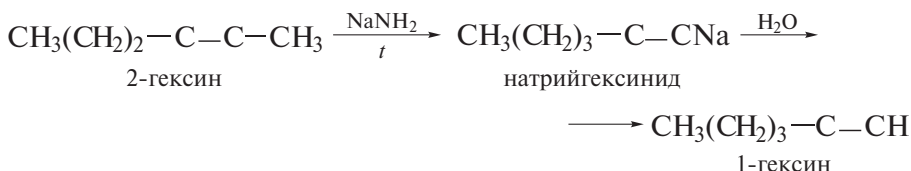
В разделе, посвященном взаимодействию алкинов с нуклеофилами, уместно остановиться подробнее на процессах изомеризации алкинов, катализируемых сильными основаниями. Эти превращения подробно были изучены *А.Е. Фаворским* (1887 г.). Он установил, что изомеризация терминального алкина в алкин с внутренней тройной связью (термодинамически более стабильный) при 170 °С в присутствии спиртовой щелочи идет с промежуточным образованием аллена (о строении и некоторых свойствах алленов см. в разд. 7.1):



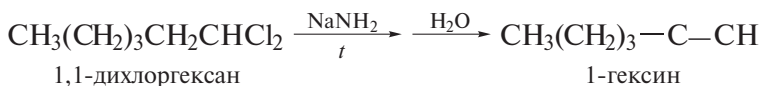
Поскольку все стадии этого превращения обратимы, состав его продуктов подчиняется *термодинамическому контролю*.

Возможна и обратная изомеризация алкина с внутренней тройной связью в терминальный алкин. В основе одной из наиболее распространенных методик такой изомеризации лежит применение в качестве основания суспензии амида натрия в минеральном масле при 120–160 °С. Алкины с неконцевой тройной связью под действием амида натрия в этих условиях быстро и практически необратимо превращаются в натриевые соли терми-

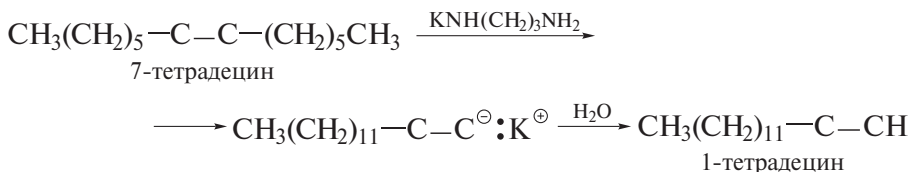
нальных алкинов. Натрийалкиниды нерастворимы в минеральном масле и легко выводятся из сферы реакции.



Применение амида натрия обеспечивает получение терминальных алкинов и в реакциях дегидрогалогенирования:

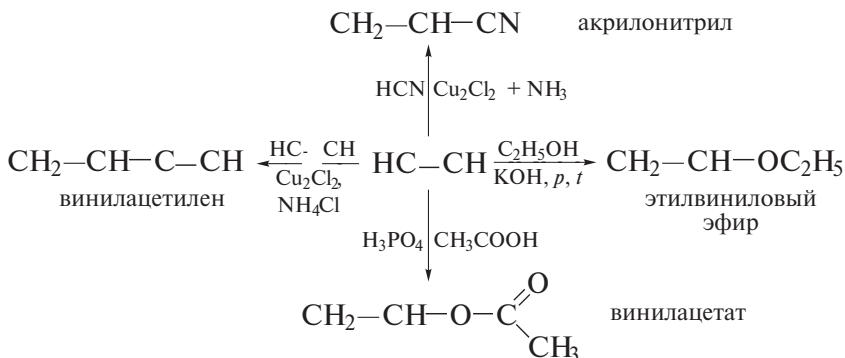


Получение и изомеризация алкина, содержащего внутреннюю тройную связь, в терминальный алкин протекают в еще более мягких условиях (при 20 °С) при применении замещенных амидов щелочных металлов:



Винилирование

Подводя итог обсуждению реакций присоединения по тройной связи, легко видеть, что как электрофильные, так и нуклеофильные реагенты присоединяются к ацетилену с образованием соединений общей формулы $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{X}$. Такие реакции носят название «**реакции винилирования**».

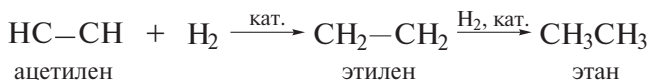


Данные реакции присоединения соединений с подвижным атомом водорода к ацетилену в присутствии оснований (**реакция Реппе**) впервые были изучены В. Реппе в 1949 г.

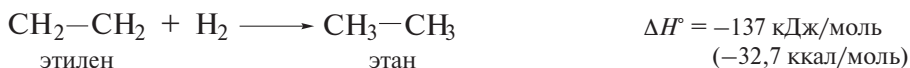
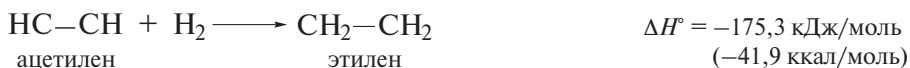
6.4.5. Стереоселективное восстановление алкинов

син-Присоединение в гетерогенном каталитическом гидрировании

В условиях гетерогенного катализа алкины реагируют с водородом аналогично алкенам:

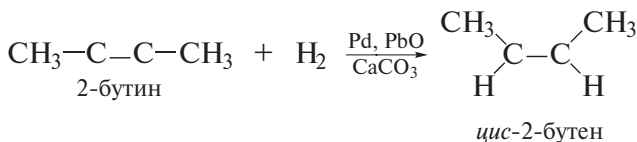


Первая стадия гидрирования более экзотермична, чем вторая. Это связано с тем, что наличие тройной связи сообщает органической молекуле существенно больший запас энергии, нежели наличие двойной связи.



В качестве катализаторов, как и при гидрировании алкенов, применяют металлы: Pd, Pt, Ni. С этими катализаторами гидрирование алкена протекает значительно быстрее, чем гидрирование алкина. Чтобы замедлить вторую стадию и провести избирательное гидрирование алкина до алкена, применяют специальные дезактивированные («отравленные») катализаторы.

Катализатор, состоящий из палладия, оксида или ацетата свинца(II) и карбоната кальция, носит название «катализатор Ліндлара». Поскольку гидрирование на таком катализаторе является гетерогенным процессом, превращение алкина в алкен идет *стереоселективно* по механизму *син*-присоединения:



Из других специальных катализаторов можно отметить палладий, нанесенный на сульфат бария и «отравленный» хинолином, а также боргидрид никеля, который готовят реакцией соли никеля с NaBH_4 .

Гидрирование алкина. Через смесь алкина (10 г) в метаноле (75–100 мл) с 5%-м Pd/BaSO_4 (0,2 г) и 5–6 каплями хинолина пропускают водород до прекращения его поглощения. Алкен получают с количественным выходом.

Как показано в разд. 6.4.3, *син*-присоединение водорода по тройной связи можно провести и с помощью реакции гидроборирования. С этой целью винилборан обрабатывают карбоновой кислотой. Важно отметить, что обе стадии этого метода гидрирования проводят в гомогенных условиях.

анти-Присоединение при восстановлении натрием в жидком аммиаке

Гидрирование алкинов можно проводить и по схеме *анти*-присоединения. По такому механизму алкины восстанавливают натрием в жидком аммиаке.

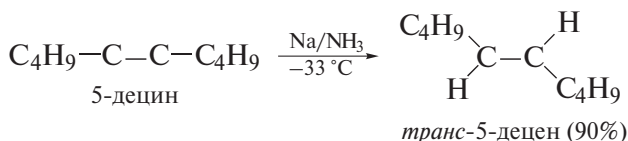
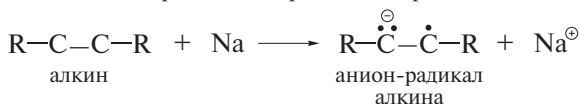
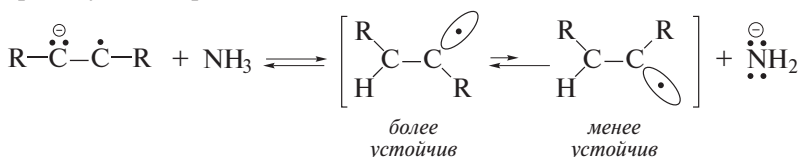


Схема механизма объясняет стереохимию *анти*-присоединения.

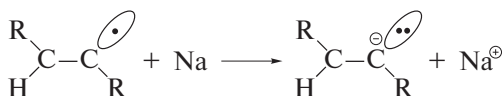
Стадия 1 — перенос электрона от натрия на алкин:



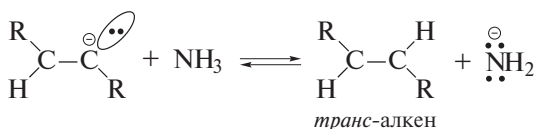
Стадия 2 — протонирование анион-радикала алкина аммиаком с образованием промежуточного радикала:



Стадия 3 — восстановление промежуточного радикала до аниона:



Стадия 4 — протонирование промежуточного аниона:



Также по схеме *анти*-присоединения алкины восстанавливают литий-алюминийгидридом:



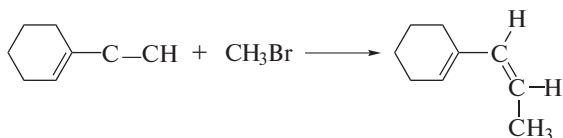
транс-3-Гексен. Раствор LiAlH_4 (8 г; 0,21 моль) в смеси ТГФ (125 мл) и диглима (125 мл) нагревают, отгоняя растворитель до тех пор, пока температура внутри колбы не достигнет 138°C . Добавляют 3-гексин (10,2 г; 0,12 моль) и кипятят раствор 4,5 ч. Продукт выделяют перегонкой, т. кип. $66\text{--}67^\circ\text{C}$ (содержит ~4% *цис*-изомера). Выход 10,1 г (96%).

Высокие выходы продуктов восстановления алкинов объясняются тем, что образующиеся при этом алкены не восстанавливаются ни раствором щелочного металла в жидком аммиаке, ни алюмогидридом лития.

Задача 6.5. Завершите превращения 3-гексина при действии указанных ниже реагентов. Назовите продукты по систематической номенклатуре.

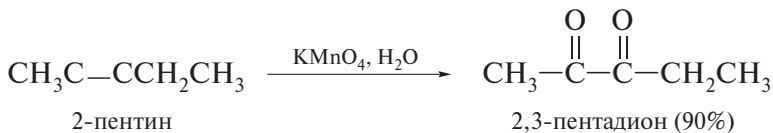
- а) Натрий в жидком аммиаке;
- б) H_2 , Pd на BaSO_4 + хинолин;
- в) LiAlH_4 ;
- г) H_2 , Pd на CaCO_3 + PbO .

Задача 6.6. Напишите, с помощью каких реакций можно провести следующее превращение:

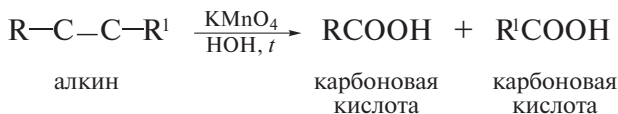


6.4.6. Окисление

В очень мягких условиях (вода, pH 7–8, 0°C) алкины с неконцевой тройной связью удается гладко окислить до α -дикетонов действием перманганата калия:



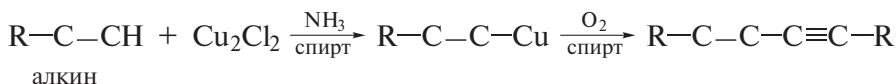
Окислительное расщепление алкинов проводят теми же реагентами, что и в случае алкенов, но в более жестких условиях. При этом образуются карбоновые кислоты:



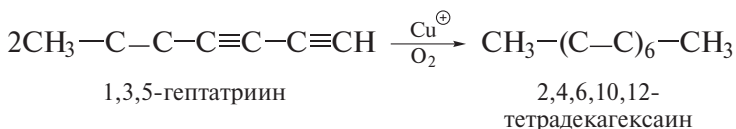
Аналогичный результат дает озонирование алкина с последующим окислительным расщеплением озонида:



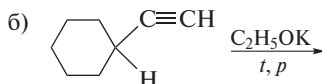
Своеобразным примером окисления алкинов является окислительное сочетание 1-алкинов, катализируемое солями меди. На первой стадии действием хлорида меди(І) в спиртовом растворе аммиака получают ацетиленид меди, а затем окисляют его кислородом воздуха с образованием 1,3-диина (*реакция Гласера*, 1870 г.):



Ацетилениды меди можно окислять также хлоридом меди(І) или ферроцианидом калия. Этим методом были получены многие полиины, которые затем были использованы в синтезах каротина и других природных соединений.

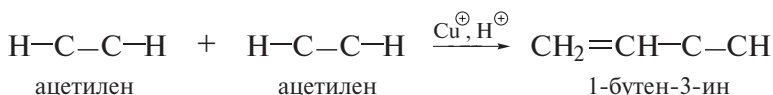


Задача 6.7. Завершите реакции. Назовите продукты по систематической номенклатуре.

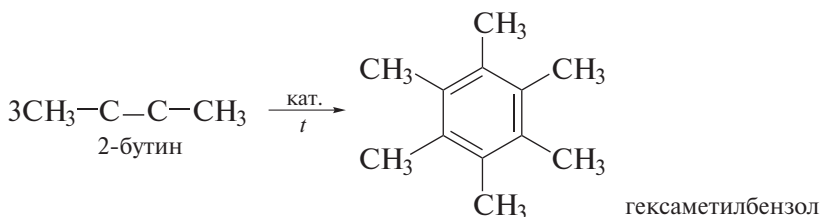
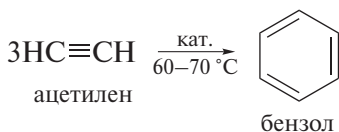


6.4.7. Олигомеризация и полимеризация

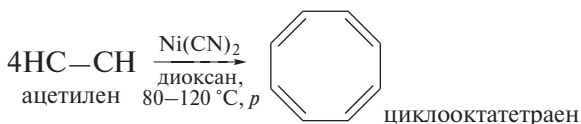
Окислительное сочетание ацетиленидов меди (а также ацетиленидов других металлов) следует отличать от реакций олигомеризации, которые алкины претерпевают в присутствии ионов Cu^{\oplus} в кислой среде:



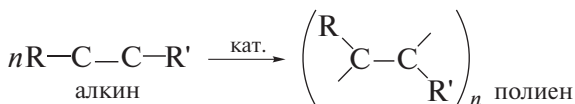
Особый интерес представляют реакции циклотримеризации ацетилена и его гомологов. Впервые циклотримеризацию ацетилена провел М. Бертло еще в 1868 г., однако он сообщил лишь о весьма низком выходе бензола. Более высокие результаты были достигнуты в реакции, проведенной в присутствии активированного угля. С выходом около 90% бензол образуется при использовании в качестве катализатора комплекса $(\text{CO})_2\text{Ni}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$, полученного из тетракарбонила никеля и трифенилфосфина (*реакция Ренне*, 1948 г.).



В присутствии $\text{Ni}(\text{CN})_2$ ацетилен может претерпевать и циклотетрамеризацию, причем также с высоким выходом (до 80–90%) продукта — циклооктатетраена:



Наконец, алкины способны к полимеризации с образованием сопряженных полиенов:



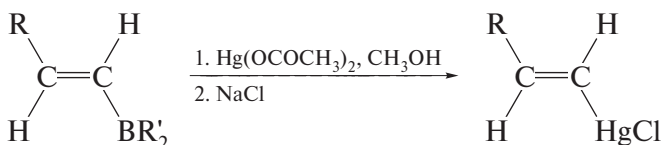
НАИБОЛЕЕ ВАЖНЫЕ ПРЕДСТАВИТЕЛИ

Ацетилен получают карбидным методом, а также крекингом метана (термоокислительным и в электрической дуге). Бесцветный газ, мало растворим в воде и этаноле, умеренно растворим в ацетоне (особенно под давлением). Ацетилен является важнейшим сырьем основного органического синтеза. Мировое производство ацетилена достигает 6 млн т/год. Его применяют для получения ацетальдегида, уксусной кислоты, тетрагидрофурана, дихлор- и трихлорэтиленов, акрилонитрила, винилхлорида, виниловых эфиров, акрилатов и продуктов их полимеризации. Т. самовоспл. 335°C . Обладает слабым наркотическим действием, ПДК 0,3 мг/м³.

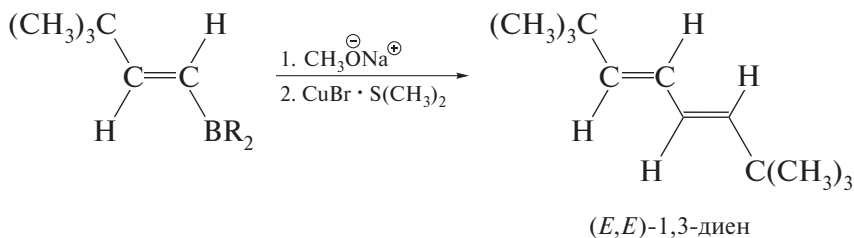
Для углубленного изучения

ДРУГИЕ РЕАКЦИИ ВИНИЛБОРАНОВ

Винилбораны — продукты присоединения боранов к ацетиленам — получили значительное синтетическое применение. **Меркурирование винилборанов** ведет к получению винильных ртутьорганических соединений с полным сохранением конфигурации при двойной связи:

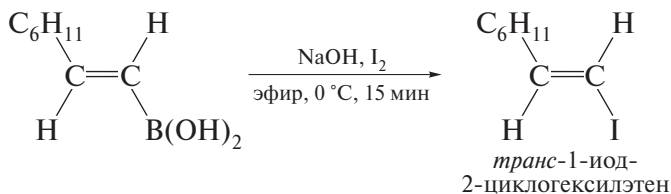


Кросс-сочетание винилборанов с помощью комплексов меди(+1) или палладия(0) в присутствии метилата натрия также протекает с сохранением конфигурации двойной связи:



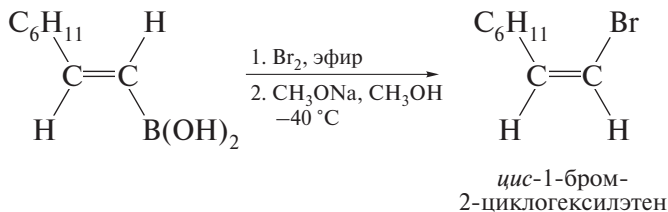
Стереохимия расщепления винилборанов действием галогенов не столь однозначна: соответствующие реакции могут протекать как с сохранением, так и с обращением конфигурации исходного винилборана.

Сохранение конфигурации винилборана наблюдают, если расщепление иодом проводят в одну стадию — смесь винилборана с водным раствором гидроксида натрия обрабатывают раствором иода в эфире. В этом случае, например, *транс*-2-циклогексилэтенилборная кислота гладко (с выходом 93% и стереоспецифичностью *de* 99%) превращается в *транс*-1-иод-2-циклогексилэтен [1]:

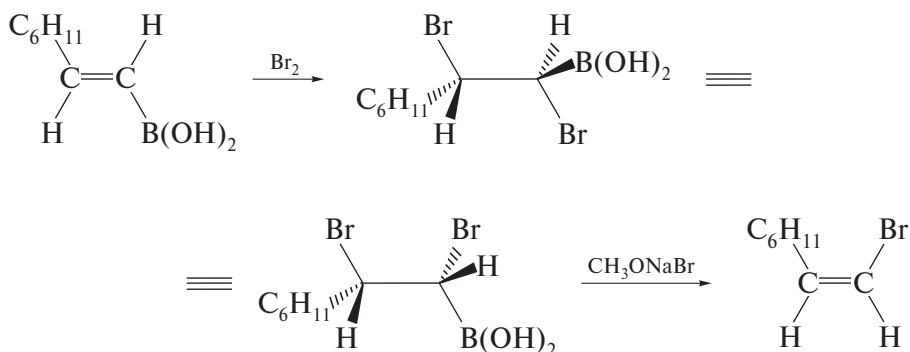


Напротив, наблюдается полное обращение конфигурации, если расщепление винилборанов бромом проводят в две стадии — сначала действием брома получают дибромид, а затем обрабатывают его метилатом натрия в метаноле [2, 3]. При этом *транс*-2-циклогексилэтенилборная кислота с вы-

ходом 95% превращается в *цис*-1-бром-2-циклогексилэтен с высокой стереоспецифичностью (*de* 99%).



Этот стереохимический результат является следствием двух *анти*-процессов: *анти*-присоединение брома завершается *анти*-элиминированием бромид-иона и фрагмента B(OH)_2 [2]:



Так же однозначно, с полным обращением конфигурации протекает двухстадийное расщепление бромом других винилборных кислот, например *транс*-1-октенилборной кислоты. Если расщепление *транс*-1-октенилборной кислоты бромом проводят в одну стадию, т. е. действием брома на ее смесь с водным раствором гидроксида натрия, процесс протекает неоднозначно с образованием побочных продуктов; при этом смесь *цис*- и *транс*-октенилбромидов (65 : 35) получают лишь с выходом 50%.

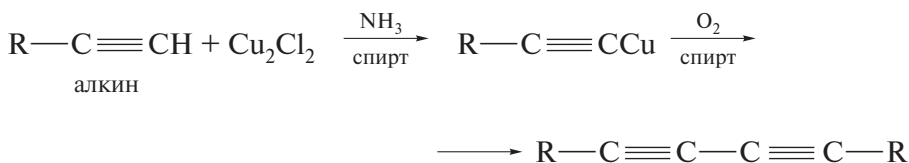
Препаративное значение винилбромидов и винилиодидов заключается в том, что они легко могут быть переведены в винилмагнийгалогениды и литийэтенy с сохранением конфигурации.

Изучено значительное число реакций органилборанов, протекающих с образованием C—C-связи [4].

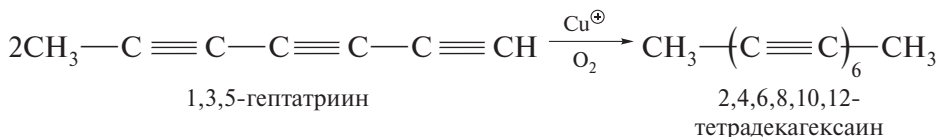
РЕАКЦИИ КРОСС-СОЧЕТАНИЯ АЛКИНОВ

Окислительное сочетание 1-алкинов, катализируемое солями меди, известно как *реакция Глазера* (1870 г.). На первой стадии действием хлорида меди(I)

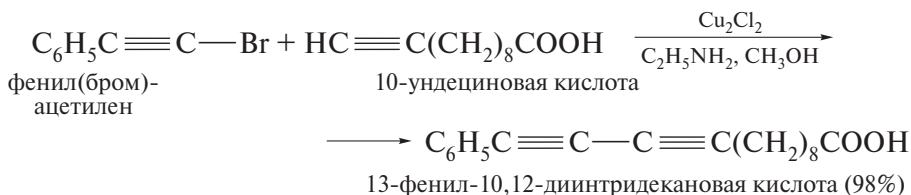
в спиртовом растворе аммиака получают ацетиленид меди, а затем окисляют его кислородом воздуха с образованием 1,3-диина (*реакция гомо-сочетания*). В первых исследованиях ацетилениды меди были выделены в качестве интермедиатов, однако затем, вследствие их взрывоопасности, они стали применяться *in situ* [5, 6].



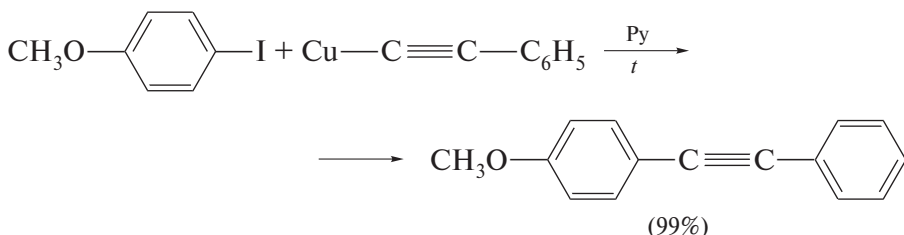
При помощи этого метода были получены многие полиины как интермедиаты синтеза каротина и других природных соединений.



Реакция Кадио–Ходкевича (1957 г.), пригодна для получения несимметричных диенов (*реакция гетеро-сочетания*). В этой реакции галогенацетилен подвергают конденсации с 1-алкином в присутствии солей меди(+1) и первичного амина [7].

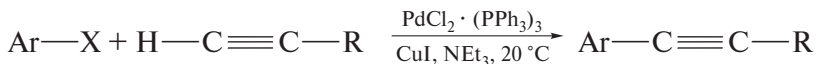


Реакция Кастро–Стефенса (1963 г.) также относится к процессам С–С-сочетания и заключается в получении арилацетиленов взаимодействием иодаренов с ацетиленидами меди в кипящем пиридине [8]. Для исключения гомосочетания ацетиленидов меди реакцию проводят в атмосфере азота.



В качестве еще одного метода получения арилацетиленов предложена **реакция Соногаширы** (1975 г.); она заключается в арилировании терминаль-

ных ацетиленов при их взаимодействии с иодаренами в присутствии комплексов палладия [9].

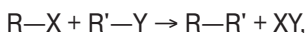


В аналогичных условиях протекает и реакция винилирования терминальных ацетиленов при их взаимодействии с бромалкенами.

Основные черты механизмов реакций кросс-сочетания обсуждаются в т. II, гл. 15 (разд. «Для углубленного изучения»).

! ОБРАТИТЕ ВНИМАНИЕ!

Реакциями кросс-сочетания в органической химии принято называть широкий круг реакций общего вида



где R и R' — фрагменты органических молекул, связанные в продукте реакции R—R' атомами углерода.

Дополнения

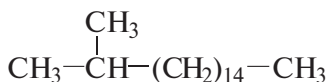
ФЕРОМОНЫ. КАК ОБЩАЮТСЯ НАСЕКОМЫЕ

Известно, что насекомые общаются между собой, выделяя и улавливая запах определенных химических соединений, называемых **феромонами**. Как правило, функцию феромонов выполняют сравнительно небольшие молекулы, масса которых не превышает 300 единиц. С помощью феромонов насекомые передают друг другу самую разнообразную информацию. Некоторые феромоны действуют как половые аттрактанты (секс-феромоны), другие сигнализируют об опасности (феромоны опасности), третьи призваны собирать отдельные особи в стаи.

Поразительно, что способностью выступать в качестве средства общения обладают и сравнительно простые углеводороды, в том числе и алканы, не имеющие в своем составе каких-либо функциональных групп.

Ниже показаны структуры некоторых феромонов.

2-Метилгептадекан, выделяемый женской особью, является секс-аттрактантом тигрового мотыля.

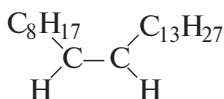


2-метилгептадекан

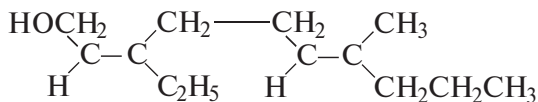
Особи насекомых семейства *Blaffidae* выделяют *n*-ундекан. Его запах собирает этих насекомых в стаю.

*n*-ундекан

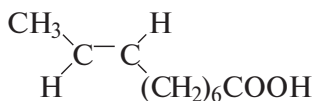
Половыми аттрактантами различных насекомых являются также некоторые алкены и их производные.



(Z)-9-трикозен



(2Z,6E)-7-метил-3-этил-2,6-декадиенол



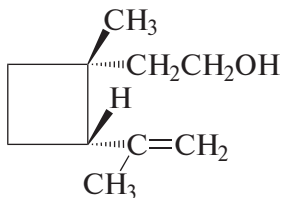
(E)-8-деценовая кислота

Способность феромонов выступать средством общения тем более удивительна, что насекомые выделяют их в крайне незначительных количествах и их концентрация в воздухе исчезающе мала. Например, получены данные о том, что секс-феромон шелкопряда, бомбикол, показывает свою активность даже при концентрации 200 молекул в 1 см³ воздуха.



бомбикол

Грандизол является секс-феромоном амбарного долгоносика, а (Z)-7-додеценилацетат — половой аттрактант капустной улитки.



грандизол



(Z)-7-додеценилацетат

Способность насекомых реагировать на природные и синтетические феромоны находит в настоящее время применение в новых средствах защиты растений от вредителей. Насекомые, привлекаемые запахом соответствующего феромона, слетаются в различного рода ловушки, в которых погибают. Эти средства контроля за популяцией насекомых представляются с точки зрения охраны окружающей среды значительно более безопасными, чем традиционные химические средства, называемые *инсектицидами*.

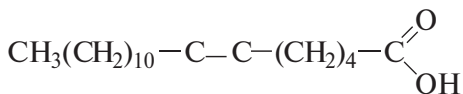
Алканы, алкены и алкины выполняют в природе и другие функции. Например, листья и плоды многих южных растений покрыты воском, что предотвращает потерю ими воды. Одним из компонентов пчелиного воска является один из высших алканов — гентриаконтан.



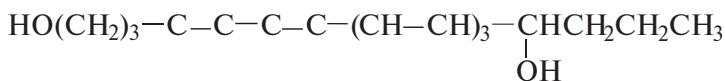
гентриаконтан

Этилен в природе встречается в незначительных количествах, но способен выступать в качестве растительного гормона (гормонами называют вещества, которые действуют как носители информации и регуляторы в биологических процессах). Даже незначительные количества этилена способны ускорять созревание многих фруктов. Это свойство этилена широко применяют, в частности, при сборе и хранении бананов. Бананы собирают в тропических странах зелеными и хранят значительное время в хранилищах с ограниченным содержанием этилена в атмосфере. При необходимости содержание этилена повышают, вызывая тем самым быстрое дозревание плодов.

Алкины, не содержащие функциональные группы, в природе практически не встречаются. Однако встречаются природные соединения, содержащие тройные $\text{C}\equiv\text{C}$ -связи наряду с другими функциональными группами. Ниже показаны два примера таких соединений.



тарировая кислота



цикатоксин

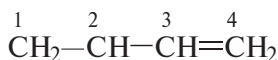
Тарировая кислота выделена из масла семян растений, произрастающих в Гватемале, и цикатоксин — ядовитое вещество, также имеющее растительное происхождение.

Глава 7. ДИЕНЫ

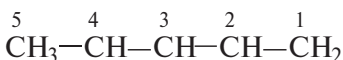
Ненасыщенные углеводороды, содержащие две двойные связи и образующие гомологический ряд общей формулы $C_n H_{2n-2}$, называют **диенами**. Диены являются структурными изомерами алкинов.

7.1. КЛАССИФИКАЦИЯ И НОМЕНКЛАТУРА

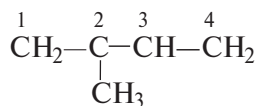
Названия углеводородов с двумя двойными связями образуют от названий соответствующих алканов заменой окончания **-ан** на **-диен**.



1,3-бутадиен
(дивинил)



1,3-пентадиен



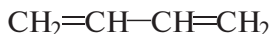
2-метил-1,3-бутадиен
(изопрен)

Диены различаются расположением двойных связей. Двойные связи в диенах могут быть сопряженными, изолированными или кумулированными.

