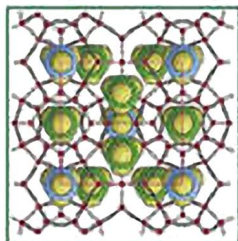


Х И М И И

Ю.А. Устынюк

Лекции
по органической
химии

Часть 2
Химия алканов, алкенов,
алкинов и диенов



ТЕХНОСФЕРА



М И И Р Х И М И И

Ю.А. Устынчук

Лекции
по органической химии

Часть 2. Химия углеводов.
Алканы, алкены, алкины и диены

ТЕХНОСФЕРА
Москва
2016

*Издание осуществлено при финансовой поддержке
Федерального агентства по печати
и массовым коммуникациям в рамках
Федеральной целевой программы
«Культура России (2012—2018 годы)»*

УДК 547
ББК 24.2
У82

У82 Устынюк Ю.А.

Лекции по органической химии. Часть 2.

Химия углеводов. Алканы, алкены, алкины и диены

Москва: ТЕХНОСФЕРА, 2016. – 496с. ISBN 978-5-94836-467-4

Во второй части цикла лекций представлен материал по химии алканов, алкенов, алкинов и диенов.

В книге ясно и компактно изложены основные представления о строении и свойствах органических молекул и дан критический анализ современных теоретических концепций. В самостоятельные разделы выделен материал по спектральным характеристикам соединений, большое внимание уделено промышленным процессам.

За последнее десятилетие был достигнут новый уровень понимания механизмов важнейших процессов биотрансформаций углеводов. Эти вопросы выходят за рамки программы курса, но ввиду их важности автор включил этот материал в приложения к лекции по алканам. В книге даны короткие биографические справки о выдающихся химиках, а также многочисленные примечания и комментарии, ссылки на дополнительные источники.

**УДК 547
ББК 24.2**

© 2016, Устынюк Ю.А.

© 2016, АО «РИЦ «ТЕХНОСФЕРА», оригинал-макет, оформление

ISBN 978-5-94836-467-4

Содержание

<i>Предисловие</i>	9
<i>Предисловие автора</i>	12
ЛЕКЦИЯ 10. ХИМИЯ АЛКАНОВ	15
10.1. Введение. Классификация, структура и физические свойства алканов	16
10.2. Спектральные характеристики алканов	21
10.2.1. ИК-спектроскопия	21
10.2.2. Спектроскопия в видимой и УФ-области	24
10.2.3. Спектроскопия ^1H -ЯМР	24
10.2.4. Спектроскопия ^{13}C -ЯМР	26
10.2.5. Потенциалы ионизации и электронное сродство алканов	28
10.2.6. Масс-спектрометрия	33
10.3. Природные источники алканов	36
10.3.1. Природный газ и газовые гидраты	37
10.3.2. Нефть	45
10.4. Методы получения алканов в промышленности	49
10.4.1. Термический и каталитический крекинг нефти	49
10.4.2. Гидрирование угля по Бергиусу	56
10.4.3. Синтез Фишера — Тропша	59
10.5. Лабораторные методы получения алканов	64
10.5.1. Гидрирование алкенов и алкинов	65
10.5.2. Восстановление функциональных производных	66
10.5.3. Реакции синтеза алканов с наращиванием углеродной цепи	69
10.6. Химические свойства алканов	73
10.6.1. Реакции радикального замещения	74
10.6.1.1. Реакция галогенирования алканов	75
10.6.1.2. Сульфохлорирование алканов	81
10.6.1.3. Нитрование алканов	83
10.6.1.4. Окисление алканов	85

10.6.2. Электрофильная активация алканов	91
10.6.2.1. Алканы в суперкислых средах. Химия Джорджа Ола	91
10.6.2.2. Комплексы алканов с переходными металлами. Химия Александра Шилова	106
10.7. Дополнение 1. Биологическое окисление алканов	114
10.7.1. Цитохром Р-450	117
10.7.2. Метанмонооксигеназы	122
10.8. Дополнение 2. Метаногенез	126
10.9. Заключение	140
ЛЕКЦИЯ 11. ХИМИЯ АЛКЕНОВ	141
11.1. Введение. Классификация, структура и физические свойства алкенов	142
11.2. Спектральные характеристики алкенов	147
11.2.1. ИК-спектроскопия	147
11.2.2. Спектроскопия в видимой и УФ-области	149
11.2.3. Спектроскопия ^1H -ЯМР	149
11.2.4. Спектроскопия ^{13}C -ЯМР	151
11.2.5. Потенциалы ионизации и электронное сродство алкенов	152
11.2.6. Масс-спектрометрия	155
11.3. Методы получения алкенов в промышленности	156
11.4. Лабораторные методы получения алкенов	159
11.4.1. Дегидрогалогенирование и дегалогенирование галоидных производных алканов	160
11.4.2. Дегидратация спиртов	164
11.4.3. Гидрирование алкинов и восстановление алкинов щелочными металлами в жидком аммиаке	166
11.4.4. Элиминирование по Гофману и реакция Коупа	169
11.4.5. Реакция Виттига	174
11.4.6. Реакция МакМурри	183
11.4.7. Реакции кросс-сочетания	188
11.4.7.1. Реакция Хека	190
11.4.7.2. Реакция Сузуки	192
11.5. Химические свойства алкенов	197
11.5.1. Реакции электрофильного присоединения Ad_E	197
11.5.1.1. Галоидирование и сопряженное присоединение	197

11.5.1.2. Гидрогалогенирование. Правило Марковникова	208
11.5.1.3. Гидратация алкенов	220
11.5.1.4. Оксимеркурирование алкенов	221
11.5.1.5. Гидроборирование (реакция Брауна)	224
11.5.1.6. Реакция Риттера	232
11.5.1.7. Присоединение сульфенгалогенидов	233
11.5.1.8. Присоединение карбенов по двойной связи алкенов	237
11.5.2. Окисление алкенов	252
11.5.2.1. Реакция Вагнера и <i>цис</i> -гидроксилирование алкенов	252
11.5.2.2. Эпоксидирование алкенов. Реакция Прилежаева	257
11.5.2.3. Озонолиз алкенов	267
11.5.2.4. Вакер-процесс	272
11.5.3. Каталитическое гидрирование алкенов	276
11.5.4. Полимеризация и олигомеризация алкенов	280
11.5.5. Гидроформилирование алкенов	297
11.5.6. Гидросилилирование алкенов	299
11.5.7. Метатезис алкенов	300
11.6. Заключение	309

ЛЕКЦИЯ 12. АЛКИНЫ — АЦЕТИЛЕНОВЫЕ

УГЛЕВОДОРОДЫ	31
12.1. Введение. Классификация, особенности структуры, физические свойства	312
12.2. Спектральные характеристики алкинов	320
12.3. Методы получения алкинов	325
12.3.1. Ацетилен	325
12.3.2. Лабораторные методы синтеза алкинов	327
12.3.2.1. Дегидрогалогенирование вицинальных дигалогенидов или галоидалкенов	328
12.3.2.2. Окисление гидразонов α -дикетонов	331
12.3.2.3. Алкилирование алкинил-анионов	331
12.3.2.4. Реакция Кори — Фуча	333
12.3.2.5. Реакция Соногаширы	336
12.4. Химические свойства алкинов	341
12.4.1. Терминальные алкины — СН-кислоты	341

12.4.2. Реакции электрофильного присоединения	342
12.4.2.1. Присоединение галогенов	343
12.4.2.2. Присоединение галоидоводородов	344
12.4.2.3. Гидратация алкинов	348
12.4.2.4. Гидроборирование алкинов	351
12.4.3. Восстановление и гидрирование алкинов	357
12.4.3.1. Каталитическое гидрирование	357
12.4.3.2. Восстановление алкинов натрием или литием в жидком аммиаке	358
12.4.4. Реакция А.Е. Фаворского и ацетилен-алленовая перегруппировка	359
12.4.5. Окислительное сдвигание терминальных алкинов (реакция Глязера — Эглинтон)	364
12.4.6. Реакции нуклеофильного присоединения	366
12.4.7. Ацетиленовая химия Вальтера Реппе	371
12.4.8. Полиацетилен	378
12.4.9. Реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения и «клик-химия»	380
12.4.10. Реакции окисления алкинов	386
12.4.11. Алкиновые комплексы переходных металлов	387
12.5. Заключительные замечания	390
Приложение 1. Химические сдвиги и КССВ в спектрах ^1H -ЯМР некоторых алкинов	391
Приложение 2. Химические сдвиги в спектрах ^{13}C -ЯМР некоторых алкинов	393
Приложение 3. Дальние КССВ $^nJ_{\text{HH}}$ в спектрах ^1H -ЯМР алкинов	395
ЛЕКЦИЯ 13. ХИМИЯ ДИЕНОВ И ПОЛИЕНОВ	
(ЧАСТЬ 1)	396
13.1. Введение. Классификация, структура и физические свойства диенов и полиенов	397
13.2. Спектральные характеристики диенов	408
13.2.1. ИК-спектроскопия	408
13.2.2. Спектроскопия в УФ и видимой области	409
13.2.3. Спектроскопия ^1H -ЯМР	411
13.2.4. Спектроскопия ^{13}C -ЯМР	414
13.2.5. Масс-спектрометрия	416
13.2.6. Потенциалы ионизации и электронное сродство диенов	417

13.3. Методы получения диенов в промышленности	419
13.4. Лабораторные методы получения диенов	425
13.4.1. Синтез алленов	429
13.4.2. Реакции кросс-сочетания в синтезах сопряженных диенов	434
13.5. Химические свойства сопряженных диенов	440
13.5.1. Реакции электрофильного присоединения	441
13.5.2. Реакция Дильса — Альдера	445
13.5.2.1. Классическая реакция диенового синтеза. Основные закономерности	445
13.5.2.2. Немного истории	456
13.5.2.3. Стереохимия реакции диенового синтеза	461
13.5.2.4. Катализ кислотами Льюиса	464
13.5.2.5. Механизм реакции в рамках концепции граничных орбиталей	468
13.5.2.6. Реакция диенового синтеза с обращенной полярностью реагентов	470
13.5.2.7. Обратимые реакции диенового синтеза и ретродиеновый распад	475
13.5.2.8. Карбонильные соединения как диенофилы в диеновом синтезе	480
13.5.3. Реакции [2+2]-циклоприсоединения в ряду диенов	484

Предисловие

Вряд ли существует наука, которая в последние два десятилетия развивается столь стремительно, как органическая химия. И это неудивительно, ведь именно органическая химия обеспечивает материальную базу современной цивилизации. Именно она создала основы важнейших химических технологий, которые дают нам новые конструкционные материалы и волокна, лекарства и средства защиты растений, новые виды экологически безопасных топлив и многое другое, без чего немыслима современная жизнь. К середине 1999 г. было описано около 12 млн индивидуальных органических веществ, из которых лишь около 1,5 млн было выделено из природных объектов. К середине 2014 г. к ним добавилось еще около 80 млн новых органических соединений, полученных химиками в лабораториях. За последние 20 лет были открыты и введены в широкую лабораторную и промышленную практику новые типы химических процессов, в том числе и в первую очередь новые каталитические реакции с участием переходных металлов, которые кардинально изменили лицо органической химии и многократно расширили ее синтетические возможности. Но непревзойденным мастером органического синтеза остается Природа. Она создает сложнейшие системы из простейших исходных веществ и в очень мягких «биологических условиях», не применяя ни высоких температур, ни вы-

соких давлений. Химики в тесном взаимодействии с биологами и медиками успешно познают пути и законы, по которым осуществляется биосинтез. Полученные при этом новые знания они успешно используют для разработки все более эффективных методов тонкого органического синтеза и новых безопасных химических производств. Вот почему значительный объем химических знаний — необходимый элемент образования любого члена цивилизованного общества.

Столь быстрое развитие органической химии создает особенно серьезные трудности в подготовке профессиональных химиков-исследователей и химиков-инженеров. Чрезвычайно трудно втиснуть в учебник разумного объема необходимые знания классических основ и огромный новый материал, при анализе которого часто возникает необходимость пересмотра базовых концепций. Высокая скорость накопления новых данных приводит к тому, что современные учебники по органической химии нередко оказываются уже сильно устаревшими, едва появившись на книжной полке. В Европе и США ежегодно появляется около десятка новых современных учебников или новых изданий классических руководств по органической химии. В нашей стране за последние 10 лет не было издано ни одного учебника университетского уровня. Издание текстов курса лекций по органической химии, которые профессор Ю.А. Устынюк читает студентам специализированной физико-химической группы химического факультета МГУ, представляется мне важным и значительным шагом, который хотя бы частично воспол-

нит создавшийся у нас дефицит учебной литературы по этой дисциплине.

Книга имеет несколько достоинств. В ней ясно и компактно изложены основные представления о строении и свойствах органических молекул и дан критический анализ современных теоретических концепций, которые иллюстрированы хорошо подобранными примерами. Сохраненная в книге форма живого диалога с читателем и четкие логические построения облегчают восприятие даже относительно сложных понятий. В дополнение к этому в каждой лекции автор стремится рассказать читателю что-то о последних самых интересных событиях «на передовом научном фронте» по рассматриваемой теме. Эти «новости» излагаются коротко, но при этом приводятся ссылки на оригинальные работы и обзоры, что позволяет заинтересованному читателю самостоятельно более глубоко изучить затронутую новую проблему. Органическая химия — живая наука, которая создается живыми людьми. И, как всякая наука, она всегда была и будет ареной соревнования умов, острого соперничества и столкновения характеров. Тем, кто выбрал для себя непростую карьеру ученого, очень важно знать, кто были его предшественники, какие логические пути привели их к новым открытиям и какие внешние обстоятельства наложили отпечаток на их судьбы. В книге даны короткие биографические справки о выдающихся химиках, содержащие много любопытных сведений, и перед читателем возникают живые человеческие образы этих людей.



Число книг, в доступной и увлекательной форме рассказывающих о современном состоянии органической химии и о ее творцах, очень мало. Одну из них вы сейчас держите в руках. Я уверена, что ее с большой пользой и удовольствием прочитают не только студенты и аспиранты, но и зрелые химики.

Академик И.П. Белецкая

Москва, декабрь 2016 г.

*Моему учителю академику
Александру Николаевичу Несмеянову
этот труд с благодарностью посвящаю*

Предисловие автора

Тексты первых девяти лекций этого курса, опубликованные в прошлом году, были посвящены основным этапам исторического развития органической химии, общим вопросам строения органических молекул, способам описания их электронной структуры, типам и характеристикам химических связей, органическим кислотам и основаниям, основам стереохимии, классификации органических реакций, а также основным типам межмолекулярных взаимодействий. Опираясь на этот фундамент, мы приступаем к «реальной органической химии», к изучению методов синтеза, структуры и свойств главных классов органических соединений. Мы традиционно начинаем это рассмотрение с химии углеводов. В этой части будет представлен материал по химии алканов, алкенов, алкинов и диенов. За последние два десятилетия в этой области был накоплен огромный новый фактический материал, анализ и обобщение которого привели к более глубокому пониманию механизмов химических трансформаций углеводов и к пересмотру базовых представлений об их реакционной способно-

сти. Углеводороды являются основным видом сырья в современной химической промышленности, и эти новые знания были сразу использованы в создании новых высокоэффективных многотоннажных промышленных технологий. Следуя новой структуре материала, я отступил от стандартного плана его изложения в лекциях. В отдельные самостоятельные разделы выделен материал по спектральным характеристикам соединений, значительно большее внимание уделено промышленным процессам. За последнее десятилетие был достигнут новый уровень понимания в механизмах важнейших процессов биотрансформаций углеводов, в первую очередь процессов метаногенеза и биологического окисления алканов. Эти вопросы выходят за рамки программы курса, но ввиду их исключительной важности каждый член современного общества должен иметь начальные сведения о них. Для студентов и аспирантов я провел (вне сетки лекционных часов в 2014 и 2015 годах) на эти темы два семинара, которые вызвали большой интерес. Представленный на них материал включен в два приложения к лекции по алканам.

Я выражаю искреннюю признательность моим коллегам профессорам Е.К. Белоглазкиной, В.Г. Ненайденко, Г.В. Лисичкину, О.Н. Темкину, Т.В. Мадгесиевой, Н.А. Устынюку, М.С. Нечаеву, а также докторам химических наук С.В. Лысенко и Ю.Ф. Опруненко, которые прочли тексты этих лекций и сделали много ценных замечаний. Я особенно

благодарен академику Ирине Петровне Белецкой за советы и постоянную помощь в работе над этой книгой. Я буду благодарен всем читателям за отзывы, критические замечания и предложения, которые прошу направлять по электронному адресу ustynyuk@nmr.chem.msu.ru.

ЛЕКЦИЯ 10

ХИМИЯ АЛКАНОВ

Содержание лекции

- 10.1. Введение. Классификация, структура и физические свойства алканов
- 10.2. Спектральные характеристики алканов
 - 10.2.1. ИК-спектроскопия
 - 10.2.2. Спектроскопия в видимой и УФ-области
 - 10.2.3. Спектроскопия ^1H -ЯМР
 - 10.2.4. Спектроскопия ^{13}C -ЯМР
 - 10.2.5. Потенциалы ионизации и электронное сродство алканов
 - 10.2.6. Масс-спектрометрия
- 10.3. Природные источники алканов
 - 10.3.1. Природный газ и газовые гидраты
 - 10.3.2. Нефть
- 10.4. Методы получения алканов в промышленности
 - 10.4.1. Термический и каталитический крекинг нефти
 - 10.4.2. Гидрирование угля по Бергиусу
 - 10.4.3. Синтез Фишера — Тропша
- 10.5. Лабораторные методы получения алканов
 - 10.5.1. Гидрирование алкенов и алкинов
 - 10.5.2. Восстановление функциональных производных
 - 10.5.3. Реакции синтеза алканов с наращиванием углеродной цепи
- 10.6. Химические свойства алканов
 - 10.6.1. Реакции радикального замещения
 - 10.6.1.1. Реакция галоидирования алканов
 - 10.6.1.2. Сульфохлорирование алканов
 - 10.6.1.3. Нитрование алканов
 - 10.6.1.4. Окисление алканов
 - 10.6.2. Электрофильная активация алканов
 - 10.6.2.1. Алканы в суперкислых средах. Химия Джорджа Ола
 - 10.6.2.2. Комплексы алканов с переходными металлами. Химия Александра Шилова

10.7. Дополнение 1. Биологическое окисление алканов

10.8. Дополнение 2. Метаногенез

10.9. Заключение

10.1. Введение. Классификация, структура и физические свойства алканов

Мы уже встречались с алканами в лекции 2 этого курса, изучая типы углеродных скелетов органических молекул. Вспомним этот материал.