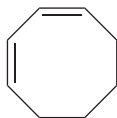
Сопряженные двойные связи — двойные связи, разделенные одной простой связью:



Простейшее соединение с сопряженными двойными связями — 1,3-бутадиен (дивинил). Такие связи могут быть включены и в цикл.



1,3-бутадиен

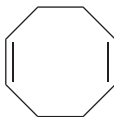


1,3-циклооктадиен

Изолированные двойные связи — двойные связи, разделенные двумя или более простыми связями:

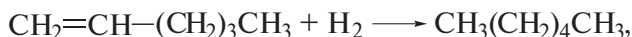


1,4-пентадиен



1,5-циклооктадиен

Соединения, содержащие изолированные двойные связи, обладают теми же свойствами, что и алкены, содержащие одну двойную связь. Например, теплота гидрирования 1-гексена равна $-125,5$ кДж/моль (-30 ккал/моль), а значение ΔH° для 1,5-гексадиена в 2 раза больше (-251 кДж/моль, или -60 ккал/моль).



1-гексен

гексан

$$\Delta H^\circ = -125,5 \text{ кДж/моль } (-30 \text{ ккал/моль})$$



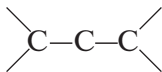
1,5-гексадиен

гексан

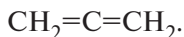
$$\Delta H^\circ = -251 \text{ кДж/моль } (-60 \text{ ккал/моль})$$

Изолированные двойные связи проявляют себя, таким образом, независимо одна от другой.

Кумулированные двойные связи — двойные связи, находящиеся при одном и том же атоме углерода:



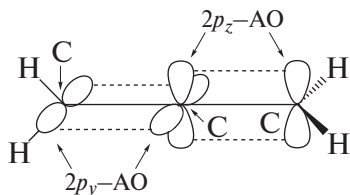
Простейший углеводород с кумулированными двойными связями имеет тривиальное название «аллен»:



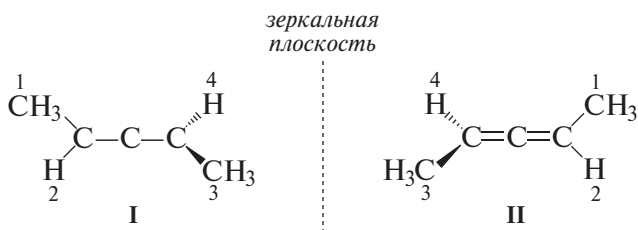
1,2-пропадиен (аллен)

Соединения, содержащие кумулированные двойные связи, интересны своими структурными особенностями. Например, в аллене обе двойные связи заметно короче ($0,131$ нм), нежели стандартная двойная связь в алкене ($0,134$ нм в этилене). Этот факт объясняется тем, что в отличие от первого и третьего углеродных атомов, находящихся в состоянии sp^2 -гибридизации, центральный атом углерода в молекуле аллена имеет sp -гибридизацию.

Другим следствием *sp*-гибридизации центрального атома углерода является то, что две двойные связи аллена ориентированы в двух взаимно перпендикулярных плоскостях.

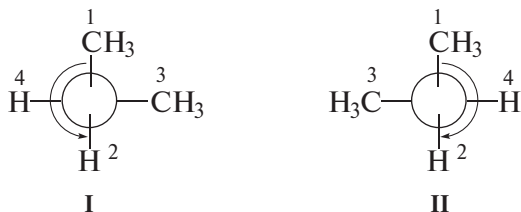


Таким образом, фрагмент >C=C=C< является неплоским. В соответствии с этим 1,3-дизамещенные аллены не имеют элементов симметрии и могут существовать в виде энантиомеров. В качестве примера показаны два энантиомера 2,3-пентадиена.



Особенностью этих энантиомеров является отсутствие в их молекулах хирального центра. Об этой особенности алленов мы уже говорили в разд. 3.1.1.

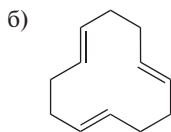
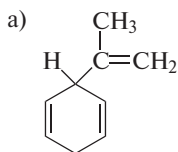
Рассмотрим подробнее, как устанавливают абсолютную конфигурацию таких оптических изомеров. Ее определяют по расположению заместителей относительно *стереооси*, образуемой триадой >C=C=C< . Ниже показаны проекции энантиомеров I и II при взгляде на них вдоль оси $\text{C}=\text{C}=\text{C}$.



Определяют старшинство заместителей 1, 2 у атома углерода, ближайшего к наблюдателю и заместителей 3, 4 — у атома углерода, удаленного от наблюдателя. Если заместители 1, 2, 3 в полученных проекциях располагаются по часовой стрелке, речь идет об *R*-энантиомере, если против часовой стрелки, то речь идет об *S*-энантиомере. Таким образом, изомер I является (*S*)-2,3-пентадиеном, а изомер II — (*R*)-2,3-пентадиеном.

Характерные структурные параметры и значительное практическое применение имеют диены с сопряженными двойными связями. Этим углеводородом и посвящена прежде всего данная глава.

Задача 7.1. Назовите по систематической номенклатуре следующие соединения.

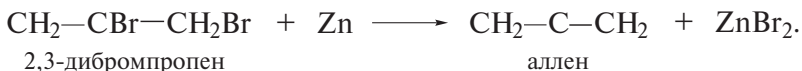


7.2. СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ

Многие диены могут быть получены теми же методами, что и алкены (см. разд. 5.2).

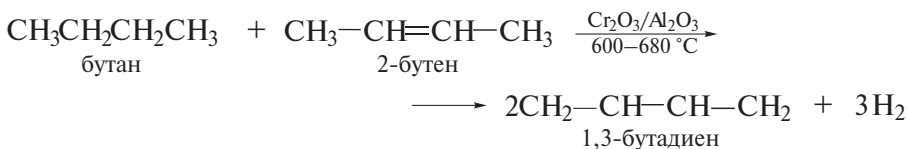
Дегалогенирование дигалогенидов действием металлов

Например, первый член ряда диенов — аллен — получают отщеплением брома от 2,3-дибромпропена действием металлического цинка:



Дегидрирование алканов и алкенов

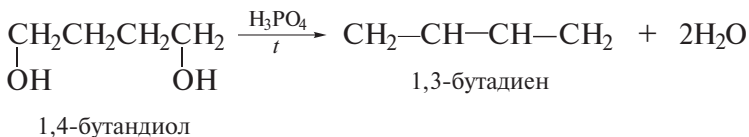
Практическое значение имеет дегидрирование бутан-бутеновой фракции, получаемой в ходе крекинга нефти:



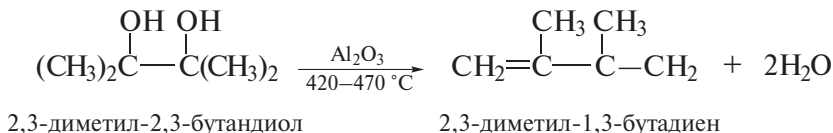
Этот процесс аналогичен получению этилена дегидрированием этана и является одним из наиболее эффективных промышленных методов синтеза 1,3-бутадиена.

Дегидратация алкандиолов

Реакция проводится в присутствии или минеральных кислот, например при получении 1,3-бутадиена из 1,4-бутандиола

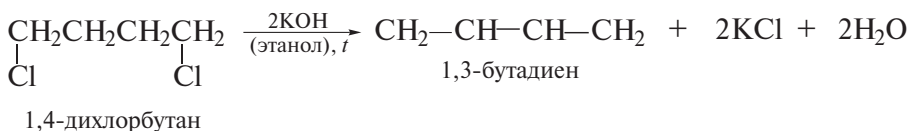


или гетерогенных катализаторов на основе оксида алюминия

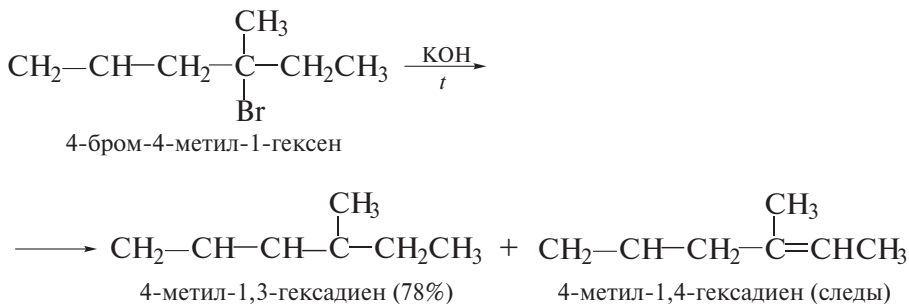


Дегидрогалогенирование дигалогеналканов

Реакции элиминирования дигалогеналканов, сопровождающиеся как и при дегидратации диолов образованием сопряженных диенов, отличаются высокой региоселективностью. В зависимости от температуры реакция идет с отщеплением одной (при 78 °С) или двух (при 160 °С) молекул НХ.

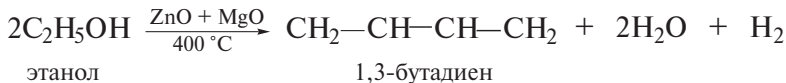


Среди продуктов реакций элиминирования всегда преобладает более стабильный, т. е. сопряженный, диен.



Синтез 1,3-бутадиена из этанола по Лебедеву

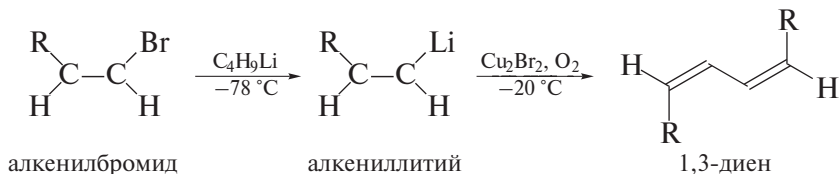
Эта реакция имеет исторический интерес. Она лежит в основе первого в СССР промышленного метода получения 1,3-бутадиена. В настоящее время 1,3-бутадиен из этанола не производят.



Окисление винилкупратов

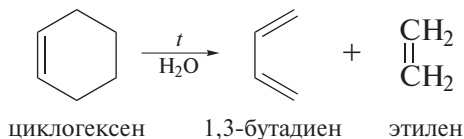
Один из современных лабораторных методов синтеза 1,3-диенов заключается в окислении винилкупратов. Винилкупраты образуются как промежу-

точные соединения из винильных литийорганических соединений и солей одновалентной меди и тотчас же окисляются до 1,3-диенов:

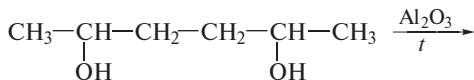


Ретрореакция Дильса–Альдера

Лабораторным способом получения 1,3-бутадиена может служить пропускание циклогексена через кварцевую трубку при 650°C в смеси с парами воды (*Н.Д. Зелинский*, 1934 г.). В этих условиях протекает ретрореакция Дильса–Альдера.



Задача 7.2. Завершите следующую реакцию. Назовите ее продукты по систематической номенклатуре.



7.3. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СТРОЕНИЕ

7.3.1. Физические свойства

Физические свойства диенов подобны свойствам других алифатических углеводородов. Низшие диены $\text{C}_3 - \text{C}_4$ — газы, не имеющие цвета. Средние диены представляют собой бесцветные жидкости, не смешивающиеся с водой.

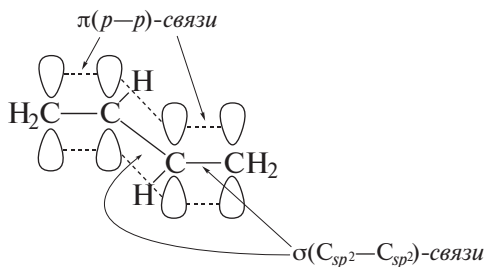
7.3.2. Пространственное и электронное строение 1,3-бутадиена

Ниже даны различные способы представления электронного строения 1,3-бутадиена.

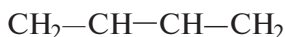
В терминах *правила октетов*:



В терминах *гибридизации АО*:

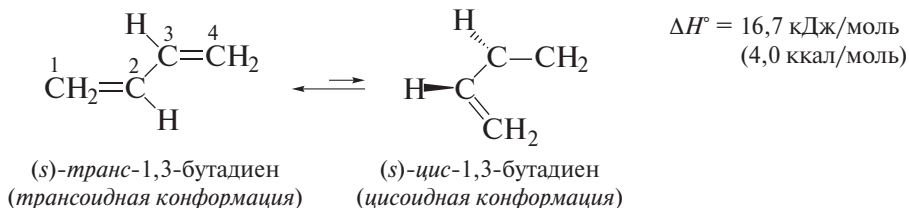


Двойные связи в молекуле 1,3-бутадиена сопряжены, что находит отражение во многих его свойствах. В частности, длина связи в молекуле 1,3-бутадиена заметно отличается от стандартного значения.



0,148 нм (0,153 нм в этане)

О повышенной кратности связи C_2-C_3 в 1,3-бутадиене говорит и способность его молекулы принимать две конформации: *s-цис*- (цисоидная) и *s-транс*- (трансоидная):



Теория резонанса описывает сопряжение двойных связей в молекуле 1,3-бутадиена набором следующих резонансных структур:



По определению, энергию сопряжения приравнивают к снижению энергии молекулы вследствие делокализации электронов. Энергию сопряжения π -орбиталей в диенах можно оценить различными способами, например разностью между рассчитанной по аддитивности и экспериментально измеренной теплотами гидрирования.

Показанные на рис. 7.1 значения теплот гидрирования алкенов и диенов свидетельствуют о том, что диены с сопряженными двойными связями заметно стабильнее, чем диены с изолированными двойными связями. Как видно, уровень энергии диена с сопряженными двойными связями ниже уровня энергии диена с изолированными двойными связями на 3,9 ккал/моль (16,3 кДж/моль):

$$E_{\pi(\text{делок})} = \Delta H_{\text{гидр}}(\text{эксп.}) - \Delta H_{\text{гидр}}(\text{адд.}) = -56,5 + 60,4 = 3,9 \text{ ккал/моль}$$

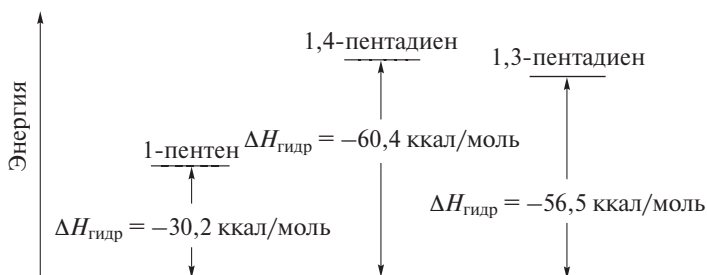


Рис. 7.1. Сравнение теплот гидрирования некоторых алкенов и диенов

Значение 3,9 ккал/моль и является экспериментальной оценкой энергии сопряжения π -орбиталей в сопряженных диенах.

В то же время высказывается мнение, что оценки степени сопряжения двойных связей в 1,3-диенах по данным длин связей и теплот гидрирования являются не вполне корректными, поскольку они не учитывают того факта, что центральная $\sigma(\text{C}-\text{C})$ -связь в 1,3-диенах образована sp^2 -гибридизованными атомами углерода.

Энергия делокализации π -электронов в молекуле 1,3-бутадиена может быть определена и по результатам квантово-химических расчетов. Для этого, например, по данным метода МОХ рассчитывают π -электронную энергию (E_π) 1,3-бутадиена:

$$E_\pi = \sum_{i=1}^{\text{зан}} g_i \varepsilon_i = 2(\alpha + 1,618\beta) + 2(\alpha + 0,618\beta) = 4\alpha + 4,472\beta.$$

Оценивают энергию его π -электронов в предположении локализации двойных связей, т. е. по аддитивности ($E_{\pi(\text{лок})}$):

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

где $2(\alpha + \beta)$ — энергия π -электронов двойной связи в этилене.

Энергию делокализации π -электронов ($E_{\pi(\text{делок})}$) в 1,3-бутадиене определяют по разности полученных величин:

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

На рис. 7.2 показаны графические изображения молекулярных π -орбиталей 1,3-бутадиена по данным расчета методом МОХ.

1,3-Бутадиен отличается более лабильной электронной оболочкой молекулы по сравнению с алкенами и алкинами: его потенциалы ионизации ниже, а электронное сродство выше, чем у изученных до сих пор углеводородов.

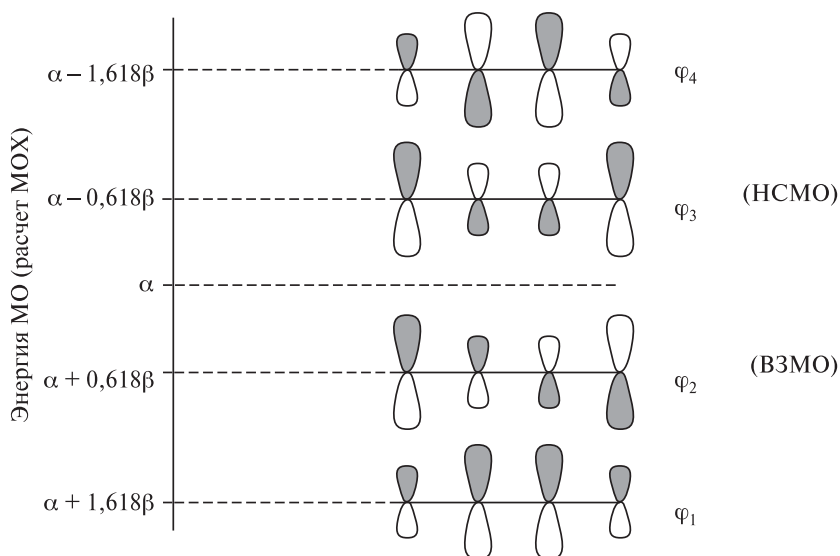


Рис. 7.2. Энергетическая диаграмма молекулярных π -орбиталей 1,3-бутадиена

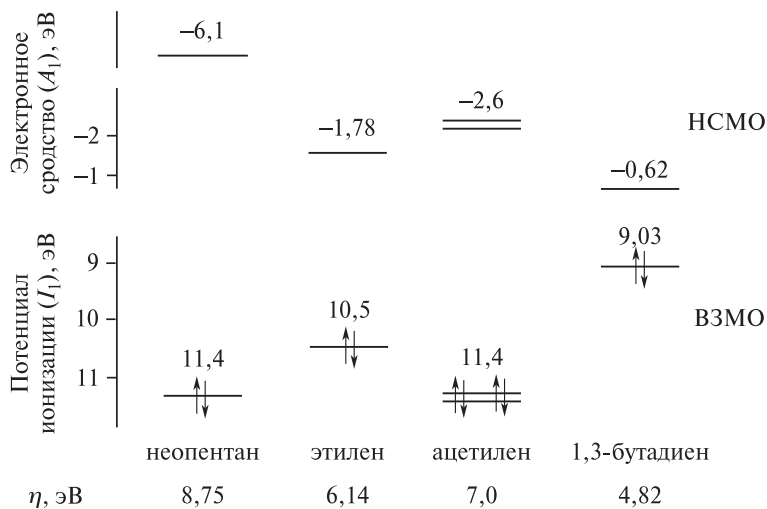
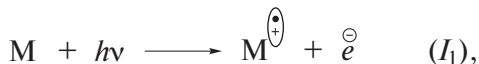


Рис. 7.3. Энергетическая диаграмма граничных молекулярных орбиталей и значения «жесткости» (η) электронных оболочек ряда углеводородов

На это указывают граничные энергетические уровни, измеренные по данным одноэлектронных реакций фотоионизации и присоединения электрона,



и значения «жесткости» электронных оболочек ряда ранее изученных углеводородов и 1,3-бутадиена (рис. 7.3).

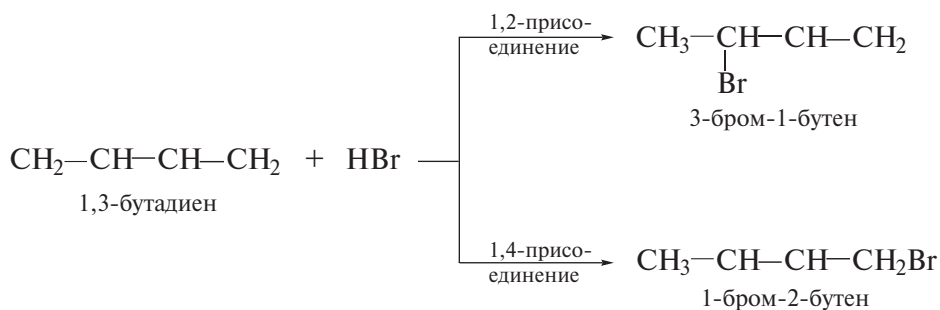
Как видим, 1,3-бутадиен имеет заметно более «мягкую» электронную оболочку молекул по сравнению с любым из изученных ранее углеводородов. Это объясняет повышенную реакционную способность 1,3-бутадиена и других сопряженных диенов в реакциях электрофильного присоединения.

7.4. РЕАКЦИИ

7.4.1. Электрофильное присоединение к сопряженным диенам

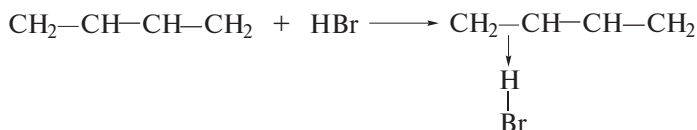
Гидрогалогенирование

При присоединении галогеноводородов к сопряженным диенам образуются два структурных изомера. Ниже показан пример реакции 1,3-бутадиена с HBr.

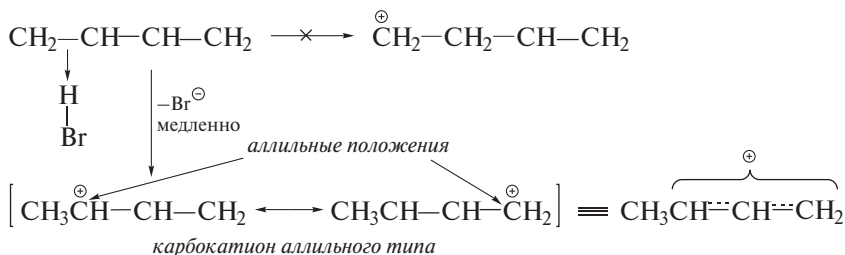


Механизм присоединения галогеноводородов включает следующие стадии.

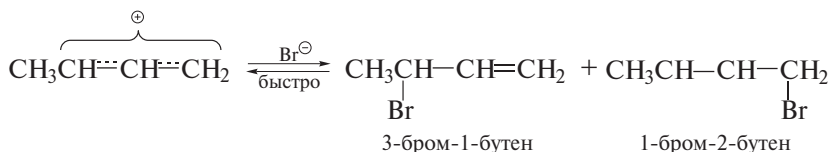
Стадия 1 — образование π -комплекса:



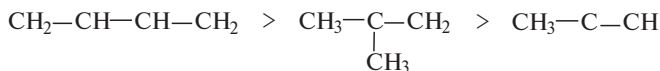
Стадия 2 — перегруппировка π -комплекса в σ -комплекс с образованием резонансно-стабилизированного карбокатиона аллильного типа (скоростylimитирующая стадия):



Стадия 3 — стабилизация карбокатиона взаимодействием с бромид-ионом:



Карбокатионы, образующиеся в реакциях электрофильного присоединения к сопряженным диенам, принято называть **карбокатионами аллильного типа**. Такие карбокатионы характеризуются повышенной устойчивостью. Они более устойчивы, чем третичные карбокатионы. По этой причине сопряженные диены в реакциях электрофильного присоединения более реакционноспособны, чем алкены и алкины.



↓
уменьшение реакционной способности в реакциях Ad_E

Поскольку в карбокатионе аллильного типа имеется два реакционных центра (в силу особенностей строения диена они могут быть равноценны), присоединение бромид-иона на следующей стадии может протекать в двух направлениях. Поэтому при электрофильном присоединении к сопряженному диену обычно образуется смесь продуктов **1,2-присоединения** (*прямое присоединение*) и **1,4-присоединения** (*сопряженное присоединение*).

❗ ОБРАТИТЕ ВНИМАНИЕ!

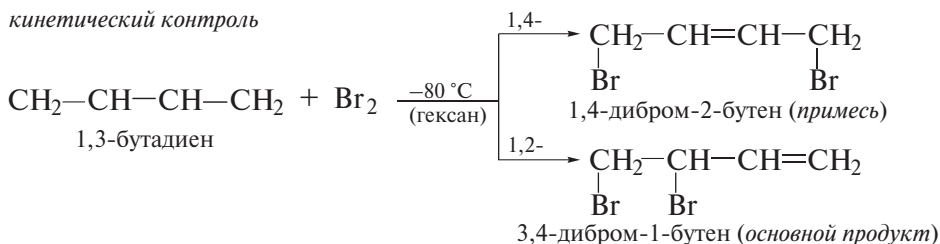
Сопряженным присоединением (или 1,4-присоединением) называют реакцию присоединения, в которой реагент присоединяется по концам сопряженной цепи с миграцией двойной связи; наиболее известные примеры — сопряженное присоединение к 1,3-диенам и α,β -ненасыщенным карбонильным соединениям.

Относительные количества продуктов 1,2- и 1,4-присоединения зависят от условий проведения реакции — температуры, природы растворителя,

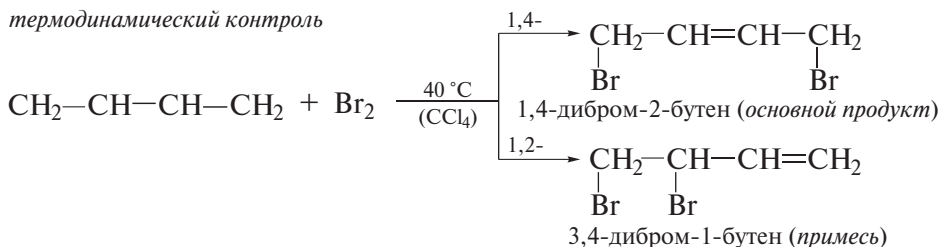
Галогенирование

Галогенирование диенов протекает также с образованием смеси продуктов 1,2- и 1,4-присоединения. Реакция идет с промежуточным образованием карбокатиона аллильного типа, стабилизированного резонансом, и подчиняется в зависимости от температуры кинетическому или термодинамическому контролю:

кинетический контроль



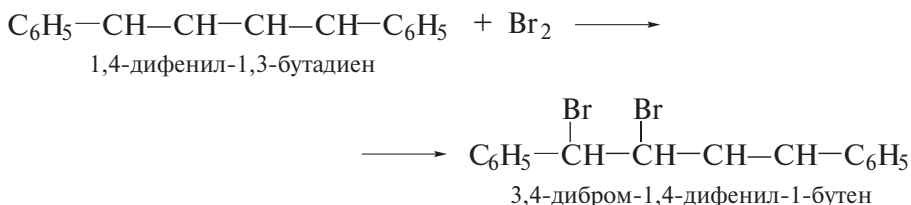
термодинамический контроль



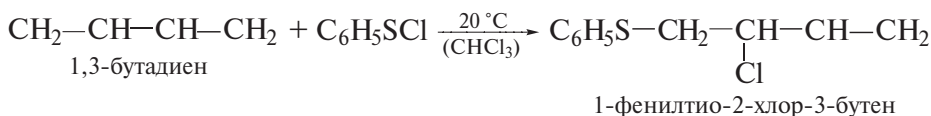
Другие реакции

В ряде реакций сопряженных диенов с электрофильными агентами обнаружены только продукты 1,2-присоединения.

Например, 1,4-дифенил-1,3-бутадиен присоединяет бром только в положение 1,2:

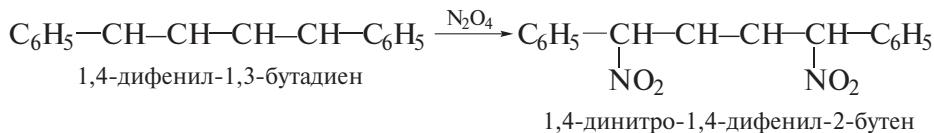


Сульфенилгалогениды образуют с 1,3-бутадиеном только 1,2-аддукты:

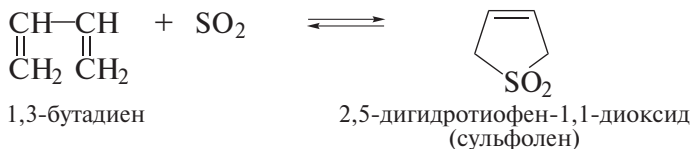


Карбены и пероксикарбоновые кислоты также образуют с диенами только 1,2-аддукты.

В то же время известны реакции сопряженного присоединения с другими электрофильными реагентами. 1,4-Дифенил-1,3-бутадиен реагирует с димером диоксида азота по типу 1,4-присоединения:



По этой же схеме легко взаимодействуют с диоксидом серы 1,3-бутадиен и его гомологи:



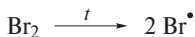
Обратимость этой реакции позволяет применять ее в качестве эффективно-го метода для выделения диенов из смесей с другими углеводородами.

7.4.2. Свободнорадикальное присоединение к сопряженным диенам

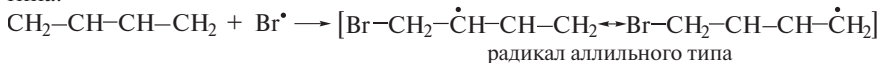
Как и другие алкены, сопряженные диены способны присоединять также и свободные радикалы. Например, бром в условиях свободнорадикального процесса присоединяется к 1,3-бутадиену преимущественно по типу 1,4 независимо от температуры. Реакция идет в присутствии пероксидов и при нагревании. Атом брома присоединяется по одной из двойных связей с образованием радикала аллильного типа.

Механизм радикального присоединения брома приведен ниже.

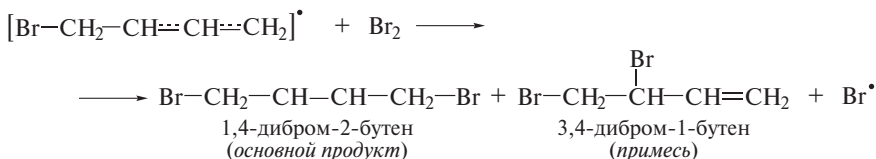
Стадия 1 — диссоциация брома на атомы:



Стадия 2 — образование резонансно-стабилизированного радикала аллильного типа:



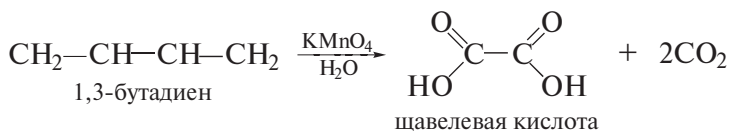
Стадия 3 — образование дибромида:



Образующийся на третьей стадии атомарный бром продолжает цепной радикальный процесс.