Линейная цепочка углеродных атомов, соединенных одинарными σ -связями $C-C$, — простейший тип углеродного скелета. Именно он присутствует в молекулах предельных углеводородов **алканов** общей формулы C_nH_{2n+2} , составляющих гомологический ряд. Тривиальное название алканов «парафины» происходит от латинского *parum affinitis*, что означает «бедные сродством» и подчеркивает инертность этого класса органических соединений в большинстве химических реакций.

Гомологи — соединения, относящиеся к общему классу и структурному типу и отличающиеся друг от друга на определенный структурный фрагмент — *гомологическую разность*. В этом и во многих других случаях гомологическая разность равна группе CN_2 . Кроме гомологического ряда алканов, существуют гомологические ряды алкенов, алкинов, спиртов, карбоновых кислот и многие другие. Рассматривая свойства разных классов органических соединений в последующих лекциях, мы увидим, что при движении вдоль по гомологическому ряду физические и химические свойства соединений обычно меняются закономерно и плавно.

Цепочки, образуемые углеродными атомами, могут быть линейными и разветвленными. Вследствие этого возникают структурные изомеры — соединения, имеющие одинаковый элементный состав (брутто-формулу), но различающиеся порядком связывания атомов в молекуле. Мы встретились с этим явлением структурной изомерии в лекции 1 нашего курса и детально разобрали его в лекции 2. Первые три члена ряда алканов не имеют структурных изомеров. Для бутана такая возможность появляется. Бутан и изобутан (2-метилпропан) существенно различаются по физическим свойствам. По мере роста длины углеродной цепи число структурных изомеров стремительно растет (табл. 10.1). Простой связи между числом атомов углерода n и числом структурных изомеров не существует, но существует рекуррентная формула, которая позволяет вычислить число структурных изомеров алкана с N углеродными атомами, если известно число изомеров для предыдущего члена ряда.

В дополнение к структурным изомерам в ряду алканов могут существовать и оптические изомеры. Как

Таблица 10.1. Число структурных изомеров алканов C_nH_{2n+2}

Формула	Название	Число изомеров
C_3H_8	Пропан	1
C_4H_{10}	Бутан	2
C_5H_{12}	Пентан	3
C_6H_{14}	Гексан	5
C_7H_{16}	Гептан	9
$C_{15}H_{32}$	Пентадекан	4347
$C_{20}H_{42}$	Эйкозан	366 319
$C_{25}H_{52}$	Пентакозан	36 797 588
$C_{30}H_{62}$	Триакоктан	4 111 846 763
$C_{40}H_{82}$	Тетракоктан	62 491 178 805 831

мы уже знаем (см. лекцию 7), если в молекуле присутствует атом углерода, который связан с четырьмя разными заместителями (*хиральный атом углерода*), в ряду алканов с ним могут быть связаны атом водорода и три разные алкильных группы или четыре разные алкильные группы), возникает еще один тип изомерии — *оптическая изомерия*. Мы детально изучали это явление в лекции 7. Такая молекула существует в виде пары энантиомеров (оптических антиподов), относящихся друг к другу как предмет и его зеркальное отображение, несовместимых в пространстве друг с другом. 3-Метилгексан, 3-метилгептан (рис. 10.1) и несколько других алканов C(7) и C(8) были разделены на энантиомеры методом ГЖХ с использованием в качестве хиральных фаз модифицированных циклодекстринов. С этими интересными соединениями, относящимися к классу полисахаридов, мы детально познакомимся в четвертой части нашего курса.

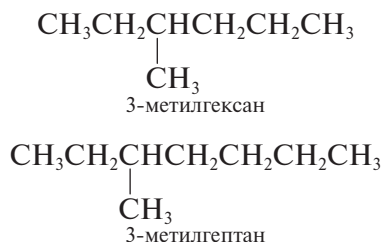


Рис. 10.1. Эти алканы с хиральным атомом углерода были разделены на энантиомеры методом капиллярной ГЖХ

Вращение вокруг одинарных связей C—C в органических молекулах, как мы уже знаем (см. лекцию 7), осуществляется очень легко. Поэтому такие молекулы могут существовать в виде различных *конформаций*, которые различаются по своей термодинамиче-

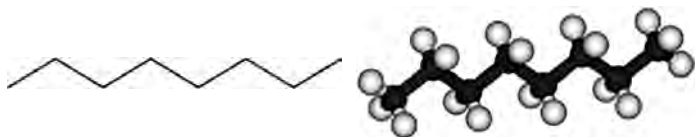


Рис. 10.2. Среди различных конформаций октана наиболее термодинамически устойчивой является конформация плоского зигзага

ской стабильности. Наиболее устойчивой конформацией линейных алканов является конформация плоского зигзага (рис. 10.2). Она и реализуется в кристаллическом состоянии.

В таблице 10.2 приведены температуры кипения и плавления алканов, а также их плотности. Легко видеть, что алканы C_1 — C_4 — это газы, а алканы

Таблица 10.2. Плотности, температуры кипения и плавления алканов

Число углеродов	Название	$T_{пл}, ^\circ C$	$T_{кип}, ^\circ C$	Плотность, кг/л
1	Метан	−182,5	−164,0	0,5547
2	Этан	−183,3	−88,6	0,509
3	Пропан	−189,7	−42,1	0,5005
4	Бутан	−138,3	−0,5	0,5788
	Изобутан	−159,4	−11,7	0,579
5	Пентан	−129,7	36,1	0,6262
	Изопентан	−159,9	27,85	0,6201
	Неопентан	−16,5	9,5	0,6135
6	Гексан	−95,0	68,9	0,6603
8	Октан	−56,8	125,7	0,7025
	Изооктан	−107,4	99,3	0,6919
10	Декан	−29,7	174,1	0,7300
13	Тридекан	−5,5	235,4	0,7564
20	Эйкозан	36,8	343,0	0,7886
30	Триаоктан	65,8	450,0	0,8097

C_5 — C_{14} — это жидкости. Длинноцепочечные алканы, начиная с C_{14} , плавятся выше $0^\circ C$. Как и можно было предполагать, линейные алканы плавятся и кипят выше, чем изомеры разветвленного строения. В кристалле неразветвленные цепочки в конформации плоского зигзага, связанные дисперсионными взаимодействиями (см. лекцию 5), легко образуют плотную упаковку, которая сохраняется и в растворе. Разветвления делают ее более рыхлой. Это особенно отчетливо иллюстрирует рис. 10.3, на котором представлены температуры кипения всех пяти изомеров гексана.

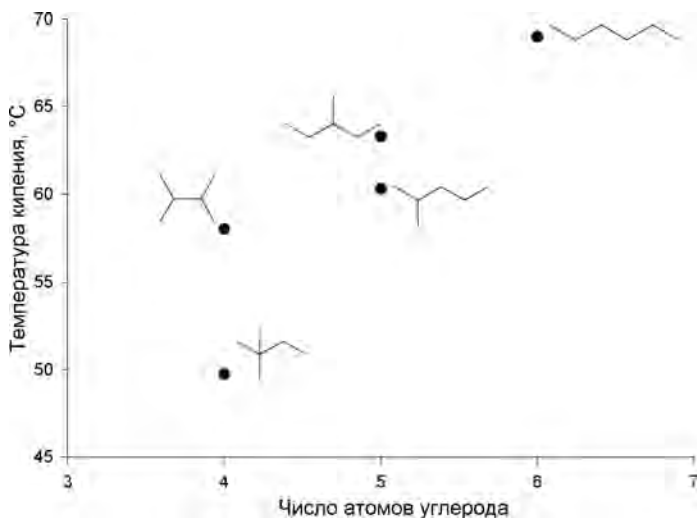


Рис. 10.3. Температуры кипения пяти изомерных гексанов

Плавное изменение температур плавления алканов нарушает неопентан. Его молекулы почти сферической формы образуют компактный плотный кристалл. Температура плавления неопентана сразу воз-

растает почти на 100 °С! Но температура его кипения существенно ниже, чем у других изомеров.



неопентан

Все алканы легче воды. Их плотность растет с увеличением длины углеродной цепи.

10.2. Спектральные характеристики алканов

Приступая к изучению каждого нового класса соединений, мы всегда будем знакомиться с его спектральными характеристиками, поскольку методы спектроскопии являются основными при идентификации органических соединений. Для идентификации любого органического вещества химик обязан описать его наиболее важные спектральные свойства.

10.2.1. ИК-спектроскопия

В ИК-спектрах линейных алканов отчетливо проявляются полосы поглощения, соответствующие валентным и деформационным колебаниям С—Н. В ИК-спектре додекана (рис. 10.4) интенсивные полосы при 2953 и 2870 см⁻¹ принадлежат антисимметричным $\nu_{as}(\text{CH}_3)$ и симметричным $\nu_s(\text{CH}_3)$ колеба-

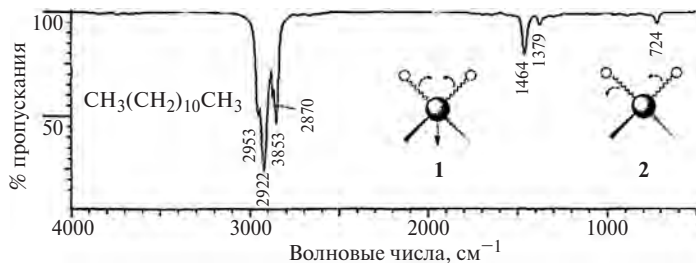


Рис. 10.4. ИК-спектр додекана $C_{12}H_{26}$ (тонкая пленка чистой жидкости)

ям метильных групп, а полосы при 2922 и 2853 см^{-1} — антисимметричным $\nu_{as}(CH_2)$ и симметричным $\nu_s(CH_2)$ колебаниям метиленовых звеньев. Слабая полоса при 1464 см^{-1} принадлежит ножничным деформационным колебаниям групп $\delta(CH_2)$ (1), а еще менее интенсивная полоса 724 см^{-1} — крутильным деформационным колебаниям групп $\delta(CH_2)$ (2).

ИК-спектр изооктана (2,2,4-триметилпентана) (рис. 10.5) имеет более сложный вид. Я надеюсь, что вы понимаете, в чем здесь дело. Вы помните, конечно, что в ИК-спектроскопии активны те колебания, которые связаны с изменением дипольного момента молекулы, и интенсивность полосы поглощения тем боль-

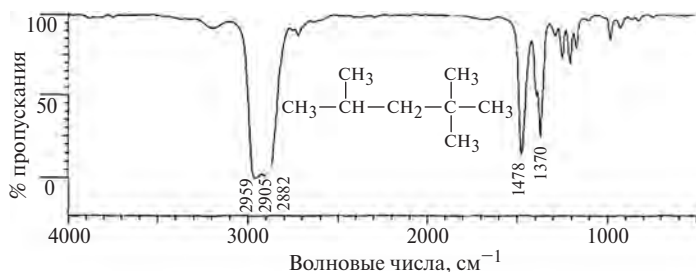


Рис. 10.5. ИК-спектр изооктана C_8H_{18} (тонкая пленка чистой жидкости)

ше, чем сильнее меняется при колебании дипольный момент. Например, в ИК-спектре этана отсутствует полоса поглощения, соответствующая валентному колебанию $\nu(\text{CC})$. Молекула симметрична, и это колебание не приводит к изменению дипольного момента. Симметрична и молекула додекана. Изменения дипольных моментов при валентных колебаниях связей $\text{C}—\text{C}$ малы, и эти колебания не проявляются или проявляются в виде очень слабых полос в низкочастотной области $1250—1140\text{ см}^{-1}$. В спектре додекана этих полос нет. Молекула изооктана не имеет элементов симметрии, а поэтому в его ИК-спектре полосы $\nu(\text{CC})$ проявляются. В высокочастотной области спектра присутствуют интенсивные полосы валентных колебаний $\nu(\text{CH})$. Положения основных полос поглощения в спектрах алканов приведены в таблице 10.3.

Таблица 10.3. Полосы поглощения в ИК-спектрах алканов

Структурный фрагмент	Волновые числа, см^{-1}	Тип колебаний, интенсивность
CH_3	2975—2950 2885—2860 1470—1435 1385—1370	$\nu_{\text{as}}(\text{CH})$, сильн. $\nu_{\text{s}}(\text{CH})$, сильн. $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_2)$, средн. $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_2)$, сильн.
CH_2	2940—2915 2870—2845 1480—1440	$\nu_{\text{as}}(\text{CH})$, сильн. $\nu_{\text{s}}(\text{CH})$, сильн. $\delta(\text{CH}_2)$, средн. ножничное
$(\text{CH}_2)_n$	720—740	$\delta(\text{CH}_2)$, средн. маятниковое
$—\text{C}—\text{C}—$	1250—1140	$\nu(\text{CC})$, слаб.

Область ИК-спектра от 1500 см^{-1} и ниже называют «областью отпечатков пальцев». В ней нельзя провести отнесение полос поглощения к отдельным колебаниям, но вид спектра каждого индивидуального органического соединения в этой области совершенно

уникален. Машиночитаемые базы данных содержат ИК-спектры сотен тысяч органических соединений, и исследователь всегда имеет возможность сравнить с ними спектр своего соединения. Во многих случаях это позволяет сразу провести идентификацию.

Характерной особенностью спектров линейных алканов является наличие «пустой области» от 2700 до 1500 см^{-1} . В этом диапазоне частот они прозрачны. Именно в этой области находятся полосы поглощения многих важных функциональных групп. Поэтому часто спектры органических соединений измеряют, смешав образец с вазелиновым маслом, которое и представляет собой смесь алканов нормального строения.

10.2.2. Спектроскопия в видимой и УФ-области

Чистые алканы не поглощают в УФ-области выше 2000 Å и по этой причине часто оказываются отличными растворителями для измерения спектров в видимой и УФ-области других соединений.

10.2.3. Спектроскопия ^1H -ЯМР

Спектры протонного магнитного резонанса алканов обычно малоинформативны. Химические сдвиги атомов водорода групп CH_3 , CH_2 и CH различаются не слишком сильно, а поэтому все сигналы, как правило, находятся в достаточно узкой области в сильном поле (0,5—1,4 м.д.), и отдельные разрешенные мультиплеты удастся наблюдать только при использовании спектрометров с высокими резонансными частотами (500 МГц и выше). В качестве примеров на рис. 10.6—10.8 показаны спектры ^1H -ЯМР додекана и изооктана на частотах 90 и 600 МГц.

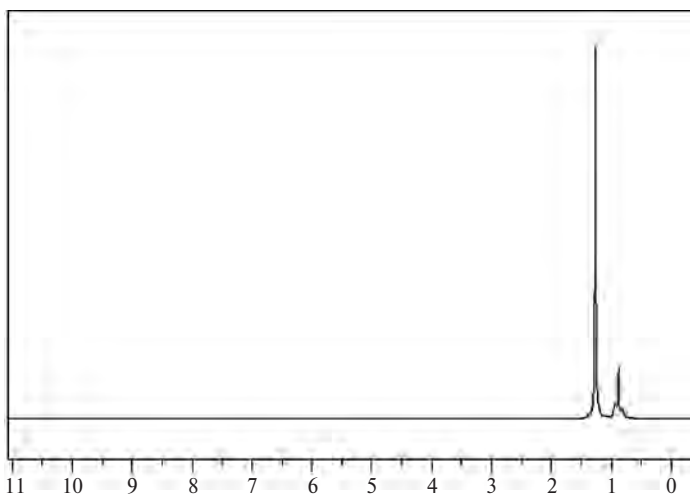


Рис. 10.6. Спектр ^1H -ЯМР додекана (чистая жидкость) на частоте 90 МГц

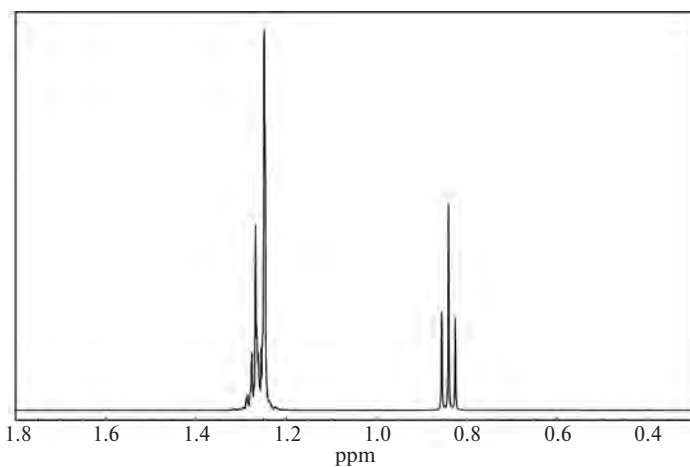


Рис. 10.7. Спектр ^1H -ЯМР додекана (чистая жидкость) на частоте 600 МГц (показана только область спектра от 0 до 1,8 м.д., содержащая сигналы)

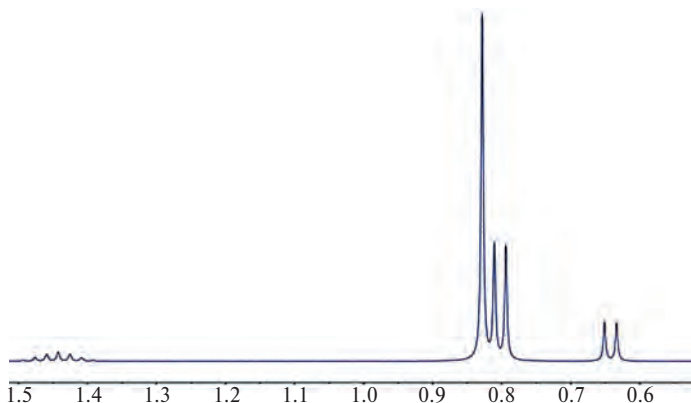


Рис. 10.8. Спектр ^1H -ЯМР изооктана (чистая жидкость) на частоте 600 МГц

Предлагаю вам самостоятельно сделать отнесение сигналов в спектре ^1H -ЯМР изооктана на рис. 10.8.

10.2.4. Спектроскопия ^{13}C -ЯМР

В отличие от спектров ^1H -ЯМР, спектры углеродного магнитного резонанса алканов очень информативны. Шкала углеродных химических сдвигов составляет более 300 м.д., и, если спектры записаны в стандартном режиме двойного резонанса с подавлением всех спин-спиновых взаимодействий с протонами, все сигналы имеют вид узких синглетов. Число сигналов в спектре обычно соответствует числу неэквивалентных атомов углерода, но из этого правила бывают исключения. В качестве примеров на рис. 10.9 и 10.10 показаны спектры ^{13}C — $\{^1\text{H}\}$ -ЯМР уже знакомых нам додекана и изооктана на частоте 150 МГц.

Обратите внимание на то, что в спектре на рис. 10.9 вместо 6 сигналов наблюдаются только 5. Химические

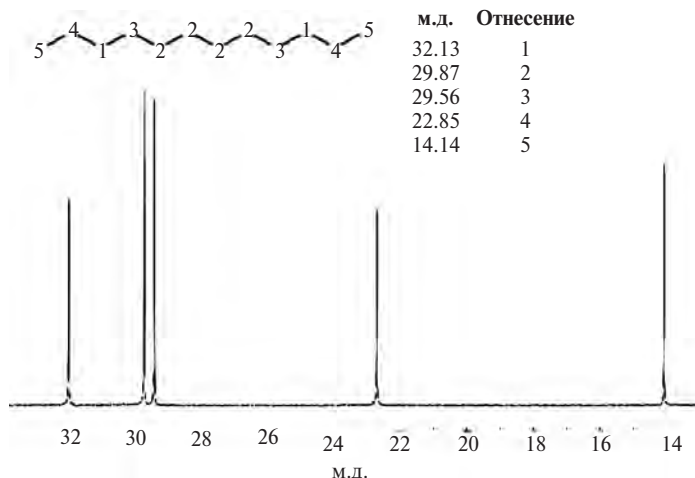


Рис. 10.9. Спектр ^{13}C — $\{^1\text{H}\}$ -ЯМР додекана (50%-ный раствор в дейтерохлороформе) на частоте 150 МГц

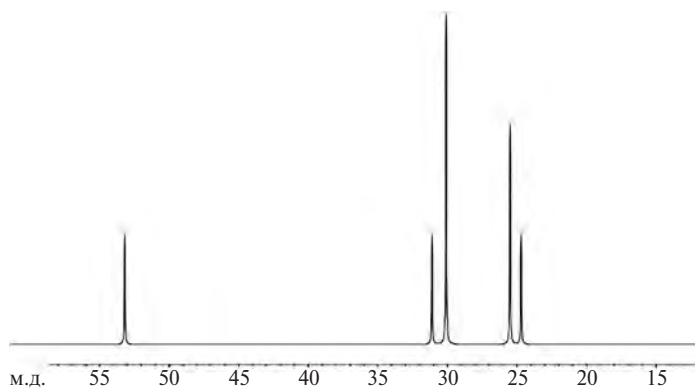


Рис. 10.10. Спектр ^{13}C — $\{^1\text{H}\}$ -ЯМР изооктана (50%-ный раствор в дейтерохлороформе) на частоте 150 МГц

сдвиги двух пар неэквивалентных углеродов, помеченных в цепочке цифрой «2» в точности совпадают.

Сделайте самостоятельно отнесение сигналов в этом спектре.

Работая с такими спектрами, следует всегда иметь в виду, что, в отличие от спектров ^1H -ЯМР, интенсивности сигналов в них нельзя использовать для определения числа ядер углерода данного типа. Они сильно зависят от времен релаксации углеродных ядер и от значений эффектов Оверхаузера. Поэтому сигналы «четвертичных углеродов», не имеющих связанных с ними протонов, обычно оказываются существенно менее интенсивными, чем сигналы групп CH_3 , CH_2 и CH . Обратите внимание на сигнал четвертичного углерода в спектре изооктана.

Существует метод регистрации спектров ^{13}C — $\{^1\text{H}\}$ -ЯМР, который позволяет сохранить «правильные» интенсивности сигналов. Рекомендую вам еще раз просмотреть текст лекции 6 вводного курса лекций по ЯМР.

10.2.5. Потенциалы ионизации и электронное сродство алканов

Химическое поведение органических молекул определяется многими факторами, из которых важнейшее значение имеют энергии граничных молекулярных орбиталей. В рамках принятой нами модели энергия высшей занятой молекулярной орбитали ($E_{\text{ВЗМО}}$) равна потенциалу ионизации (ПИ) молекулы, а энергия нижней вакантной молекулярной орбитали ($E_{\text{НВМО}}$) определяет ее электронное сродство. В связи с этим, изучая химические свойства нового класса соединений, мы всегда будем уделять серьезное внимание рассмотрению значений $E_{\text{ВЗМО}}$ и $E_{\text{НВМО}}$. Напомню, что под термином «потенциал ионизации», если за ним не следует уточнений, понимают наименьшую энергию отрыва электрона от молекулы для превращения ее

в катион-радикал. Подборка значений ПИ алканов, определенных методом фотоэлектронной спектроскопии, дана в таблице 10.4. В нижней части таблицы для сравнения даны значения ПИ нескольких других молекул и атомов, которые позволят вам определить положение алканов в общем ряду.

Таблица 10.4. Потенциалы ионизации алканов и некоторых других молекул и атомов

Алкан	ПИ, эВ	Алкан	ПИ, эВ
Метан	12,98	2-Метилбутан (изопентан)	10,32
Этан	11,65	2,2-Диметилпропан (неопентан)	10,35
Пропан	11,07	2-Метилпентан	10,12
Бутан	10,63	3-Метилпентан	10,08
Пентан	10,35	2,2-Диметилбутан	10,06
Гексан	10,18	2,3-Диметилбутан	10,02
Гептан	10,08	2,2,4-Триметилпентан (изооктан)	9,86
2-Метилпропан (изобутан)	10,57		
Этилен	10,57	Водород	15,43
Ацетилен	11,41	Азот	14,50
Бензол	9,245	Аргон	15,755

На рис. 10.11 приведена зависимость ПИ алканов нормального строения от числа атомов в углеродной цепи. Хорошо видно, что при увеличении длины цепочки ПИ уменьшаются, постепенно выходя на насыщение. Потенциалы ионизации алканов достаточно высоки. Это означает, что они являются плохими донорами электронов.

Энергией сродства атома или молекулы к электрону, или просто его сродством к электрону (EA), называют энергию, которая выделяется или поглощается

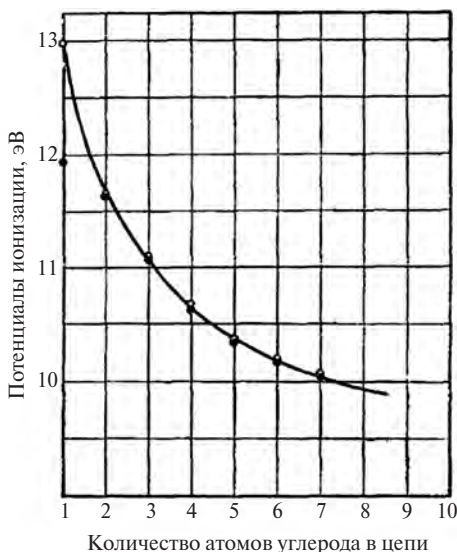


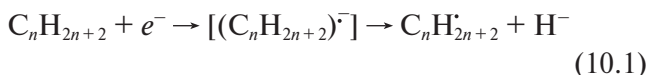
Рис. 10.11. Зависимость ПИ алканов нормального строения от числа атомов углерода в цепи

в процессе присоединения электрона к свободному атому или молекуле в основном состоянии с превращением его (ее) в отрицательный ион. Сродство атома к электрону численно равно, но противоположно по знаку энергии ионизации соответствующего изолированного однозарядного аниона. Значения EA электроноакцепторных частиц положительны. Метастабильные частицы, которые склонны к самопроизвольному распаду, имеют отрицательные значения EA . В рамках представлений метода МО значения EA органических молекул принимаются равными энергиям их нижних вакантных орбиталей (НВМО) с обратным знаком.

Подробные сведения о значениях EA , способах их определения и использования при интерпретации данных по реакционной способности можно найти в обзоре: Rienstra-

Kiracofe J.C., Tschumper G.S., Schaefer III H.F., Nandi S., Ellison G.B. Atomic and Molecular Electron Affinities: Photoelectron Experiments and Theoretical Computations // Chem. Rev., 2002, 102 (1), 231—282.

Анион-радикалы алканов, которые образуются при присоединении электрона к молекуле, метастабильны, и их трудно наблюдать. В газовой фазе они самопроизвольно распадаются с отщеплением гидрид-иона (10.1):



Экспериментальные данные относительно *ЕА* алканов малочисленны. В таблице 10.5 приведены значения *ЕА* алканов, рассчитанные методом функционала плотности в нелокальном приближении, а также экспериментальные значения *ЕА* для нескольких дру-

Таблица 10.5. Значения энергий НВМО алканов и некоторых других молекул

Алкан	<i>ЕА</i> , эВ*	Атом (молекула)	<i>ЕА</i> , эВ
Метан	−2,91	Ne	−0,55
Этан	−2,05	H ₂	−0,715
Пропан	−1,97	Cl	3,61
Бутан	−1,80	O	1,47
Пентан	−1,69	Cl ₂	1,70
Гексан	−1,58	O ₂	0,87
...		O ₃	2,10
Тридекан	−1,3	Этилен	−1,8
Гексатриаконтан	−0,75	(NC) ₂ C=C(CN) ₂	1,6

* По данным: Meunier M., Quirke N. & Binesti D. The Calculation of the Electron Affinity of Atoms and Molecules // Molecular Simulation, 1999, 23(2), 109—125.

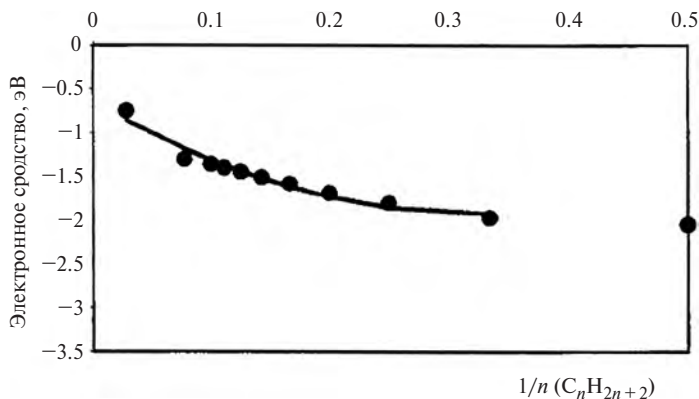


Рис. 10.12. Изменения E_A алканов нормального строения от длины цепи

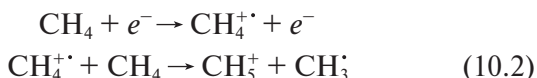
гих атомов и молекул, которые помогут вам найти место алканов в общем ряду. Ясно видно, что с увеличением длины цепи электронное сродство растет. Наиболее значительные изменения наблюдаются для первых четырех членов ряда, после чего изменения становятся более плавными.

На рис. 10.12 более полный набор величин представлен в графической форме как зависимость $E_{\text{НВМО}}$ от $1/n$, где n — число атомов водорода.

Данные таблицы 10.5 показывают, что алканы — не только плохие доноры, как это следует из значений ПИ в таблице 10.4, но также плохие акцепторы электронов. Вот теперь на цифровом материале мы видим, что алканы действительно «бедны сродством». Они должны быть весьма инертны как по отношению к электрофилам, так и по отношению к нуклеофилам. Просмотрите еще раз материал лекции 3 вводного курса, и эти закономерности станут для вас совершенно понятными.

10.2.6. Масс-спектрометрия

Поскольку потенциалы ионизации алканов достаточно высоки, катион-радикалы, образующиеся при отрыве электрона с ВЗМО молекул, обладают низкой термодинамической стабильностью. Мы уже рассматривали этот вопрос в лекции 3. Метан под электронным ударом претерпевает ионизацию. Катион-радикал метана CH_4^+ немедленно вступает в ион-молекулярную реакцию с нейтральной молекулой метана, передавая ей протон, образуя ион метония CH_5^+ (10.2):



Он ведет себя совершенно аналогично иону H_2^+ , о чем я уже говорил вам в лекции 2 этого курса. Создавая значительные концентрации иона метония в газовой фазе, его далее используют как исключительно сильную бренстедовскую кислоту для протонирования других органических молекул в стандартном методе химической ионизации в масс-спектрометрии. Энергия протонирования метана в газовой фазе (данные масс-спектрометрии ион-циклотронного резонанса) составляет 126 ккал/моль!

При ионизации электронным ударом катион-радикалы алканов образуются в колебательно-возбужденных состояниях. Они легко распадаются (*претерпевают фрагментацию*) с разрывом связей $\text{C}-\text{C}$. Поэтому интенсивности пиков M^+ в масс-спектрах алканов при ионизации электронным ударом малы, а иногда их просто не удается наблюдать. В качестве примера на рис. 10.13 показан

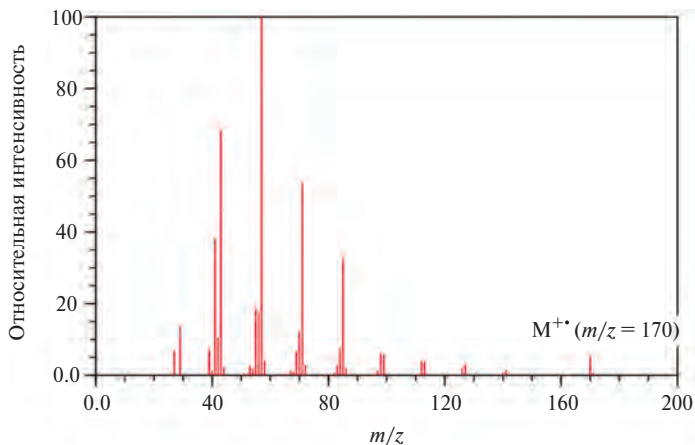


Рис. 10.13. Масс-спектр додекана $C_{12}H_{26}$ при ионизации электронным ударом

масс-спектр додекана. Хотя интенсивность пика $M^{+\bullet}$ ($m/z = 170$) в нем мала, но достаточна, чтобы увидеть даже пик $(M + 1)^{+\bullet}$, соответствующий молекулам, содержащим изотоп ^{13}C . Разрывы связей $C-C$ протекают по всей цепочке. При этом образуются алкильные радикалы и карбениевые ионы. Мы наблюдаем малоинтенсивный пик $(M - 29)^+$, соответствующий потере молекулярным ионом этильного радикала, и затем серию пиков дочерних ионов, отличающихся друг от друга по массе на 14 единиц, каждый из которых содержит на одно звено CH_2 меньше, чем предыдущий.

Масс-спектр изооктана (рис. 10.14) выглядит совсем по-другому. Мы уже знаем, что наибольшей термодинамической стабильностью среди алкильных катионов обладает *трет*-бутильный катион и другие третичные карбениевые ионы (см. лекцию 4), поэтому разрывы $C-C$ -связей у третичного и четвертично-

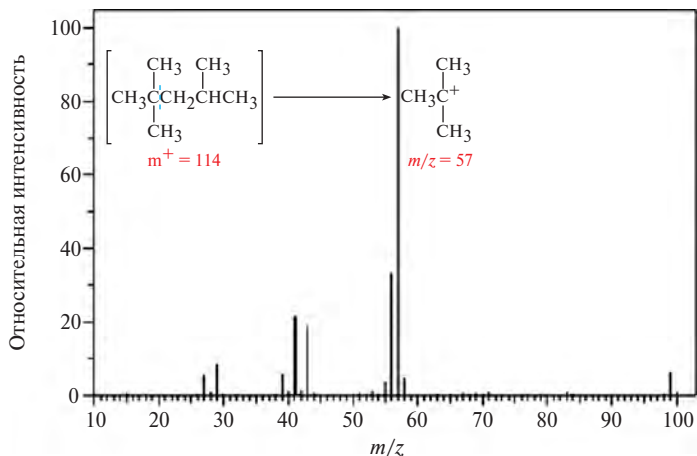


Рис. 10.14. Масс-спектр изооктана C_8H_{18} при ионизации электронным ударом

го атомов углерода протекают легко. В этом масс-спектре совсем не наблюдается пика M^+ , максимальную интенсивность имеет пик *трет*-бутильного катиона $C_4H_9^+$ ($m/z = 57$), но виден также пик ($M - 15$), соответствующий потере CH_3 -радикала.

Масс-спектры алканов нормального строения очень похожи и мало характеристичны. Масс-спектры разветвленных алканов различаются сильнее. Имея спектр индивидуального алкана, можно сравнить его с имеющимися в базе данных масс-спектрами других органических веществ (современные базы данных содержат сотни тысяч масс-спектров). Иногда это позволяет сразу провести идентификацию вещества. Но квалифицированный химик-органик должен помнить, что для надежного установления структуры любого органического соединения всегда нужно опираться на данные нескольких спектральных методов.

10.3. Природные источники алканов

Алканы являются главным источником энергии для человечества, и их природные запасы имеют стратегическое значение для развития нашей цивилизации. Удовлетворение энергетического спроса безопасным образом и с ответственным отношением к окружающей среде остается задачей грандиозного масштаба. Сегодня численность населения в мире приближается к 7 млрд. Есть основания полагать, что к 2030 г. она составит примерно 8 млрд. В настоящее время населению земного шара каждую секунду требуется в среднем 16 млрд британских тепловых единиц (БТЕ) энергии. Британская тепловая единица равна 252 калориям. При сжигании одного барреля (159 л) нефти выделяется $5,825 \cdot 10^6$ БТЕ. Таким образом, для удовлетворения своих энергетических нужд сегодня человечество должно каждую секунду сжигать около 400 т нефти или 450 000 м³ природного газа. Специалисты фирмы ExxonMobil прогнозируют стабильное повышение спроса на энергоресурсы к 2030 г. почти на 35% по сравнению с 2005 г.