7.4.3. Окисление сопряженных диенов

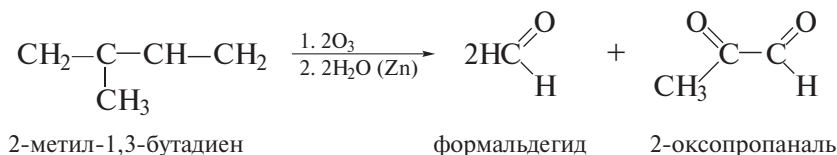
Окисление сопряженных диенов в зависимости от используемого окислителя и условий проведения реакции может протекать с образованием различных кислородсодержащих соединений. Например, действие раствора перманганата калия при нагревании ведет к полному окислению диена:



Щавелевая кислота, в свою очередь, легко окисляется в этих условиях до диоксида углерода и воды. Эту реакцию применяют в объемном анализе для установления титра растворов перманганата.

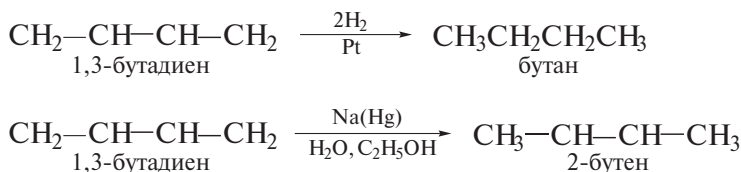
Окисление диенов с изолированными двойными связями при действии перманганата на холоду ведет к получению соответствующих тетраолов.

Озонолиз 1,3-диенов протекает по обычной для алкенов схеме:



7.4.4. Восстановление сопряженных диенов

Гидрирование сопряженных диенов в условиях гетерогенного катализа, как правило, приводит к алканам. Избирательно восстанавливать такой диен с получением алкена удастся при действии амальгамы натрия в водно-спиртовой среде. При этом водород присоединяется по типу 1,4:

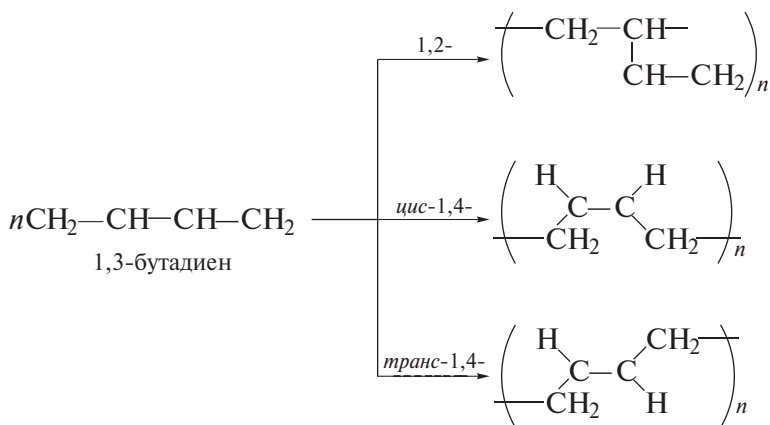


7.4.5. Полимеризация сопряженных диенов

Диеновые углеводороды с сопряженными двойными связями, подобно алкенам, легко вступают в реакции полимеризации, которые могут идти как по ионному, так и по радикальному механизму. Вместе с тем наличие у ди-

енов двух сопряженных двойных связей приводит к дополнительным возможностям образования связей между мономерными звеньями.

Полимеризация по типу «голова к хвосту» может протекать путем 1,2- и 1,4-присоединения, причем в случае 1,4-присоединения возможно образование либо *цис*-, либо *транс*-структур:



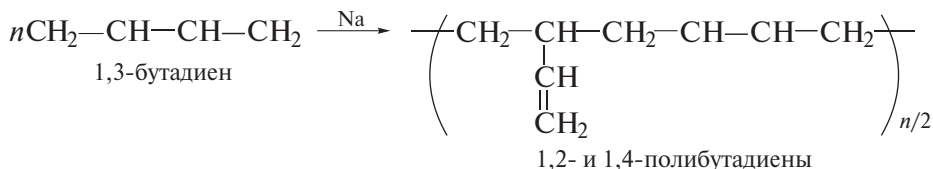
Полимеризация сопряженных диенов приводит к высокомолекулярным соединениям — **каучукам**. Эти соединения отличаются высокой эластичностью и имеют огромное практическое значение. На их основе производят различные резинотехнические изделия.

цис-1,4-Полиизопрен встречается в природе. В его структуре содержится несколько тысяч остатков изопрена. Его извлекают из тропических растений в виде латекса — суспензии натурального каучука.

Натуральный каучук получают коагуляцией латекса. Вулканизация натурального каучука (нагревание с серой) дает техническую резину. Производство натурального каучука имеет ограниченные объемы по сравнению с производством синтетического каучука.

транс-1,4-Полиизопрен также является природным продуктом, но этот продукт имеет более короткие полимерные цепи и известен под названием «гуттаперча». В отличие от натурального каучука он не обладает эластичными свойствами.

В 1926–1928 гг. в СССР С.В. Лебедевым был разработан промышленный метод получения **синтетического каучука** из бутадиена:



Бутадиеновый каучук уступает натуральному каучуку по физико-механическим показателям.

Такие реакции имеют ряд характерных особенностей:

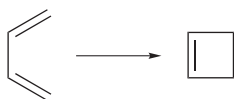
- инициируются только нагреванием или облучением;
- протекают без промежуточного образования радикалов или ионов;
- являются стереоспецифичными: стереоизомерные реагенты взаимодействуют с образованием лишь одного из нескольких возможных стереоизомеров.

К числу перициклических реакций относят электроциклические реакции и реакции циклоприсоединения.

Электроциклические реакции

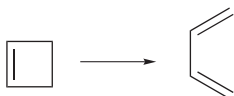
Электроциклическими реакциями называют внутримолекулярные перициклические реакции, в ходе которых образуется новая σ -связь между концами линейных молекул или их отдельных участков, представляющих собой сопряженные системы. При этом число π -связей уменьшается на единицу.

В таких реакциях сопряженные полиены превращаются в циклические соединения:



1,3-бутадиен циклобутен

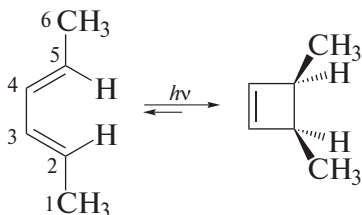
К электроциклическим реакциям относят и реакции, в которых цикл циклобутена или его производного раскрывается и образуется сопряженный диен:



циклобутен 1,3-бутадиен

Следующие примеры показывают, что электроциклические реакции протекают стереоспецифично.

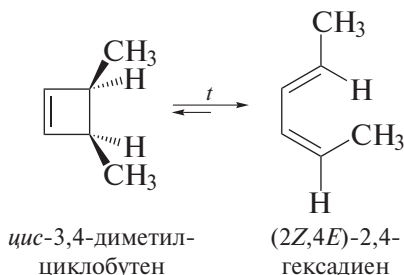
В фотохимической реакции (2*E*,4*E*)-2,4-гексадиен дает только *цис*-3,4-диметилциклобутен; *транс*-изомер не образуется:



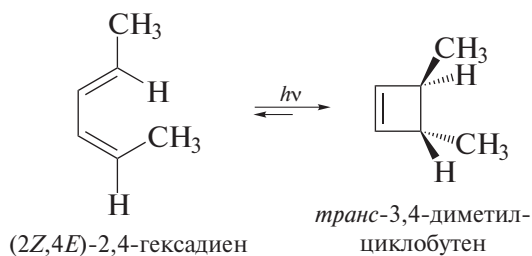
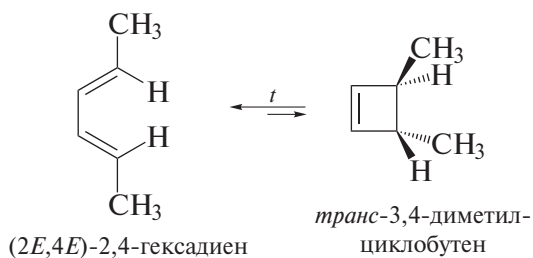
(2*E*,4*E*)-2,4-
гексадиен

цис-3,4-диметил-
циклобутен

Также стереоспецифично протекает термическое превращение *цис*-3,4-диметилциклобутена; его цикл раскрывается только до (2*Z*,4*E*)-2,4-гексадиена:



Стереоспецифично протекают аналогичные превращения с участием *транс*-3,4-диметилциклобутена:

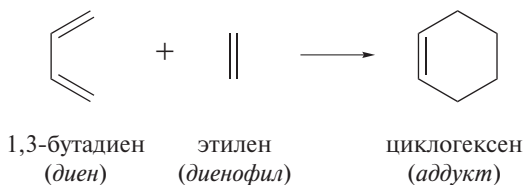


Циклоприсоединение. Реакции Дильса—Альдера

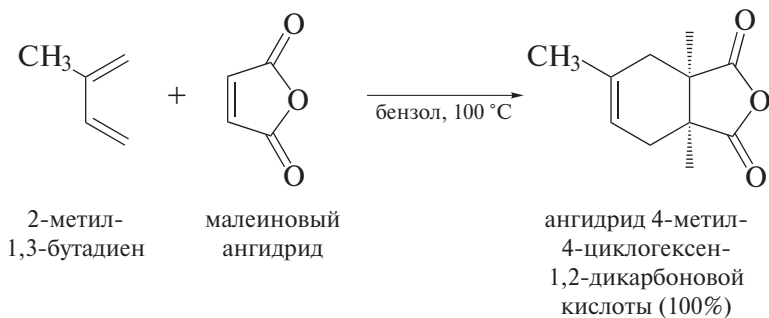
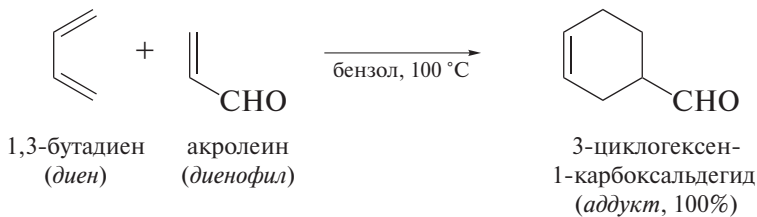
Реакции циклоприсоединения ненасыщенных углеводородов — реакции, протекающие с образованием продуктов циклического строения без отщепления каких-либо групп или атомов. Они следуют синхронному механизму, без образования радикалов и ионов в качестве промежуточных частиц. Реакции циклоприсоединения классифицируют по числу π -электронов в каждом реагенте. Например, димеризация этилена рассматривается как $[2\pi + 2\pi]$ -циклоприсоединение:



К числу реакций $[4\pi + 2\pi]$ -циклоприсоединения относят *реакции Дильса–Альдера*:



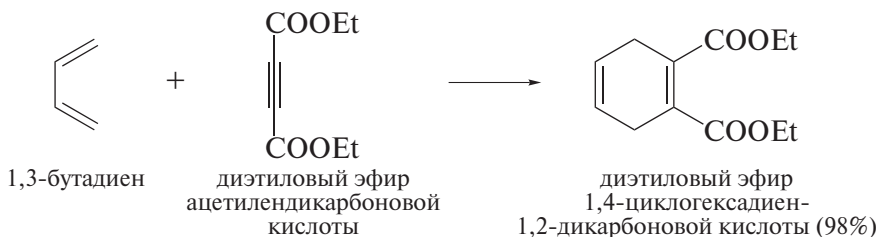
Реакция, открытая в 1928 г., за которую немецкие химики **О. Дильс** и **К. Альдер** получили в 1950 г. Нобелевскую премию, протекает в отсутствие катализатора, как правило, при нагревании диена с диенофилом (обычно при 100–120 °С). Для этих реакций применяют инертные растворители или проводят их без растворителя. Ниже приведены примеры реакций Дильса–Альдера сопряженных диенов с диенофилами.



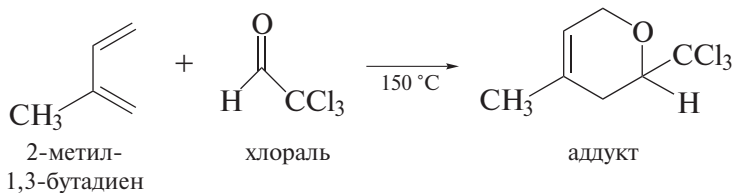
Ангидрид цис-тетрагидрофталевой кислоты. В бензоле (10 мл) растворяют бутадиен (2,5 г; 46 ммоль). Раствор нагревают с ангидридом малеиновой кислоты (4 г; 40 ммоль) в запаянной трубке, оставляют на 12 ч и нагревают еще 5 ч при 100 °С. Продукт получают с количественным выходом, т. пл. 103–104 °С (из лигроина).

При применении активных компонентов реакция Дильса–Альдера идет и при низких температурах. Например, нитроэтилен реагирует с производными цикlopentадиена даже при –100 °С.

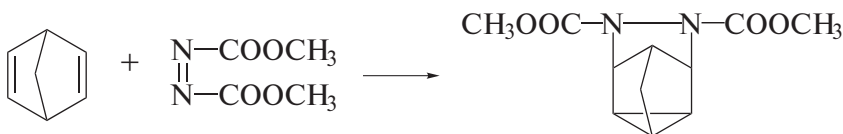
Алкины также могут выступать в качестве диенофилов в реакциях Дильса—Альдера:



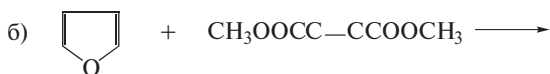
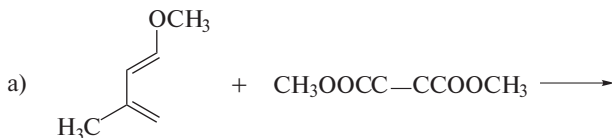
Реакции Дильса—Альдера протекают и с гетероатомными ненасыщенными соединениями:



К реакциям циклоприсоединения способны и несопряженные диены. Взаимодействие несопряженного диена с диенофилом, в результате которого три π -связи превращаются в три σ -связи с образованием двух новых циклов, называют *гомореакцией Дильса—Альдера*. Ниже приведен пример такой реакции между бицикло[2.2.1]-2,5-гептадиеном и диметилым эфиром азодикарбоновой кислоты.

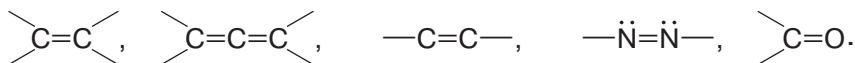


Задача 7.4. Завершите следующие реакции.



1 ОБРАТИТЕ ВНИМАНИЕ!

Диенофилом называют соединение, содержащее π -связь и способное к реакции Дильса–Альдера с диеном. Ниже перечислены некоторые функциональные группы, содержащие соответствующие π -связи.

**НАИБОЛЕЕ ВАЖНЫЕ ПРЕДСТАВИТЕЛИ**

1,3-Бутадиен $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ получают дегидрированием бутана и *n*-бутиленов, содержащихся в природном газе и газах нефтепереработки. При 20 °С 1,3-бутадиен представляет собой смесь *s*-цисоидного (3–5%) и *s*-трансидного (95–97%) конформеров. Бесцветный газ, нерастворим в воде, плохо растворим в этаноле, растворим в диэтиловом эфире и бензоле. Обладает резким неприятным запахом. В настоящее время 1,3-бутадиен применяют для получения бутадиенового, бутадиен-стирольного и бутадиен-нитрильного каучуков. На воздухе 1,3-бутадиен медленно образует пероксиды, которые инициируют его полимеризацию. ПДК 100 мг/м³.

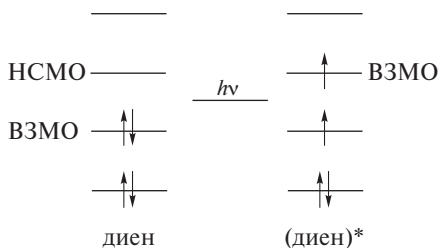
Изопрен $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}_2$ получают взаимодействием формальдегида с изобутиленом через 4,4-диметил-1,3-диоксан, реакцией ацетилен и ацетона, а также выделяют из C_5 -фракции пиролиза нефтепродуктов. Летучая жидкость, т. кип. 34,1 °С, нерастворима в воде, хорошо растворима в этаноле, диэтиловом эфире и углеводородах. Применяют для производства изопренового каучука. В присутствии катализаторов Циглера–Натта преимущественно образуются *цис*-полиизопрены. Строение *цис*-полиизопрена имеет натуральный каучук. *транс*-Полиизопрен также встречается в природе и называется гуттаперчей; имеет невысокие механические свойства. В высоких концентрациях изопрен — наркотик, в малых — раздражает слизистые оболочки дыхательных путей и глаз. ПДК 40 мг/м³.

Для углубленного изучения**ОРБИТАЛЬНЫЙ КОНТРОЛЬ И СТЕРЕОСПЕЦИФИЧНОСТЬ ЭЛЕКТРОЦИКЛИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ**

В 1965 г. Вудворд и Хофман опубликовали серию работ, в которых объяснили стереоспецифичность электроциклических реакций (*правила Вудворда–Хофмана**). Впоследствии **К. Фукуи** и **Р. Хофман** сформулировали концепцию об орбитально-контролируемых реакциях (Нобелевская премия 1981 г.).

* Роберт Бёрнс Вудворд получил Нобелевскую премию в 1965 г. за работы по синтезу биологически важных органических соединений, в ходе которых и были изучены синтетические аспекты электроциклических реакций.

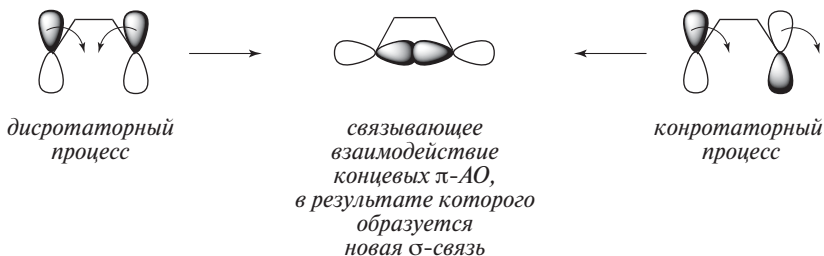
Эта концепция пригодна и для электроциклических реакций, которые, как оказалось, подчиняются **орбитальному контролю**. Это означает, что в термических условиях их протекание определяется симметрией ВЗМО диена, находящегося в основном состоянии. При УФ-облучении стереохимию циклизации определяет симметрия ВЗМО диена, перешедшего при поглощении света в возбужденное состояние [1, 2].



❗ ОБРАТИТЕ ВНИМАНИЕ!

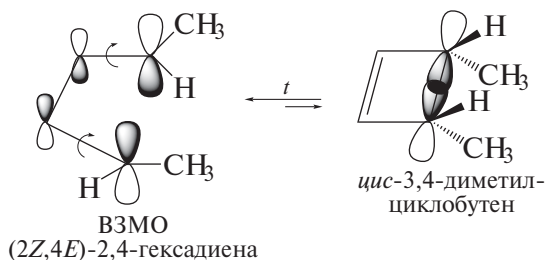
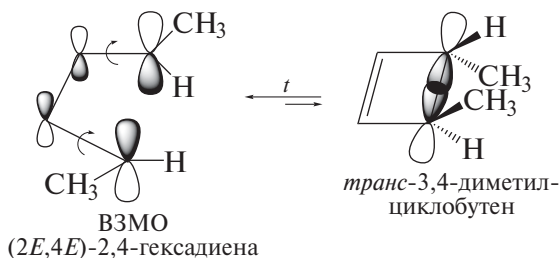
В приближении метода МОХ высшая занятая молекулярная орбиталь возбужденной молекулы диена эквивалентна низшей свободной молекулярной орбитали исходного диена.

В соответствии с орбитальным контролем электроциклическая реакция идет в том направлении, которое в переходном состоянии обеспечивает максимальное перекрывание и σ -связывание концевых π -АО диена. В зависимости от их симметрии реакция протекает как **дисротаторный** или **конротаторный процесс**.

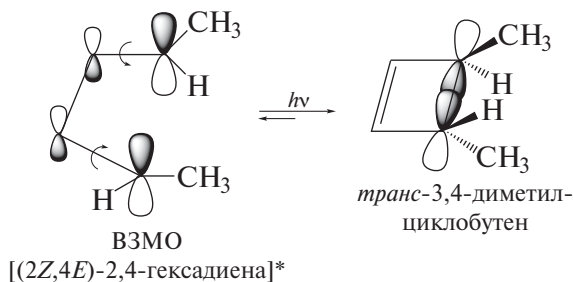
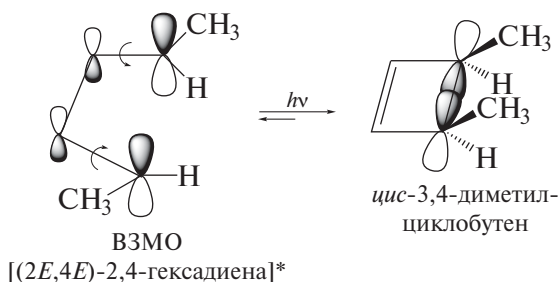


Чтобы понять суть этих процессов, вернемся к внутримолекулярной циклизации гексадиенов. Как уже было сказано, в термической реакции пространственное строение продукта определяется симметрией ВЗМО исходного диена. Из диаграммы, представленной ниже, следует, что только **конротаторный процесс** обеспечивает связывающее взаимодействие концевых π -АО по σ -типу. Фрагменты, на которых локализованы концевые

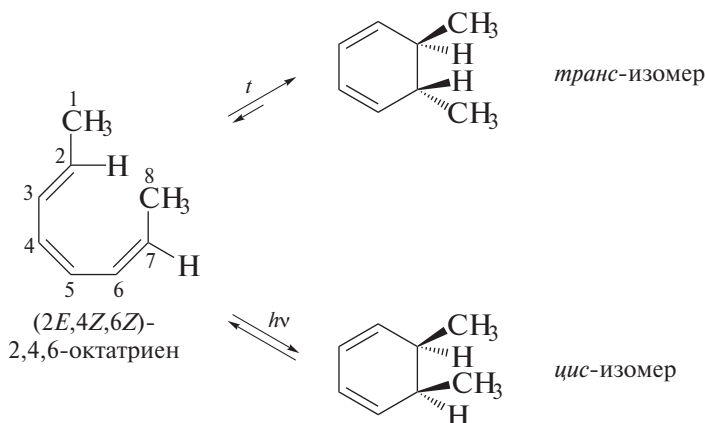
π -АО, при этом вращаются в одну сторону (в данном примере — по часовой стрелке).



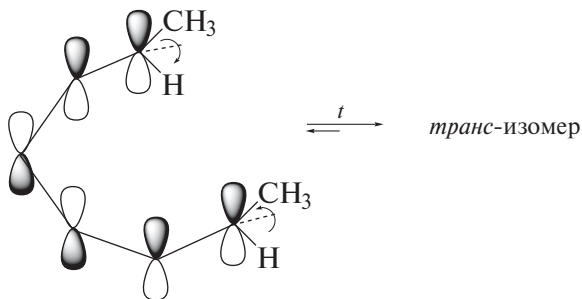
При фотовозбуждении строение продукта реакции определяется симметрией ВЗМО возбужденной молекулы диена. Из диаграммы, показанной ниже, следует, что только *дисротаторный процесс* обеспечивает связывающее взаимодействие концевых π -АО по σ -типу. Фрагменты с концевыми π -АО диена при этом вращаются в противоположные стороны.



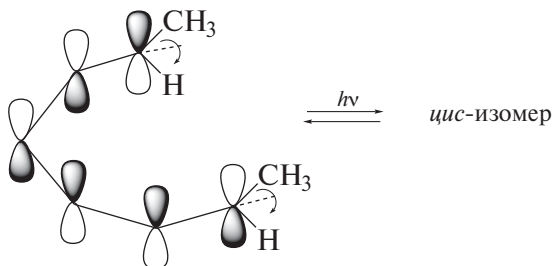
Орбитальный контроль объясняет причины стереоспецифичности циклизации и других полиенов [3–5]. Например, (2*E*,4*Z*,6*Z*)-2,4,6-октатриен при нагревании циклизуется до *транс*-5,6-диметил-1,3-циклогексадиена, а при УФ-облучении — до *цис*-изомера.



Как показано ниже, согласно симметрии ВЗМО в термических условиях связывающее взаимодействие конечных π -АО октатриена возможно лишь в *дисротаторном* процессе, что и ведет к образованию *транс*-изомера.



При УФ-облучении октатриена электрон переходит на π^* -СМО. Симметрия этой орбитали и определяет возможность циклизации. Связывание конечных π -АО по σ -типу достигается в этом случае только в *конротаторном* процессе, что однозначно ведет к *цис*-изомеру.

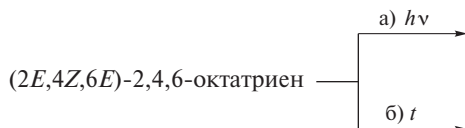


❶ ОБРАТИТЕ ВНИМАНИЕ!

Перициклической реакцией называют превращение, при котором реорганизация связей происходит по периметру многоугольника, образованного атомами, участвующими в формировании переходного состояния.

Электроциклической реакцией называют обратимое превращение сопряженного полиена в изомерное циклическое соединение. σ -Связь, замыкающая цикл, образуется между двумя концами π -сопряженной системы исходного соединения.

Задача 7.5. Приведите результат реакции, объясните его в рамках метода граничных орбиталей.



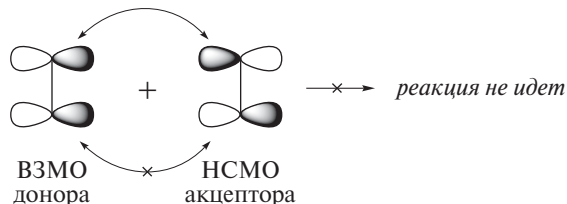
ОРБИТАЛЬНЫЙ КОНТРОЛЬ И СТЕРЕОСПЕЦИФИЧНОСТЬ РЕАКЦИЙ ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЯ

Реакции циклоприсоединения являются стереоспецифичными, находят объяснение в терминах орбитальных концепций и следуют ряду правил.

Правило 1. В рамках теории МО реакции циклоприсоединения рассматриваются как взаимодействие донора и акцептора и подчиняются орбитальному контролю.

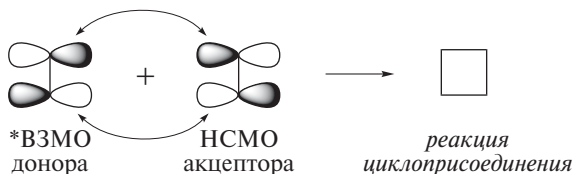
Этот подход объясняет, почему димеризация этилена протекает лишь при УФ-облучении, а реакции Дильса—Альдера — как термические процессы.

Как следует из показанной ниже схемы, термическая реакция димеризации этилена должна была бы сопровождаться взаимодействием ВЗМО одной молекулы этилена (донора) с НСМО другой молекулы (акцептора). Однако, смешивание (перекрывание в фазе) этих орбиталей невозможно по условиям симметрии на одном из концов реагирующей системы.

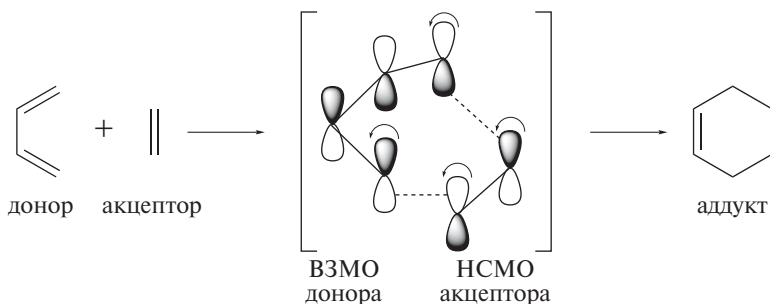


Димеризация становится возможной при УФ-облучении, поскольку в этих условиях взаимодействие ВЗМО возбужденной молекулы этилена

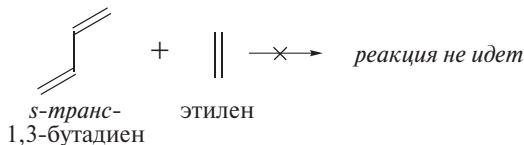
(отмечена *) с НСМО другой молекулы этилена, находящейся в основном состоянии, разрешено по симметрии на обоих концах реагирующей системы.



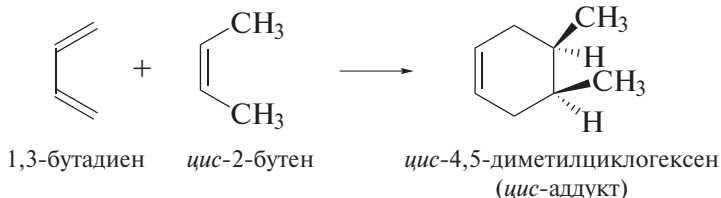
В реакциях Дильса–Альдера диен рассматривают в качестве донора, а диенофил — в качестве акцептора электронов. Соответственно орбитальному контролю в переходном состоянии этих реакций должно обеспечиваться связывающее взаимодействие концевых π -АО двух реагентов — ВЗМО диена и НСМО диенофила.



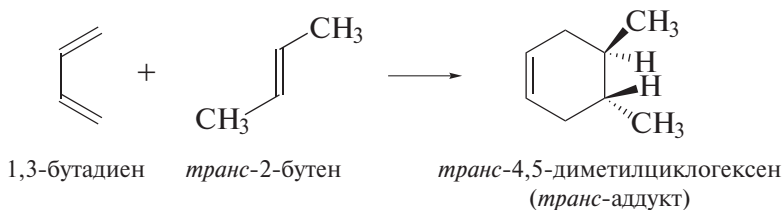
Правило 2. Реакция протекает как син-присоединение по отношению как к диену, так и к диенофилу. Соответственно этому правилу, диен реагирует лишь в *цис*-идиальной конформации.



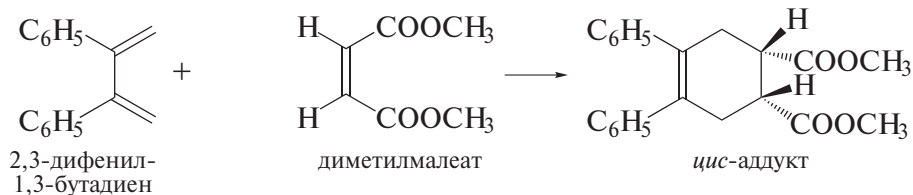
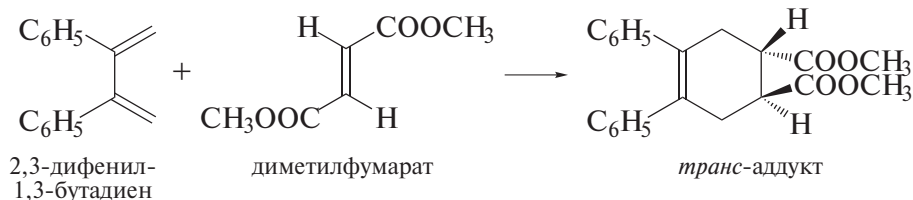
Также в соответствии с указанным правилом *цис*-диенофил образует лишь *цис*-аддукт. Как следует из картины переходного состояния, показанной выше, только *конротаторный процесс* обеспечивает в реакциях Дильса–Альдера связывающее взаимодействие концевых π -АО реагентов по σ -типу.



В тех же условиях и по той же причине *транс*-диенофил может образовывать лишь *транс*-аддукт.

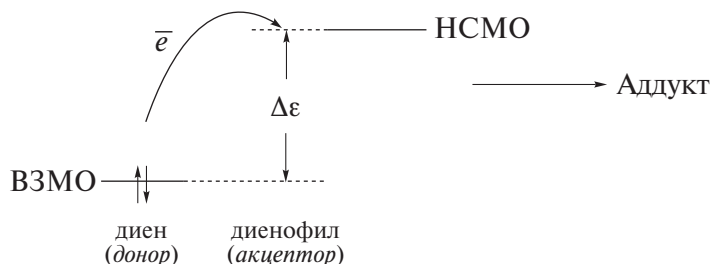


Нижe приведены и другие примеры реакций Дильса—Альдера.

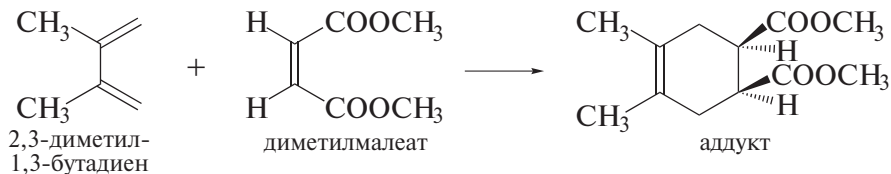


Правило 3. Реакции Дильса—Альдера ускоряются электронодонорными заместителями в диене (эти заместители повышают уровень энергии ВЗМО диена) и электроноакцепторными заместителями в диенофиле (эти заместители снижают уровень энергии НСМО диенофила).

Указанные эффекты сближают энергии граничных орбиталей реагентов (снижают $\Delta\epsilon$), что в свою очередь снижает энергию переходного состояния и увеличивает скорость реакции. Подробно условия протекания орбитально-контролируемых реакций обсуждаются в разд. 1.14.

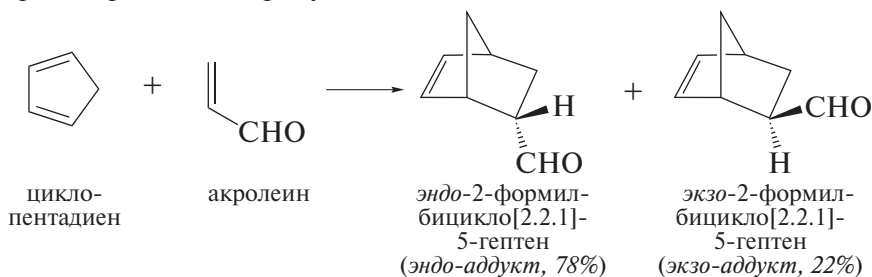


Например, очень легко протекают реакции 2,3-диметил-1,3-бутадиена с этилендикарбоновыми кислотами и их эфирами:



Правило 4. Если в диенофиле имеется электроноакцепторный ненасыщенный заместитель, то среди продуктов реакции Дильса—Альдера преобладает стереоизомер, в котором указанный заместитель ориентирован в сторону π -связи аддукта — *эндо-изомер*. Это правило называют *эндо-правилом*.

Анализ строения аддуктов цикlopентадиена с акролеином дает возможность показать суть *эндо-правила*. Следует отметить, кстати, что цикlopентадиен является одним из наиболее активных диенов, поскольку в нем закреплена благоприятная цисоидная конформация двойных связей. Преобладающим продуктом указанного взаимодействия является *эндо-изомер* 2-формил-бицикло[2.2.1]-5-гептена. В этом изомере формильная группа ориентирована в сторону двойной связи бицикла.



Полагают, что предпочтительность *эндо*-ориентации формильной группы объясняется более эффективным взаимодействием занятой орбитали $C=C$ -связи и вакантной орбитали $C=O$ -связи в образующемся *эндо*-аддукте.

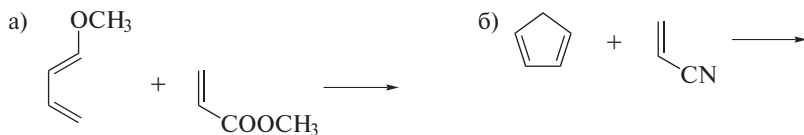
❗ ОБРАТИТЕ ВНИМАНИЕ!

Циклоприсоединением называют реакцию, в которой два ненасыщенных соединения образуют циклический аддукт; при этом старые связи разрываются, а новые связи образуются в синхронном процессе (например, реакция Дильса—Альдера).

Синхронный механизм реакций Дильса—Альдера, основанный на применении орбитальных представлений, неоднократно подвергался сомнению. В качестве альтернативы обсуждался бирадикальный механизм циклоприсоединения. Тем не менее, и дополнительные экспериментальные данные,

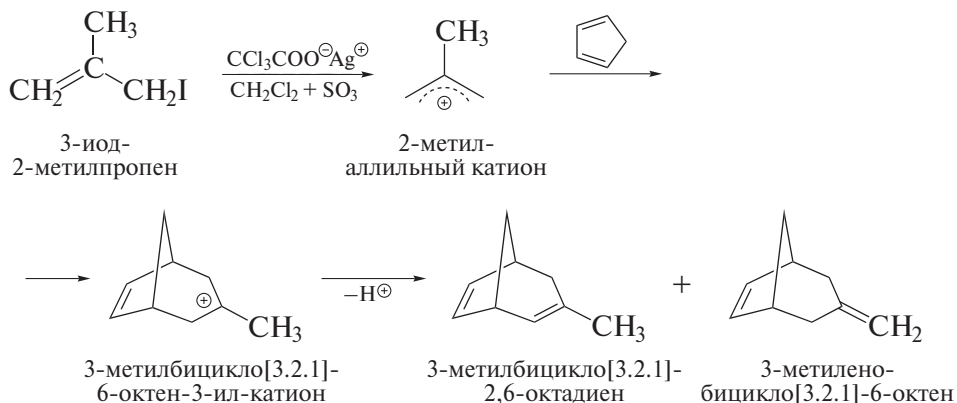
и наиболее совершенные неэмпирические расчеты в терминах теории DFT надежнее интерпретируются именно в рамках синхронного процесса [6, 8].

Задача 7.6. Для каждой из следующих реакций Дильса–Альдера предскажите стереохимию продукта.

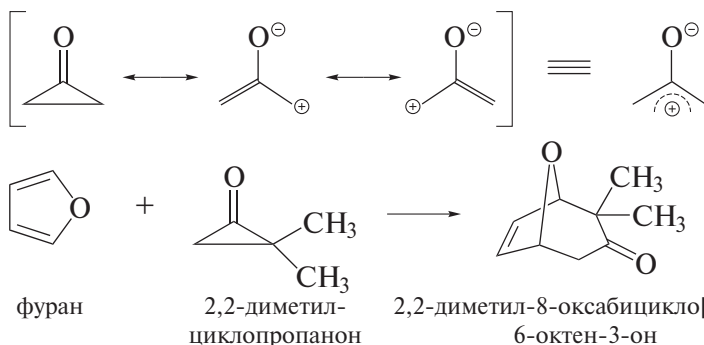


РЕАКЦИИ ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЯ ИОННЫХ РЕАГЕНТОВ

К реакциям $[4\pi + 2\pi]$ -циклоприсоединения относятся и реакции диенов с ионными реагентами. Так протекает, например, присоединение 2-метилаллильного катиона к циклопентадиену [9, 10]:

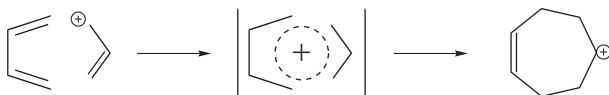


Циклопропанон в ряде реакций выступает в роли оксиаллильного интермедиата:



Как и реакции Дильса–Альдера с участием нейтральных соединений, указанные выше реакции ионных реагентов протекают стереоспецифично.

но по типу *син*-присоединения. Полагают, что и реакции циклоприсоединения диенов с структурами аллильного типа имеют синхронный механизм, т. е. являются одностадийными с циклическим переходным состоянием. Однако, в отличие от реакций Дильса—Альдера, которые имеют «бензоидное» переходное состояние, в реакциях диенов, например, с катионами аллильного типа образуется переходное состояние, подобное структуре тропилиевого иона [9].



Дополнения

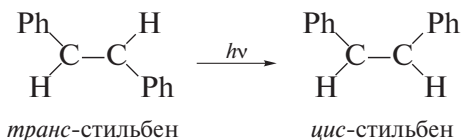
ФОТОХИМИЯ.

МЕХАНИЗМ ЗРЕНИЯ И ПРИРОДА ЦВЕТА

Секреты зрения впервые были разгаданы Д. Уальдом. Его работа была начата в Берлине, а завершена в Гарварде в 1933 г. Оказалось, что в основе зрения лежит типичная фотохимическая реакция.

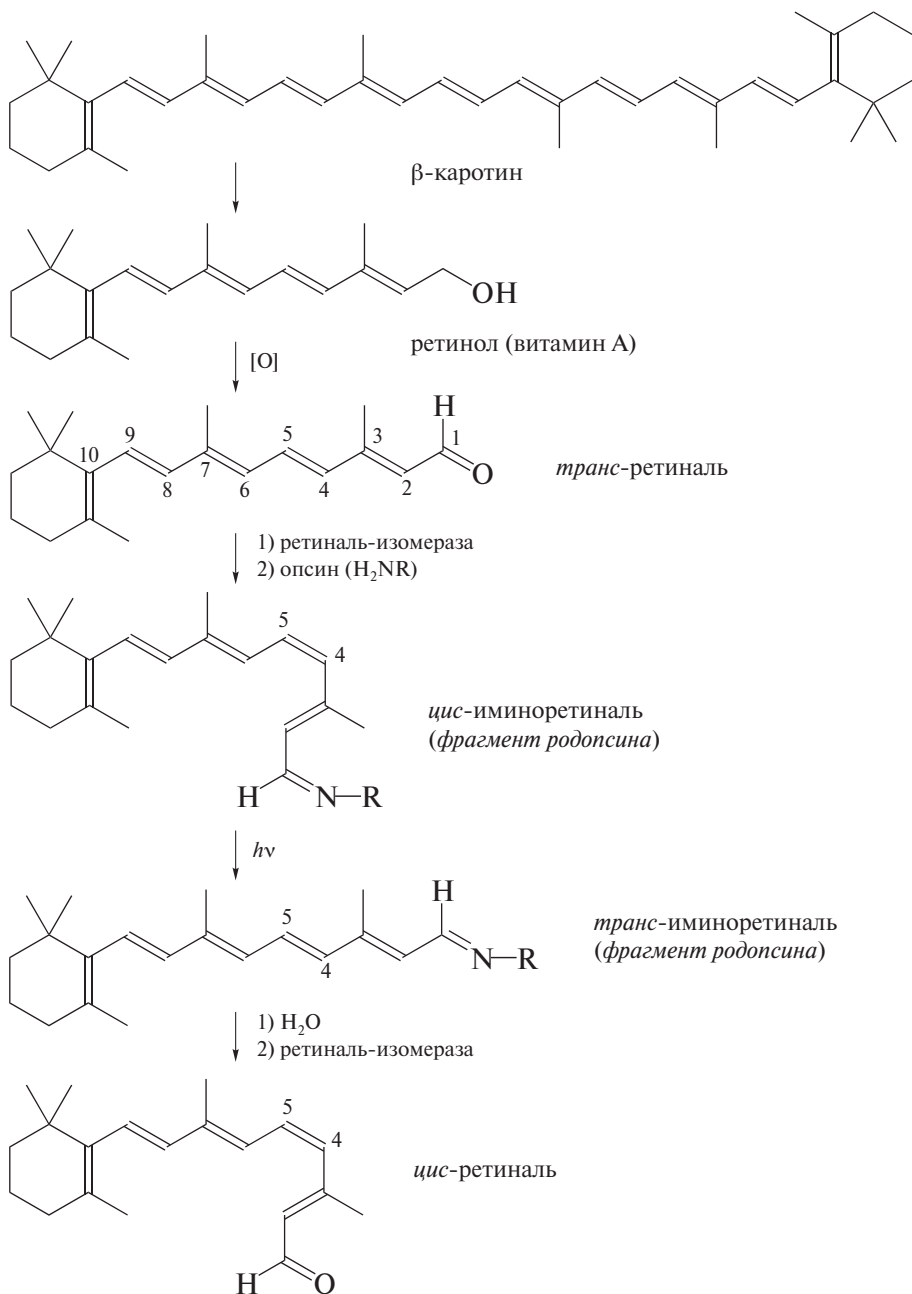
Фотохимические реакции чрезвычайно распространены в превращениях органических веществ. В основе **фотохимической реакции** лежит переход молекулы за счет поглощения кванта света $h\nu$ из *основного состояния* в более богатое энергией *возбужденное состояние*. В возбужденном состоянии молекула находится недолго: уже через 10^{-6} – 10^{-12} с она возвращается в основное состояние. Этот возврат сопровождается рассеиванием энергии возбужденного состояния и соответствующими превращениями. Электронная энергия возбужденного состояния переходит, в частности, в колебательную энергию, что вызывает разрывы ковалентных связей и связанные с ними процессы: перегруппировки, изомеризации, образование свободных радикалов и т. д.

Один из фотоинициируемых процессов — взаимопревращения геометрических изомеров, например *транс*-стильбена в *цис*-изомер:



Аналогичный процесс лежит в основе зрительных ощущений человека. В обобщенном виде речь идет о зрительном процессе в следующей последовательности химических превращений.

β -Каротин, представляющий собой тетратерпен C_{40} растительного происхождения и попадающий в организм человека с пищей, расщепляется в физиологических условиях с образованием ретинола (витамин А).



При окислении ретинола образуется полиненасыщенный альдегид *транс*-ретиаль.

Перевод *транс*-ретиаля в *цис*-ретиаль происходит под действием фермента ретиаль-изомеразы. *цис*-Ретиаль, находящийся в организме в виде имина белка, называемого опсином, входит в состав родопсина. Родопсин содержится в палочках сетчатки глаза и ответствен за возбуждение зрительного нерва под действием света.

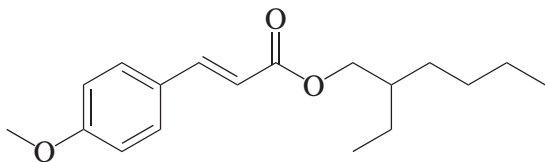
При попадании света в глаз фрагмент *цис*-иминоретиаля претерпевает *цис,транс*-изомеризацию относительно двойной связи $C_4=C_5$. Это приводит к выпрямлению молекулы ретиаля, а тем самым и к изменению формы родопсина. Геометрические изменения белка вызывают целый ряд биохимических реакций. В частности, при этом открывается путь ионам кальция Ca^{2+} , ответственным за передачу соответствующих нервных импульсов в мозг.

Тем временем родопсин подвергается гидролизу с выделением свободного *транс*-ретиаля. Превращение *транс*-ретиаля в *цис*-форму, как отмечено выше, происходит под действием фермента ретиаль-изомеразы. Регенерируется структура родопсина. Глаз становится готовым к восприятию новых зрительных образов.

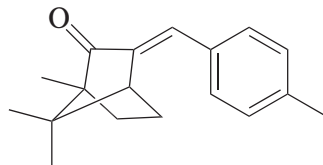
Поскольку родопсин имеет красный цвет, человеческий глаз способен наблюдать световые лучи в широкой области видимого спектра. Как показали тщательные измерения, кривая чувствительности человеческого глаза к свету практически совпадает с кривой поглощения родопсина.

Мы познакомились с одним из примеров биологической активности полиенов, образующих группу каротиноидов. Следует отметить важность и других представителей этой группы полиненасыщенных соединений. Их изучение было отмечено двумя Нобелевскими премиями, врученными **П. Карперу** (1937 г.) и **Р. Куну** (1938 г.).

Способность органических молекул с развитой системой сопряженных π -связей поглощать электромагнитное излучение имеет и другие сферы применения. Например, изооктил-4-метоксициннамат и 4-метилбензилиденкамфору применяют для изготовления солнцезащитных экранов.



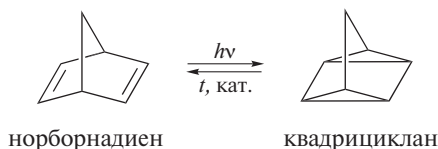
изооктил-4-метоксициннамат



4-метилбензилиден-
камфора

Эти соединения поглощают УФ-лучи в области 280–320 нм и рассеивают поглощенную энергию в виде тепла.

Некоторые диены предложены для «консервации» солнечной энергии в химических связях. Например, облучение норборнадиена солнечным светом вызывает его изомеризацию до квадрициклана:



Такая изомеризация сопровождается значительным повышением внутренней энергии молекулы. Избыточная энергия в определенных условиях может быть возвращена и использована при обратном превращении квадрициклана до норборнадиена. Интересно, что способность указанной системы запасать энергию характеризуется значительной величиной — ~1207 Дж/г. Отметим для сравнения, что 1 г воды при нагревании до 50 °C запасает 200 Дж, а 1 г камня — лишь 40 Дж.

Показанный выше механизм зрения подводит к необходимости обсуждения природы поглощения света. Почему многие органические соединения окрашены? Почему одни из них имеют желтый цвет, другие — красный, а третьи — глубокий синий цвет? Ответы на эти вопросы становятся понятными в рамках теории молекулярных орбиталей.

Как показано в разд. 7.4, сопряжение двух С=С-связей в 1,3-бутадиене ведет к заметному сближению граничных электронных уровней в молекуле.

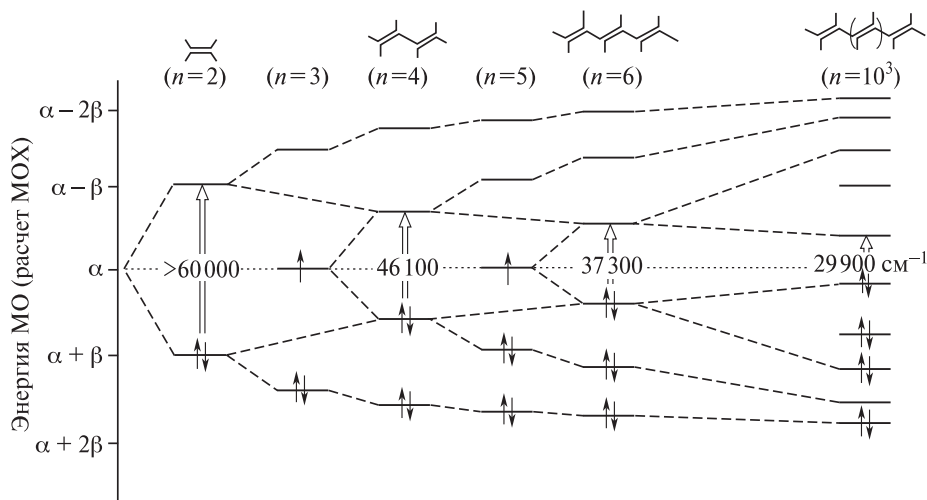


Рис. 7.5. Снижение энергии электронного возбуждения с увеличением числа сопряженных двойных связей в полиене (n — число атомов углерода при сопряженных двойных связях)

Таблица 7.1. Максимумы длинноволнового поглощения некоторых ненасыщенных углеводородов

Соединение	Формула	$\lambda_{\text{макс}}$, нм (ε)
Этилен	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	171 (15530)
1,3-Бутадиен	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	217 (21000)
<i>транс</i> -1,3,5-Гексатриен	$ \begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \quad \quad \text{H} \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \quad \text{C}=\text{C} \\ \quad \quad \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \quad \quad \text{CH}=\text{CH}_2 \end{array} $	274 (50000)

Эта закономерность сохраняется при дальнейшем увеличении числа сопряженных связей, что следует, в частности, из энергетической диаграммы, показанной на рис. 7.5.

Чем ближе граничные электронные уровни ($\Delta\epsilon$) в молекуле органического соединения, тем в более длинноволновой области видимого спектра (ν) оно поглощает свет.

$$\nu \text{ (см}^{-1}\text{)} = 14\,800 + 25\,400\Delta\epsilon,$$

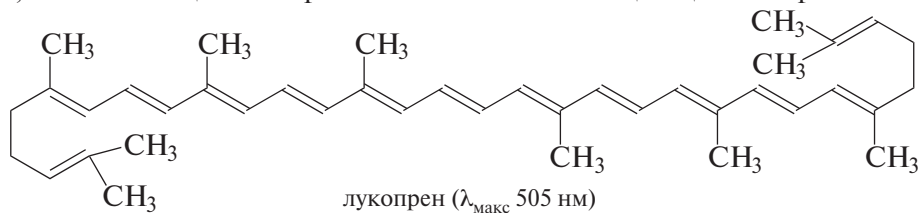
где $\Delta\epsilon = \epsilon_{\text{НСМО}} - \epsilon_{\text{ВЗМО}}$.

Об этом говорят данные табл. 7.1 и следующие ниже примеры.

Значительное число окрашенных полиенов выделено из природных источников. Например, причиной оранжевого цвета моркови является присутствие в ней β -каротина. Максимум поглощения β -каротина находится при 497 нм.

Как было показано выше, β -каротин имеет 11 сопряженных двойных связей в молекуле и является предшественником витамина А.

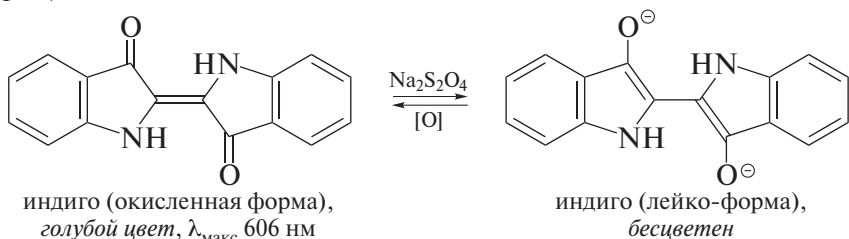
Ответственным за красный цвет томатов является люкопен — соединение, также имеющее 11 сопряженных связей и поглощающее свет при 505 нм.



Фрагменты молекул, ответственные за поглощение света, получили название **хромофоров**. Конечно, в качестве хромофоров могут выступать не только сопряженные двойные углерод-углеродные связи. Любая сопряженная система в той или иной мере обладает повышенной способностью по-

глощать свет. Другие примеры хромофорных систем можно видеть в структурах природных красителей, показанных ниже. Ряд структур приведен также в т. II (гл. 17 и 19).

Краситель индиго был известен в Древнем Египте за 2000 лет до н. э. Его структура показывает еще одну особенность длинноволнового поглощения света. Окисленная и восстановленная формы индиго резко различаются по способности поглощать свет. Окисленная форма имеет интенсивно-голубой цвет и поглощает свет при 606 нм, а восстановленная форма (лейко-форма) бесцветна.



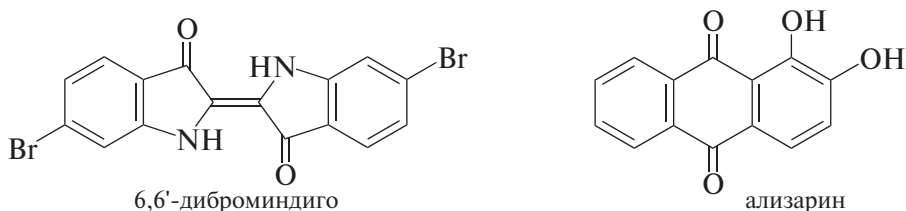
! ОБРАТИТЕ ВНИМАНИЕ!

Лейко-форма индиго имеет развитую систему сопряженных связей. В ее структуре присутствуют сильные электронодонорные группы (O^- , NH), но отсутствуют сильные электроноакцепторные группы. Поэтому лейко-форма бесцветна.

В окисленной форме присутствуют как доноры электронов (NH -группы), так и акцепторы электронов (два карбонила). Вследствие этого окисленная форма окрашена.

Перевод лейко-формы в окисленную применяют при крашении тканей. Ткань, пропитанная раствором лейко-формы, окисляется затем на воздухе. Краситель неустойчив к трению, что и требуется при крашении, например, джинсов.

Из других природных красителей отметим 6,6'-диброминдиго и ализарин, также известные человечеству с глубокой древности. 6,6'-Диброминдиго получали из средиземноморских моллюсков и применяли при крашении тканей в пурпурный цвет для знатных вельмож.



Ализарин добывали из корней марены и применяли для крашения тканей в алый цвет, предварительно обрабатывая ткань солями алюминия.

В настоящее время все эти природные красители получают синтетически.

ЛИТЕРАТУРА

Общая

1. *А.Е. Чичибабин*. Основные начала органической химии. 7-е изд. / Под ред. П.Г. Сергеева, А.Л. Либермана. М.: Госхимиздат, 1963. т. 1: 910 с.; т. 2: 767 с.
2. *Г.Б. Бокий, Н.А. Голубкова*. Введение в номенклатуру ИЮПАК: Как назвать химическое соединение / Под ред. В.М. Потапова. М.: Наука, 1989. 183 с.
3. *Дж. Марч*. Органическая химия / Пер. с англ. М.: Мир, 1987. т. 1: 381 с.; т. 2: 504 с.; т. 3: 459 с.; 1988. т. 4: 468 с.
4. *F.A. Carey, R.J. Sundberg*. Advanced organic chemistry. 4 ed. N-Y: Kluwer Acad.; Plenum Publ. pt. A. Structure and mechanisms, 2000. 823 p.; pt. B. Reactions and synthesis, 2001. 965 p.
5. *A. Streitwieser, C.H. Heathcock, E.M. Kosower*. Introduction to organic chemistry. 4 ed. N.Y.: Mac Millan Publ. Comp, 1992. 1256 p.
6. *T.W.G. Solomons, C.B. Fryhle*. Organic chemistry. 7 ed. N.Y.: John Wiley and Sons, 2000. 1258 p.
7. *П. Сайкс*. Механизмы реакций в органической химии. 4-е изд. / Пер. с англ. М.: Химия, 1991. 447 с.
8. *В.Ф. Травень*. Электронная структура и свойства органических молекул. М.: Химия, 1989. 384 с.
9. *V. Traven*. Frontier orbitals and properties of organic molecules. Chichester: Ellis Horwood, 1992. 401 p.
10. *Л. Титце, Т. Айхер*. Препаративная органическая химия / Под. ред. Ю.Е. Алексеева; пер. с нем. М.: Мир, 1999. 704 с.
11. *К. Вейганд, Г. Хильгетаг*. Методы эксперимента в органической химии / Пер. с нем. М.: Химия, 1968. 944 с.
12. *К.В. Вацуро, Г.Л. Мищенко*. Именные реакции в органической химии: Справочник. 1976. 528 с.
13. Глоссарий терминов, используемых в физической органической химии, принятый Международным союзом теоретической и прикладной химии // ЖОрХ. 1995. т. 31, вып. 7. с. 1097; вып. 8. с. 1260; вып. 10. с. 1582; вып. 11. с. 1733; вып. 12. с. 1874.
14. *Ph. Ball*. Designing the molecular world: Chemistry at the frontier. N.Y.: Princeton Univ. Press, 1997. 376 p.
15. *M. Freemantle*, Nobel Jubilee: Future visions // Chem. Eng. News. 2002. Jan 28. p. 53.
16. *А. Альберт, Е. Сержент*. Константы ионизации кислот и оснований / Пер. с англ. М.; Л.: Химия, 1964. 179 с.
17. Общая органическая химия / Под ред. *Н.К. Кочеткова*. М.: Химия, 1981–1988. тт. 1–12.
18. Reactive intermediates / Ed. *R.A. Abramovic*. N.Y., L.: Plenum Press, 1980. v. 1. 522 p.
19. *Э. Илиел, С. Вайлен, М. Дойл*. Основы органической стереохимии / Пер. с англ. М.; Бином. Лаборатория знаний, 2007. 703 с.
20. *У. Добен, К. Питцер*. Пространственные эффекты в органической химии: Пер. с англ. М.: Изд-во иностр. лит., 1960. 719 с.
21. Application of electronic structure theory / Ed. *H.F. Schaefer III*. N-Y: Plenum Press, 1977. 357 p.
22. *В.В. Мазурек*. Полимеризация под действием переходных металлов. Л.: Наука, 1974. 253 с.

Дополнительная

К главе 1

1. *L. Hammett*. Physical Organic Chemistry, 2 ed., N.Y.: McGraw-Hill. 1970, p. 376; русский перевод — *Л. Гаммет*. Основы физической органической химии. Пер. с англ. М.: Мир. 1972.
2. *P. Rys, P. Skrabal, H. Zollinger* // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1972, v. 11, p. 874.
3. *В.А. Пальм*. Основы количественной теории органических реакций, Л.: Химия. 1967, 355 с.
4. *N.B. Chapman, J. Shorter*. Correlation Analysis in Chemistry: Recent Advances, N.Y.: Plenum Press. 1978. 546 p.
5. *F.A. Carey, R.J. Sundberg*. Advanced Organic Chemistry, Part A, 4 ed., Kluwer Academic/Plenum Press. 2000, p. 208.
6. *О.А. Реутов, А.Л. Курц, К.П. Бутин*. Органическая химия, т. 1, М.: Бином. Лаборатория знаний, 2005, с. 277.
7. *J. March*. Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms, and Structure, N.Y.: Wiley, 6 ed., 2007, 2357 p.
8. *R. Breslow* // *J. Chem. Educ.* 1998. v. 75. p. 705.
9. *В. Дженкс*. Катализ в химии и энзимологии / Пер. с англ. М.: Мир, 1972. 467 с.

К главе 2

1. *E.V. Lynn, O. Hilton* // *J. Amer. Chem. Soc.* 1922, v. 44, p. 645.
2. а) *J.O. Clayton, W.L. Jensen* // *J. Am. Chem. Soc.* 1948, v. 70, p. 3880; б) *Л.З. Соборовский, Ю.М. Зиновьев, М.А. Энглин* // Докл. Акад. Наук СССР. 1949, v. 67, p. 293.
3. а) *M.S. Kharasch, H.C. Brown*, US Patent, US 2326228; б) *M.S. Kharasch, H.C. Brown* // *J. Org. Chem.* 1942, v. 64, p. 329.
4. *J. Sommer, J. Bukala* // *Acc. Chem. Res.* 1993, v. 26. p. 370.
5. а) Carbonium Ions, vols I–IV / eds. *G. A. Olah, P.v.R. Schleyer*. N.-Y.: Wiley-Interscience, 1968; б) *N. Yoneda, Y. Takahashi, T. Fukushima, A. Suzuki* // *Bull. Chem. Soc. Japan*. 1986, v. 59, p. 2819.
6. а) *G.A. Olah et al.* // *J. Amer. Chem. Soc.* 1994, v. 116, p. 5671; б) *G.A. Olah, A.-H. Wu, O. Farooq* // *J. Org. Chem.* 1989, v. 54, p. 1463; в) *J. Barluenga et al.* // *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 2005, v. 44, p. 5851.