На рис. 10.15 представлена диаграмма изменений в структуре спроса на энергетические носители в мире за последние полтора

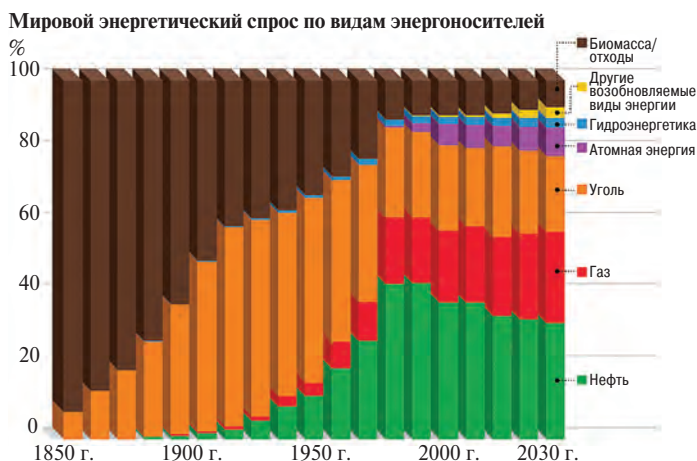


Рис. 10.15. Диаграмма изменений в структуре спроса на энергетические носители в мире в период с 1850 по 2030 г.

столетия с перспективой до 2030 г. В конце XVIII в. человечество на 97% удовлетворяло свои нужды в энергии за счет сжигания биомассы, т. е. в основном за счет древесины. Затем основным источником энергии в начале прошлого века стал каменный уголь, а к середине прошлого века его на второе место оттеснила нефть. В середине 1970-х гг. в энергетическом балансе начала резко увеличиваться доля природного газа, которая к 2015 г. превысила долю угля. По различным прогнозам, при нынешнем темпе роста энергопотребления человечеству хватит доказанных запасов каменного угля на 100—150 лет, запасов нефти — на 30—50 лет, природного газа — на 150—200 лет. В будущем, полагает большинство футурологов, главным источником энергии для человечества должен стать управляемый термоядерный синтез. Но ученым и инженерам понадобится не менее 100 лет для разработки необходимых материалов и технологий в этой области. В этот период именно природный газ должен стать не только главным источником энергии, но также главным видом сырья для химической промышленности. Поэтому в некоторых авторитетных источниках наше столетие принято именовать «газовой паузой».

10.3.1. Природный газ и газовые гидраты

В промышленно разрабатываемых месторождениях природный газ содержится под большим давлением в пластах пористых пород (рис. 10.16а). В зависимости от месторождения состав газа меняется. Основным его компонентом является метан (82—94%) с примесями этана (8,5—3,2%), пропана (2,9—0,6%) и бутана (0,9—0,2%). В более широких пределах колеблется содержание углекислого газа (12—0,1%) и азота (9—0,5%). Природный газ не имеет запаха, и для того, чтобы сделать его утечки легко обнаруживаемыми, в него добавляют ничтожное количество смеси меркаптанов, резкий неприятный запах которых легко распознается. Добыча природного газа в мире

в 2014 г. составила 3,48 трлн м³. В число крупнейших газодобывающих стран входят США (21%), Россия (18%), Иран и Катар (по 5%).

Традиционный газ добывается из пористых коллекторов, глубина залегания которых колеблется от 700 до 4000 м. Из-за большого количества пор коллекторы имеют высокую проницаемость (около 25%), и голубое топливо легко выкачивать после того, как скважина пробурена. Такие газовые месторождения (см. рис. 10.16а) разрабатываются без поддержания давления, в естественном режиме.

Сланцевый газ залегает в плотном сланцевом слое осадочной породы. Его концентрация в таком слое достаточно мала, и он отличается от природного газа повышенным содержанием углекислого газа, сероводорода и аммиака. Для его добычи первоначально бурят вертикальную скважину до сланцевого слоя (рис. 10. 16b, 1 → 2), а затем меняют угол наклона бура, направляя его вдоль слоя (см. рис. 10.16b, 3 → 6). Современная техника позволяет в этом случае осуществлять бурение даже в горизонтальном направлении. Затем в скважину под давлением закачивают смесь воды, песка и химикатов, осуществляя гидроразрыв пласта (фрекинг). Вытесняемый газ собирают в трубу. Эта же технология используется для добычи метана из угольных пластов (рис. 10.16с). Добыча сланцевого газа обходится примерно в 2,5—3 раза дороже, чем добыча природного газа. Но именно широкое использование новой техники позволило США за относительно короткий срок (2008—2011 гг.) за счет добычи больших объемов сланцевого газа стать мировым лидером по газодобыче.

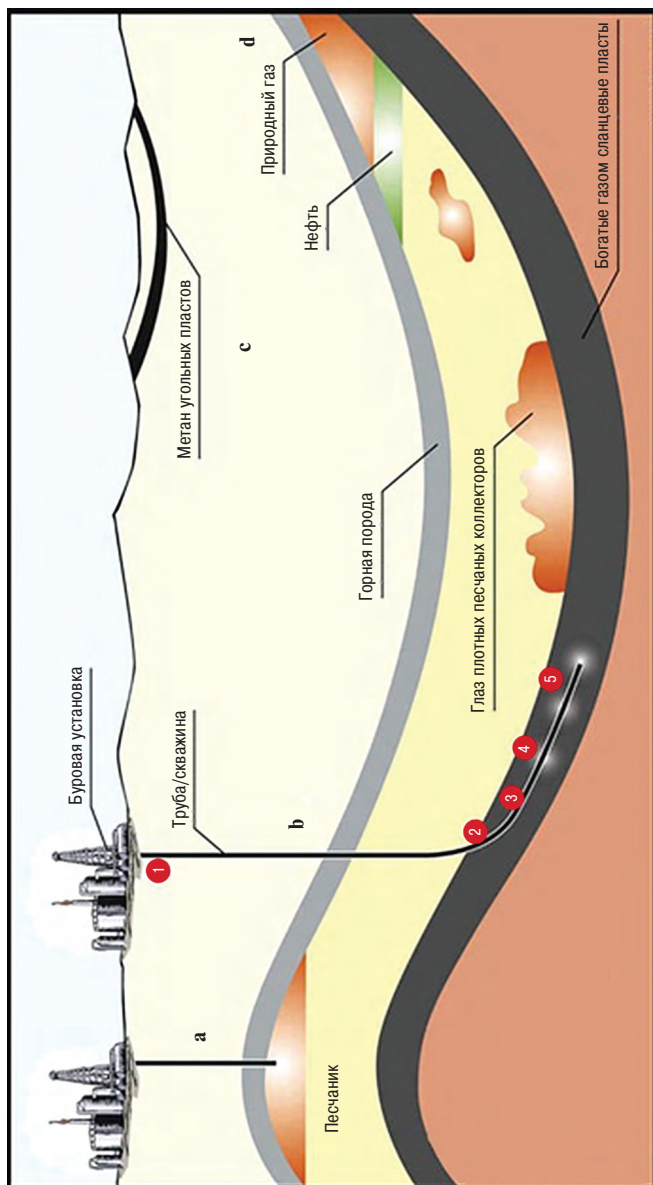


Рис. 10.16. Типы газовых месторождений и способы добычи газа

При добыче нефти также получают значительное количество попутного газа, обычно находящегося в верхних горизонтах месторождения (рис. 10.16d).

В начале 1950-х гг., когда во всех странах началось активное строительство и эксплуатация крупных газопроводов, было обнаружено необычное явление. Если в зимние месяцы в газопровод подавался влажный газ под большим давлением, в нем неожиданно возникали пробки. При вскрытии трубы обнаруживалось, что она забита прозрачными бесцветными кристаллами, которые быстро испарялись, оставляя после себя лужицу воды. Так были открыты газовые гидраты — клатратные соединения, в которых молекулы метана находятся в полостях ажурной трехмерной сетки, построенной из молекул воды. При исследовании кристаллических структур обнаружилось, что существуют малые и большие полости, показанные на рис. 10.17. Их характеристики приведены в таблице 10.6.

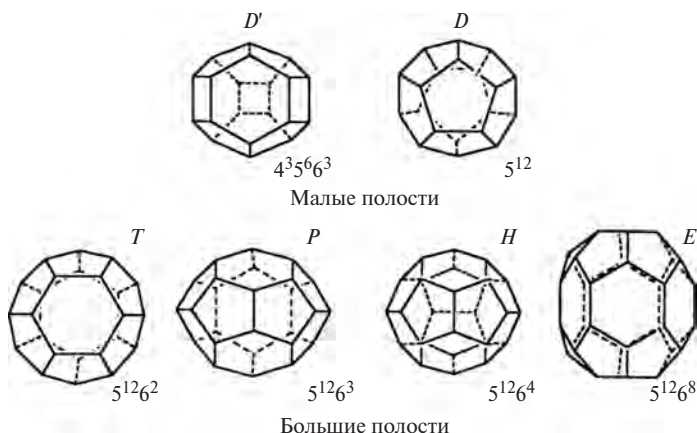


Рис. 10.17. Структуры малых и больших полостей в газовых гидратах

Таблица 10.6. Типы полостей — полиэдров в водных клатратных каркасах

Полость	Число вершин	Число ребер	Число и тип граней	Свободные диаметры полостей, Å	Объем полости, Å ³
<i>D</i> (12-эдр)	20	30	12(5 ¹²)	5,2	168
<i>T</i> (14-эдр)	24	36	14(5 ¹² 6 ²)	5,3	230
				6,4	
<i>P</i> (15-эдр)	26	39	15(5 ¹² 6 ³)	6,1	260
				7,0	
<i>H</i> (16-эдр)	28	42	16(5 ¹² 6 ⁴)	6,6	290
<i>E</i> (20-эдр)	36	54	20(5 ¹² 6 ⁸)	9,6	
				7,3	

В вершинах полиэдров расположены атомы кислорода, а их ребра составляют водородные связи $O \cdots H - O$. Полиэдры построены из пентагональных и гексагональных граней. Например, 14-вершинный полиэдр *T*(14-эдр) содержит 12 пентагональных граней и 2 гексагональные грани, что и отражает представление $14(5^{12}6^2)$. В малые полости легко входят молекулы метана (рис. 10.18), а более крупные полости могут вмещать также этан и CO_2 . В среднем на одну молекулу метана в газовых гидратах приходится шесть молекул воды.

Газовые гидраты могут существовать только при повышенном давлении ($P \geq 5$ атм) и достаточно низкой температуре ($t \leq 20^\circ C$). Широким фронтом развернувшиеся исследования показали, что мощные пласты газовых гидратов расположены в придонных слоях отложений на дне океанов, морей и озер. Они были найдены на суше на различных глубинах в вечной мерзлоте и на континентальном шельфе. На рис. 10.19а показан кусок кристаллов газовых гидра-

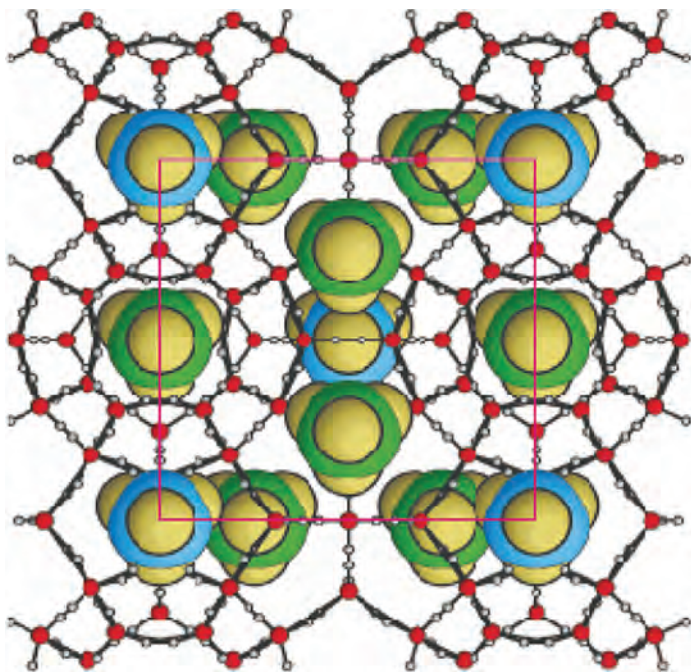


Рис. 10.18. Структурный фрагмент газового гидрата с молекулами метана в полостях *D* (голубого цвета) и *T* (зеленого цвета)

тов, поднятый со дна Мексиканского залива с глубины 100 м. Эти кристаллы иногда самовозгораются (рис. 10.19б). Теплота разложения гидрата метана $(\text{CH}_4)(\text{H}_2\text{O})_6$ на газ и жидкую воду составляет всего 54,2 кДж/моль. В некоторых местах на морском дне, близких к разломам коры, газовые гидраты оказываются неприкрытыми донными отложениями. Струи метана в этих местах выходят на поверхность воды (рис. 10.20). В Охотском море на глубине 770 м обнаружен настоящий газовый фонтан.

Газовые гидраты в вечной мерзлоте иногда образуют большие скопления. Если температура повышает-



Рис. 10.19. Кусок кристаллов газовых гидратов, поднятый со дна Мексиканского залива с глубины 100 м (*а*) и горение газового гидрата (*б*)

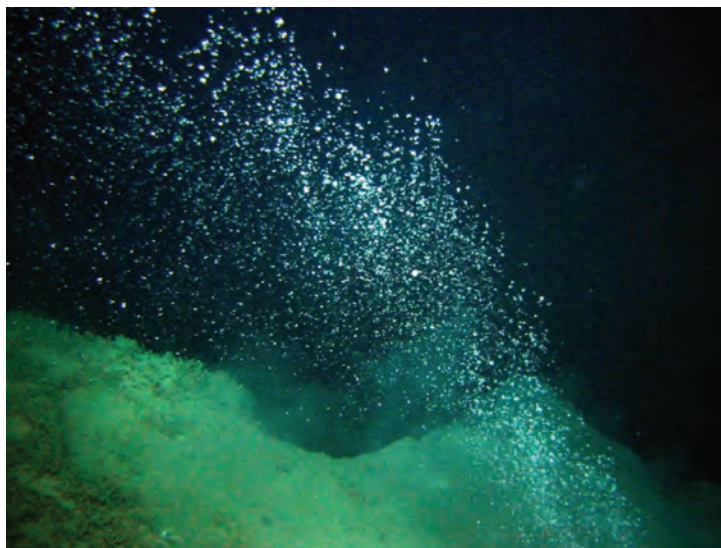


Рис. 10.20. В некоторых местах на морском дне, близких к разломам коры, газовые гидраты оказываются неприкрытыми донными отложениями. Струи метана в этих местах выходят на поверхность



Рис. 10.21. Воронка на полуострове Ямал — результат взрывного выброса при разложении газовых гидратов

ся, кристаллы разрушаются, и происходят мощные выбросы. В 2014 г. на полуострове Ямал была обнаружена огромная воронка диаметром 60 м и глубиной более 30 м, образовавшаяся в результате такого выброса (рис. 10.21).

В оценках количества газовых гидратов существуют заметные разногласия. Но даже по самым скромным подсчетам, именно в них содержится не менее половины всего органического углерода на нашей планете (рис. 10.22). Это внушает определенный оптимизм, поскольку резко увеличивает наши энергетические ресурсы. Однако, поскольку количество природного метана в составе газовых гидратов примерно в 3000 раз превосходит его количество в атмосфере, возникает серьезная опасность того, что наблюдающееся потепление может привести к высвобождению этого огромного количества метана. А ведь метан — один из газов, обладающих мощным парниковым эффектом! Результат распада даже части газовых гидра-

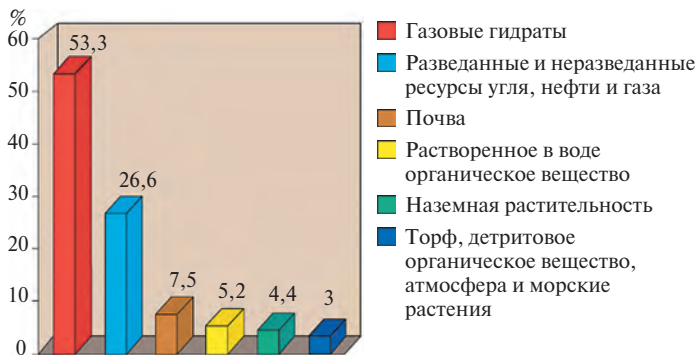


Рис. 10.22. Распределение органического углерода на Земле

тов может привести к глобальной катастрофе. Как образовались мощные залежи газовых гидратов — особый и очень интересный вопрос. Мы рассмотрим его отдельно на специальном семинаре для тех, кому это интересно.

10.3.2. Нефть

Изучением состава и химии нефтей занимаются несколько дисциплин. Это в первую очередь нефтехимия, а также возникшая примерно два десятилетия назад *петролеомика* — специальная наука, изучающая детальный состав нефтей с помощью современных физико-химических методов, среди которых главное место занимают ГЖХ и ВЭЖХ в сочетании с масс-спектрометрией. Состав и свойства нефтей изменяются в весьма широких пределах. С помощью современных методов в них можно идентифицировать и количественно определить сотни тысяч индивидуальных соединений, но алканы всегда являются ее основным компонентом. В высокопарафинистых не-

фтях их содержание составляет около 30%. Кроме алканов, нефти в значительных количествах содержат ароматические углеводороды и циклоалканы. В течение долгого времени считалось, что в нефтях не содержится олефинов, но в небольших количествах в некоторых типах нефтей они были найдены. «Тяжелые нефти» содержат большие количества поликонденсированных ароматических углеводородов, составляющих битумы, и минеральных веществ.

В настоящее время углеводороды нефти являются главным источником энергии и основным сырьем для химической промышленности. Переработка нефти начинается с ее прямой разгонки, осуществляемой с помощью ректификационных колонн. Современные нефтеперерабатывающие предприятия (рис. 10.23) — огромные комплексы сложнейших производств. Мощности многих из них превышают 20 млн т сырой нефти в год. В нашей стране в 2012 г. на 32 крупных нефтеперерабатывающих предприятиях было переработано более 265 млн т нефти.

При атмосферной перегонке нефтей получают «светлые» фракции, выкипающие до 350 °С.