7. а) *F.H. Field, M.S.B. Munson* // *J. Amer. Chem. Soc.* 1965, v. 87, p. 3289; б) *K. Raghavachari, R.A. Whitesides, J.A. Pople, P.v.R. Schleyer* // *J. Amer. Chem. Soc.* 1981, v. 103, p. 5649; в) *P.v.R. Schleyer, J. W. de M. Carneiro* // *J. Comput. Chem.* 1992, v. 13, p. 997.
8. *M. Lin, A. Sen* // *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 1999, v. 38, p. 3391.
9. *M. Lin, A. Sen* // *Nature*. 1994, v. 368, p. 613.
10. *Wobbe de Vos, M. Kesner* // *J. Chem. Educ.* 2001. v. 78, p. 41.

К главе 3

1. *П.Б. Герберт*. Биосинтез алкалоидов в сб. «Общая органическая химия» под ред. Н.К. Кочеткова, т. 11, М.: Химия, 1986, с. 540.
2. *J.M. Risley* // *J. Chem. Educ.* 2002, v. 79, p. 377.
3. *A. Ault* // *J. Chem. Educ.* 2002, v. 79, p. 572.
4. *U.-H. Dolling, P. Davis, E.J.J. Grabowski* // *J. Amer. Chem. Soc.* 1984, v. 106, p. 446.
5. *N.J. Turro, W.R. Cherry* // *J. Amer. Chem. Soc.* 1978, v. 100, p. 7431.
6. а) *A.M. Rouhi* // *Chem. Eng. News*. 2000, Aug. 21, p. 47; б) *A. Natarajan, D. Ng, Z. Yang, M.A. Garcia-Garibay* // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 2007, v. 46, p. 6485.
7. *Sh.T. Kerrick, P. Beak* // *J. Amer. Chem. Soc.* 1991, v. 113. p. 9708.
8. *Ulf-H. Dolling, P. Davis, Ed. J.J. Grabowski* // *Ibid.* 1984. v. 106. p. 446.
9. *S.C. Stinson* // *Chem. Eng. News*. 1994. Sept. 19. p. 38.
10. *S.C. Stinson* // *Ibid.* 1998. Sept. 21. p. 83.
11. *S.C. Stinson* // *Ibid.* 2001. Oct. 1. p. 79.
12. *N.J. Turro, W.R. Cherry* // *J. Amer. Chem. Soc.* 1978. v. 100. p. 7431.
13. *M. Jacoby* // *Chem. Eng. News*. 2001. May 21. p. 68.

К главе 4

1. а) *M.A. Naylor, A.W. Anderson* // *J. Org. Chem.* 1953, v. 18, p. 115; б) *Y. Ito* // *Bull. Chem. Soc. Japan*. 1956, v. 29, p. 227.
2. *M.S. Kharasch, H.C. Brown* // *J. Amer. Chem. Soc.* 1940, v. 62, p. 454.
3. *М.Б. Турова-Поляк, Б.Ю. Лукина* // *ЖОХ*. 1948, т. 18, с. 179.

4. H. Pines, F.J. Pavlik, V.N. Ipatieff // J. Amer. Chem. Soc. 1952, v. 74, p. 5544.
5. G.A. Olah, O. Farooq // J. Org. Chem. 1986, v. 51, p. 5410.
6. А.А. Бобылева и др. // ЖОрХ. 1974, т. 10, с. 1885.
7. C.K. Johnson, C.J. Collins // J. Amer. Chem. Soc. 1974, v. 96, p. 2514.
8. а) Н.Я. Демьянов // Успехи химии. 1934, т. 3, с. 493; б) R. Kotani // J. Org. Chem. 1965, v. 30, p. 350.
9. а) Дж. Дж. Ли. Именные реакции, М.: Бином. Лаборатория знаний, 2006, 281 с; б) D. Fattori, S. Henry, P. Vogel // Tetrahedron. 1993, v. 49, p. 1649.
10. A. Gambacorta, S. Turchetta, P. Bovicelli // Tetrahedron. 1991, v. 47, p. 9097.
11. O. Wallach // Annalen der Chemie. 1918, v. 414, p. 296.
11. H.B. Зык, Е.К. Белоглазкина, Н.С. Зефирова // ЖОрХ. 1995, т. 31, с. 1283.
12. H.-L. Kwong et al. // Tetrahedron Lett. 1990, v. 31, p. 2999.
13. T. Gobel, K.B. Sharpless // Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 1993, v. 32, p. 1329.
14. H.C. Kolb, M.S. Van Nieuwenhze, K.B. Sharpless // Chem. Rev. 1994, v. 94, p. 2483.
15. K.B. Sharpless, R.C. Michaelson // J. Amer. Chem. Soc. 1973, v. 95, p. 6136.
16. L.A. Reed III, S. Masamune, K.B. Sharpless // J. Amer. Chem. Soc. 1982, v. 104, p. 6468.
17. а) J.G. Hill, B. E. Rossiter, K.B. Sharpless // J. Org. Chem. 1983, v. 48, p. 3607; б) A. Pfenniger // Synthesis. 1986, p. 89.
18. E.S. Stevens. Green plastics: An introduction to the new science of biodegradable plastics. N.Y.: Princeton Univ. Press, 2001. 238 p.

К главе 5

1. R.P. Hassner et al. // J. Am. Chem. Soc. 1970, v. 92, p. 1326.
2. F.W. Fowler, A. Hassner, L.A. Levy // J. Am. Chem. Soc. 1967, v. 89, p. 2077.
3. а) Дж.Дж. Ли. Именные реакции, М.: Бином. Лаборатория знаний, 2006, с. 281; б) B. Zajc // J. Org. Chem. 1999, v. 64, p. 1902.
4. а) Дж.Дж. Ли. Именные реакции, М.: Бином. Лаборатория знаний 2006, с. 90; б) Y. Kamano et al. // J. Org. Chem. 1975, v. 40, p. 2136.
5. а) F.A. Carey, R.J. Sundberg. Advanced Organic Chemistry, Part B, 4 ed., Kluwer Academic/Plenum Press, 2000, p. 205; б) L.A. Paquette, G.D. Crouse, A.K. Sharma // J. Amer. Chem. Soc. 1980, v. 102, p. 3972.
6. A.W. Langman, D.R. Dalton // Org. Synth. 1979, v. 59, p. 16.
7. J. Meinwald, Y.C. Meinwald, T.N. Baker III // J. Am. Chem. Soc. 1964, v. 86, p. 4074.
8. Н.К. Кочетков // Успехи химии. 1955, т. 24, с. 32.
9. Ч. Томас. Безводный хлористый алюминий в органической химии. Пер. с англ. М.: Издательский, 1949, с. 749.
10. Н.С. Зефиоров, Н.В. Зык, С.И. Колбасенко, А.Г. Кутателадзе // Изв. РАН, Сер. хим. 1984, с. 953.

К главе 6

1. H.C. Brown, T. Hamaoku, N. Ravindran // J. Am. Chem. Soc. 1973, v. 95, p. 6456.
2. H.C. Brown, T. Hamaoku, N. Ravindran // J. Am. Chem. Soc. 1973, v. 95, p. 5786.
3. C.F. Lane, G.W. Kabalka // Tetrahedron. 1976, v. 32, p. 981.
4. F.A. Carey, R.J. Sundberg, Advanced Organic Chemistry, Part B, 4 ed., Kluwer Academic/Plenum Press, 2000, Chapter 9.
5. J. Li, H. Jiang // Chem. Com. 1999, p. 2369.
6. P. Siemsen, R.C. Livingston, F. Diedrich // Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 2000, v. 39, p. 2632.
7. P. Cadot, W. Chodkiewicz. In Chemistry of Acetylenes, ed. H.G. Viehe, N.Y.: Dekker, 1969, p. 597.
8. C.E. Castro, R.D. Stephens // J. Org. Chem. 1963, v. 28, p. 3313.
9. K. Sonogashira, Y. Tohda, N. Hagihara // Tetrahedron Lett. 1975, p. 4467.
10. W. Reppe // Experientia. 1949, v. 5, p. 93.

К главе 7

1. R.B. Woodward, R. Hoffmann // J. Amer. Chem. Soc. 1965, v. 87, p. 395.

2. *H.E. Zimmerman* // *Acc. Chem. Res.* 1971, v. 4, p. 272.
3. *E.N. Marvell, G. Caple, B. Schatz* // *Tetrahedron Lett.* 1965, p. 385.
4. *E. Vogel, W. Grimme, E. Dinne* // *Tetrahedron Lett.* 1965, p. 391.
5. *J.E. Baldwin, V.P. Reddy* // *J. Org. Chem.* 1988, v. 53, p. 1129.
6. *K.N. Houk, Y.-T. Lin, F.K. Brown* // *J. Amer. Chem. Soc.* 1986, v. 108, p. 554.
7. *J.J. Gajewski, K.B. Peterson, J.R. Kangel* // *J. Amer. Chem. Soc.* 1987, v. 109, p. 5545.
8. *E. Goldstein, B. Beno, K.N. Houk* // *J. Amer. Chem. Soc.* 1996, v. 118, p. 6036.
9. *H.M.R. Hoffmann, D.R. Joy, A.K. Suter* // *J. Chem. Soc. B* 1968, p. 57.
10. *H.M.R. Hoffmann, D.R. Joy* // *J. Chem. Soc. B* 1968, p. 1182.
11. *П. Гордон, П. Грегори.* Органическая химия красителей / Под. ред. Г.Н. Ворожцова; пер. с англ. / М.: Мир, 1987. 344 с.
12. *M. Reisch* // *Chem. Eng. News.* 2002. June 24. p. 38.
13. *J. Muller* // *J. Chem. Educ.* 1999, v. 76, N 5. p. 592.
14. *C.H.J. Wells* // *Educ. in Chem.* 1982. v. 19, N 2. p. 38.
15. *T.M. Swager, T. Mc Quade* // *J. Amer. Chem. Soc.* 2000. v. 122. p. 12389.
16. *Б.И. Степанов.* Введение в химию и технологию органических красителей. М.: Химия, 1977. 487 с.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Абсолютная конфигурация 175, 178 (I)
Автоокисление простых эфиров 417 (II)
Агонисты 117 (II)
Адамантан 214 (I)
Адамс 86 (II)
Аденин 261, 300, 328 (III)
Аденозин 300 (III)
Аденозиндифосфат 300 (III)
Аденозинтрифосфат 300 (III)
Адипиновая кислота 293 (I), 464 (II), 66, 67, 71, 74, 111 (III)
Адреналин 205 (III)
Аза-Анри реакция 158 (III)
 стереоселективная 159 (III)
6Н-1-Азабицикло[4.4.4]тетрадекан 197 (III)
1-Азабицикло[4.4.4]тетрадец-5-ен 198 (III)
Азетидин 235 (III)
Азиды карбоновых кислот 228 (III)
Азины 462 (II)
Азиридин 235, 236 (III)
Азобензол 146 (III)
Азоксibenзол 146 (III)
Азосоставляющие 220 (III)
Азосочетание аренов 88 (II)
Азотное правило 197 (II)
Азулен 33 (II)
L-Акозамин, синтез реакцией Анри 156 (III)
Акриловая кислота 82, 91 (III)
Акрилонитрил 316 (I), 84 (III)
Акролеин 483 (II)
 в реакции Дильса–Альдера 357 (I)
Активированный комплекс 100 (I)
Аксиальный конформер 208 (I)
Активированные галогенарены 266, 270 (II)
Активированные электрофилы, реакции с алкенами 286 (I)
Активирующие заместители 71 (II)
Аланин 304, 310 (III)
Ализарин 364 (I), 513 (II)
Алитам 234 (III)
Алициклические соединения 31 (I)
Алкалоиды 199, 200, 204 (III)
Алкандиазоний-ионы 193, 194 (III)
Алканола 327 (II)
Алканы 121 (I)
 бromирование 144 (I)
 галогенирование 144 (I)
 ионные реакции 156 (I)
 карбоксилирование 155 (I)
 межмолекулярные силы 128 (I)
 методы синтеза 125 (I)
 нитрование 145 (I)
 нитрозирование 155 (I)
 нормальные 122 (I)
 окисление 147 (I)
 оксимирование 155 (I)
 олигомеризация 156 (I)
 пространственное строение 129 (I)
 радикальные реакции 135 (I)
 реакции в присутствии соединений переходных металлов 159 (I)
 реакции с диборанами 159 (I)
 синтез восстановлением галогеналканов 125 (I)
 синтез гидрированием алкенов 125 (I)
 синтез из диалкилкупратов 125 (I)
 синтез из реактивов Гриньяра 125 (I)
 синтез по Фишеру–Тропшу 126 (I)
 синтез реакцией Вюрца 125 (I)
 синтезы промышленные 125 (I)
 сульфоокисление 147 (I)
 сульфохлорирование 146 (I)
 температуры кипения и плавления 127 (I)
 термолиз 149 (I)
 фосфонилирование 155 (I)

- фотоиницирование радикальных реакций 136, 162 (I)
хлорирование 135 (I)
цепной радикальный механизм 136 (I)
электрофильное галогенирование 157 (I)
электрофильное нитрование 157 (I)
Алкенилбензолы 97 (II)
Алкены 223 (I)
галогенирование 233 (I)
гидратация 247 (I)
гидрирование гетерогенное 262, 264 (I)
гидрирование гомогенное 265 (I)
гидроборирование 233 (I)
гидрогалогенирование 240 (I)
изомерия 223 (I)
номенклатура 223 (I)
окисление 249 (I)
оксимеркурирование 249 (I)
получение
 восстановлением алкинов 223 (I)
 дегидратацией спиртов 223 (I)
 дегидрированием алканов 225 (I)
 дегидрогалогенированием дигалогеналканов 226 (I)
 присоединение спиртов 249 (I)
 радикальное замещение 260 (I)
 радикальное присоединение 257 (I)
 реакции электрофильного присоединения 233 (I)
Алкиламины, реакции 191 (III)
Алкилбензолы 60, 97 (II)
Алкилгидроксониевый ион 341, 342 (II)
Алкилирование аренов 47, 59 (II)
Алкилсульфонаты 338 (II)
Алькильная группа 28 (I)
Алкины 296 (I)
Алкогольдегидрогеназа, фермент 373 (II)
Аллен 329 (I)
Аллиловый спирт 232, 233, 327, 359, 636, 366 (II)
Аллилфениловый эфир 385 (II)
 перегруппировка Кляйзена 398 (II)
Аллилциклопентан 295 (II)
Аллильная перегруппировка 347 (II)
 в реакциях S_N1 234 (II)
Аллильное замещение 261 (I)
О-Аллилфенол 385 (II)
 масс-спектр 204 (II)
Аллокоричная кислота 83 (III)
Аллоксим, донор NO 161 (III)
Альдаровые кислоты 291 (III)
Альдегиды 431 (II)
 автоокисление 465 (II)
 восстановление 467 (II)
 кет-енольная таутомерия 470 (II)
 ненасыщенные 481 (II)
 номенклатура 431 (II)
 получение 433 (II)
 рацемизация 473 (II)
 реакции 440 (II)
 нуклеофильного присоединения 441, 457 (II)
 присоединения—отщепления N-нуклеофилов 460 (II)
 спектральный анализ 500 (II)
 физические свойства и строение 437 (II)
Альдер 333, 347 (I)
Альдогексоза 278 (III)
Альдоза 278 (III)
Альдоль 477 (II)
Альдольная конденсация 477 (II)
 внутримолекулярная 510 (II)
 направленная 505 (II)
 перекрестная 477 (II)
 энантиоселективная 510 (II)
Альдоновые (гликоновые) кислоты 289 (III)
Альдотетроза 278 (III)
Альдотриоза 278 (III)
Амбидентные нуклеофилы, в реакциях S_N2 250 (II)
Амидины 227 (III)
Амиды карбоновых кислот 30, 32, 50 (III)
Амилоза 298 (III)
Амилопектин 298 (III)
n-Аминобензойная кислота 119 (II)
 β -Аминокислоты 80 (III)
Аминокислоты 303 (III)
 бетаинная структура 311 (III)
 дезаминирование 316 (III)
 кисотно-основные свойства 311 (III)
 классификация 303 (III)
 оптическая активность 309 (III)
 реакции 311 (III)
 способы получения 306 (III)
 энантиоселективный синтез 311 (III)
 α -Аминокислоты 81 (III)
 γ -Аминомасляная кислота (ГАМК) 373 (II)
1-Аминотетрагидропентанол, перегруппировка Тиффено—Демьянова 216 (I)
3-Аминопентановая кислота 80 (III)

- 2-Аминопиримидин 257, 259 (III)
β-Аминопропионовая кислота 91 (III)
Аминосахара 279 (III)
п-Аминофенол 397 (II)
Амины 162 (III)
 классификация и номенклатура 162 (III)
 основность и NH-кислотность 175 (III)
 получение 164 (III)
 реакции 175, 187 (III)
 спектральный анализ 194 (III)
 физические свойства и строение 171 (III)
Амлодипин 268 (III)
Анабазин, стереоселективный синтез 189 (I)
σp-Анализ 112 (I)
Ангидрид *цис*-тетрагидрофталевой кислоты 348 (I)
Ангидриды карбоновых кислот 31, 39 (III)
(*E*)-Анизальдоксим 232 (III)
(*Z*)-Анизальдоксим 232 (III)
м-Анизидин 274 (II)
Анизол 71, 114, 386, 410 (II)
 орто, *пара*-ориентация в реакциях S_EAr 71 (II)
Анилин 18, 64, 83, 89, 90 (I)
 $pK_a(BH^+)$ 89 (I)
Анионная полимеризация 280 (I)
Анион-радикал 76 (I)
Анелирование аренов 63, 66 (II)
Аннулены 20 (II)
α-Аномер 281 (III)
β-Аномер 281 (III)
Аномерный эффект 284 (III)
Анри 150 (III)
Антагонисты 117 (II)
Антиароматические соединения 20 (II)
Антивинная кислота 113 (III)
Антигены 256 (II)
Антикодон 335 (III)
Антиоксиданты 163 (I), 400 (II)
Антителя 256 (II)
Антифриз 363 (II)
Античный пурпур 17 (I)
Антоцианидины 407 (II)
Антоцианы 407 (II)
Антрапиловая кислота 97 (III)
Антрахинон 128, 136, 495 (II)
Антрацен 31, 32, 58, 126, 128, 134, 136, 138, 141 (II)
 кинетический изотопный эффект при нитровании 58 (II)
Анхимерное содействие в реакциях S_N2 252 (II)
Аргинин 305 (III)
Арениевый ион 50 (II)
Арил 97 (II)
Арилгидразин 219 (III)
Арилгидразоны 463 (II)
Арилиды ацетоуксусной кислоты, азосочетание 222 (III)
Арндт 222, 226 (III)
Ароматизация 128 (II)
Ароматические амины 173 (III)
 нитрозирование 191 (III)
 реакции 187 (III)
Ароматические ионы 23 (II)
Ароматические соединения 20 (II)
Ароматические спирты 327 (II)
Ароматический ряд 24 (I)
Ароматичности критерии 14 (II)
Арсобензол 41 (II)
Асимметрическая альдольная конденсация Эванса 509 (II)
Асимметрический атом 166 (I)
Аспарагин 304 (III)
Аспарагиновая кислота 305 (III)
Аспартам 233, 234 (III)
Аспирин 118 (II)
Асфальт 149 (I)
Атактические полимеры 280 (I)
Атомная орбиталь 32 (I)
Ахиральная молекула 166 (I)
Аценафтилен 246 (I)
Ацетали 444, 445 (II)
Ацетальдегид 296, 299, 432, 438, 447, 451, 463, 471, 477, 481, 483 (II), 60, 182, 251 (III)
Ацетамид 50 (III)
 pK_a 83 (I)
Ацетанилид 40, 181, 188, 189 (III)
Ацетилацетон 83 (I)
 СН-кислотность 470 (II)
Ацетилен 22, 36, 42, 71, 296, 316, 320, 349 (I)
 pK_a 83 (I)
Ацетилениды 302 (I)
Ацетилкоэнзим А 134 (III)
Ацетилнитрат, нитрование фурана 244 (III)
Ацетилсалициловая кислота (аспирин) 388 (II)
Ацетилхлорид 36, 37, 38, 60, 99, 181 (III)
Ацетилхолин 205, 206 (III)
Ацетилциклогексан 466 (II)

- Ацетоацетилкоэнзим А 136 (III)
Ацетоксициклогексан 466 (II)
Ацетон 56, 57, 60, 91, 92, 102, 104, 128, 184, 356 (III)
 СН-кислотность и кето-енольная таутомерия 470 (II)
Ацетонитрил (этаннитрил) 56, 57, 60, 231 (III)
Ацетоуксусный эфир 495 (II), 62, 64, 99, 111, 222, 239 (III)
 азосочетание 222 (III)
 pK_a 83 (I)
Ацетофенон 64, 68, 85, 89, 97, 146, 300, 432, 475, 476 (II)
 pK_a 83 (I)
Ациклические соединения 31 (I)
Ациклический ряд 23, 24 (I)
N-Ацил-2-оксазолидиноны в энантио-селективной енолизации 509 (II)
Ацилаты карбоновых и сульфоновых кислот в реакциях S_EAr 89 (II)
Ацилгипогалогениды, галогенирующие агенты в реакциях S_EAr 54 (II)
Ацилий-ионы, резонансные структуры 65 (II)
Ацилирование 37 (III)
 аренов 47, 64 (II)
N-Ацилпиридиниевые соли 254 (III)
Ацильная группа 64 (II), 11 (III)
Аэробное окисление 301 (III)
- Базисная орбиталь 61 (I)
Байер 199 (I), 466 (II)
Бакелит 389 (II)
Бамбергер 405 (II)
Банановая связь (τ -связь) 204 (I)
Барьер вращения 130 (I)
Барьер инверсии 137 (I)
Батохромный сдвиг в ЭСП 152 (II)
Бахман 122 (II), 218 (III)
Бейкер 405 (II)
Белки 303 (III)
 структура 320 (III)
Белый стрептоцид 119 (II), 129 (III)
Бенедикт 289 (III)
Бенз[а]антрацен 140, 141 (II)
Бенз[а]пирен 140 (II)
Бенз[б]флуорантен 141 (II)
Бенз[к]флуорантен 141 (II)
Бензальанилин 462 (II), 183 (III)
Бензальацетон 481 (II)
Бензальацетофенон 481 (II)
- Бензальдегид 74, 97, 432, 452, 462, 469, 481, 483 (II)
 мета-ориентация в реакциях S_EAr 74 (II)
Бензамид 50 (III)
Бензанилид 38 (III)
Бензвален 38 (II)
Бензениевый ион 50 (II)
Бензиламин, получение 170 (III)
Бензилбромид 104, 116, 372 (II)
Бензиловый спирт 327, 360, 367, 469 (II), 49 (III)
2-Бензилокси-1-метилпиридиний трифлат, защита гидроксигруппы 372 (II)
Бензилхлорид 62, 63, 233, 259 (II)
Бензильная защита функциональных групп 115 (II)
Бензин легкий 127, 148 (I)
Бензоилхлорид 36 (III)
Бензойная кислота 13, 15, 20, 28 (III)
 pK_a 83 (I)
Бензол 18, 24, 70, 71, 74, 80, 83, 96, 99, 112, 150, 197, 199, 265, 321, 348 (I)
Бензол Дьюара 38 (II)
Бензол Ладенбурга 38 (II)
Бензолдиазоацетат 208, 211, 217 (III)
Бензолдиазонийгидроксид 211 (III)
Бензолдиазонийхлорид 208, 211 (III)
Бензолдиазотат 211, 212 (III)
Бензолдиазоцианид 208 (III)
 м-Бензолдисульфокислота 119 (III)
«Бензольная полоса» 154 (II)
Бензолсульфокислота 18 (I), 56 (II), 119, 129 (III)
Бензолсульфохлорид 56 (II), 129 (III)
Бензонитрил 56 (III)
Бензофенон 64, 97, 432 (II)
1,4-Бензохинон 495 (II)
о-Бензохинон 399 (II)
п-Бензохинон 399 (II)
1,2-Бензохинон 495 (II)
Бергман, фемтосекундная ИК-спектроскопия 324 (II)
Бертло 17, 321 (I)
Берцелиус 17, 18, 20, 118 (I)
Берч 112 (II)
Биарильная конденсация 277 (II)
Биллирубин 263 (III)
Бимолекулярное нуклеофильное замещение 217 (II)
(*R*)-(+)-Бинафтоксид в реакции Анри 155 (III)

- Биосинтез белка 334 (III)
1,8-Бис(диметиламино)нафталин, основность 202 (III)
Бисмабензол 41 (II)
Бифенил 121, 300 (II)
 производные, оптическая активность 123 (II)
Бицикло [3.2.1]октан 195 (I)
Бицикло[2.2.0]гексан 195 (I)
Бициклоалканы 195 (I)
Бициклопропенилы 39 (II)
Бициклотетрадецен 198 (III)
Блан 50 (III)
Бомбикол, феромон 326 (I)
Бор 33 (I)
9-Борабицикло[3.3.1]нонан 254 (I)
Бораны 310 (II)
Бороводороды 310 (II)
Бородин 23 (III)
Борорганические соединения 310 (III)
Браун 275 (II)
Брёнстед 81 (I)
Брозилаты 128 (III)
N-Брозилмитомизин 200 (III)
2-Бром-1-пропен 260 (II)
1-Бром-2-метилбутан, оптическая активность 166 (I)
2-Бром-2-метилбутан, дегидробромирование 228 (I)
2-Бром-4-нитро-6-хлорфенол, *unco*-замещение в реакции S_EAr 92 (II)
4-Броманизол 414 (II)
o-Броманизол, ариновый механизм замещения брома 274 (II)
Бромацетальдегид 474 (II)
Бромацетилбромид 61 (III)
Бромбензол 52 (II)
2-Бромбутан, дегидробромирование 227 (I)
Бромгидрины, получение 285 (I)
Бромирование ион 306 (I)
Бромирование алкенов, механизм и кинетика 233 (I)
 α -Бромнафталин 262 (II)
Бромная вода, окисление моносахаридов 290 (III)
Бромния ион 234 (I)
2-Бромнафталин, реакция Розенмунда—Брауна 275 (II)
1-Бромпентан 213 (II)
3-Бромпиридин 255 (III)
Бромпиридиний-ион 53 (II)
1-Бромпропан 144 (I)
2-Бромпропан 144 (I)
o-Бромтолуол, реакция Розенмунда—Брауна 275 (II)
n-Бромфенол 392 (II)
2-Бром(этил)бензол, получение 93 (II)
Бромфторхлорметан, оптическая активность 166 (I)
Бромциклогексан 211, 341 (II)
Бромэтан, спектр ПМР 185 (II)
Буво 50 (III)
Букминстерфуллерен 42 (II)
1,3-Бутадиен 53, 67, 197, 228, 308, 328, 356 (I)
Бутадиен-стирольный сополимер 345 (I)
n-Бутан 20, 122, 131, 168, 225 (I)
Бутаналь 438 (II)
Бутанамид 30, 58 (III)
Бутаннитрил 58 (III)
1-Бутанол 63, 353, 366, 369, 438 (II)
2-Бутанол 219, 231, 296, 337, 341, 349 (II)
2-Бутанон 438 (II)
2-Бутантиол 130 (III)
1-Бутен 225, 226, 230, 261, 301 (I)
2-Бутен 196, 223, 234, 229, 244, 268, 275, 284, 317, 318, 331 (I)
2-Бутеналь 483 (II)
(*R*)-2-Бутанол, реакция этерификации 337 (II)
Бутенандт 222 (I)
2,3,4-трис(*трет*-Бутил)циклобутандиен-1-карбоновая кислота, метиловый эфир 21 (II)
n-Бутиламин 165, 172 (III)
(*R*)-*втор*-Бутилацетат 46, 47 (III)
 получение 337 (II)
трет-Бутилтиопропаноат 135 (III)
2-Бутин 299 (I)
Бутилацетат 22 (III)
трет-Бутилацетат 38, 61 (III)
трет-Бутилбензол 62 (II)
n-Бутилбромид 341 (II)
трет-Бутилбромид 229, 230, 235, 245, 342, 343 (II)
трет-Бутилгидропероксид 161 (I)
Бутиллитий 287, 300 (II)
трет-Бутилмагнийхлорид 286 (II)
трет-Бутиловый спирт 328, 368 (II)
 pK_a 83 (I)
трет-Бутилхлорид 47, 286, 342 (II)
Бутлеров 18, 19, 32, 33 (I)

- Вагнер 215, 267 (I)
Вакер-процесс 273 (I)
Валентные колебания, полосы в
ИК-спектрах органических соединений 160 (II)
Валентный базис 61 (I)
Валериановая кислота 17 (III)
Валеронитрил 56 (III)
Валин 304, 318 (III)
Валлах 216 (I), 405 (II)
Вальденовское обращение 219 (II)
Ван-дер-ваальсов радиус элемента 48 (I)
Вант-Гофф 21 (I)
Велер 17, 18 (I)
метод получения ацетилена 297 (I)
Венкатараман 405 (II)
Виланд 222 (I)
Виллигер 466 (II)
Вильсмейер 87 (II)
Вильямсон 411 (II)
Винилацетат 316 (I)
Винилацетилен 316 (I)
Винилбораны 312, 322 (I)
Винилмагнийхлорид 286 (II)
Винилхлорид 260, 274 (II)
Винилэтиловый эфир 409 (II)
Винные кислоты 113 (III)
стереоизомерия 182 (I)
Виноградная кислота 113 (III)
Витамин А 220 (I)
Витамин B₁₂ 275 (III)
Витамин С 164 (I)
Витамин D₃ 221 (I)
Витамин Е 164 (I)
Витамин К 513 (II)
Виттиг 320, 454, 455 (II)
Вкуса механизм 231 (III)
Внедрение лиганда в σ-связь в комплексе переходного металла 308 (II)
Внутренняя тройная связь 296 (I)
Внутримолекулярные перегруппировки 399 (II)
Внутримолекулярный нуклофильный катализ 116 (III)
Вода, рK_a 83 (I)
Водородные связи 59 (I)
Воль 262 (I)
Вольта 17 (I)
Вольф 67, 468 (II)
Воски природные 111 (III)
Восстанавливающие сахара 290 (III)
Восстановительное аминирование 461 (II), 168 (III)
Восстановительное отщепление 308, 320 (II)
Восстановление аренов по Берчу 113 (II)
Восстановление по Кижнеру–Вольфу 468 (II)
Восстановление по Клемменсену 468 (II)
Восстановление сложных эфиров 49 (III)
Вступающая группа 70 (I)
Вторичная алкильная группа 128 (I)
Вторичная структура белков 320 (III)
Вторичные галогеналканы 211 (II)
Вторичные спирты 327 (II)
Вторичный атом углерода 122 (I)
Вторичный кинетический изотопный эффект в реакциях S_N1 232 (II)
Вудворд 22, 284, 350 (I)
Высшая занятая молекулярная орбиталь 63 (I)
Вюрц 125 (I), 284 (II)
Габриэль 73, 170, 307 (III)
Газойль 148 (I)
D-Галактозамин 279 (III)
β-D-Галактопираноза 281 (III)
Галогеналканы 211 (II)
Галогеналкены 259 (II)
Галогенангидриды карбоновых кислот 29, 31, 36 (III)
Галогенарены 259, 265 (II)
Галогенгидриды 255 (I)
Галогениды серы, реакции со спиртами 348 (II)
Галогениды фосфора, реакции со спиртами 348 (II)
Галогенирование аренов 47, 51 (II)
Галогенпроизводные углеводов, взаимодействие с металлами 284 (II)
Галогенпроизводные, спектральный анализ 248 (II)
Галогенуглеводороды 278 (II)
n-Галогенфенолы, кислотность 382 (II)
Галоформная реакция 475 (II)
Гаммет 112, 366 (I)
Ганч 251, 266 (III)
Гаттерман 86 (II)
Гексаметилдисилоксан 317 (II)
n-Гексан 122, 150, 152, 159, 329 (I)
Гексаналь 438 (II)
2-Гексанол 250 (I)
2-Гексанон 438 (II)
Гексахлорциклогексан (гексахлоран) 279 (II)