- От начала кипения до 85 °С отгоняется *легкий бензин*, представляющий собой смесь гексанов и гептанов.
- В диапазоне от 85 до 180 °С отгоняется *тяжелый бензин*, в который входит более 200 различных алканов до C_{11} , а также циклоалканы (циклогексан, метилциклогексан) и ароматические углеводороды (толуол, *m*-ксилол).
- В интервале 180—220 °С отгоняется керосиновая фракция, в которой содержатся углеводороды C_9 — C_{16} . Наряду с парафинами, моноциклически-



Рис. 10.23. Современный нефтеперерабатывающий завод

ми нафтенами и замещенными бензолами она содержит в своем составе бициклические нафтенновые, ароматические и нафтенно-ароматические углеводороды. Керосиновые фракции ввиду высокого содержания изопарафинов и низкого содержания бициклических ароматических углеводородов являются высококачественным топливом для реактивных двигателей.

- В интервале 220—350 °С отгоняется дизельная фракция. Она содержит много ароматических углеводородов (до 25%), а нафтенны в ней преобладают над парафинами. В дизельной фракции присутствуют также разнообразные органические кислород- и азотсодержащие соединения: спирты и кетоны, алкилфенолы, пиридины, хинолины и другие азотсодержащие гетероциклические соединения.

Доля светлых фракций при разгонке большинства нефтей не превышает 50%.

Остаток после отбора светлых дистиллятов (выше 350 °С) называется мазутом. Это смесь углеводородов с молекулярной массой от 400 до 1000, нефтяных смол с молекулярной массой 500—3000 и более, асфальтенов и органических соединений, содержащих различные микроэлементы — металлы (V, Ni, Fe, Mg, Na, Ca, Ti, Hg, Zn и др.) и неметаллы. Значительные количества мазута используют в качестве топлива. При дальнейшей переработке его разогревают в трубчатых печах до температуры более 700 °С и разгоняют на ректификационных колонках под вакуумом на фракции (масляные дистиллятные фракции), в остатке остается масляный гудрон. Все температуры кипения фракций в нефтехимии приводятся приведенными к давлению 1 атм. Из дистиллятных фракций непосредственно получают цилиндровое, веретенное и машинное масла. Эти фракции далее подвергают крекингу для получения более легких фракций.

Интересный факт

Алканы содержатся во многих объектах живой природы, в том числе в некоторых растениях. Самка песчаной мухи (*Andrenanigroaenea*) выделяет как половой феромон смесь трех алканов — трикозана ($C_{23}H_{48}$), пентакозана ($C_{25}H_{52}$) и гептакозана ($C_{27}H_{56}$) в мольном соотношении 3 : 3 : 1. Эти алканы синтезируются из соответствующих карбоновых кислот, содержащих на один атом углерода больше, за счет их декарбоксилирования. Орхидея *Ophrys sphegodes* (рис. 10.24) синтезирует ту же смесь. Сотни самцов песчаной мухи слетаются на ее цветы, помогая разнести пыльцу к другим растениям. Многие насекомые также используют алканы и алкены как средства внутривидовой коммуникации. С несколькими интересными примерами мы познакомимся в четвертой части этого курса, когда будем изучать химию терпенов и терпеноидов.



Рис. 10.24. Орхидея *Ophrys sphegodes*

10.4. Методы получения алканов в промышленности

10.4.1. Термический и каталитический крекинг нефти

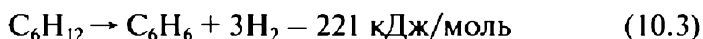
После разгонки тяжелые нефтяные фракции обычно подвергаются дальнейшей переработке с целью получения наиболее ценной бензиновой фракции. Основными методами переработки являются термический и каталитический крекинг.

Термический крекинг нефтяных фракций проводится при температурах 500—540 °С и давлении 2—5 МПа. Расщепление тяжелых углеводородов в этих условиях протекает с промежуточным образованием свободных радикалов. В результате их диспропорционирования

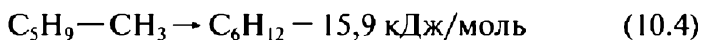
происходит не только образование алканов меньшей молекулярной массы, но также образование алкенов. Одновременно протекают процессы полимеризации и конденсации с образованием полициклических и полиароматических соединений.

Каталитический крекинг с использованием цеолитных катализаторов — один из основных процессов глубокой переработки нефти. Он проводится при температурах 510—540 °С и давлении — 0,5—2 МПа. Я уже рассказывал о цеолитах в лекции 6. Они относятся к классу твердых суперкислот. Расщепление длинноцепочечных алканов на таких катализаторах протекает с промежуточным образованием карбениевых ионов, как при взаимодействии алканов с жидкими суперкислотами. Эти взаимодействия мы детально разберем несколько позже. В качестве катализаторов в современных вариантах каталитического крекинга используются цеолиты, модифицированные добавками ионов редкоземельных металлов. При каталитическом крекинге вакуумного газойля (фракция с интервалом температуры кипения 350—500 °С) основными продуктами являются газовая фракция, содержащая в основном пропилен, бутан и бутены (до 15% в расчете на исходное сырье), бензиновая фракция с высоким октановым числом (до 55%) и газойль (до 25%), а также небольшое количество кокса, который оседает на катализаторе. Катализатор регенерируют, выжигая кокс в токе воздуха при 700 °С. Еще одним процессом каталитического крекинга является **каталитический риформинг**. В ходе риформинга осуществляются следующие реакции:

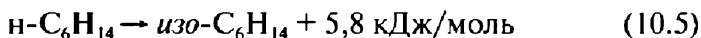
- дегидрирование нафтеновых углеводородов в ароматические (10.3):



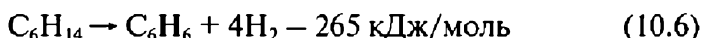
- изомеризация пятичленных циклоалканов в производные циклогексана (10.4):



- изомеризация *n*-алканов в изоалканы (10.5):

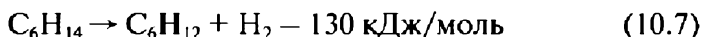


- дегидроциклизация алканов в ароматические углеводороды (ароматизация) (10.6):

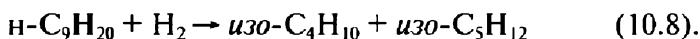


Как побочные процессы при этом протекают:

- дегидрирование алканов в олефины (10.7):



- гидрокрекинг алканов (10.8):



В.Н. Ипатьев
(21.11.1867—29.11.1959)

Среди имен выдающихся химиков, работавших в области создания каталитических процессов переработки нефти, первым, на мой взгляд, должно быть названо имя Владимира Николаевича Ипатьева. О необычной трагической судьбе этого человека написано много. И сам он рассказал о ней в книге-исповеди «Жизнь одного химика», вышедшей в 1945 году, оба тома которой вы найдете в открытом доступе в ИНТЕРНЕТе. Я сожалею о том, что прочитал ее лишь три года назад, когда приступил

к работе над изданием этих своих лекций. Каждому, кто решил посвятить свою жизнь науке, стоит ее прочитать. Вот короткий отрывок из предисловия автора к первому тому этой замечательной книги:

«При ознакомлении с жизнью многих больших ученых приходится констатировать, что, несмотря на большие открытия, которые были сделаны ими в науке, они под конец своей жизни часто приходят к заключению, что достигнутые ими результаты ничтожны в сравнении с теми задачами, которые необходимо разрешить в первую голову для дальнейшего понимания целого ряда явлений избранной ими науки. Я привожу здесь это замечание с целью показать, что мы, ученые, должны быть очень скромны при оценке наших научных достижений и должны всегда сознавать, что, хотя мы и посвятили всю свою жизнь науке, мы могли внести в ее достижения лишь небольшую лепту, так как ее задачи безграничны. Кто с любовью вел научную работу и мог большую часть своей жизни посвятить научным исследованиям, уже тем самым получает величайшее удовольствие, а если он мог передать свои идеи другим для дальнейшей их разработки, то едва ли в какой-либо другой деятельности он нашел бы большее удовлетворение. Опубликовывая свои исследования, ученый навсегда заносит свое имя на страницы истории науки; он в праве гордиться своей работой, и нельзя упрекать его в том, что только одно честолюбие побуждало его к открытиям в научной области. Если человек является истинным ученым по призванию, то в тайниках его разума обязательно гнездятся творческие мысли, которые неустанно толкают его в область научных изысканий и никакие обстоятельства жизни, никакие житейские невзгоды не могут отвратить этого талантливового или гениального творца от реализации его смелых, порою фантастических замыслов».

Он родился в семье архитектора, довольно рано потерял мать. Среднее образование получил в 3-й военной московской гимназии, окончил Михайловское артиллерийское училище в 1887 г. и Михайловскую артиллерийскую академию в 1892 г., где был оставлен репетитором и помощником заведующего химической лабораторией. В том же году он начал работать по органической химии в Санкт-Петербургском университете в лаборатории профессора А.Е. Фаворского. С 1893 г. преподавал химию в Михайловском артиллерийском училище и академии. В 1895 г. защитил диссертацию «О действии брома на третичные спирты и бромистого водорода на ацетиленовые и алленовые углеводороды» и получил звание штатного преподавателя ака-

демии. За эту работу Русское Физико-химическое общество присудило Ипатьеву малую премию имени А.М. Бутлерова. В 1896—1897 гг. Ипатьев работал в Мюнхене у Байера и в Париже у Вьеля по химии порохов и взрывчатых веществ. В 1899 г. он защитил две диссертации «Алленовые углеводороды, реакция хлористого нитрозола, нитрозаты и действие натрий-малонного эфира на дибромиды» и «Взрывчатые свойства тринитрокрезола и тринитронафталина», за что получил звание профессора академии. С 1902 г. Ипатьев, в качестве приват-доцента, читает в Санкт-Петербургском университете курс термохимии. Под руководством Ипатьева в лаборатории академии им и его учениками был сделан ряд научных работ, напечатанных в российских и немецких журналах : «Строение и синтез изопрена» (1897), «Синтез метилгептена» (1900); «Действие бромистого водорода в уксуснокислом растворе на этиленовые углеводороды» (1903). Здесь им были начаты исследования по реакциям под высокими давлениями и при высоких температурах. В 1903 г. им была сконструирована «бомба Ипатьева» — прообраз современных автоклавов. 20 марта 1908 г. в Петербургском университете он защитил докторскую диссертацию «Каталитические реакции при высоких температурах и давлениях», которая принесла ему широкую известность в России и за рубежом.

«Заканчивая описание произведенных мною опытов по катализу, — писал В.Н. Ипатьев в конце своей диссертации, — опытов, которых потребовалось более тысячи только для того, чтобы разъяснить некоторые вопросы каталитических реакций, я заранее предвижу, какая громадная работа предстоит еще для того, чтобы была надлежащим образом освещена эта «химия будущего». Но можно надеяться, что теперь развитие этой области после введения новых методов для исследования каталитических явлений в значительной степени продвинется вперед и с этих реакций будет снята печать таинственности, наложенная на них впервые рукою знаменитого автора катализа Берцелиуса»

В 1914 г. В.Н. Ипатьев был избран членом-корреспондентом Петербургской академии наук, а в 1916 г. — академиком.

Во время первой мировой войны он в чине генерал-лейтенанта русской армии (1914 г.) возглавил работы по производству порохов и химического оружия, а также методов химической защиты войск. В апреле 1916 года Ипатьев стал председателем

созданного Химического комитета при Главном Артиллерийском Управлении. Деятельность Комитета и лично Ипатьева положила основание отечественной химической промышленности, которая в довоенный период находилась в зачаточном состоянии. После революции Ипатьев основал несколько химических исследовательских центров в СССР и стал, по словам В.И. Ленина «главой нашей химической промышленности». Он много и продуктивно работал в зарубежных лабораториях в Германии и Франции. 26 июля 1928 г. он выступил на VIII Международном конгрессе в Страсбурге с докладом «Гидрогенизация под давлением». В 1927 г. ему была присуждена премия им. В.И. Ленина за работы по катализу и присвоено звание заслуженного деятеля науки СССР.

Но к концу 1920-х годов Ипатьев стал чувствовать себя не в безопасности из-за начавшихся чисток в промышленности. Во время зарубежной поездки он узнал из газет о раскрытии «контрреволюционной вредительской и шпионской организации в военной промышленности СССР», об арестах и казнях нескольких своих сотрудников и коллег. В связи с этим он вместе с А.Е. Чичибабиным решил не возвращаться в СССР и уехал в США. Постановлением общего собрания АН СССР от 29 декабря 1936 года Ипатьев (вместе с А.Е. Чичибабиным) был исключён из её членов, а 5 января 1937 года лишён гражданства СССР. 22 марта 1990 года Общее собрание АН СССР приняло постановление о восстановлении (посмертно) в членах Академии наук СССР ряда учёных, в том числе и Ипатьева.

В США Ипатьев стал профессором Северо-Западного университета в Чикаго. Он стал одним из основателей нефтехимии в США. Именно он разработал в 1936 году процесс каталитического крекинга, а также технологию производства высокооктанового бензина, позволившего американским самолетам добиться решающего перевеса в скорости во время Второй мировой войны. Ипатьев является автором более 200 патентов США. В 1939 году он стал членом Национальной академии наук США.

В 1931 г. Нобелевский комитет присудил Нобелевскую премию по химии Ф. Берггусу и К. Бошу «за заслуги по введению и развитию методов высокого давления в химии». Оба этих безусловно отличных ученых работы Ипатьева знали и их цитировали! Имя Ипатьева, пионера и мирового лидера в этой области,

не было включено в число лауреатов. В западной прессе появились статьи, в которых академика В.Н. Ипатьева называли «господином, продавшимся большевикам». Это не единственный случай того, что научные заслуги при выборе Нобелевских лауреатов часто отступают на второй план под давлением политиков.

Процессы дегидрирования шестичленных нафтеннов с образованием ароматических соединений в присутствии никеля и металлов платиновой группы при 300 °С были открыты Н.Д. Зелинским в 1911 г. Академик Б.А. Казанский и А.Ф. Платэ впервые показали, что на катализаторе Pt/C при 310 °С происходит ароматизация алканов. В СССР в 1939 г.



Альфред Феликсович
Платэ
(2.09.1906—20.01.1984)

этот процесс был осуществлён в промышленности на катализаторе $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$. В современном варианте риформинг осуществляют при 450 °С и давлении 5—6 МПа на катализаторах, в которых оксиды платины и рения нанесены на оксид алюминия или на алюмосиликат. В этом варианте он получил название платформинг.

Нефтяные фракции перед дальнейшей переработкой подвергают *гидроочистке*. Этот процесс используется для того, чтобы освободить нефтепродукты от смол, а также от соединений серы и азота, которые отравляют катализаторы крекинга. Эти соединения гидрируются до сероводорода и аммиака соответственно. При гидроочистке происходит также гидрирова-

ние непредельных и кислородсодержащих соединений до алканов. Гидроочистку обычно проводят под давлением водорода от 2 до 5 МПа и при температурах от 300 до 400 °С в присутствии никель-молибденовых катализаторов. При этом не происходит расщепления длинноцепочечных углеводородов. Но такое расщепление можно осуществить в более жестких условиях (процесс *гидрокрекинга*) путем повышения давления водорода до 10—32 МПа. Гидрокрекинг позволяет получать светлые нефтепродукты (бензиновые, керосиновые, дизельные фракции и сжиженные газы C_3 — C_4) практически из любого нефтяного сырья подбором соответствующих катализаторов и технологического режима процесса. Этот процесс получает все более широкое распространение.

Основными и самыми ценными продуктами нефтепереработки являются высокооктановый бензин, дизельное и реактивное топливо, а также смазочные масла. Без них невозможно существование промышленности и всех видов транспорта. Они производятся в огромных объемах, и поэтому, например, увеличение выхода целевого продукта на 1% приводит к огромным прибылям. Как следствие, в совершенствовании нефтехимических производств вкладываются колоссальные средства.

10.4.2. Гидрирование угля по Бергиусу

После Первой мировой войны поверженная Германия оказалась отрезанной от всех источников нефти. В ее распоряжении имелся единственный энергетический ресурс — каменный и бурый уголь. Немецкие химики

в этих непростых условиях сумели разработать два процесса, которые обеспечили страну моторным топливом и смазочными маслами.

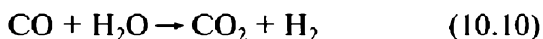
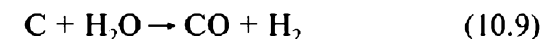
В 1913 г. Фридрих Карл Рудольф Бергиус установил, что при обработке бурого угля водородом в присутствии катализаторов при высоких температурах и под давлением происходит его гидрирование с образованием смеси жидких углеводородов. В 1931 г. ему и Карлу Бошу была присужде-

на Нобелевская премия по химии «за заслуги по введению и развитию методов высокого давления в химии».

Тонкоизмельченный уголь тщательно высушивается и смешивается с тяжелой нефтью, в качестве заменителя которой в дальнейшем используют тяжелую углеводородную фракцию, которая получается в этом же процессе. В качестве катализатора к этой смеси добавляют соли металлов. В первых вариантах процесса роль катализатора выполняли соли железа, которые всегда присутствуют в исходном угле. Наиболее эффективными катализаторами в дальнейшем оказались сульфиды молибдена и вольфрама, а также олеаты никеля и олова. Процесс проводят при 400—500 °С под давлением водорода 20—70 МПа. Из 1 т угля, содержащего не более 10% золы, получается около 600 кг жидкого топлива. При этом расходуется примерно 80 кг водорода, который получают паровой конверсией угля:



Фридрих Карл Рудольф Бергиус
(1.10.1884—30.03.1949)



Смесь оксида углерода и водорода, которая при этом образуется, получила название *синтез-газ*.

Пилотная установка гидрирования угля по методу Бергиуса начала работать в Германии в 1919 г. Промышленное производство моторного топлива было начато в 1934 г., и достигло 660 000 т в год к 1938 г. Началась Вторая мировая война, и колонны немецких танков, заправленные этим топливом, ринулись в Европу. К 1944 г. во время Второй мировой войны Германия производила этим способом около 6,5 млн т синтетического моторного топлива в год.

После окончания войны технология Бергиуса и многие другие технологии стали собственностью держав-победительниц. Производство искусственного жидкого топлива по этой схеме было запущено в США. Аналогичные технологии были разработаны в ЮАР. Китай, обладающий огромными запасами каменного угля, но почти не имеющий нефти, планировал построить завод с производительностью 4000 т жидкого топлива в день.

К середине 60-х гг. прошлого столетия на фоне дешевой нефти производство жидких углеводородов по методу Бергиуса стало экономически не выгодным. Предприятия этого типа не выдерживали конкуренции с нефтеперерабатывающими заводами и закрывались повсеместно. Однако исследования, направленные на создание новых катализаторов, которые могли бы позволить понизить температуру и давление в процессе, активно проводятся в нескольких странах, обладающих большими запасами углей и битумов.

10.4.3. Синтез Фишера — Тропша

Процесс получения жидкого моторного топлива и смазочных масел из угля, предложенный в 1925 г. немецкими химиками Францем Фишером и Гансом Тропшом, также основан на использовании синтез-газа. Эта смесь оксида углерода и водорода при пропускании над катализатором при 150—300 °С и давлении 150 МПа превращается в смесь алканов:



Обычно в смеси образующихся алканов преобладают соединения с числом углеродных атомов 14—16, но, изменяя условия, можно менять селективность в широких пределах. Распределение продуктов в одном из вариантов процесса представлено на рис. 10.25. Несомненным достоинством этого метода является очень низкое содержание в продуктах синтеза соединений серы и азота.

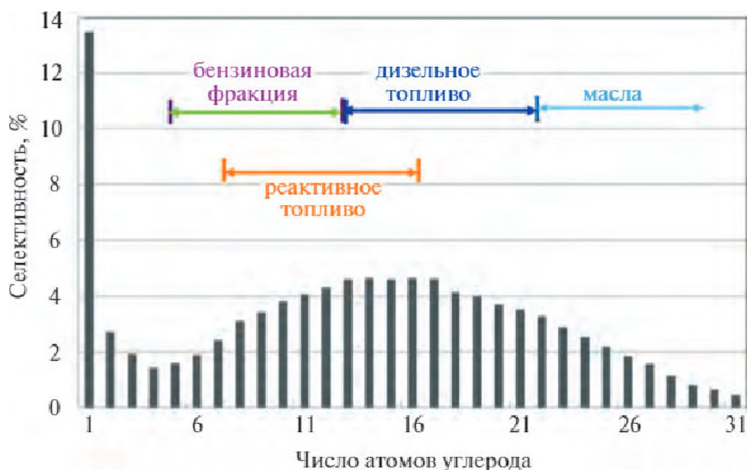


Рис. 10.25. Распределение продуктов в низкотемпературном варианте процесса Фишера — Тропша



**Франц Йозеф Эмиль
Фишер**
(19.03.1877—1.12.1947)



Ганс Тропш
(7.10.1889—8.10.1935)

В оригинальном варианте в качестве катализатора использовались соединения железа. В качестве добавок-промоторов, улучшающих свойства катализатора, применяются оксиды калия и меди. Процесс можно проводить в реакторах разного типа. В качестве примера на рис. 10.26 показана схема трубчатого реактора.

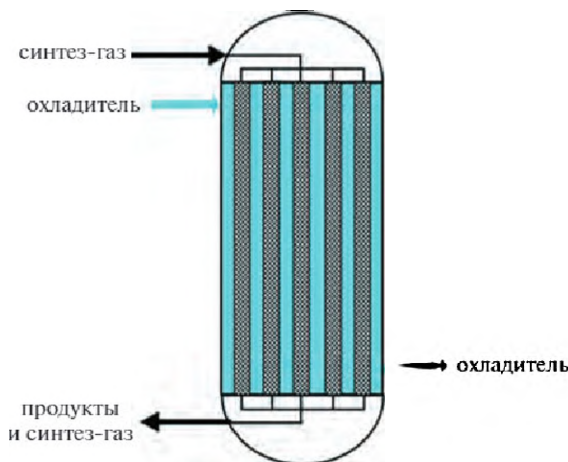


Рис. 10.26. Трубчатый реактор для проведения синтеза Фишера — Тропша

Механизм синтеза Фишера — Тропша до сих пор полностью не изучен. Доказано, что при нагревании в токе СО и водорода на поверхности катализатора образуются фазы карбидов железа и металлическое железо. Одна из наиболее вероятных схем механизма (рис. 10.27) включает стадии хемосорбции СО и водорода на металлической поверхности с последующим расщеплением связей $\text{C}=\text{O}$ и образованием связей $\text{C}-\text{C}$.

Синтез Фишера — Тропша «обрел вторую жизнь» после того, как синтез-газ начали получать более эко-

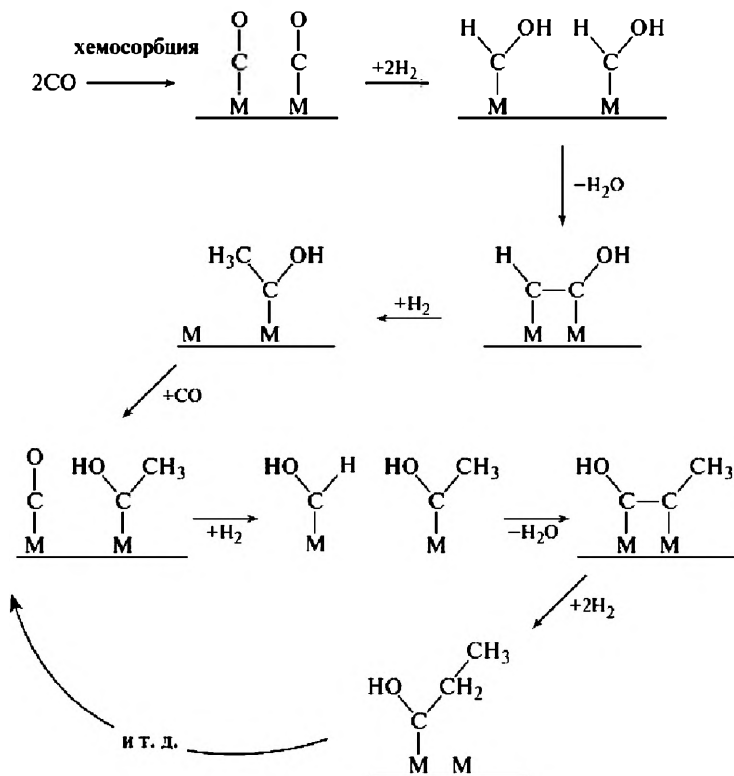
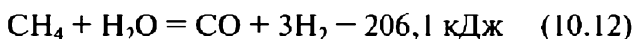
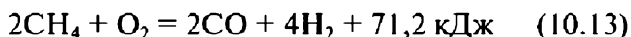


Рис. 10.27. Одна из вероятных схем механизма синтеза Фишера — Тропша

номичным способом — путем паровой конверсии метана. Эта сильно эндотермическая реакция (10.12) представляет собой процесс, по существу, обратный синтезу Фишера — Тропша. Ее проводят в трубчатых реакторах при давлении 2—4 МПа и температуре выше 820 °С. В качестве катализаторов используется оксид никеля, нанесенный на оксид алюминия с добавкой оксидов магния и кальция в качестве промоторов.



Затраты энергии на паровую конверсию метана можно существенно снизить, если сочетать ее с экзотермическим частичным парциальным окислением (кислородный риформинг):



В этом варианте процесс ведут автотермически. Используется также углекислотная конверсия метана, которая протекает с наибольшими затратами энергии:



При этом получается синтез-газ с соотношением оксидов углерода и водорода 1 : 1. Меняя на входе соотношение концентраций водяного пара и CO_2 , можно гибко управлять составом синтез-газа.

Современные направления использования синтез-газа не ограничиваются его использованием в синтезе Фишера — Тропша (рис. 10.28). На его основе возникла и быстро развивается новая область химической науки и технологии, так называемая «C1-химия». Паровой риформинг осуществляется в установках очень большой мощности. Одна из них показана на рис. 10.29. В 2011 г. в разных странах мира

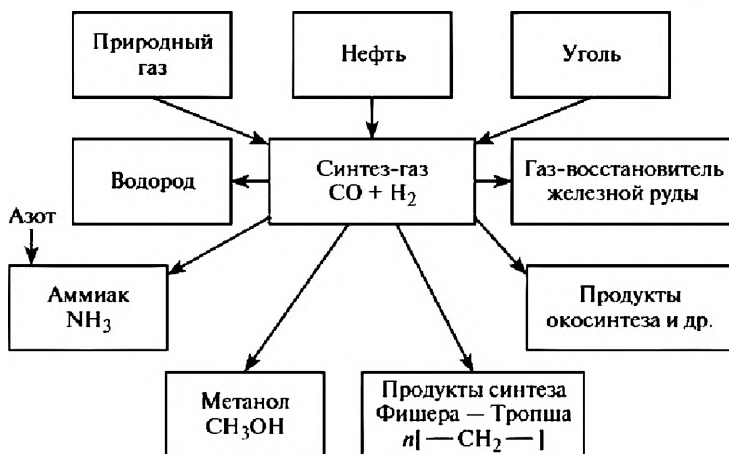


Рис. 10.28. Основные направления использования синтез-газа



Рис. 10.29. Установка парового риформинга природного газа

работало более 1600 крупных предприятий с общим объемом газопереработки более 1500 млрд м^3 в год!

Однако нам пора вернуться к рассмотрению современных аспектов синтеза Фишера — Тропша. Исследования и разработки в этой области продолжаются

высокими темпами. Создаются все новые катализаторы и все новые направления. В качестве катализаторов используются соли кобальта, применение которых позволяет снизить температуру процесса. Еще более активны рутениевые катализаторы, но более дешевые и стабильные по отношению к таким «каталитическим ядам», как соединения серы, железные катализаторы используются наиболее широко. На одном из предприятий фирмы «Сасол» в ЮАР с использованием железного катализатора работают 16 реакторов, производительность каждого из которых составляет 330 000 т продукта в год! Разработаны процессы и схемы получения алкенов C_7-C_8 , а также смесей высокомолекулярных спиртов (*синтол*) этим методом.

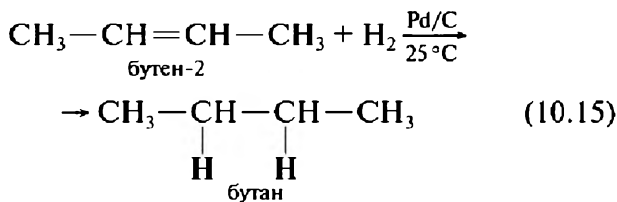
10.5. Лабораторные методы получения алканов

Итак, в большинстве промышленных методов получения алканов, как мы могли убедиться, образуются смеси изомеров и гомологов, и эти методы разработаны для получения больших количеств вещества, часто — сотен тысяч тонн. Современному химику редко приходится получать в лаборатории алканы. Но они бывают необходимы как эталонные соединения для изучения спектров и термодинамических характеристик. На индивидуальных соединениях выполняются все современные специальные исследования по реакционной способности алканов. В принципе из-за значительных различий в температурах кипения (см. табл. 10.2) алканы начала ряда до C_6 можно выделить

из их смесей тонкой ректификацией. Но более тяжелые алканы приходится получать из функциональных производных с помощью лабораторных методов, которые всегда имеют целью синтез индивидуальных чистых соединений, обычно в количествах, не превышающих десятки граммов. Выбор метода всегда исходит из того, какое вещество нужно синтезировать и какие исходные соединения имеются в распоряжении химика. Принципиально методы условно можно разделить на две группы. Сначала мы рассмотрим те из них, в которых сохраняется неизменным число углеродных атомов цепи исходных соединений.

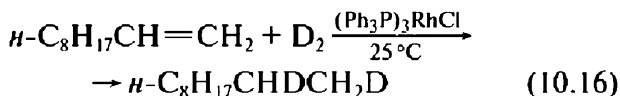
10.5.1. Гидрирование алкенов и алкинов

Алкены и алкины легко гидрируются каталитически в гомогенных и гетерогенных условиях. В качестве гетерогенных катализаторов часто используют мелкодисперсные палладий и платину, нанесенные в виде оксидов на уголь, карбонат кальция или силикагель. В условиях гидрирования водородом (комнатная температура, обычное давление) оксиды восстанавливаются до металлов. Гидрирование алкенов при этом протекает с выходами, близким к количественным (10.15):



В гомогенном катализе в качестве катализаторов удобно использовать комплексы Rh(I). Мы уже встре-

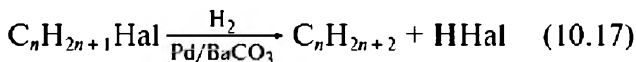
чались в лекции 7 с катализатором Уилкинсона $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{RhCl}$. Его, например, можно использовать для получения алканов, дважды меченых дейтерием в соседних положениях (10.16):



Большим достоинством реакций гидрирования является то, что они не затрагивают многих функциональных групп, и мы в дальнейшем познакомимся с синтезами, в которых двойная связь удаляется из сложной молекулы с помощью гидрирования.

10.5.2. Восстановление функциональных производных

Спирт нельзя восстановить до алкана непосредственно. Его необходимо сначала дегидратировать, а затем прогидрировать образовавшийся алкен. Это один из возможных путей. Можно превратить спирт в алкилгалогенид и затем восстановить водородом, используя как катализатор палладий на карбонате бария или скелетный никель (10.17). Устойчивость связи $\text{C}-\text{Hal}$ при таком гидрогенолизе падает от хлора к йоду:



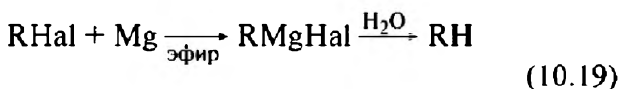
Алкилиодиды можно восстановить до алканов нагреванием с йодистоводородной кислотой (10.18):



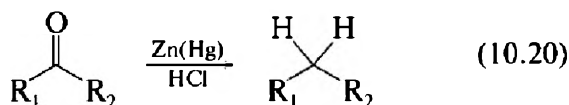
Эта достаточно универсальная классическая реакция была предложена Марселеном Бертло еще в сере-

дине позапрошлого века. При нагревании с йодисто-водородной кислотой спирты сначала превращаются в алкилйодиды, а затем восстанавливаются до алканов.

Безусловно, самым лучшим способом превращения галоидного алкила в алкан является путь через магни- или литийорганические соединения. Гидролиз тяжелой водой — удобный и надежный путь введения дейтериевой или тритиевой изотопной метки, который многократно использовался (10.19):



Кетоны можно восстановить до алканов двумя способами. *Восстановление по Клеменсену* амальгамированным цинком в соляной кислоте (10.20) — хороший препаративный метод, который особенно часто используют при восстановлении жирноароматических кетонов, которые получают реакцией Фриделя — Крафтса (R_1 или $\text{R}_2 = \text{Ar}$):



Если кетон неустойчив в кислой среде, можно использовать *реакцию Кижнера — Вольфа*. Она открыта в 1910 г. Николаем Матвеевичем Кижнером, учеником В.В. Марковникова, выпускником Московского университета. В этом методе сначала получают гидразон кетона и нагревают его с этоксидом натрия или гидроксидом калия до 200 °С в автоклаве или в высококипящем растворителе (ДМСО или диэтиленгликоль $\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$).

Выходы достаточно высоки (70—95%). Примечателен механизм этой реакции, наиболее вероятная схе-



**Николай Матвеевич
Кижнер**
(9.12.1867—28.11.1935)

ма которого показана на рис. 10.30. Сначала происходит обратимое депротонирование гидразона с образованием амбидентного аниона (А), в котором отрицательный заряд распределен между углеродным и азотным центрами. Присоединение протона по углеродному центру приводит к интермедиату (В), который при повторном депротонировании

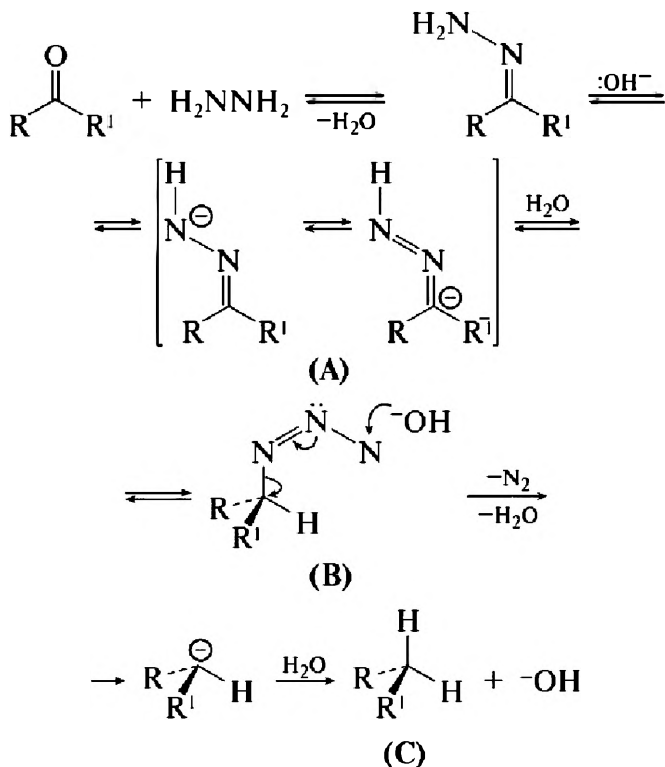
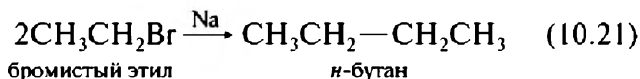


Рис. 10.30. Схема механизма реакции Кижнера — Вольфа

немедленно распадается с образованием карбаниона (С). Движущей силой этой реакции является образование чрезвычайно термодинамически стабильной молекулы молекулярного азота, структуру которой мы детально рассмотрели в лекции 3.

10.5.3. Реакции синтеза алканов с наращиванием углеродной цепи

Классической реакцией этого типа является *синтез Вюрца* — способ получения симметричных насыщенных углеводородов действием металлического натрия на алкилбромиды или алкилхлориды. Реакция (10.21), которая была открыта в 1855 г., позволяет получать алканы удвоенной молекулярной массы, если в качестве исходных веществ используются первичные алкилгалогениды. В сольватирующих растворителях (ТГФ) реакция протекает быстро и с хорошим выходом уже при -80°C . Но если используются вторичные галогениды, основной продукт оказывается загрязненным алкеном и алканом с той же длиной цепочки.