- 1-Гексен 250 (I)
транс-3-Гексен 319 (I)
1-Гексин 299 (I)
Гексит 292 (III)
Гексоза 277 (III)
n-Гектан 122 (I)
Гель 61 (III)
Гемин 275 (III)
Гемоглобин 275 (III)
Ген 326 (III)
Гентриаконтан 327 (I)
n-Генэйкозан 122 (I)
Гептален 34 (II)
n-Гептан 122, 152, 155, 156 (I), 214 (II)
Гептаналь 438 (II)
1-Гептен, циклопропанирование 276 (I)
2-Гептин 295 (II)
Гераниол 219 (I)
 энантиоселективное эпоксицирование 291 (I)
Гербицид 280 (II)
Гернандулин 234 (III)
Героин 276 (III)
Герцберг 137 (I)
Гетероароматические соединения 35 (II), 235, 274 (III)
Гетеролиз 73 (I)
 ковалентной связи 44 (I)
Гетероциклические соединения 24 (I), 234 (III)
 классификация и номенклатура 234 (III)
Гибридизация 39, 43 (I)
 атомных орбиталей в молекуле бензола 18 (II)
Гидразиды карбоновых кислот 228 (III)
Гидразобензол 146 (III)
Гидразоны 462 (II)
Гидратация алкенов, получение спиртов 329 (II)
Гидраты альдегидов и кетонов 443 (II)
Гидридный сдвиг 246 (I), 345 (II)
 в перегруппировках реакций S_N1 и $E1$ 248 (II)
Гидроборирование алкенов, получение спиртов 329 (II)
4-Гидрокси-7-гептадеканон, синтез реакцией Анри 157 (III)
(*S*)-2-Гидрокси-2-метил-3-нитропропановая кислота, этиловый эфир 160 (III)
 β -Гидрокси- β -метилглутарилкоэнзим А 136 (III)
2-Гидрокси-1-нафтойная кислота 388 (II)
3-Гидрокси-2-нафтойная кислота 388 (II)
4-Гидрокси-1-нафтойная кислота 13 (III)
4-Гидроксиазобензол 389 (II)
 α -Гидроксиалкансульфонаты 449 (II)
n-Гидроксиацетофенон 395 (II)
n-Гидроксibenзойная кислота 387 (II)
4-Гидроксипролин 306 (III)
Гидроксилирование аренов 90 (II)
 электрофильное 402 (II)
8-Гидроксихинолин (оксин) 270 (III)
Гидропероксид кумила 378 (II)
Гидрохинон (1,4-дигидробензол) 376, 401 (II)
Гиллеспи 39 (I)
Гильман 436 (II)
Гинсберг 182 (III)
Гиперконъюгация 143 (I)
Гипсохромный сдвиг в ЭСП 152 (II)
Гистидин 305 (III)
Главное квантовое число 33 (I)
Глазер 323 (I)
Гликоген 298 (III)
Гликозидная гидроксигруппа 281 (III)
Гликозиды 285 (III)
N-Гликозиды 286 (III)
Гликозиды сердечные 286 (III)
Гликолевая кислота 89, 93 (III)
Гликоновые кислоты 289 (III)
Глицерин 327, 339, 363 (II)
D-Глицериновый альдегид 278 (III)
Глицериновый альдегид, оптическая активность 166, 172 (I)
Глицерофосфорная кислота 339 (II)
Глицидный эфир 95 (III)
Глицин 304, 313 (III)
Глутамин 304 (III)
Глутаминовая кислота 305 (III)
Глутатион 142 (II)
D-Глюкоаровая кислота 291 (III)
Глюкоза 135, 232, 277, 288, 289, 292, 294, 297, 299 (III)
 изомеризация 284 (III)
 реакции 282 (III)
 фенилгидразон 288 (III)
D-Глюкозамин (2-амино-2-дезоксид-*D*-глюкоза) 279 (III)
Глюкозиды 285 (III)
D-Глюконо- γ -лактон 291 (III)
D-Глюконо- δ -лактон 291 (III)
D-Глюконовая кислота 289, 290 (III)

- α -D-Глюкопираноза (D-глюкоза) 232, 279, 283, 288 (III)
 β -D-Глюкопираноза 279, 281, 283, 291 (III)
D-Глюцит 292 (III)
Гомберг 122 (II), 218 (III)
Гомореакция Дильса—Альдера 349 (I)
Гофман 14 (II), 54, 179 (III)
Грандизол, феромон 326 (I)
Граничные молекулярные орбитали 63, 79 (I)
Графический метод определения ароматичности 30 (II)
Гриньяр 285 (II)
Грисс 191 (III)
Грутцен 279 (II)
Гуанидины энантиомерные в реакции Анри 154 (III)
Гуанин 261, 328 (III)
- Дарзан 95 (III)
Дативная связь 306 (II)
Дау-процесс 377 (II)
Двойная спираль ДНК 331, 332 (III)
Двухатомные спирты 327 (II)
Де Бройль 33 (I)
Деви 17 (I)
Дегидратация спиртов межмолекулярная 410 (II)
Дегидробензол 272 (II)
 генерация из антраниловой кислоты 97 (III)
7-Дегидрохолестерин 221 (I)
Деградация моносахаридов 293 (III)
Дезактивирующие заместители 73 (II)
2-Дезокси-D-рибоза 278, 327 (III)
Дезоксирибонуклеиновая кислота (ДНК) 339 (II), 278, 326 (III)
Дезоксирибонуклеозид 329 (III)
Дезоксирибонуклеотид 329 (III)
Дезоксисахара 278 (III)
Дейман 17 (I)
n-Декан 122 (I)
Деканаль 438 (II)
2-Деканон 438 (II)
Декстроза 295 (I)
Делокализованная ковалентная связь 54 (I)
Дельфинидин 407 (II)
Демьянов 216 (I)
Детергенты 138 (III)
- Деформационные колебания, полосы в ИК-спектрах органических соединений 160 (II)
(E)-8-Деценовая кислота, феромон 326 (I)
N-Дециламин 177 (III)
1-Децин 300 (I)
1,1-Ди(4-хлорфенил)-2,2,2-трихлорэтан (ДДТ) 279 (II)
2,6-Ди-*трет*-бутилфенол 163 (I)
1,5-Диазабицикло[4.3.0]нон-5-ен (ДБН) в реакциях элиминирования 196 (III)
1,8-Диазабицикло[5.4.0]ундец-7-ен (ДБУ) в реакциях элиминирования 196 (III)
Диазоалканы 222 (III)
 реакции 224 (III)
 способы получения 222 (III)
Диазогидраты 211 (III)
 α -Диазокетоны 226 (III)
Диазометан 22, 222 (III)
 источник карбена 274 (I)
Диазосоединения 208 (III)
 ароматические 209 (III)
 реакции 212 (III)
 способы получения 209 (III)
 физические свойства и строение 210 (III)
Диазотат 211 (III)
Диазотирование 191 (III)
Диалкилсульфиды, энантиоселективное окисление 133 (III)
Диарилсульфиды 131 (III)
Диастереомеры 179 (I)
Диацетилпероксид 161 (I)
Дибензоилпероксид 161 (I)
Диборан 251 (I), 311 (II)
1,2-Дибром-1-фенилэтан 233 (I)
3,5-Дибром-4-гидроксibenзойная кислота, *иссо*-замещение в реакции S_EAr 91 (II)
2,3-Дибромбутан, стереоизомерия 179 (I)
6,6'-Диброминдиги 364 (I)
транс-1,2-Дибромциклогексан 229 (I)
1,2-Дибромэтан 234 (I)
1,2-Дигидробензол 376, 401 (II)
анти-1,2-Дигидроксилирование алкенов 270 (I)
 по Прево 284 (I)
син-1,2-Дигидроксилирование алкенов по Вудворду 284 (I)
2,3-Дигидропиран, алкилирование спиртов 372 (II)

- Дигидропиридин, ароматизация 373 (II)
Дигидропиридины 268 (III)
Диглим 427 (II)
Дигональная гибридизация 42 (I)
Диенон-фенольная перегруппировка 405 (II)
Диенофил 350 (I)
Диены 328 (I)
Диизопропилкетон, реакция с реактивом Гриньяра 453 (II)
Диизопропиловый эфир 410, 412 (II)
Диизопропилэтиламин (ДИЭА) 196 (III)
Дикарбоновые кислоты 65 (III)
Дикетен 495 (II)
Дикетопиперазины 317 (III)
Дикман 81 (III)
Дикобальтоктакарбонил 309 (II)
Дильс 333, 347 (I)
Диметил (бром)бор, расщепление простых эфиров 428 (II)
Диметиламид пивалевой кислоты, восстановление 55 (III)
 β -(N,N-Диметиламино)пропиофенон 476, 477 (II)
4-Диметиламинопиридин (DMAP) 254 (III)
N,N-Диметиланилин 176 (III)
основность 202 (III)
Диметиловый эфир 411 (II)
Диметиловый эфир азодикарбоновой кислоты, реакция Дильса–Альдера 349 (I)
Диметиловый эфир диэтиленгликоля 412 (II)
Диметилртуть 284, 289 (II)
Диметилсульфат 338, 340 (II)
Диметилсульфоксид 133 (III)
в реакциях S_N2 220 (II)
окисление спиртов 360 (II)
Диметилтерефталат 292 (I)
Диметилформамид в реакциях S_N2 220 (II)
1,3-Диметилциклогексан 194 (I)
2,2-Диметилциклогексанол, перегруппировка Вагнера–Меервейна 215 (I)
1,2-Диметилциклогексен 244 (I)
1,1-Диметилциклопропан 197 (I)
2,2-Диметоксипропан 449 (II)
1,2-Диметоксизтан 412 (II)
Динамит 339 (II)
Динамическая стереохимия 183 (I)
2,4-Динитроанилин, основность 177 (III)
m-Динитробензол 59 (II), 145 (III)
Динитрометан, pK_a 83 (I)
2,4-Динитрофенилгидразон ацетальдегида 463 (II)
2,4-Динитрофенол 267 (II)
2,4-Динитрохлорбензол 267, 390 (II)
1,4-Диоксан 236 (III)
1,3-Диоксоланы 448 (II)
гем-Диолы 442 (II)
гидрирование 228 (I)
Дипольный момент связи 46 (I)
Дипропиловый эфир 410, 412 (II)
Дисахариды 277, 294 (III)
Дисиамилборан 254 (I)
Дисперсионные силы 58 (I)
Дисротаторный процесс 351 (I)
Дисульфиды 132 (III)
Ди-*трет*-бутилкетон, реакция с *трет*-бутиллитием 454 (II)
Ди-*трет*-бутилпероксид 160 (I)
Дифениламин 176 (III)
Дифенилметан, СН-кислотность 103 (II)
Дифениловый эфир 409 (II)
Дифенилсульфон 127 (III)
Дифтордихлорметан (хладон-12) 214, 278 (II)
2,3-Дихлор-5,6-дицианобензохинон (DDQ) 270 (III)
2,6-Дихлоранилин, получение 94 (II)
o-, *m*-, *p*-Дихлорбензолы 263 (II)
Дихлоркарбен 390 (II)
Дихлорметан 135 (I), 213 (II)
1,1-Дихлорциклогексан 210 (I)
1,2-Дихлорциклогексан 210 (I)
1,3-Дихлорциклогексан 210 (I)
Ди (циклопентадиенил)железо 306 (II)
Диэтиладипинат, конденсация Дикмана 81 (III)
Диэтиламид лизергиновой кислоты 276 (III)
Диэтиламин 165, 175, 177, 181, 185, 193 (III)
 pK_a 83 (I)
N,N-Диэтиланилин 176 (III)
Диэтилацеталь 447 (II)
Диэтиловый эфир 409, 427 (II)
Диэтиловый эфир ацетилендикарбоновой кислоты, реакция Дильса–Альдера 349 (I)
Диэтилпероксид 160 (I)
Длина связи 44 (I)
n-Додекан 122 (I)
1-Додекантиол 131 (III)
Доксорубицин 406 (II)

- Донорно-акцепторная связь 37 (I)
Донорно-акцепторный комплекс 96 (I), 314 (II)
n-Дотриаконтан 122 (I)
Дофамин 96 (II)
Дульцит 292 (III)
Душистые масла 219 (I)
Дьюар 22 (I), 306 (II)
 резонансные формулы бензола 15 (II)
Дюма 18 (I)
- Енамины 182 (III)
 реакции 202 (III)
Енолизация альдегидов и кетонов 471, 503 (II)
 регио- и стереоселективность 503 (II)
 термодинамический и кинетический контроль 471 (II)
Енолы 312 (I)
Енолят-ионы карбоновых кислот и функциональных производных 59 (III)
Енолят-ионы, амбидентные нуклеофилы 471 (II)
- Железо (циклобутadiен)трикарбонил 305 (II)
Жерар 18 (I)
«Жесткость» реагирующей системы 106 (I)
«Жесткость» электронной оболочки молекулы 78, 80 (I)
Жиры 111, 112 (III)
- Зайцев 227 (I), 436 (II), 39 (III)
Закон Ламберта—Бугера—Бера 150 (II)
unco-Замещение в реакциях $S_E\text{Ar}$ 91 (II)
meta-Замещение в реакциях $S_E\text{Ar}$ 69 (II)
ortho-Замещение в реакциях $S_E\text{Ar}$ 69 (II)
para-Замещение в реакциях $S_E\text{Ar}$ 69 (II)
Замещение диазогруппы на гидроксигруппу 379 (II)
Замкнутая электронная оболочка 27 (II)
Зандмейер 215 (III)
Запах механизм 231 (III)
Заряд на атоме Z_μ 67 (I)
Зарядовый контроль органической реакции 108 (I)
Заслоненная конформация 130 (I)
Заторможенная конформация 130 (I)
- Защита гидроксильной группы в спиртах 371 (II)
Зевейль 326 (II)
Зелинский 333 (I), 61, 307 (III)
Зефилов, реакции алкенов с активированными электрофилами 288 (I)
Зинин 18 (I), 146 (III)
Зык, реакции алкенов с активированными электрофилами 288 (I)
- Ибупрофен, оптические изомеры 192 (I)
Игнаро 161 (III)
Идентификация органических веществ 144, 148, 156, 203 (II)
Изобутилен, присоединение иодхлора 238 (I)
Изокротоновая кислота 83 (III)
Изoleyцин 304 (III)
Изомасляная кислота 12 (III)
Изомеризация алкилирующего агента 61 (II)
E/Z-Изомерия алкенов 224 (I)
cis-транс-Изомерия циклоалканов 195 (I)
E-Изомеры 224 (I)
Z-Изомеры 224 (I)
trans-Изомеры 194 (I)
cis-Изомеры 194 (I)
Изонитрилы (изоцианиды) 231 (III)
Изопентилпирофосфат 136, 137 (III)
Изопентилнитрит 339 (II)
Изопрен 345, 350 (I)
Изопреналин 120 (II)
2-Изопропил-5-метиланизол, *unco*-замещение в реакции $S_E\text{Ar}$ 91 (II)
Изопропил (фенил)сульфид, энантиоселективное окисление 134 (III)
Изопропилбензол (кумол) 61, 62, 100, 378 (II)
Изопропилизобутират 42 (III)
4-Изопропилпиридин 250 (III)
Изопропилтиоцианат 228 (II)
Изотактические полимеры 281 (I)
Изофталевая кислота 66 (III)
Изохинолин 268 (III)
Изоцианаты 230 (III)
Изоэлектрическая точка 312 (III)
ИК-спектр 167 (II)
Илиды (бетаины) 319 (II), 132 (III)
Имигран 266 (III)
Имидазол 237 (III)
 нуклеофильный катализ 115, 237 (III)

- Имидоэфиры карбоновых кислот 227 (III)
Иминия катион 477 (II)
транс-Иминоретиналь 360 (I)
цис-Иминоретиналь, фотоизомеризация 360 (I)
Имины 461 (II)
Иммониевый ион 184, 185 (III)
Иммунитет 143 (II)
Иммунная система 256 (II)
Инверсия азота 173 (III)
Ингибиторы HIV-протеазы 155 (III)
Ингибиторы радикальных реакций 160 (I)
Ингольд 22, 175 (I)
1,3-Индандион, азосочетание 222 (III)
Инден 246 (I), 112 (II)
Индиго 17, 364 (I), 276 (III)
Индол 237, 239, 248, 264, 265 (III)
Индуктивный эффект 49 (I)
Инициаторы радикальных реакций 160 (I)
Интеграл перекрывания 63 (I)
Инфракрасные спектры органических соединений 159 (II)
2-Иодбутан 341 (II)
Иодоформная реакция 475 (II)
1-Иодпентан 213 (II)
Ионизация органических соединений под действием электронного удара 195 (II)
Ионизирующая способность растворителей в реакциях S_N1 229 (II)
Ионная пара, рыхлая 97 (I)
Ионная пара, тесная 97 (I)
Ионно-координационная полимеризация 280 (I)
Ионные реагенты в реакциях Дильса–Альдера 358 (I)
Ионофоры 429 (II)
Ионы сульфония 132 (III)
 СН-кислотность 132 (III)
Иридабензол 40 (II)
Иридийхлорид-бис (трифенил-фосфин)карбонил 308 (II)
Исчерпывающее галогенирование 474 (II)
- Кадио 324 (I)
Камфора 219, 361 (I), 502 (II)
Кан 175 (I)
Каннищаро 468 (II)
Каприловая кислота 17 (III)
Капроновая кислота 17 (III)
Караш 259 (I)
- Карбаматы 230 (III)
Карбанионы, резонансная стабилизация 73, 86 (I)
Карбениевые ионы 158 (I)
Карбеноиды 274 (I)
Карбены 274 (I)
Карбогидраты 277 (III)
Карбодимидный метод пептидного синтеза 318 (III)
Карбокатионы 73, 99, 241, 242, 278, 279, 309, 338, 340, 341 (I)
Карбоксилат-ионы, реакции 21 (III)
Карбониевые ионы 158 (I)
Карбоновые кислоты 11 (III)
 кислотность 19, 20 (III)
 номенклатура 11 (III)
 основность 21 (III)
 реакции 19 (III)
 способы получения 13 (III)
 физические свойства и строение 16 (III)
 СН-кислотность 59 (III)
Карбоциклические соединения 24 (I)
Карвон, оптические изомеры 192 (I)
 β -Каротин 360 (I), 408 (II)
Каррер 361 (I)
Кастро 324 (I)
Катализ
 кислотный 72 (I)
 основный 72 (I)
Катализатор Линдлара 317 (I)
Катионная полимеризация 278 (I)
Катион-радикалы 76 (I)
Катионы диазония 46 (II)
Катионы нитрозония 46 (II)
Катион нитрония 46 (II)
Каучук 344 (I)
 натуральный 344 (I)
 синтетический 344 (I)
Квадрициклан 362 (I)
Квантово-химический критерий ароматичности 27 (II)
Кекуле 17 (I)
 формула бензола 15 (II)
Керль 44 (II)
Керосин 148 (I)
Кетали 444, 445 (II)
Кетены 492 (II)
 источник карбена 274 (I)
 получение 493 (II)
 реакции 494 (II)
 строение и физические свойства 493 (II)

- Кетогексоза 278 (III)
Кето-енольная таутомерия 312 (I)
Кетоны 431 (II)
 восстановление 467 (II)
 дейтерообмен 473 (II)
 кето-енольная таутомерия 470 (II)
 ненасыщенные 481 (II)
 номенклатура 431 (II)
 получение 433 (II)
 рацемизация 473 (II)
 реакции 440 (II)
 нуклеофильного присоединения 441, 457 (II)
 присоединения—отщепления N-нуклеофилов 460 (II)
 спектральный анализ 500 (II)
 физические свойства и строение 437 (II)
 СН-кислотность 470 (II)
Кижнер 67, 468 (II)
Килиани 292 (III)
Кинетический изотопный эффект в реакциях S_EAr 51, 56, 58 (II)
Кинетический контроль
 1,2-присоединения реакций диенов 339 (I)
 органической реакции 104, 341 (I)
 сульфирования нафталина 131 (II)
 α -Кислота 95 (I)
 π -Кислота 95 (I)
Кислота Брёнстеда 81 (I)
Кислота Льюиса 96 (I)
NH-Кислотность амидов карбоновых кислот 52 (III)
Кислотность дикарбоновых кислот 68 (III)
Кислотность спиртов 334, 368 (II)
 в различных фазах 368 (II)
СН-Кислоты, pK_a 83, 86 (I)
NH-Кислоты, pK_a 83 (I)
ОН-Кислоты, pK_a 83 (I)
Клайзен 480, 483 (II)
Кларк 169 (III)
Клемменсен 67, 468 (II)
Клетка 429, 430 (II)
Кливорин 200 (III)
Кнёвенагель 78, 79 (III)
Кнорр 238, 239, 262 (III)
Кобальтгидридтетракарбонил 309 (II)
Ковалентная связь 36, 44 (I)
Ковалентный радиус атома элемента 44 (I)
Кодоны 334 (III)
Кокаин 205 (III)
Кольбе 387 (II), 25 (III)
Кольчато-цепная таутомерия 284 (III)
симм-Коллидин 250 (III)
 π -Комплекс 99 (I)
Комплекс Кори 370 (II)
Комплекс Мейзенгеймера 269 (II)
Комплекс Саррета 370 (II)
Комплексы Льюиса 318 (II)
Комплементарные пары оснований 331 (III)
Комплементарные участки 118 (II)
 σ -Комплексы 100 (I)
 в реакциях S_EAr 48 (II)
 π -Комплексы в реакциях S_EAr 48 (II)
Комплексы переходных металлов 303 (II)
Кондаков 287 (I)
Конденсационные полимеры 74 (III)
Конденсация Дикмана 81, 101 (III)
Конденсированные бензоидные углеводороды 31, 125, 137 (II)
Кониин 205 (III)
Конкуренция реакций S_N2 и $E2$ 242 (II)
Коновалов 145 (I)
Конротаторный процесс 351 (I)
Константа заместителя 112 (I)
Константа спин-спинового взаимодействия 182 (II)
Конфигурационные изомеры 166 (I)
 относительно C=N-связи 461 (II)
Конформации 129 (I)
Конформеры 129 (I)
Концепции реакционной способности 81 (I)
Концепция граничных орбиталей 110 (I), 391 (II)
 реакции S_EAr 139 (II)
Концепция мягких и жестких кислот и оснований в реакциях S_N2 250 (II)
Кори 145, 370 (II)
Коричная кислота 110 (II), 65, 79, 83, 85, 86 (III)
Коричный альдегид 481 (II)
Кортизон 222 (I)
Кортикостероиды 222 (I)
Коссель 35 (I)
Коуп 186 (III)
Кофакторы 119 (I)
Кофеин 261 (III)
Кофермент Q 512 (II)
Коферменты 119 (I)
Кох 86 (II)
Кочи 24 (III)

- Коэнзим А 136 (III)
18-Краун-6 338 (III)
Краун-эфиры 418, 425 (II)
Крафтс 59, 64 (II)
Крахмал 295, 297 (III)
Кребс 301 (III)
м-Крезол, кислотность 382 (II)
п-Крезол, кислотность 382 (II)
о-, м-, п-Крезолы (метилфенолы) 375 (II)
Крекинг 149 (I)
Криге 267 (I)
Крик 331, 332 (III)
Криптопин 200 (III)
Криптопиррол 263, 274 (III)
Кросс-сочетание винилборанов 322 (I)
Крото 42, 44 (II)
Кроновая кислота 83 (III)
Кроновая конденсация 477 (II)
Кроновый альдегид 483 (II)
Круг Фроста 30 (II)
Кружалов 378 (II)
Ксенобиотики 94, 256 (II)
Ксилит 292 (III)
м-Ксилол 99 (II)
о-Ксилол 61, 99, 107, 108 (II)
п-Ксилол 217 (I), 61, 66, 99, 100, 114, 179 (II)
Кулоновский интеграл 63 (I)
Кумол 61, 99, 100, 106, 378 (II)
 спектр ПМР и спектр ^{13}C ЯМР 191 (II)
Кумольный метод получения фенола 378 (II)
Кумулированные двойные связи 329 (I)
Кун 361 (I)
 α -Купаренон, стереоселективный синтез 190 (I)
Купер 18 (I)
Купманс 77 (I)
Курциус 229 (III)
Кучеров 310 (I)
- Лавсан 292 (I), 74 (III)
Лавуазье 17 (I)
Лактиды 295 (I), 93 (III)
Лактоза 295 (III)
Лактоны 93 (III)
Лауриновая кислота 17 (III)
Ле Белль 21 (I)
Лебедев, синтез 1,3-бутадиена 332 (I)
Лейцин 304 (III)
Лекарства, производные бензола 117 (II)
- Либих 18 (I)
Лиганды 304 (II)
Лизин 305 (III)
Ликорицидин, синтез реакцией Анри 157 (III)
Лимонная кислота 374 (II), 89 (III)
Линдлар 317 (I)
Липоевая кислота 158 (III)
Липскомб 313 (II)
Литийалюминийгидрид 467 (II)
Литийдибутилкупрат, реакции с алкил-, винил- и арилгалогенидами 300 (II)
Литийдиизопропиламид 472 (II)
Литийдифенилкупрат, окисление 122 (II)
Ломоносов 17 (I)
Лукас 347, 348 (II)
Лукопен 363 (I)
2,6-Лутидин 250 (III)
Льюис 22, 32, 35, 96, 252 (I)
Льюиса формулы 36 (I)
- Магнитное квантовое число 33 (I)
Майлс 269 (I)
Майо 259 (I)
Макролиды 93 (III)
 транспорт ионов 429 (II)
Максимумы в электронных спектрах поглощения органических соединений 151 (II)
Малеиновая кислота 87 (III)
Малликен 60 (I)
Малонилкоэнзим А 136 (III)
Малоновая кислота 66, 112 (III)
Малоновый эфир 75, 86 (III)
 pK_a 83 (I)
Мальтоза 294, 295 (III)
Манних 476 (II), 148 (III)
D-Манноза 283, 284 (III)
Маннозиды 285 (III)
 α -D-Маннопираноза 283 (III)
 β -D-Маннопираноза 283 (III)
Марганеацетилтетракарбонил 308 (II)
Марганецметилгексакарбонил 304 (II)
Марганецметилпентакарбонил 307, 308 (II)
Марганецпентакарбонил 307 (II)
Масла 111, 112 (III)
Масляная кислота 14, 17, 19, 93 (III)
Масс-спектры органических соединений 195 (II)
Матричная цепь ДНК 334 (III)
Мевалоновая кислота 137 (III)

- Медьорганические соединения 276, 299 (II)
- Меервейн 215 (I)
- Межмолекулярные перегруппировки 398 (II)
- Мезилаты 128 (III)
- Мезитилен 86, 99, 402 (II)
- Мезовинная кислота 113 (III)
- Мембраны, клеточные (плазматические) 429, 430 (II)
- L-Ментол 367, 435 (II)
- Ментол 219 (I)
- Меркуриниевый ион 251 (I), 302 (II)
- Меркурирование аренов 90 (II)
- Меркурирование винилборанов 322 (I)
- Метаболизм органических соединений 94 (II)
- Метаболизм углеводов 135 (III)
- Металлабензолы 40 (II)
- Металлоорганические соединения 283 (II)
- Метальдегид 448 (II)
- Метан 21, 35, 40, 69, 84, 122, 124, 134, 156, 225, 297 (I)
- Метанол, pK_a 22, 46, 70, 74, 83 (I)
- Метил- α -D-глюкопиранозид 285 (III)
- Метил- β -D-глюкопиранозид 285 (III)
- 1-Метил-1-аминометилциклогексан, перегруппировка Демьянова 216 (I)
- 2-Метил-1-бутанол, оптическая активность 172 (I)
- 2-Метил-2-бутанол, масс-спектр 364 (II)
- 3-Метил-2-бутанол 345 (II)
- 2-Метил-2-бутен 229 (I)
- 3-Метил-1-бутен
- перегруппировка в реакции с HCl 246 (I)
- перегруппировка Вагнера—Меервейна 246 (I)
- α , β -Метил-D-глюкопиранозид 287 (III)
- 2-Метил-2-нитропропанол 145 (III)
- 4-Метил-4-пентанол-2-он, спектр ПМР 187 (II)
- 1-Метил-2-пиридинийальдоксим иодид, донор NO 161 (III)
- 1-Метил-4-пиридинийальдоксим иодид, донор NO 161 (III)
- 2-Метил-1-пропен 229 (I)
- 2-Метил-2-пропанол, спектр ПМР 190 (II)
- 2-Метил-2-пропантиол 131 (III)
- N-Метил-2-фенилпиперидин, получение 169 (III)
- N-Метилаллоседридин, стереоселективный синтез 189 (I)
- Метиламин 51, 172, 179, 195 (III)
- pK_a (BH⁺) 89 (I)
- N-Метиланилин 167 (III)
- Метилацетат 60 (III)
- Метилбензолсульфонат 127 (III)
- 2-Метилбензофенон, получение 93 (II)
- 3-Метилбифенил 218 (III)
- 1-Метилбицикло[2.2.1]гептан-2-ол, перегруппировка Вагнера—Меервейна 215 (I)
- Метилборан 314 (II)
- Метилборная кислота 314 (II)
- 2-Метилбутан 147 (I)
- 2-Метилбутановая кислота 12, 16 (III)
- 3-Метилбутилацетат 42 (III)
- 2-Метилгексан 123 (I)
- 5-Метилгексаналь 272 (I)
- 2-Метилгептадекан, феромон 325 (I)
- Метилдиборан 311 (II)
- Метилдихлорборан 311 (II)
- N-Метилдодециламин 55 (III)
- Метиленциклогексан, синтез 186 (III)
- Метилид диметилсульфония 132 (III)
- Метилизопропиловый эфир 409 (II)
- Метилизоцианид 231 (III)
- Метилмедь 300 (II)
- Метилловый оранжевый, синтез 201 (III)
- Метилнитрат 339 (II)
- 2-Метилпентан, масс-спектр 205 (II)
- 2-Метилпентановая кислота, синтез 78 (III)
- 4-Метилпентановая кислота, синтез 77 (III)
- 3-Метилпиридин 256 (III)
- 2-Метилпропен, получение реакцией Виттига 455 (II)
- Метилсалицилат 388, 405 (II), 42 (III)
- Метилсульфат 338, 340 (II)
- N-Метилтетрагидроберберин 199 (III)
- 2-Метилфенол 379 (II)
- 3-Метилфенол 379 (II)
- 4-Метилфенол 379 (II)
- Метилформиат 42 (III)
- 1-Метилциклопентанол 216 (I)
- транс*-2-Метилциклопентанол, получение 255 (I)
- (2S)-2-Метилциклопентанон, стереоспецифическая реакция с метиллитием 452 (II)
- Метилциннамат, энантиоселективное дигидроксिलирование 290 (I)