Предполагается, что механизм реакции включает образование анион-радикалов и радикалов (рис. 10.31).

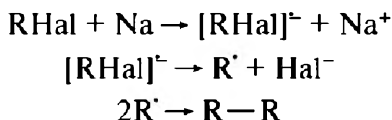
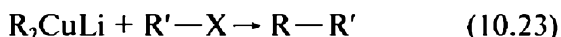
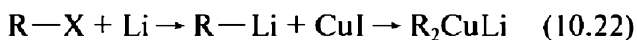


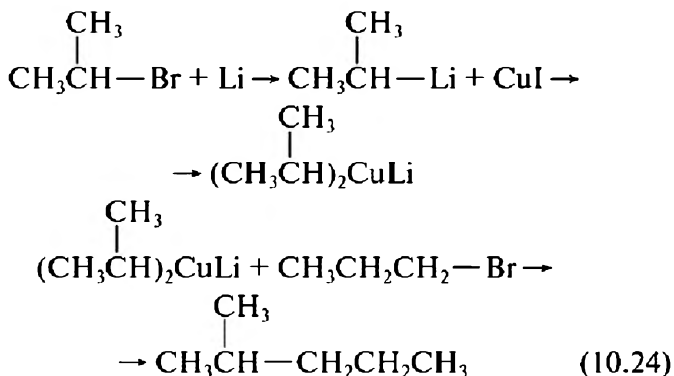
Рис. 10.31. Синтез Вюрца протекает через образование анион-радикалов и радикалов

Если в реакцию ввести смесь двух разных галоидных алкилов, образуется смесь всех трех возможных алканов. Реакция не селективна и не имеет препаративного значения.

Современный препаративный вариант такого синтеза — *реакция Кори — Хауса*. В этом случае сначала из галоидного алкила $R-X$ получают литийорганическое соединение $R-Li$, которое затем взаимодействием с солью $Cu(I)$ превращают в диалкилкупрат R_2CuLi (10.22):

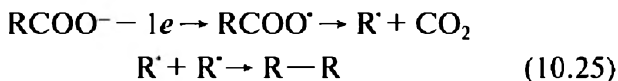


Диалкилкупраты R_2CuLi в мягких условиях гладко и селективно реагируют с галоидными алкилами $R'-X$ с образованием нового алкана несимметричного строения $R-R'$ (10.23). При этом наилучшие выходы достигаются в том случае, если используется метилгалогенид или первичный галоидный алкил $R'-X$. Эта замечательная реакция толерантна к наличию различных функциональных групп в галоидном алкиле $R'-X$. Она широко применяется в современном тонком органическом синтезе. Вот один из примеров:



Со строением и свойствами диалкилкупратов мы подробно познакомимся в одной из лекций четвертой части этого курса.

Существуют две реакции, которые приводят к образованию алканов из солей карбоновых кислот. Первая была открыта великим Адольфом Кольбе в далеком 1849 г., и с ней мы уже познакомились в лекции 1 этого курса. При пропускании электрического тока через раствор соли карбоновой кислоты в воде, метаноле или этаноле при 25—50 °С на платиновом аноде происходит окисление карбоксилат-аниона до радикала, который распадается с выбросом высокостабильной молекулы диоксида углерода, и образовавшиеся при этом радикалы R' на поверхности электрода немедленно сдвигаются (10.25):



Реакция была достаточно подробно изучена. Если электролизу подвергаются соли смеси двух кислот, образуется смесь всех трех возможных продуктов. Ее успешно использовали для синтеза функциональных производных. Например, при электролизе растворов моноэфиров дикарбоновых кислот так получали диэфиры дикарбоновых кислот удвоенной молекулярной массы. Но выходы в этой реакции не слишком высокие, поэтому особого препаративного значения сейчас она не имеет.

Протеканию реакции Кольбе способствуют высокие анодные потенциалы (2.2—2.4 В относительно НВЭ) и высокие плотности тока. В определенных условиях на аноде может протекать и двухэлектронное окисление карбоксилат-аниона до

иона карбения. Очевидно, что этот побочный процесс должен осуществляться тем легче, чем более устойчив образующийся карбениевый ион. И это действительно так и происходит. Например, адамантанкарбоновая-1, дифенилуксусная и трифенилуксусная кислоты при анодном окислении в метаноле (он выступает как нуклеофил) образуют соответствующие простые эфиры с выходами от 60 % до 90%. Более подробное обсуждение основных аспектов механизма и применения реакции Кольбе можно найти в 14 главе книги М.М. Бэйзера и Х. Лунда «Органическая электрохимия», вышедшей в русском переводе в 1988 году. Недавно в издательстве Уайли вышел отличный учебник «Fundamentals and Applications of Organic Electrochemistry: Synthesis, Materials, Devices», Editor(s): T. Fuchigami, S. Inagi, M. Atobe, 2015 J. Wiley & Sons, отражающий современное состояние этой быстро развивающейся области науки.

При сплавлении натриевых солей карбоновых кислот с NaOH происходит разложение соли с образованием алкана и карбоната натрия (10.26). Но эта реакция также не является препаративной:



Итак, допустим, что перед вами встала задача синтеза достаточно сложного алкана. Какие синтетические методы вы должны рассматривать как наиболее приемлемые для решения этой задачи на основании полученных нами новых знаний? Ясно, что наш выбор определяется рядом условий, в том числе наличием подходящих предшественников. Но в первую очередь нам следует обратить внимание на реакции каталитического гидрирования алкенов, на гидролиз магний- и литийорганических соединений, на купратный метод Кори — Хауса и на реакции Кижнера — Вольфа и Клеменсена.



10.6. Химические свойства алканов

Обсуждая химические свойства алканов, нам в первую очередь необходимо понять, почему за ними закрепилось название «парафины», происходящее от латинского *parum affinitis* — «бедные сродством». Частично мы уже знаем ответ на этот вопрос:

- высокая прочность связей $C-C$ и $C-H$ препятствует легкому протеканию гомолитических реакций;
- низкая полярность и поляризуемость препятствуют легкому протеканию любых гетеролитических реакций.

Мы также знаем, что резко повысить склонность молекулы к химическим превращениям (осуществить ее активацию) можно двумя способами. Первый — осуществить отрыв электрона с ВЗМО, т.е. превратить ее в катион-радикал, или, по крайней мере, существенно уменьшить заселенность этой орбитали. Этому препятствуют весьма высокие потенциалы ионизации алканов (см. табл. 10.4). Второй способ — добавить электрон на НВМО молекулы. Но алканы обладают очень низким электронным сродством (см. табл. 10.5).

В действительности все эти причины не являются запретом на протекание химических превращений с термодинамической точки зрения. Для иллюстрации в таблице 10.7 я собрал сведения о термодинамических характеристиках нескольких реакций метана, самого инертного из алканов, для условий газовой фазы при двух температурах. Многие сильно эндотермические процессы, например паровой риформинг метана, который мы детально обсудили выше (последняя строка та-

Таблица 10.7. Термодинамические характеристики некоторых возможных химических трансформаций метана

Реакция	ΔG , ккал/моль	
	400 К	1000 К
$2\text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + 2\text{H}_2$	18,9	9,5
$2\text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2$	8,6	8,5
$2\text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	-34,6	-36,4
$2\text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2\text{O}$	-18,4	-14,5
$\text{CH}_4 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{Cl} + \text{HCl}$	-26,0	-27,8
$\text{CH}_4 + \text{Br}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{Br} + \text{HBr}$	-8,4	-10,3
$\text{CH}_4 + \text{I}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{I} + \text{HI}$	12,5	9,0
$\text{CH}_4 + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$	-25,4	-18,0
$\text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	-69,0	-71,2
$\text{CH}_4 + \text{S} \rightarrow \text{CH}_3\text{SH}$	-6,4	-7,8
$\text{CH}_4 + \text{CO} \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO}$	16,0	33,6
$\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH}$	19,2	35,5
$\text{CH}_4 + \text{CO} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH}$	-40,0	-10,0
$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$	28,6	-6,5

блицы), удастся осуществить. А другие, например селективное окисление метана в метанол (а ведь это мечта каждого химика!), не удастся провести с хорошими выходами, хотя эта реакция экзотермична. Причина — чисто кинетическая. Образующийся в ходе этой трансформации метанол в условиях реакции окисляется значительно легче исходного метана. Выход из таких кинетических ловушек химики ищут и находят разными способами, с которыми мы будем знакомиться на всем протяжении этого лекционного курса.

10.6.1. Реакции радикального замещения

Открытие реакции галогенирования, первой реакции этого типа, которое сделал Жан Батист Андре Дюма

(1800—1887), сыграло очень большую роль в развитии химической науки. Оно положило конец господству электрохимической теории Берцелиуса в органической химии. Но, как я уже рассказывал вам в лекции I этого курса, авторитет «великого, могучего и ужасного» шведа в химии тогда был столь велик, а гнев его, обрушившийся на молодого француза, столь страшен, что, несмотря на подтверждения многих других химиков результатов, полученных Дюма, автор этого замечательного открытия на несколько лет стал персоной нон грата во всех лабораториях Европы. Но «факты — упрямая вещь»! Справедливость открытия Дюма все же стала общепризнанной, и на смену электрохимической теории Берцелиуса пришла выдвинутая Дюма теория типов. Реакции галоидирования алканов и других органических соединений сразу же стали объектом многочисленных исследований. Они существенно обогатили арсенал синтетических методов органической химии. Я надеюсь, что в курсе школьной химии вы уже получили основные представления об условиях галоидирования алканов и о механизме этой реакции. Мы лишь освежим их в памяти.

10.6.1.1. Реакции галоидирования алканов

Реакции галоидирования алканов протекают по цепному радикальному механизму. На первой стадии таких реакций (инициирование цепи (10.27)) всегда генерируется высокоактивная радикальная частица. При галоидировании это атомарный галоген. Молекулы хлора, брома и йода относительно легко диссоциируют на атомы при термической или фотохимической активации. Для напоминания в таблице 10.8

Таблица 10.8. Энергии некоторых химических связей (ккал/моль)

H—F	136	F—F	37	CH ₃ —F	109	CH ₃ —H	104
H—Cl	103	Cl—Cl	58	CH ₃ —Cl	84	C ₂ H ₅ —H	98
H—Br	87	Br—Br	46	CH ₃ —Br	70	(CH ₃) ₂ CH—H	94
H—I	71	I—I	36	CH ₃ —I	56	(CH ₃) ₃ C—H	91

я привожу энергии некоторых химических связей, которые нам понадобятся при дальнейшем обсуждении.

Галоген атакует молекулу алкана с образованием молекулы галоидоводорода и алкильного радикала (10.28), который, взаимодействуя с молекулой галогена, образует галоидный алкил и вновь порождает атомарный галоген (10.29), который продолжает цепь. Цепь может обрываться при столкновении двух радикальных частиц — двух атомов галогена (10.30), двух радикалов (10.31) или радикала с галогеном (10.32):

1. Инициирование цепи (термическое или фотохимическое):



2. Рост цепи:



и т.д.

3. Обрыв цепи:



Рассмотрим реакции галоидирования метана с термодинамической точки зрения. В таблице 10.9 собра-

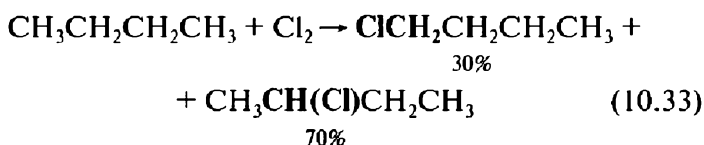
Таблица 10.9. Энтальпии стадий роста цепи (ккал/моль) в реакциях галоидирования метана

Реакция	X=F	X=Cl	X=Br	X=C
$\text{CH}_4 + \text{X}^{\bullet} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{HX}$	-32	+1	+17	+33
$\text{CH}_3 + \text{X}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{X} + \text{X}^{\bullet}$	-72	-26	-24	-20
Энтальпия процесса	-104	-25	-7	13

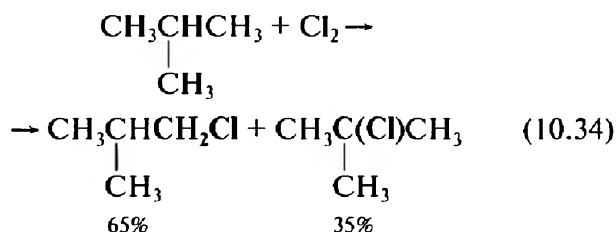
ны значения энтальпий стадий роста цепи. Первая стадия инициирования цепи (10.27) всегда эндотермична. Вторая стадия (10.28) экзотермична для реакции фторирования, но она уже эндотермична при хлорировании, бромировании и йодировании. Третья стадия (10.29) — экзотермический процесс для всех четырех галогенов. Из данных таблицы 10.9 ясно следует, что фторирование метана в газовой фазе будет протекать как сильно экзотермическая реакция. Попытка провести ее может привести к взрыву! Хлорирование и бромирование умеренно экзотермичны, а йодирование не должно протекать вовсе. Этот результат полностью согласуется с тем, что мы уже знаем о реакции Бертло — о восстановлении галоидных алкилов йодистоводородной кислотой. Ясно, что взаимодействие йодистого метила с HI должно протекать в сторону образования метана именно по термодинамическим причинам. Лишь хлорирование и бромирование алканов удобно использовать в практических целях.

При галоидировании длинноцепочечных и разветвленных алканов возникает проблема региоселективности галоидирования, которое может протекать по трем различным положениям — по концевым метильным группам, по группам CH_2 и в третичные положения по группам CH . Направление реакции в этом слу-

чае будет определяться двумя факторами. Первый фактор — прочность атакуемой связи $C-H$. Как следует из данных таблицы 10.8, самой слабой является связь $C-H$ при третичном углероде R_3C-H , поскольку образующийся при ее разрыве третичный радикал R_3C^\cdot наиболее устойчив (см. лекцию 4). Напротив, связь $C-H$ при первичном углероде RCH_2-H — самая прочная, и галогидирование по первичному положению протекает значительно медленнее. Вот данные конкретного эксперимента. При хлорировании бутана молекулярным хлором при $200^\circ C$ (10.33) образуются два региоизомера:



Как и следовало ожидать, преобладает 2-хлорбутан. Но при хлорировании изобутана (10.34) в тех же условиях преобладает изобутилхлорид:



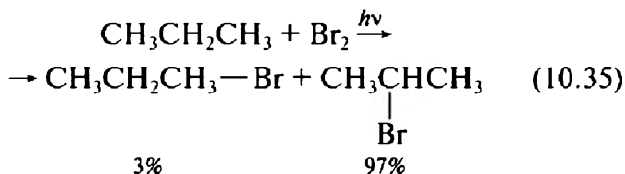
Здесь отчетливо проявился статистический фактор! Хотя реакция должна гораздо легче протекать по третичной связи $C-H$, преобладает процесс по первичной связи, ведь таких положений в трех метильных группах девять, в то время как третичная связь $C-H$ в молекуле только одна.

Относительные скорости хлорирования при двух температурах и бромирования в три различных положения в алканах приведены в таблице 10.10.

Таблица 10.10. Относительные скорости хлорирования и бромирования алканов в различные положения

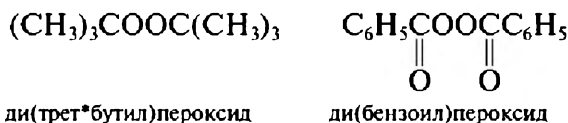
Агент	$t, ^\circ\text{C}$	$\text{R}_3\text{C}—\text{H}$	$\text{R}_2\text{CH}—\text{H}$	$\text{RCH}_2—\text{H}$
Cl_2	100	7	4,3	1
	300	4,4	3,3	1
Br_2	200	1600	32	1

Проблему региоселективности в химических реакциях мы обсуждали в лекции 9, и в свете известных нам закономерностей эти данные вполне понятны. Если при хлорировании мы повысили температуру, сделав более активным атакующий агент, селективность упала. При переходе от хлорирования к бромированию резко понизилась активность атакующего агента. Соответственно, резко возросла селективность. Вот конкретный пример. При бромировании пропана (10.35) изопропилбромид образуется с выходом 97%, хотя по статистике его образование в 3 раза менее вероятно, чем образование *n*-пропилбромида:



Галоидирование алканов можно осуществлять в газовой фазе и в инертном растворителе. Например, бромирование часто проводят в четыреххлористом углероде CCl_4 . В качестве инициаторов радикального

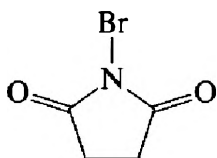
процесса часто используются пероксиды — ди(трет.бутил)пероксид и ди(бензоил)пероксид, которые легко распадаются при нагревании с образованием свободных радикалов.



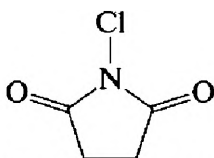
С точки зрения синтетических применений свободнорадикальное галогидирование алканов имеет два основных недостатка. Во-первых, реакции хлорирования и, в меньшей степени, бромирования недостаточно региоселективны и часто приводят к смеси моногалогидопроизводных. Во-вторых, моногалогидные производные легко подвергаются дальнейшему более глубокому галогидированию. Однако тщательный подбор соотношений реагентов и условий обычно позволяет направить процесс в сторону целевого продукта, а значительные различия в температурах кипения моно- и полигалогидалканов позволяют их легко разделить перегонкой. Поэтому для получения хлоридов и бромидов этот метод используется, но фториды и йодиды получают другими методами, с которыми мы познакомимся в свое время. Если для вашей работы вдруг понадобится алкилгалогенид, который коммерчески недоступен (теперь таких не очень много), то для его синтеза всегда можно найти более подходящий путь из какого-нибудь доступного предшественника, например из спирта.

Полезное замечание. В качестве галогидирующих агентов в синтезе часто используются N-бромсукцинимид и N-хлорсукцинимид. Радикальное галогидирование с помощью N-галогидсук-

цинимидов позволяет селективно вводить галоид в аллильное и бензильное положения в молекулах.