- Метилянтарная кислота, синтез 87 (III)
Метилянтарный ангидрид, в ацилировании по Фриделю—Крафтсу 66 (II)
Метионин 304 (III)
Метод Арндта 222 (III)
Метод Виттига 320 (II)
Метод Габриэля 73, 170, 307 (III)
Метод Ганча 251, 266 (III)
Метод Зелинского 297 (II)
Метод Килиани—Фишера 292 (III)
Метод МОХ 63 (I)
Метод Руффа 293 (III)
Метод Чугаева—Церевитинова 293 (II)
Метод Штреккера—Зелинского 307 (III)
6-Метокси-8-нитрохинолин, синтез по Скраупу 270 (III)
m-Метоксибензойная кислота 20 (III)
n-Метоксибензойная кислота 20 (III)
2-Метоксинафталин 409 (II)
n-Метоксифенол, кислотность 382 (II)
Метоксициклопентан 249 (I)
Механизм зрения 359 (I)
Механизм реакции 100 (I)
Миристиновая кислота 17 (III)
Митчерлих 18 (I)
Михаэль 490 (II), 79, 148 (III)
Многоатомные спирты 327 (II)
Модель Уотсона—Крика 331 (III)
Молекулярная орбиталь 60 (I)
 занятая 63 (I)
 разрыхляющая 63 (I)
 свободная 63 (I)
 связывающая 63 (I)
Молекулярная электроника 208 (II)
Молекулярное узнавание 336 (III)
Молекулярность реакции 103 (I)
Молекулярные ионы в масс-спектрах органических соединений 195 (II)
Молекулярные орбитали метана, вырожденные 133 (I)
Молекулярный переключатель 208 (II)
Молибденгексакарбонил 304 (II)
Молина 279 (II)
Молочная кислота 294 (I), 89, 113 (III)
 оптическая активность 166 (I)
Мольозонид 272 (I)
Монактин 430 (II)
Мономер 277 (I)
Мономолекулярное нуклеофильное замещение 217, 229 (II)
Мономолекулярное элиминирование (реакции *E*1) 244 (II)
Мононитро-*n*-додекан 146 (I)
Моносахариды 277 (III)
Монослои Ленгмюра—Блоджетт 210 (II)
Морфин 205, 276 (III)
Мочевина 230 (III)
Моющие средства 138 (III)
Муравьиная кислота 83 (I), 12, 16, 17, 19, 111 (III)
Мутагенез 142 (II)
Мутагенные свойства ПАУ 141 (II)
Мутаротация 283 (III)
Мюрада 161 (III)
«Мягкие» реагирующие системы 391 (II)
«Мягкость» молекулы 80 (I)
«Мягкость» реагирующей системы 106 (I)
«Мягкость» электронной оболочки молекулы 78, 80 (I)
Найлон 293 (I), 464 (II)
Найлон-6,6 401 (II), 74 (III)
Нанотрубки 42, 44 (II)
Направленная альдольная конденсация 477 (II)
Напряжение Байера 199 (I)
Напряжение Питцера 199 (I)
Напряжение Прелога 199 (I)
Наследственность 332 (III)
Насыщенные спирты 327 (II)
Насыщенные углеводороды 29 (I)
Натрацетоуксусный эфир 103 (III)
Натрийборгидрид 467 (II)
Натрийорганические соединения 298 (II)
Натрмалоновый эфир 76 (III)
Натта 148, 280 (I)
Нафталин 22, 31, 32, 63, 126, 260, 262, 275, 377, 499 (II)
1-Нафталиндиазоний гидросульфат 208 (III)
1-Нафтол (α -нафтол) 376, 401 (II)
2-Нафтол (β -нафтол) 376, 401 (II)
1,4-Нафтохинон 495 (II)
Неактивированные галогенарены 266, 270 (II)
Неароматические соединения 20 (II)
Невосстанавливающие сахара 290 (III)
Нейромедиаторы 120 (II), 204 (III), 373 (II)
Нейроны 373 (II)
Нейротоксины 204 (III)
Нейротрансмиттеры 204 (III)
Неклассические карбокатионы в реакциях с анхимерным содействием 253 (II)

- Нельсон 436 (II)
Немцов 378 (II)
 α,β -Ненасыщенные альдегиды и кетоны 485 (II)
 α,β -Ненасыщенные кислоты и их производные 82 (III)
Ненасыщенные спирты 327 (II)
Ненасыщенные углеводороды 29 (I)
Нениеску 287 (I)
 синтез индолов 204 (III)
Неопентан 315 (II)
Неопентильовый спирт 368 (II), 25 (III)
 перегруппировка в реакции с HCl 345, 346 (II)
Неопрен 345 (I)
Неполярные растворители в реакциях S_N2 220 (II)
Несогласованная ориентация 81 (II)
Неспецифическая сольватация 58 (I)
Неф 149 (III)
Низшая свободная молекулярная орбиталь 63 (I)
Никельтетракарбонил 307 (II)
Николя призма 169 (I)
Никотин 205, 276 (III)
Никотинамидадениндинуклеотид (кофермент НАДН) 136 (III)
 ароматизация 373 (II)
Нингидрин 316 (III)
Нингидриновая реакция 316 (III)
Нитрил фенилуксусной кислоты (фенилацетонитрил) 56, 57 (III)
Нитрилы карбоновых кислот 32, 56 (III)
1-Нитро-1-фенилэтан, оптическая активность 166 (I)
Нитроалканы 141 (III)
 реакции 145 (III)
 СН-кислотность 147 (III)
Нитроалкены 143 (III)
Нитроальдоли 154 (III)
Нитроальдольная реакция 150 (III)
Нитроамины 152 (III)
4-Нитроанизол 266 (II)
m-Нитроанилин 145, 214 (III)
n-Нитроанилин, синтез 189 (III)
Нитроарены 143 (III)
n-Нитроацетанилид 40 (III)
m-Нитробензойная кислота 20 (III)
n-Нитробензойная кислота 20 (III)
Нитробензол 18, 70, 74, 99 (I), 57, 75 (II), 144, 151, 270, 274 (III)
 прямое аминирование 274 (III)
n-Нитробензолдиазоний тетрафторборат 208 (III)
Нитрование алканов и ароматических соединений 142 (III)
 аренов 47, 56 (II)
Нитрозирование аренов 88 (II)
Нитрозоамины 193 (III)
N-Нитрозоанилин 211 (III)
Нитрозобензол 146 (III)
N-Нитрозодиметиламин 193 (III)
N-Нитрозонорникотин 193 (III)
n-Нитрозофенол 396 (II)
Нитроловые кислоты 148 (III)
Нитрометан 141, 142, 143, 144, 150, 151, 154 (III)
 pK_a 83 (I)
Нитронат-ионы, реакции 148 (III)
Нитроний-ион 57 (II)
8-Нитрооктен-3-он, синтез реакцией Анри 158 (III)
3-Нитропиридин 255 (III)
4-Нитропиридин 257 (III)
4-Нитропиридин-*N*-оксид 257 (III)
1-Нитропропан, спектр ПМР 185 (II)
2-Нитропропан 141, 147 (III)
Нитросоединения 141 (III)
 номенклатура 141 (III)
 реакции 145 (III)
 способы получения 142 (III)
 физические свойства и строение 143 (III)
Нитроспирты 150, 152 (III)
 β -Нитростирол 151 (III)
4-Нитротолуол 141 (III)
3-Нитротолуол, правила ориентации в реакциях S_EAr 83 (II)
Нитроуксусная кислота, pK_a 83 (I)
n-Нитрофенилгидразин 219 (III)
Нитро-форма 148 (III)
2-Нитрофенол 379 (II)
3-Нитрофенол 379 (II)
4-Нитрофенол 266, 379 (II)
m-Нитрофенол 214 (III)
n-Нитрофенол 397 (II)
4-Нитрохлорбензол 266 (II)
n-Нитрохлорбензол 214 (III)
o-Нитрохлорбензол, реакция Ульмана 122 (II)
Нитроэтан 215 (II), 144 (III)
Нитроэтилен 144 (III)
Нитрующая смесь 56 (II)
D/L-Номенклатура 172 (I)

- R/S*-Номенклатура 175 (I)
Номенклатура органических соединений 27 (I)
Нонактин 430 (II)
n-Нонан 122 (I)
Нонаналь 438 (II)
2-Нонанон 438 (II)
Норадреналин 120 (II), 206 (III)
Норборнадиен, фотоизомеризация 362 (I)
7-Норборненил-катион, резонансные структуры 253 (II)
Нотре 233 (III)
Нуклеиновые кислоты 326 (III)
наследственность 332 (III)
Нуклеозиды 327, 328 (III)
Нуклеофил 74 (I)
Нуклеофилы в реакциях S_N2 215, 227 (II)
Нуклеофильное замещение в галогенаренах 265 (II)
ариновый механизм 272 (II)
механизм S_NAg 268 (II)
Нуклеофильное замещение водорода в аренах и гетаренах 272 (III)
Нуклеофильность нуклеофилов 227 (II)
Нуклеофильный катализ 114 (III)
- Обмен энергии 299 (III)
Обратное донирование 306 (II)
Обращение конфигурации (инверсия) 219 (II)
Одноатомные спирты 327 (II)
Озонида 272 (I)
Озонолиз 270 (I)
Окисление бензола до фенола 402 (II)
Окисление диарилкупратов 122 (II)
Окисление спиртов до альдегидов соединениями хрома, механизм 369 (II)
Окислительное присоединение 308, 320 (II)
Окислительное расщепление 292 (III)
Оксазол 237 (III)
бис-Оксазолины, хиральные катализаторы Аза-Анри реакции 159 (III)
Оксафосфетан 455 (II)
Оксетан 418 (II), 235, 236 (III)
Оксид азота 161 (III)
Оксиды аминов 186 (III)
Оксимеркурирование алкенов механизм 302 (II)
получение спиртов 330 (II)
- Оксимы 462 (II)
Оксиран 418, 427 (II)
получение 418 (II)
реакции 421 (II)
строение 420 (II)
3-Оксобутановая кислота 432 (II)
n-Октан 122, 152 (I)
Октаналь 438 (II)
Октановое число 148 (I)
2-Октанон 438 (II)
1-Октантиол 131 (III)
1-Октин 300 (I)
Ола 156 (I)
Олигомеризация 277 (I)
Олигосахариды 277 (III)
Оператор энергии 61 (I)
Опсипиррол 275 (III)
Оптическая активность 166, 169, 173 (I)
Оптическая изомерия дизамещенных циклоалканов 209 (I)
Оптические изомеры 21, 330 (I)
Оптическое вращение 169 (I)
наблюдаемое 170 (I)
Орбитальный контроль 350 (I)
органической реакции 108, 351, 353, 355, 357 (I)
Органические реакции, классификация 69 (I)
Органические соединения, классификация 29 (I)
Органический синтез 21 (I), 144, 148 (II)
мета-Ориентанты (заместители II рода) в реакциях S_EAg 74 (II)
орто,пара-Ориентанты (заместители I рода) в реакциях S_EAg 71 (II)
Осколочные ионы в масс-спектрах органических соединений 195 (II)
Осмабензол 40 (II)
Основание Брёнстеда 82, 86, 91 (I)
Основание Льюиса 95 (I)
 σ -Основания 96 (I)
 π -Основания 96 (I)
n-Основания 96 (I)
Основания Шиффа 461, 462 (II)
Основность нуклеофилов 227 (II)
Основность спиртов 334 (II)
Ось симметрии 167 (I)
Относительная конфигурация 172 (I)
- Пааль 238 (III)
Палладий-фосфиновые комплексы 276 (II)

- Панкратистатин, синтез реакцией Анри 157 (III)
- Паральдегид 447 (II)
- Парасимпатическая вегетативная нервная система 206 (III)
- Парафины 149 (I)
- Параформальдегид 447 (II)
- Параформ 447 (II)
- Парацетамол 96, 118 (II)
- Паркинсона болезнь 96 (II)
- Парниковый эффект 278 (II)
- Пастера метод расщепления рацемических форм 185 (I)
- Педерсен 429 (II)
- Пеларгонидин 407 (II)
- Пеларгоновая кислота 17 (III)
- 1,3-Пентадиен 328 (I)
- 1,4-Пентадиен 329 (I)
- 2,3-Пентадиен 330 (I)
- Пентален 34 (II)
- Пентаналь 438 (II)
- Пента-О-ацетил- α -D-глюкопираноза 288 (III)
- α , β -Пентаметил-D-глюкопиранозид 287 (III)
- 2,2-Пентаметилен-1,3-диоксолан 448 (II)
- 2,4-Пентандион 432 (II)
- 2-Пентанон 438 (II)
- 3-Пентанон 438 (II)
- Пентаэритрита нитрат 339 (II)
- 1-Пентен 229, 335 (I)
- транс*-2-Пентен 229, 236 (I)
- цис*-2-Пентен 229, 235 (I)
- 1-Пентин 300 (I)
- Пептидная связь 317 (III)
- Пептидный синтез 317 (III)
- Пептиды 303 (III)
- Первичная алкильная группа 28 (I)
- Первичная структура белков 320 (III)
- Первичные галогеналканы 211 (II)
- Первичные спирты 327 (II)
- Первичный атом углерода 122 (I)
- Переалкилирование аминов 165 (III)
- Перегруппировка
- Бамбергера 405 (II)
 - Бейкера—Венкатарамана 405 (II)
 - Вагнера—Меервейна 215, 246 (I), 347, 369 (II)
 - в реакциях с анхимерным содействием 256 (II)
 - Валлаха 216 (I), 405 (II)
 - Вольфа 226 (III)
 - Гофмана 54 (III)
 - Демьянова 216 (I)
 - Кляйзена 398 (II)
 - Мак-Лафферти 203 (II)
 - Тиффено—Демьянова 216 (I)
 - Фаворского 216 (I)
 - Фриса 397 (II)
- Перегруппировки
- в реакциях S_N1 и $E1$ 248 (II)
 - в реакциях спиртов 344 (II)
- Перегруппировочные ионы в масс-спектрах органических соединений 195 (II)
- Перекисный эффект Хараша 310 (I)
- Перекрестная конденсация Клайзена—Шмидта 483 (II)
- Перенос электронов в живой клетке 512 (II)
- Переходное состояние 100 (I)
- Перезтерификация 48 (III)
- Перилен 138 (II), 338 (III)
- Периодатное окисление 292 (III)
- анти*-Перипланарная конформация субстрата в реакциях элиминирования 240 (II)
- Перициклические реакции 196, 345, 354 (I)
- Перкин 198 (I), 65, 84 (III)
- Пероксиды 417 (II)
- Пероксикарбоновые кислоты 465 (II)
- Перфторгептан 214 (II)
- α -Пиколин 250 (III)
- β -Пиколин 250 (III)
- γ -Пиколин 250 (III)
- (S)- (–)-Пиндолол, синтез реакцией Анри 156 (III)
- β -Пинен 219 (I)
- n*-Пентан 122, 125, 127 (I)
- n*-Пентаконтан 122 (I)
- Пиперидин 79, 195, 236, 260 (III)
- Пиразол 237 (III)
- γ -Пиран 236 (III)
- Пираноза 279 (III)
- Пирен 138 (II)
- Пиридин 35 (II), 236 (III)
 - нуклеофильное замещение водорода 273 (III)
 - нуклеофильный катализ 115, 119, 236, 244, 250, 260, 266, 288 (III)
 - реакции 253 (III)
 - способы получения 251 (III)
 - физические свойства и строение 252 (III)
- Пиридин-3-сульфокислота 255 (III)

- Пиридин-N-оксиды 256 (III)
3-Пиридинкарбоновая (никотиновая) кислота 12 (III)
3-Пиридинсульфокислота 119 (III)
Пиридинсульфотриоксид, сульфирование фурана 244 (III)
2-Пиридон 259 (III)
4-Пиридон 259 (III)
Пирилиеые соли 407 (II)
Пиримидин 35 (II), 236, 237, 260, 327 (III)
нуклеофильное замещение водорода 273 (III)
производные 228 (III)
Пиримидиновые основания 260 (III)
Пиримидины 260 (III)
Пировиноградная кислота 135 (III)
синтез 99 (III)
Пирогаллол 401 (II)
Пирокатехин 376, 401 (II)
Пирокатехинборан 254 (I)
Пироксим, донор NO 161 (III)
Пиролиз бензола 122 (II)
Пиррол 35 (II), 235, 236, 237, 253, 257, 262, 274 (III)
Пирролидин 184, 235, 236, 242, 246, 247 (III)
(N-Пирролидино)циклогексен 184 (III)
Питцер 99 (I)
Пищевые белки 320 (III)
Платформинг 149 (I)
Пленки Ленгмюра–Блоджетт 209 (II)
Плоскополяризованный свет 169 (I)
Плоскость симметрии 167 (I)
Побочное (азимутальное) квантовое число 33 (I)
Поверхностно-активные вещества 210 (II), 138 (III)
Полиалкилирование 61 (II)
Полиамиды 293 (I), 74 (III)
Поливинилацетат 294 (I)
Поливиниловый спирт 294 (I)
транс-1,4-Полиизопрен 344 (I)
цис-1,4-Полиизопрен 344 (I)
Поликонденсация 292 (I)
Полимеры 277 (I)
Полимеризация
алкенов 277 (I)
сопряженных диенов 343 (I)
Полимеры конденсационные 292 (I)
Полимолочная кислота 294 (I)
Полинг 39, 46 (I)
формула бензола 16 (II)
Полинуклеотиды 326 (III)
Полисахариды 277, 296 (III)
Полисилоксаны 317 (II)
Полиуретановая пена 230 (III)
Полиуретаны 230 (III)
Полициклические ароматические углеводороды 121 (II)
ориентация реакций S_EAr 139 (II)
Полиэфирные волокна 74 (III)
Полиэфиры 292 (I)
Полная электронная плотность 66 (I)
Полная π -электронная энергия молекулы E_{π} (полн) 68 (I)
Половые гормоны 219 (I)
Полуаминаль 477 (II)
Полуацетали 444 (II), 280 (III)
Полукетали 444 (II), 281 (III)
Поляризуемость 47 (I)
Полярность связи 45 (I)
Полярные апротонные растворители в реакциях S_N2 220 (II)
Попл 60 (I)
Порядок реакции 102 (I)
Порядок связи 67 (I)
дробный 67 (I)
полный 67 (I)
Постулат Хэммонда 137, 138 (I)
Посыльная (информационная) РНК 334 (III)
Потенциал ионизации 77 (I)
Правила ароматичности 20 (II)
Правила Вудворда–Хофмана 350 (I)
Правила ориентации в реакциях S_EAr 68, 77 (II)
Правила реакций циклоприсоединения 354 (I)
Правила старшинства заместителей 175 (I)
Правило ароматичности 137 (II)
Правило Гофмана 179 (III)
в реакциях элиминирования 238, 239 (II)
Правило Зайцева 227 (I)
в реакциях элиминирования 238 (II)
Правило Марковникова 241, 257, 308 (I)
Прево 284 (I)
Прелог 175, 199 (I)
Призман 38 (II)
Прилежаев 266 (I), 420 (II)
Принцип линейности свободных энергий 116 (I)
Природа цвета 359 (I)
Присоединение 70 (I)
по Михаэлю 490 (II)

- 1,2-Присоединение (прямое присоединение) 338 (I), 85 (III)
1,4-Присоединение (сопряженное присоединение) 338 (I), 85 (III)
анти-Присоединение 234 (I)
син-Присоединение НВг к ариалкенам 245 (I)
син-Присоединение в реакциях Дильса–Альдера 355 (I)
Проба Гинсберга 182 (III)
Проба Лукаса 347, 348 (II)
Проекционные формулы Фишера 171 (I)
Проекция Ньюмена 129 (I)
Пролекраство 118 (II)
Пролин 304 (III)
Промежуточное соединение 102 (I)
Промутагены 141 (II)
Пропан 122, 139, 144 (I)
Пропаналь 274 (I), 438 (II)
Пропаннитрил 57 (III)
1-Пропанол 223, 295, 315, 329, 341, 410, 423 (II)
2-Пропанол 100, 327, 329, 330, 368, 369, 370 (II)
(S)-Пропанолол, синтез реакцией Анри 155 (III)
Пропаргиловый спирт 366 (II)
Пропен 55, 71, 105, 223, 225, 227, 229, 230, 242, 247, 266, 273 (I)
Пропеналь 483 (II)
Пропеновая кислота 84 (III)
N- (*n*-Пропил)анилин, синтез 165 (III)
n-Пропилбензол 61, 67 (II)
Пропин 296, 298, 300, 303, 314 (I)
Пропионовая кислота 84 (III)
Пропионилбромид 36 (III)
Пропионитрил, ИК-спектр 161 (II)
Пропионовая кислота 17, 19 (III)
Пропиофенон 67 (II)
Пространственные изомеры 165 (I)
Простые эфиры
 классификация и номенклатура 409 (II)
 нуклеофильные свойства 414 (II)
 окисление 417 (II)
 основность 414 (II)
 получение 410 (II)
 расщепление 415, 428 (II)
 спектральный анализ 426, 427 (II)
 строение 412 (II)
 физические свойства 411, 412 (II)
Протеины 303 (III)
Протопин 200 (III)
Протоплазма 430 (II)
Прохиральная (энантиотопная) сторона 186 (I)
Прохиральная молекула 133 (III)
Прохиральная реакция 183, 185 (I)
Прохиальный атом 183 (I)
Прямое донирование 306 (II)
Псевдонитролы 148 (III)
Псевдопельтьерин 21 (II)
Пурин 237, 260, 261, 328 (III)
Пуриновые основания 261 (III)
Радикало-функциональная номенклатура 32 (I)
Раймер 390 (II)
 α -Распад молекулярного иона в масс-спектре 202 (II)
 β -Распад молекулярного иона в масс-спектре 202 (II)
Расщепление (разделение) рацемических форм 184 (I)
Расщепление винилборанов галогенами 322 (I)
Расщепление по Гофману 179 (III)
Рацемизация субстрата в реакциях S_N1 231 (II)
Рацемическая модификация (рацемическая форма) 171 (I)
Рациональная номенклатура 27, 29 (I)
Реагент
 Бенедикта–Фелинга 289 (III)
 Майлса 269 (I)
 Нормана 286 (II)
 Толленса 464 (II), 289 (III)
 Шарплесса 133 (III)
Реактивы Гриньяра 285, 293 (II)
 в ретросинтетическом анализе 145, 146 (II)
 димеризация и ассоциация с растворителем 285 (II)
Реакции 69 (I)
 ионные 73 (I)
 каталитические 71 (I)
 кинетически контролируемые 104 (I)
 классификация 69 (I)
 кросс-сочетания 320 (II)
 Льюиса кислотнo-основные 96 (I)
 нуклеофильного замещения 75 (I)
 одноэлектронные 76 (I)
 перегруппировки 71 (I)
 присоединения 70 (I)
 радикального замещения 73 (I)

- радикальные 72 (I)
синхронные 75 (I)
термические 71 (I)
термодинамически контролируемые 89 (I)
фотохимические 72 (I)
циклоприсоединения 347, 354 (I)
щелочного плавления 126 (III)
электрофильного замещения 75, 115 (I)
элиминирования 71 (I)
Реакционная константа 112 (I)
Реакционная серия 112 (I)
Реакция
азосочетания 220 (III)
Анри 150 (III)
арилирования 218 (III)
Ардта—Эйстерта 226 (III)
Байера—Виллигера 466 (II)
Бородин—Хунсдиккера 23 (III)
Буво—Блана 50 (III)
Вагнера 267 (I)
Вильсмейера—Хаака 87 (II)
Вильямсона 384, 411 (II)
винилирования 316 (I)
внутримолекулярная Анри 157 (III)
Виттига 454, 455 (II)
Воля—Циглера 262 (I)
Вюрца 125 (I), 284 (II)
Гаттермана—Адамса 86 (II)
Гаттермана—Коха 86 (II)
Геля—Фольгарда—Зелинского 61 (III)
Глазера 320, 323 (I)
Гомберга—Бахмана 122 (II), 218 (III)
Гриньяра 285 (II)
Гофмана 54 (III)
Дарзана 95 (III)
дезаминирования ариламинов 216 (III)
Дильса—Альдера 333, 347 (I)
Зандмейера 215 (III)
Зинина 146 (III)
иодлактонизации 285 (I)
Кадио—Ходкевича 324 (I)
Канниццаро 468 (II)
Кастро—Стефенса 324 (I)
Кижнера—Вольфа 67 (II)
Клайзена—Шмидта 480, 483 (II)
Клемменсена 67 (II)
Кнёвенагеля 78, 79 (III)
Кнорра 239 (III)
Кольбе 25 (III)
Кольбе—Шмитта 387 (II)
Кондакова 287 (I)
Коновалова 145 (I)
Кочи 24 (III)
Коупа 186 (III)
Криге 267 (I)
Курциуса 229 (III)
Кучерова 310 (I)
Манниха 476 (II), 185 (III)
Михаэля 490 (II), 79 (III)
Неницеску 287 (I)
Нефа 149 (III)
Пааля—Кнорра 238 (III)
Перкина 198 (I), 65, 84 (III)
Прилежаева 266 (I), 420 (II)
Раймера—Тимана 390 (II)
Реппе 316, 321 (I)
Реформатского 92 (III)
Рида 146 (I)
Родионова 80 (III)
Розенмунда—Брауна 275 (II)
Розенмунда—Зайцева 436 (II), 39 (III)
«серебряного зеркала» 464 (II), 289 (III)
стереоселективность 152 (III)
Симмонса—Смита 276 (I)
Соногаширы 324 (I)
Стилле 322 (II)
Сторка 203 (III)
Сузуки 323 (II)
Ульмана 122, 277 (II)
Фишера 248, 264 (III)
Фишера—Шпайера 27 (III)
Хека 321 (II)
Чичибабина 257, 273 (III)
Шимана 215 (III)
Шмидта 229 (III)
щелочного плавления 376 (II)
этерификации 337 (II)
Эшвайлера—Кларка 169 (III)
Юрьева 239 (III)
Региоселективность 139 (I)
дегидробромирования галоген-
алканов 227 (I)
енолизации 504 (II)
Резвератрол 406 (II)
Резонанс 49, 55 (I)
правила 56 (I)
Резонансная стабилизация 86 (I)
Резонансная структура 55 (I)
Резонансный гибрид 55 (I), 16 (II)
Резонансный интеграл 63 (I)
Резорцин (1,3-дигидробензол) 376, 401 (II)

- Ректификация нефти 148 (I)
Репликационная РНК 334 (III)
Репликация 333 (III)
Реппе 316, 321 (I)
транс-Ретиналь 360 (I)
Ретинол 360 (I)
Ретро—Анри реакция 158 (III)
Ретрореакция Дильса—Альдера 333 (I)
Ретросинтетическая стадия 144 (II)
Ретросинтетический анализ 144 (II)
Ретузамин 200 (III)
Реформатский 92 (III)
Рецепторы 231 (III)
D-Рибоза 278, 294, 327, 328 (III)
D-Рибоновая кислота 294 (III)
Рибонуклеиновая кислота (РНК)
339 (II), 326 (III)
Рибосома 335 (III)
Рид 146 (I)
Риформинг 149 (I)
Робинсон 22 (I)
 формула бензола 15 (II)
Родий(I)(трипиразолилборато)дикарбо-
нил, активирование алканов 324 (II)
Родий(I)хлоридтрис (трифенилфосфин)
319 (II)
Родийгидридбис (трифенилфосфин)эти-
ленкарбонил 305 (II)
Родионов 80 (III)
Розенмунд 275, 436 (II), 39 (III)
Роулэнд 279 (II)
Ругьорганические оединения 301 (II)
Ружичка 222 (I)
Руфф 293 (III)
- Сабатье 264 (I)
Сакроновая кислота 387 (II), 21, 233,
234 (III)
Салициловый альдегид 390 (II)
Сальбутамол 120 (II)
Саррет 370 (II)
Сахара (сахариды) 277 (III)
Сахарин 232, 233 (III)
Сахароза 232, 233, 294 (III)
Сверхсопряжение (гиперконъюгация)
54 (I)
Свободная энергия активации 100, 104 (I)
Свободнорадикальная полимеризация
277 (I)
Свободные радикалы алканов 138 (I)
Связывающие молекулярные орбитали
28 (II)
- σ -Связь 40 (I)
 π -Связь 41 (I)
Седамин, стереоселективный синтез
189 (I)
 α -Селинен 220 (I)
Семикарбазид 463 (II)
Сергеев 378 (II)
Серин 305 (III)
Серный ангидрид, сульфлирующий агент
в реакциях S_EAg 55 (II)
Серотонин 265, 275 (III)
Сжатая структурная формула 123 (I)
Сигматронные перегруппировки 399 (II)
Силабензол 41 (II)
Силаны 316 (II)
Силилосониевый ион 428 (II)
Силиконы 317 (II)
Силоксаны 317 (II)
Сильно активирующие заместители в
реакциях S_EAg 76 (II)
Сильно дезактивирующие заместители в
реакциях S_EAg 76 (II)
Симмонс 276 (I)
Симпатическая вегетативная нервная
система 206 (III)
Синапсы 373 (II), 206 (III)
Синглет 182 (II)
Оксо-Синтез 274 (I)
Синтез хинолинов по Скраупу 268 (III)
Синтез пирролов по Кнорру 262 (III)
Синтез-газ 22, 149 (I)
Синтетические моющие средства 129 (III)
Синтетический эквивалент 145 (II)
Синтетическое дерево 145 (II)
Синтон 145 (II)
Синхронный механизм 345 (I)
 реакций Дильса—Альдера 357 (I)
Систематическая номенклатура
ИЮПАК 27, 28 (I)
Сквален 220 (I), 137 (III)
Скоростylimитирующая стадия 102 (I)
 реакций S_N1 230 (II)
Скрауп 268 (III)
Слабо активирующие заместители в
реакциях S_EAg 76 (II)
Слабо дезактивирующие заместители в
реакциях S_EAg 76 (II)
Сложноэфирная конденсация Клайзена
62, 101 (III)
Сложные эфиры карбоновых кислот 31,
42 (III)
Смайлс 42, 44 (II)
Смит 276 (I)

- Собственная энергия МО 61 (I)
Собственный коэффициент МО 60 (I)
Согласованная ориентация 81 (II)
Сольватация 91 (I)
 неспецифическая 59, 92 (I)
 специфическая 59, 92, 94 (I)
Соногашира 324 (I)
Сополимер 277 (I)
 $p_{\pi-\pi}$ -Сопряжение в молекуле фенола 380 (II)
Сопряжение 52 (I)
Сопряженная кислота 81 (I)
Сопряженное основание 81 (I)
Сопряженные двойные связи 328 (I), 482 (II)
Спектральные методы 144, 148 (II)
Спектры
 ^{13}C ЯМР органических соединений 191 (II)
 протонного магнитного резонанса органических соединений 175 (II)
 ядерного магнитного резонанса органических соединений 173 (II)
 α -Спираль белка 321 (III)
Спиро[2.4]гептан 195 (I)
Спиро[4.4]нонан 195 (I)
Спироалканы 195 (I)
Спирты 327 (II)
Стадников 308 (III)
Старт-кодон 334 (III)
Степень окисления металла в комплексах переходных металлов 308 (II)
Стереои́зомерия 165 (I)
 циклоалканов 208 (I)
Стереои́зомеры 21, 165 (I)
Стереоселективность 218 (I)
 биохимических реакций 189 (I)
 енолизации 504, 507 (II)
Стереоселективные реакции 185 (I)
Стереоспецифическое гомогенное гидрирование алкенов 319 (II)
Стереоспецифичность 350 (I)
 реакций Ad_E алкенов 234 (I)
Стереоцентр 166 (I)
Стероиды 219 (I)
Стефенс 324 (I)
Стибабензол 41 (II)
Стилле 322 (II)
транс-Стильбен, фотоизомеризация 359 (I)
цис-Стильбен 359 (I)
Стирол 232, 246, 253, 307, 345 (I), 110, 355, 418 (II)
Стифниновая кислота 59 (II)
Стоп-кодон 334 (III)
Сторк 203 (III)
 β -Структура белка 324 (III)
Структурная формула 19, 28 (I)
Структурные изомеры 20 (I)
Субстрат 69 (I)
 влияние строения в реакциях S_N1 223 (II)
 влияние строения в реакциях элиминирования 239 (II)
Сузуки 323 (II)
Сульфадимезин 129 (III)
Сульфамиды 129 (III)
Сульфаниламид (белый стрептоцид) 129 (III)
Сульфаниловая кислота 190 (III)
Сульфатиазол 129 (III)
Сульфиды 131 (III)
Сульфирование аренов 47, 54 (II)
Сульфоксиды 133 (III)
Сульфолан 130 (III)
Сульфонамиды 129 (III)
Сульфоновые кислоты 119 (III)
 десульфирование 124 (III)
 кислотные свойства (III)
 классификация и номенклатура 119 (III)
 производные 126 (III)
 реакции 123 (III)
 способы получения 120 (III)
 физические свойства и строение 123 (III)
Сульфоны 133 (III)
Сульфохлориды 126 (III)
Суматриптан 266 (III)
Суперкислоты, превращения спиртов 369 (II)
Сэндвичевого типа соединения 306 (II)
Талидомид, оптические изомеры 193 (I)
Таллирование аренов 90 (II)
Тарировая кислота 327 (I)
Темплатная цепь 334 (III)
Темплатный синтез 426 (II)
Теобромин 261 (III)
Теорема Купманса 77 (I)
Теория
 Брёнстеда 81 (I)
 отталкивания валентных электронных пар 39 (I)
 химического строения 19 (I)

- Теплота
гидрирования бензола 16 (II)
образования соединения 150, 153 (I)
- Теплоты сгорания 150 (I)
алканов 152 (I)
- Терефталевая кислота 107 (II), 66, 112 (III)
- Терминальная (концевая) тройная связь 296 (I)
- Термодинамический контроль
органической реакции 89, 341 (I)
1,4-присоединения реакций диенов 340 (I)
сульфирования нафталина 131 (II)
- Терпены 219 (I)
- Террамицин 406 (II)
- Терфенилы 121 (II)
- Тестостерон 221 (I)
- 2,3,4,6-Тетра-О-метил-*D*-глюкопираноза 287 (III)
- Тетраалкилфосфония соли, СН-кислотность 319 (II)
- 2,3,4,6-Тетраброманилин, *unso*-замещение в реакции S_EAg 92 (II)
- Тетрагидрокарбазол 264, 265 (III)
- 1,2,3,4-Тетрагидронафталин (тетралин) 63 (II)
- Тетрагидротиофен 242 (III)
- Тетрагидрофуран 412, 418, 427 (II), 235, 242 (III)
- n*-Тетрадекан 122 (I)
- n*-Тетраконтан 122 (I)
- Тетралин 63, 127 (II)
- α -Тетралон 66, 127 (II)
- 2,2,3,6-Тетраметил-5-этилгептан 123 (I)
- Тетраметилолово 289 (II)
- Тетраметилсвинец 289 (II)
- Тетраметилсилан 315 (II)
- Тетрафторэтилен 275 (II)
- 2,3,7,8-Тетрахлор-*n*-диоксин (диоксин) 280 (II)
- Тетрахлорметан 135 (I)
- Тетрацен 138 (II)
- Тетраэдрическая гибридизация 40 (I)
- Тетраэтиламмонийбромид 216 (II), 165 (III)
- Тетраэтилсвинец 138 (I), 284 (II)
- Тиазол 237, 238, 271 (III)
- Тиазолы, ретросинтетическая схема синтеза 271 (II)
- Тиман 390 (II)
- Тимин 260, 327 (III)
- Тимол 405 (II)
- Тинти 233 (III)
- Тиоальдегиды 134 (III)
- Тиоацетали 450 (II)
- Тиокетали 450 (II)
- Тиокетоны 134 (III)
- Тиокислоты 135 (III)
- n*-Тиокрезол 214 (III)
- Тиолы 130 (III)
- Тиомочевина 131 (III)
- Тиосемикарбазид 463 (II)
- Тиоуксусная кислота 135 (III)
- Тиофен 35 (II), 235, 237, 241, 245 (III)
- Тиоэфир 135 (III)
- Тирозин 117 (II), 305 (III)
- Тиффено 216 (I)
- Тозилаты 226, 255, 352, 361, 362 (II), 128 (III)
- α -Токоферол 164 (I), 408 (II)
- Токсичность органических соединений 94 (II)
- Толленс 464 (II), 279, 289 (III)
- n*-Толуидин 214 (III)
- n*-Толуиловая кислота 13 (III)
- n*-Толуиловый альдегид 432 (II)
- n*-Толунитрил 56 (III)
- Толуол 14, 61, 79, 82, 85, 93, 95, 99, 104, 109, 115, 116, 261 (II)
СН-кислотность 103 (II)
- n*-Толуолсульфамид 127 (III)
- n*-Толуолсульфинат натрия 127, 128 (III)
- n*-Толуолсульфокислота 119, 130 (III)
- анти*-7-(*n*-Толуолсульфонилокси)-2-норборнен, реакция с анхимерным содействием 253 (II)
- n*-Толуолсульфохлорид 127 (III)
- Томсон 33 (I)
- Торсионное напряжение (напряжение Питцера) 199 (I)
- Трансаннулярное напряжение (напряжение Прелога) 199 (I)
- Трансаннулярные связи N—C в алкалоидах 200 (III)
- Транскрипция 333 (III)
- Трансляция 333, 335 (III)
- Трансметаллирование 288 (II)
- Транспортная (трансляционная) РНК 334 (III)
- L*-Треоза 278 (III)
- Треонин 305, 310 (III)
- Третичная алкильная группа 28 (I)
- Третичная структура белков 320, 325 (III)
- Третичные галогеналканы 211 (II)

- Третичные спирты 327 (II)
Трехмерные клиновидные проекции 171 (I)
Трехцентровые двухэлектронные связи 290, 313 (II)
1,2,4-Триазин, нуклеофильное замещение водорода 273 (III)
n-Триакоктан 122 (I)
Триацетоксиборан 314 (II)
2,4,6-Триброманилин 216 (III)
2,4,6-Трибромбензойная кислота 218 (III)
1,3,5-Трибромбензол 216 (III)
2,4,6-Трибромфенол 392 (II)
Тривиальная номенклатура 27 (I)
Тригональная гибридизация 41 (I)
n-Тридекан 122 (I)
n-Трикозан 122 (I)
(*Z*)-9-Трикозен, феромон 326 (I)
Триметилалюминий, димер 290 (II)
Триметиламин 172, 179 (III)
2,N,N-Триметиланилин, основность 202 (III)
Триметилборан 312 (II)
2,2,3-Триметилбутан 123 (I)
2,2,4-Триметилпентан 123 (I)
Триметилсилилиодид, расщепление простых и сложных эфиров 428 (II)
Триметилуксусная кислота 25 (III)
2,4,6-Триметилфенол 402 (II)
Триметилфосфат 318, 340 (II)
Триметилфосфонийтрихлорборат 318 (II)
Триметилфосфонийхлорид 318 (II)
Триметилхлорсилан 316 (II)
 силилирование спиртов 372 (II)
Триметилэтиламмоний гидроксид, расщепление по Гофману 179 (III)
3,4,5-Триметоксиацетофенон, *unco*-замещение в реакции S_EAr 91 (II)
2,4,6-Тринитроанизол 269 (II)
Тринитроглицерин 339 (II)
Тринитрометан, pK_a 83 (I)
2,4,6-Тринитростильбен 151 (III)
2,4,6-Тринитротолуол 151, 152 (III)
2,4,6-Тринитрофенетол 269 (II)
2,4,6-Тринитрофенол (пикриновая кислота) 267, 379, 392 (II), 152 (III)
Триоксан 447 (II)
Трипропенилборан 312 (II)
Трипропилборан 252 (I), 315 (II)
Триптамин 249 (III)
Триптофан 275, 304 (III)
2,4,6-Трис (*трет*-бутил)феноксильный радикал 400 (II)
2,4,6-Трис (*трет*-бутил)фенол 394 (II)
Трисахариды 277 (III)
Тристеарат глицерина 42, 48 (III)
Трифениламин 167, 176 (III)
Трифенилборан 312 (II)
Трифенилметан, СН-кислотность 103 (II)
Трифенилфосфин 307, 454, 455 (II)
Трифенилхлорметан, защита гидроксигруппы 372 (II)
Трифенилциклопропенилийперхлорат, ароматичность 24 (II)
Трифлаты 128 (III)
3-Трифторметилбензойная кислота, правила ориентации в реакциях S_EAr 82 (II)
Трифторуксусная кислота 113 (III)
 pK_a 83 (I)
Трихлорметан 135 (I)
Трихлоруксусная кислота 19 (III)
2,4,5-Трихлорфеноксиуксусная кислота 280 (II)
Трихлорэтилен 275 (II)
Триэтиламин 55, 165, 172, 175, 195 (III)
Триэтилборан 252 (I), 311 (II)
Триэтоксидборан 311 (II)
Тропилийбромид 26 (II)
Тропш 126 (I)

Уальд, механизм зрения 359 (I)
Убихинол 512 (II)
Углеводы 277 (III)
Угловое напряжение (напряжение Байера) 199 (I)
Удельное вращение 170 (I)
Удрис 378 (II)
Уилкинсон 306 (II)
Уилкинсона катализатор 265 (I)
Уксусная кислота 12, 16, 17, 19, 25, 40, 46, 47, 59, 66, 106, 111, 115, 135 (III)
 pK_a 20, 27, 83, 159 (I)
 спектр ПМР 178 (II)
Ульман 122, 277 (II)
Умеренно активирующие заместители в реакциях S_EAr 76 (II)
n-Ундекан, феромон 122, 326 (I)
Уотсон, 331, 332 (III)
Уравнение Гаммета 112 (I)
Урацил 260, 327, 328 (III)
Уридин 328 (III)

- УФ-Спектры органических соединений 149, 159 (II)
- Уходящая группа 70 (I)
 влияние природы в реакциях S_N2 225 (II)
- Участие соседних групп в реакциях S_N2 252 (II)
- Фаворский 216, 315 (I)
- Факторы парциальных скоростей в реакциях S_EAr 80 (II)
- Фарадей 17 (I)
- Фармакофоры 117 (II)
- Фарнезол 220 (I)
- Фелинг 289 (III)
- Фелодипин 268 (III)
- Фемтосекундная спектроскопия 324 (II)
- Фенантрен 31, 126, 128, 129, 134, 141 (II)
- Фенацетин 118 (II)
- Фенетол 411 (II)
- Фенил 97 (II)
- 1-Фенил-1,3-бутадиен, получение реакцией Виттига 455 (II)
- 4-Фенил-1-бутанол, внутримолекулярное алкилирование 63 (II)
- трео*-3-Фенил-2-бутилтозилат в реакциях с анхимерным содействием 255 (II)
- Фенил-катион 212 (III)
- Фенилаланин 117 (II), 304 (III)
- D*-Фенилаланин 232 (III)
- L*-Фенилаланин 232 (III)
- Фенилацетамид 51 (III)
- Фенилацетат 386 (II), 42 (III)
 ИК-спектр 171 (II)
 перегруппировка Фриса 397 (II)
- Фенилацетилен 298, 307 (I)
- Фенилацетонитрил 51 (III)
- Фенилбензоат 386 (II), 42 (III)
- N*-Фенилбензолсульфамид 182 (III)
- 4-Фенилбутановая кислота, внутримолекулярное ацилирование 66 (II)
- 4-Фенилбутаноилхлорид, внутримолекулярное ацилирование 66 (II)
- Фенилгидразон 463 (II)
- Фенилгидроксиламин 146 (III)
- Фениллитий 284 (II)
- Фенилмедь 300 (II)
- Фенилнитрометан 141 (III)
- Фенилозаны 288 (III)
- 2-Фенилпиридин 258 (III)
- 3-Фенилпропановая кислота 12 (III)
- Фенилсалицилат (салол) 388 (II)
- Фенилтрихлорсилан 317 (II)
- Фенилуксусная кислота 15, 90 (III)
- 2-Фенилэтилтозилат в реакциях с анхимерным содействием 254 (II)
- Феноксид-ион, резонансная стабилизация 381 (II)
- Фенол 64, 83, 86, 90 (I)
 сульфирование 124 (III)
 pK_a 53 (I), 382 (II)
- Фенолоформальдегидные смолы 389 (II)
- о*-Фенолсульфокислота 392 (II)
- n*-Фенолсульфокислота 392 (II)
- Фенолфталеин 395 (II)
- Фентиазак, синтез 272 (III)
- Ферменты 119 (I), 286, 303 (III)
- Феромоны 325 (I)
- Ферроцен 306 (II)
- Ферчготта 161 (III)
- Фишер 126 (I), 306 (II), 27, 248, 264, 279, 292, 293 (III)
- Фишера формулы 171 (I)
- Флороглюцин (1,3,5-тригидробензол) 87, 376 (II)
- Флуорен 124, 125 (II)
 СН-кислотность 103 (II)
- Фольгард 61 (III)
- аци*-Форма 148 (III)
- мезо*-Форма 181 (I)
- трео*-Форма 181 (I)
- эритро*-Форма 181 (I)
- Формальдегид 161, 295, 356, 432, 438, 440, 469, 480 (II)
- Формамид 50 (III)
- Формилирование аренов 86 (II)
- Формула
 Толленса 279 (III)
 углеродного скелета 123 (I)
 Фишера 279 (III)
 Хеуорса 280 (III)
- Фосфабензол 41 (II)
- Фосфатидные кислоты 139 (III)
- Фосфатиды 139 (III)
- Фосфиновые лиганды 321 (II)
- Фосфины 318 (II)
- Фосфолипиды 138 (III)
- Фосфораны (фосфониевые илиды) 319, 454 (II)
- Фосфорилирование 301 (III)
- Фосфорорганические соединения 317 (II)
- Фотосинтез 299 (III)

- Фотохимические реакции 359 (I)
Фотохимия 359 (I)
Фрагментация молекулярных ионов в масс-спектрах органических соединений 195 (II)
Фрей, фемтосекундная ИК-спектроскопия 324 (II)
Фридель 59, 64 (II)
Фрис 397 (II)
D-Фруктоза 232, 278, 281, 282, 284, 289 (III)
 α -*D*-Фруктофураноза 282 (III)
Фталева кислота 107 (II), 66 (III)
Фталевый ангидрид 128, 134, 395 (II), 72, 112 (III)
Фталеиновые красители 395 (II)
Фталимид 72, 97 (III)
Фтиокол 513 (II)
Фторид-ион, снятие силильной защиты 372 (II)
Фтортрихлорметан (хладон-11) 278 (II)
Фторуксусная кислота, pK_a 83 (I)
Фукуи 22, 60 (I)
Фуллерены 42 (II)
Фумаровая кислота 87 (III)
Фумигатин 513 (II)
Функциональная группа 19, 23, 25, 30, 47 (I)
Фуран 35 (II), 235, 236, 237 (III)
Фураноза 281 (III)
Фурфурол 238, 275 (III)
- Хаак 87 (II)
Халкон 481 (II)
Характеристические частоты в ИК-спектрах органических соединений 160 (II)
Харрис, фемтосекундная ИК-спектроскопия 324 (II)
Хек 321 (II)
Хемопиррол 274 (III)
Хемоселективность 139 (I)
Хесс 137 (II)
Хеуорс 280 (III)
Химическая эквивалентность протонов 176 (II)
Химический сдвиг в спектрах ЯМР 176 (II)
углеродных атомов в спектрах ^{13}C ЯМР 193 (II)
Хинин 205, 269 (III)
хинолиниловый эфир 290 (I)
Хинолин 35 (II), 268 (III)
- Хиноны 495 (II), 512
получение 495 (II)
природные 512 (II)
реакции 497 (II)
Дильса—Альдера 499 (II)
Хиральная молекула 166 (I)
Хиральные лекарства 190 (I)
Хиральный атом (стереоцентр) 166 (I)
Хистрионикотоксин 206 (III)
3-Хлор-1-пропен 259
4-Хлор-*N*-метиланилин, правила ориентации в реакциях $S_E\text{Ar}$ 84 (II)
Хлораль 443 (II)
Хлоральгидрат 443 (II)
Хлорамин Т 130 (III)
3-Хлорбензойная кислота, правила ориентации в реакциях $S_E\text{Ar}$ 83 (II)
Хлорбензол 52, 53, 79, 98, 122, 260, 271, 272, 275, 280, 316, 377 (II)
2-Хлорбутан, стереохимия реакций S_N2 219 (II)
Хлорид *D*-тубокурарина 206 (III)
Хлористый нитрозил, реакция с алкенами 285 (I)
 α -Хлормасляная кислота, синтез 91 (III)
Хлорметан 135 (I), 213 (II)
Хлорметилирование по Блану 62 (II)
1-Хлорпентан 192, 213, 352 (II)
1-Хлорпропан 139 (I)
2-Хлорпропан 139 (I), 211 (II)
Хлороний-ион 52 (II)
Хлороформ 135 (I), 213 (II)
4-Хлортолуол, правила ориентации в реакциях $S_E\text{Ar}$ 84 (II)
o-, *m*-, *p*-Хлортолуолы 262 (II)
Хлоруксусная кислота 19, 93, 113 (III)
 pK_a 83 (I)
n-Хлорфенилгидразин 219 (III)
m-Хлорфенилмагнийхлорид 286 (II)
2-Хлорфенол 379 (II)
3-Хлорфенол 379 (II)
4-Хлорфенол 379 (II)
n-Хлорфенол 392 (II)
Хлорциклобутан 207 (I)
Хлорциклогексан 207 (I)
транс-2-Хлорциклогексанол, получение 255 (I)
2-Хлорциклопентанон, перегруппировка Фаворского 217 (I)
Хлорциклопропан 207 (I)
3-Хлорэтилбензол, получение по правилам ориентации в реакциях $S_E\text{Ar}$ 84 (II)

- Ходкевич 324 (I)
Холевая кислота 222 (I)
Холестерин 220 (I), 367 (II), 137 (III)
Хофман 22, 60, 350 (I)
Хризен 33, 141 (II)
Хром (бензол)трикарбонил 305 (II)
Хромосома 326 (III)
Хромофоры 363 (I), 152 (II)
Хундиккер 23 (III)
Хюккель 22 (I), 137 (II)
 правило ароматичности 20 (II)
- Цветная качественная реакция на фено-
лы 384 (II)
Целлобиоза 295, 296 (III)
Целлозольвы 427 (II)
Целлюлоза (клетчатка) 298 (III)
Центр симметрии 167 (I)
Церевитинов 293 (II)
Циангидринный синтез 91 (III)
Циангидрины (α -гидроксинитрилы)
 450 (II)
Цианидин 407 (II)
Цианоуксусная кислота, pK_a 83 (I)
n-Цианофенол, кислотность 382 (II)
Циглер 262, 280 (I)
Циглера—Натта катализатор 280 (I)
Цикатоксин 327 (I)
Цикл Кребса 301 (III)
Циклические азотистые основания
 327 (III)
Циклические эфиры 409 (III)
 классификация и номенклатура
 417 (II)
Циклический ряд 24 (I)
Циклоалканы 194 (I)
 ионные перегруппировки 213 (I)
 металлоорганический синтез
 197 (I)
 нитрозирование 212 (I)
 оксимирование 212 (I)
 получение гидрированием бензола и
 его гомологов 198 (I)
 реакции с водородом 206 (I)
 реакции с галогенами 207 (I)
 реакции с минеральными кислотами
 206 (I)
 синтез на основе перициклических
 реакций 196 (I)
 синтез пиролизом солей дикарбоно-
 вых кислот 198 (I)
 способы получения 194 (I)
- типы напряжения и природа связей
 199 (I)
Циклобутadiен 21 (II)
Циклобутан 24, 31, 72, 194, 196, 200, 206,
 347 (I)
Циклобутанкарбальдегид 432 (II)
Циклобутен 346 (I)
2-Циклобутил-2-пропанол, перегруппи-
 ровка в реакции с HCl 345, 346 (II)
Циклобутилхлорид 24 (III)
Циклогексан 150, 194, 197, 199, 200, 202,
 206, 207, 212, 213 (I)
 карбоксилирование 213 (I)
 окисление 213 (I)
1,4-Циклогександикарбоновая кислота
 12 (III)
Циклогексанол 328, 331, 341, 362, 401,
 467, 491 (II)
 дегидратация 227 (I)
Циклогексанон 432, 433, 448, 456, 464,
 467, 468, 473 (II), 61, 67, 75, 169, 184,
 203, 225, 248 (III)
 енамин 184 (III)
Циклогексатриен 21 (II)
Циклогексен 227, 247, 260, 285, 288 (I)
Циклогексеноксид 422 (II)
Циклогептан 200, 214 (I)
 перегруппировка 214 (I)
Циклогептанон 216 (I)
Циклогептатриен 24 (II)
Циклогептатриенилий-ион 24 (II)
Циклогептатриенон 27 (II)
Циклодекан 200 (I)
Циклодекапентаен 21 (II)
Циклононан 200 (I)
Циклононин 301 (I)
1,3-Циклооктадиен 328 (I)
Циклооктан 200 (I)
Циклооктатетраен 321 (I), 21 (II)
Циклооктин 301 (I)
Циклопентадиен 24 (II)
 в реакции Дильса—Альдера 357 (I)
Циклопентадиенид-ион 24 (II)
Циклопентадиенон 27 (II)
Циклопентан 24, 194, 197, 200 (I)
Циклопентанон 198, 217 (I)
Циклопентен 249 (I)
Циклопропан 24, 194, 197, 200, 203, 206,
 207, 212, 276 (I)
Циклопропен 24 (II)
Циклопропенилий-ион, ароматичность
 24 (II)
Циклоундекан 200 (I)

- Цистеин 305, 318 (III)
Цистин 306 (III)
Цитозин 260, 327 (III)
Цитронеллаль 219 (I)
- Четвертичная структура белков 320, 325 (III)
Четвертные аммониевые соли 173, 178 (III)
Четвертичный атом углерода 123 (I)
Четыреххлористый углерод 213 (II)
Чичибабин 257, 273 (III)
Чугаев 293 (II)
- Шаад 137 (II)
Шарплесс 133 (III)
 энантиоселективное эпоксицирование 291 (I)
Шибасаки 154 (III)
Шиман 215 (III)
Шифф 462 (II)
Шмидт 480, 483 (II), 229 (III)
Шмитт 387 (II)
Шорлеммер 18 (I)
Шорыгин 284 (II)
Шпайер 27 (III)
Шрёдингер 33 (I)
Шрёдингера уравнение 61 (I)
Штреккер 307 (III)
- Щавелевая кислота 66, 112 (III)
- Эванс 509 (II)
Эвгенол 405 (II)
n-Эйкозан 122 (I)
Эйстерт 226 (III)
Экваториальный конформер 208 (I)
Экзергонический гидролиз АТФ 301 (III)
Электролиз солей карбоновых кислот 25 (III)
Электронная плотность 61 (I)
 на атоме 67 (I)
 полная 67 (I)
Электронная спектроскопия поглощения 149 (II)
Электронное сродство 78 (I)
Электронные переходы в органических молекулах 151 (II)
Электроноакцепторные группы 50 (I)
 π -Электронодефицитные системы 35 (II)
 Электронодонорные группы 50 (I)
 π -Электроноизбыточные системы 35 (II)
 Электроноизбыточные гетероциклы 241 (III)
 Электроотрицательность 45 (I)
 элементов по Полингу 282 (II)
 Электрофил 74 (I)
 Электрофилы в реакциях $S_E\text{Ar}$ 46 (II)
 Электрофильное ароматическое замещение 46 (II)
 Электрофильное бромирование бензола, механизм 48 (II)
 Электрофильное присоединение алкенов 233, 237 (I)
 Электрофильный катализ в реакциях S_N1 234 (II)
 Электроциклические реакции 346, 350, 354 (I)
 Элементарбензолы 40 (II)
 Элементоорганические соединения 282 (II)
 Элементы симметрии 166 (I)
 Элиминирование (реакции отщепления) в реакциях S_N 235, 322 (II)
 Элиминирование 71 (I)
 бимолекулярное $E2$, конкуренция с реакциями S_N2 236 (II)
 по Коупу (реакция Коупа) 186 (III)
 Энантиомеры 166, 170 (I)
 Энантиоселективное дигидроксилирование 289 (I)
 Энантиоселективное эпоксицирование 289 (I)
 Энантиоселективность енолизации 509 (II)
 Энантиоселективный синтез сульфоксидов 133 (III)
 Энантиотопные пары неподеленных электронов атома серы 133 (III)
 Энантиотопный атом 183 (I)
 Энантовая кислота 17 (III)
 Эндергоническая реакция 301 (III)
 эндо-Правило в реакциях Дильса–Альдера 357 (I)
 эндо-Триметиленнорборнан 214 (I)
 Энергетическая диаграмма (профиль) реакции 100 (I)
 Энергетическая диаграмма молекулярных π -орбиталей бензола 19 (II)
 Энергии диссоциации ковалентных связей 142 (I)
 Энергия делокализации 68 (I)

- Энергия связи 43 (I)
Энергия сопряжения бензола 16 (II)
Энзимы 303 (III)
Энтальпия активации 104 (I)
Энтропия активации 104 (I)
Эпимерные альдоновые кислоты 293 (III)
Эпимерные циангидрины 293 (III)
Эпимеры 281 (III)
D-Эритроза 293, 294 (III)
Эргостерин 220 (I)
Эскулетин 406 (II)
Эскулин 406 (II)
Эстрадиол 221 (I), 117 (II)
Этан 23, 25, 65, 74, 83, 122, 124, 165, 225, 262, 265, 305, 317, 334 (I)
СН-кислотность 103 (II)
1,2-Этандисульфокислота, синтез 121 (III)
Этанол, определение концентрации в крови 374 (II)
 pK_a 21, 83, 86, 226, 227, 255, 332 (I)
Этансульфокислота 119 (III)
Этантиол 215 (II), 130 (III)
Этерификация 27 (III)
Этил- (\pm)-2-фторгексаноат, расщепление рацемической формы 191 (I)
Этил (изобутил)сульфид 131 (III)
Этил-2-инданонкарбоксилат, получение конденсацией Дикмана 82 (III)
Этиламин 162, 165, 172, 175, 176, 177, 180 (III)
Этиламмонийбромид 216 (II)
N-Этиланилин 165 (III)
Этилацетат 42, 47, 60, 62, 64, 65, 99 (III)
Этилбензоат 49, 65 (III)
Этилбензол 14, 62, 93, 99, 100, 105, 106, 107, 111, 112, 293 (II)
Этилбромид 215 (II)
Этилен 21, 36, 41, 72, 74, 75, 80, 99, 101, 196, 223, 229, 230, 232, 234, 240, 247, 251, 252, 255, 262, 265, 274, 277, 280, 297, 305, 317, 333, 347, 355 (I)
анион-радикал 232 (I)
катион-радикал 232 (I)
 pK_a 83 (I)
Этиленбромгидрин 255 (I)
Этиленгликоль 292 (I), 339, 363, 448 (II)
Этилендиамин 195 (III)
Этиленоксид 412, 418, 427 (II)
N-Этилиденанилин 182 (III)
Этилизопропиловый эфир 410 (II)
Этилмагнийбромид 284 (II)
Этилортоформиат 447 (II)
Этилпропаноат 60 (III)
N-л-Этилфенилацетамид, спектр ПМР 188 (II)
Этилхлорид 263 (II)
Этилциклобутан, перегруппировка 214 (I)
Этилциннамат 42 (III)
Этинил 296 (I)
1-Этинилциклогексаноол 454 (II)
Этоксibenзол (фенетол) 384 (II)
Этоксциклогексан 409 (II)
Эффект Хараша 259 (I)
Эшвайлер 169 (III)

Юглон 513 (II)
Юрьев 239 (III)

Яблочная кислота 87 (III)
Ядерное спиновое квантовое число 173 (II)
ЯМР-критерии ароматичности 23 (II)
Янтарная кислота 66, 112 (III)
Янтарный ангидрид 72 (III)

Минимальные системные требования определяются соответствующими требованиями программ Adobe Reader версии не ниже 11-й либо Adobe Digital Editions версии не ниже 4.5 для платформ Windows, Mac OS, Android и iOS; экран 10"

Учебное электронное издание

Серия: «Учебник для высшей школы»

Травень Валерий Федорович

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Учебное пособие для вузов

В трех томах

Том I

Ведущий редактор канд. хим. наук *Д. К. Новикова*

Технический редактор *Е. В. Денюкова*

Корректор *Е. Н. Клитина*

Компьютерная верстка: *Т. Э. Внукова*

Подписано к использованию 14.05.20.

Формат 145×225 мм

Издательство «Лаборатория знаний»

125167, Москва, проезд Аэропорта, д. 3

Телефон: (499) 157-5272

e-mail: info@pilotLZ.ru, <http://www.pilotLZ.ru>

Первое издание учебника «Органическая химия» получило заслуженное признание среди студентов и преподавателей. В данном издании учебный материал систематизирован с учетом степени глубины изучения предмета: в основных разделах излагаются фундаментальные сведения, а специализирующимся в области органической химии адресованы разделы «Для углубленного изучения». Настоящее издание учебника подготовлено в комплекте с задачником (В. Ф. Травень, А. Ю. Сухоруков, Н. А. Кондратова «Задачи по органической химии») и практикумом (В. Ф. Травень, А. Е. Щекотихин «Практикум по органической химии»). Данный набор учебных изданий в настоящее время не имеет аналогов.

Валерий Федорович Травень – заслуженный деятель науки Российской Федерации, профессор, заведующий кафедрой Сколтеха в РХТУ имени Д. И. Менделеева.

Для студентов, аспирантов и преподавателей химических факультетов университетов и химико-технологических вузов.