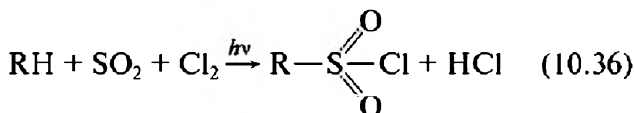
N-Бромсукцинимид (NBS)



N-Хлорсукцинимид (NCS)

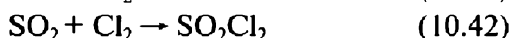
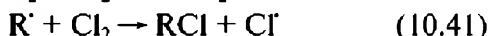
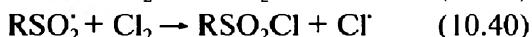
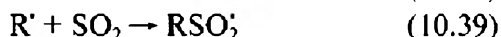
10.6.1.2. Сульфохлорирование алканов

Эта цепная радикальная реакция (10.36) используется в промышленности для производства алкансульфокислот с длинными углеводородными радикалами (C_8-C_{16}), натриевые соли которых являются хорошими поверхностно-активными веществами (детергентами, ПАВ):

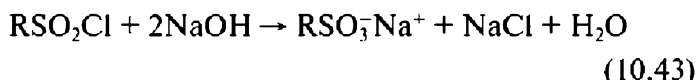


Инициирование цепи осуществляется точно так же, как в реакции радикального хлорирования (10.37). Образующийся атомарный хлор начинает цепь, генерируя алкильный радикал (10.38). В реакционную смесь вводят большой избыток диоксида серы. Поэтому на следующей стадии развития цепи радикал $R\cdot$ преимущественно взаимодействует именно с ним (10.39). Образовавшийся сера-центрированный радикал $RSO_2\cdot$ дает конечный продукт алкилсульфохлорид RSO_2Cl и возвращает в реакционный цикл атомарный хлор (10.40). В газовой фазе помимо побочной реакции хлорирования (10.41) протекает также образование хлористого сульфурила (10.42). В промышленности для сульфохлорирования используют керосино-

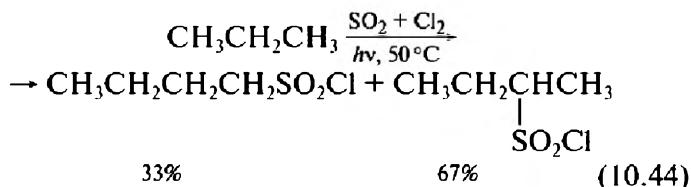
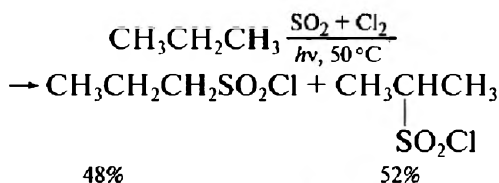
вую фракцию, полученную при перегонке нефти, и проводят реакцию в CCl_4 , инициируя ее фотохимически.



Натриевые соли алкансульфокислот (алкилсульфонаты) получают гидролизом алкилсульфохлоридов (10.43):



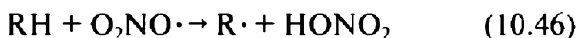
Селективность сульфохлорирования низка и близка к селективности при радикальном хлорировании. Из пропана образуется примерно в равных количествах оба возможных изомера, а из бутана — два изомера в соотношении 1 : 3 (10.44):



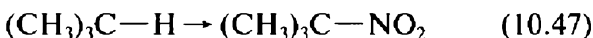
Основное направление использования алкилсульфонатов — флотация.

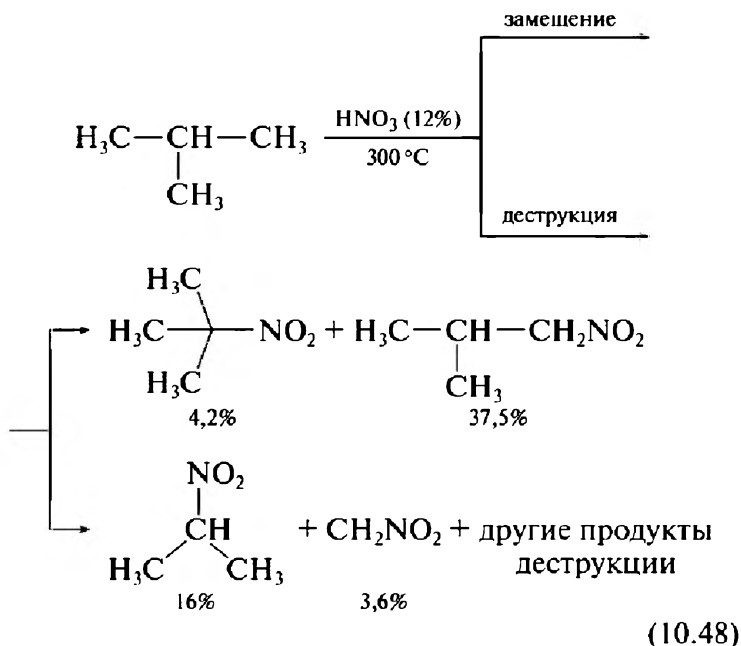
10.6.1.3. Нитрование алканов

В качестве инициатора радикального замещения в алканах можно использовать не только атомарные галогены, но и другие радикальные частицы. В 1888 г. М.И. Коновалов впервые показал, что при нагревании алканов до 150°C с разбавленной азотной кислотой (10—20%) в запаянных ампулах образуются нитроалканы. В этих условиях происходит термическое разложение азотной кислоты с образованием активного кислород-центрированного радикала $\text{O}_2\text{NO}\cdot$ и относительно стабильной радикальной частицы $\cdot\text{NO}_2$ (10.45). Диоксид азота $\cdot\text{NO}_2$, как вы знаете из курса неорганической химии, достаточно термодинамически стабилен. Он димеризуется в N_2O_4 только при температурах выше 150°C . По всей видимости, именно активный радикал $\text{O}_2\text{NO}\cdot$ начинает цепь, генерируя алкильный радикал (10.46). Поскольку диоксид азота $\cdot\text{NO}_2$ устойчив, он присутствует в реакционной смеси в достаточно высокой концентрации и «перехватывает» алкильный радикал, образуя нитроалкан:



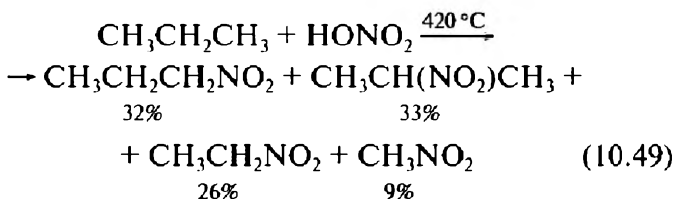
При нитровании *n*-гексана в этих условиях образуется 2-нитрогексан с выходом 63%. Нитрование изобутана по третичному положению относительно легко и гладко можно провести при 150°C (10.47), но при 300°C (10.48) происходит также расщепление связей $\text{C}-\text{C}$, и образуется пестрая смесь продуктов:



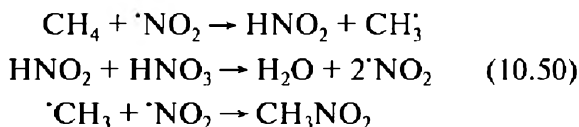


При нитровании других алканов образуются смеси первичных, вторичных и третичных нитросоединений, а как побочные продукты образуются также нитраты, нитриты и нитрозосоединения.

В 1936 г. Х. Хасс модифицировал метод. Он показал, что при пропускании смеси паров алкана и концентрированной азотной кислоты через тонкие трубки реактора при 420—450 °С наряду с нитрованием алканов происходит и расщепление связей С—С. Этан, пропан, *n*-бутан и изобутан образуют сложные смеси нитроалканов, содержащие соединения с меньшим числом атомов углерода. Из этана получается смесь, содержащая 90% нитроэтана и 10% нитрометана. При нитровании пропана (10.49) получается смесь четырех нитроалканов:



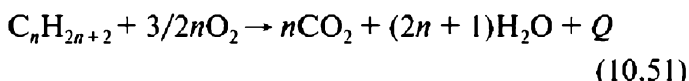
В жестких условиях при газофазном нитровании диоксид азота также может выступать как инициатор цепи, и его используют при 450°C в качестве нитрующего агента. Так получают в промышленности нитрометан:



10.6.1.4. Окисление алканов

Молекулярный кислород — стабильный бирадикал, а поэтому его радикальные реакции протекают с высокими активационными барьерами. Горючая газовая смесь алкана и кислорода может храниться при комнатной температуре сколь угодно долго. Но она воспламеняется или взрывается при достижении критической температуры (самовоспламенение) или при иницировании внешним источником энергии (зажигание). Горение алканов (10.51) — сложная совокупность последовательно-параллельных реакций, протекающих по разветвленно-цепному механизму с прогрессивным самоускорением за счет выделяющегося в реакции тепла, поскольку тепловой эффект реакции очень велик. Именно этот процесс, как я уже говорил, до сих пор остается основным источником

энергии в мире и останется таковым в ближайшей обозримой перспективе.



Новая интересная область. Обсуждение свойств и реакций синглетного кислорода далеко выходит за рамки нашей программы. Однако тем, кто действительно интересуется самыми интересными новыми направлениями химической науки, я очень рекомендую прочитать обзор: *Ogilby P.R. Singlet oxygen: there is indeed something new under the sun // Chem. Soc. Rev., 2010, 39, 3181—3209.*

В возникающем при горении пламени (низкотемпературная плазма) образуются свободные радикалы, молекулы в электронно-возбужденных и колебательно-возбужденных состояниях, отрицательно и положительно заряженные ионы. Цвет пламени определяется тем, на каких частотах идут квантовые переходы, вносящие основной вклад в излучение в видимой области спектра. Значительная часть излучения приходится на инфракрасную область, которая воспринимается как «жар от огня». В инфракрасное излучение вносят вклад колебательно-возбужденные молекулы CO, CO₂ и H₂O. В плазме полностью окисляются до диоксида углерода и воды все промежуточно образующиеся продукты (алкилпероксиды, спирты и карбонильные производные), которые, как я уже упоминал, обладают более высокой реакционной способностью по отношению к кислороду, чем исходный алкан.

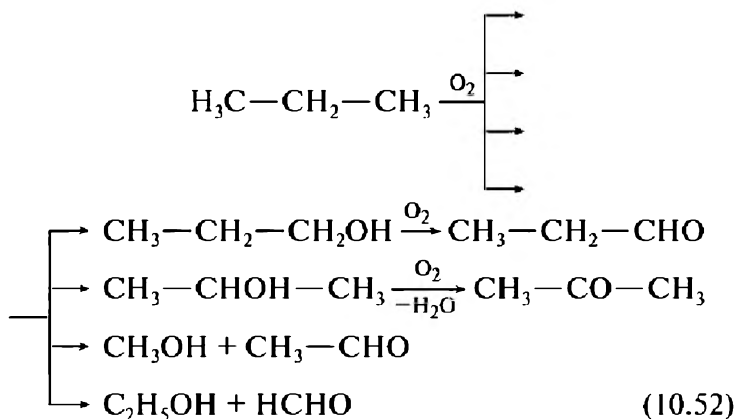
Хотя генерация энергии — важнейшая функция, сжигание алканов — далеко не самый эффективный путь их использования. Не зря Д.И. Менделеев писал:

«Сжигать нефть все равно что топить печку ассигнациями». И эта оценка справедлива также по отношению к природному газу. Стоимость продуктов, которые могут быть получены при его химической переработке, примерно вдвое превышает стоимость энергии, получаемой при его сжигании. Именно поэтому в течение последнего столетия огромные усилия были потрачены и затрачиваются на создание процессов окислительной переработки алканов, их управляемого частичного окисления до спиртов, альдегидов, кетонов и карбоновых кислот. Некоторые успехи в этом направлении достигнуты, но задача пока еще очень далека от ее окончательного решения.

Разумеется, остановить реакцию окисления на одной из промежуточных стадий можно лишь при недостатке окислителя. Это автоматически означает, что степень конверсии исходного алкана будет небольшой. Его необходимо отделять от продуктов и снова возвращать в реактор. Для понижения активационных барьеров часто используются гетерогенные катализаторы. Необходимо тщательно подбирать условия процесса — соотношение реагентов, температуру, скорость подачи реагентов в реактор.

Способность низших парафинов к окислению зависит от длины цепи. Так, в отсутствие катализаторов и при обычном давлении метан начинает окисляться при 420 °С, этан при 285 °С, пропан при 270 °С. С повышением давления начальная температура окисления снижается, например, метан при давлении 10 МПа реагирует с кислородом уже при 330 °С. Гомогенные инициаторы (оксиды азота, HBr), а также гетерогенные катализаторы позволяют ускорить процесс и осуществить его при более низкой температу-

ре. Газофазное окисление парафинов C_3-C_4 дает смесь спиртов и карбонильных соединений с сохраненной длиной цепи и с более короткими углеродными цепями (10.52). Количество продуктов деструкции растет с повышением температуры, составляя, например, для пропана 76 и 98% соответственно при 250 и 373 °С. Этот процесс использовался в США для получения формальдегида, ацетальдегида, метанола и так называемого смешанного растворителя, содержащего спирты C_2-C_4 , ацетон и метилэтилкетон. Окисление парафинов C_3-C_4 проводили при 400 °С и недостатке кислорода в пустотелом адиабатическом реакторе под давлением 0,7—2,0 МПа.



Один из приемов, который позволяет остановить окисление алкана на стадии спирта, состоит в том, чтобы «перехватить» спирт, связать его в производное, не способное к дальнейшему окислению. Простая, но красивая идея, не так ли! Этот подход в свое время был разработан и реализован в нашей стране А.Н. Башкировым для производства вторичных спиртов $C_{10}-C_{20}$ на основе фракции алканов 270—

320 °С путем их окисления в присутствии борной кислоты, которая способна образовывать сложные эфиры со спиртами, что обеспечивает их защиту от более глубокого окисления:



Окисление проводят при 170—180 °С в присутствии 5%-ного водного раствора H_3BO_3 азотно-кислородной смесью, в которой содержание кислорода не превышает 5%. Увеличение содержания кислорода приводит к уменьшению селективности образования спиртов. Образовавшийся «оксидат» делят на ректификационной колонне под разрежением 2,7 кПа. Получающийся продукт содержит до 85 масс. % вторичных спиртов, которые без дополнительной очистки оксиэтилируют, превращая их в высококачественные моющие средства. Выход очищенных вторичных спиртов составляет до 40% в расчете на израсходованные парафины.

С практической точки зрения наибольшее значение имеет процесс окисления высших алканов в синтетические жирные кислоты (СЖК), потребности в которых всегда велики. Эти кислоты обычно получают гидролизом природных масел и животных жиров. В промышленности реализован процесс жидкофазного каталитического окисления твердого парафина в расплаве в присутствии солей марганца (0,2—0,3 масс. % KMnO_4) в качестве катализатора. В начале процесса, когда карбоновые кислоты только начинают накапливаться, поддерживают температуру 125—130 °С, а затем ее снижают до 105—110 °С; окисление проводят при атмосферном давлении, вводя воздух в реакционную барботажную колонну через

мелкие отверстия (1—2 мм). Глубина окисления парафина составляет 30—35%. В этом процессе получают очень сложные смеси продуктов. Атака молекулы углеводорода осуществляется с равной вероятностью по любому из вторичных атомов углерода, и разрыв цепи происходит по любой углерод-углеродной связи. Образуются недоокисленные продукты — кетоны с тем же числом атомов углерода и спирты разного строения. При окислении твердого парафина, состоящего из углеводородов со средним числом атомов углерода около 30, выход карбоновых кислот достигает 80%. Они на 60% состоят из фракции C_{10} — C_{20} , но образуются также кислоты C_1 — C_4 (5—10%), C_5 — C_9 (11—15%) и высшие (более 20 атомов С, около 15%). Расход алканов на 1 т кислот C_{10} — C_{16} составляет 2,2 т. Одновременно получают 0,3 т кислот C_1 — C_8 , 0,14 т кислот C_{17} — C_{20} и 0,15 т тяжелого остатка. После разделения фракцию кислот C_{10} — C_{16} используют для производства туалетного мыла, а фракцию C_{17} — C_{20} — для производства хозяйственного мыла.

Итак, рассмотрев реакции радикального окисления алканов молекулярным кислородом, мы вынуждены с огорчением констатировать, что все или почти все они протекают в весьма жестких условиях и не селективно, приводя к сложным смесям продуктов разной природы. В то же время в живой природе существуют системы, в которых окисление алканов до спиртов протекает со 100%-ного селективностью при нормальном давлении и комнатной температуре. Здесь я еще раз хочу повторить слова моего учителя академика А.Н. Несмеянова, которые уже приводил вам в лекции 2: «Мы с восхищением наблюдаем за тем, как природа целенаправленно создает сложней-

шие структуры органических соединений, каждое из которых обладает неповторимым набором необходимых ей свойств. Она не использует ни высоких температур, ни высоких давлений и при этом осуществляет многостадийные химические процессы с огромными скоростями и 100%-ной селективностью. Я как химик-органик вижу свою задачу в том, чтобы приблизиться к ней в этом искусстве синтеза. А для этого я должен в деталях разобраться в законах, по которым протекают химические процессы в живой клетке, а затем использовать их, чтобы построить столь же совершенный химический реактор». Химики уже достаточно много знают о том, как протекают процессы ферментативного окисления алканов в клетке. Об этом я расскажу в одном из дополнений к этой лекции.

10.6.2. Электрофильная активация алканов

10.6.2.1. Алканы в суперкислых средах.

Химия Джорджа Ола

В лекции 6 этого курса, посвященной кислотам и основаниям, я рассказал вам легенду о том, как смесь пентафторида сурьмы и фторсульфоновой кислоты получила название «магическая кислота». Во время новогодней вечеринки в лаборатории лауреата Нобелевской премии Джорджа Ола один из студентов случайно бросил в эту смесь огарок парафиновой свечи. Ко всеобщему удивлению, он быстро в этой смеси растворился. Есть серьезные основания сомневаться в правдивости этой истории, но способность магической кислоты растворять алканы, которые при этом претерпевают исключительно интересные превраще-



Джордж Эндрю Ола
(р. 22.05.1927)

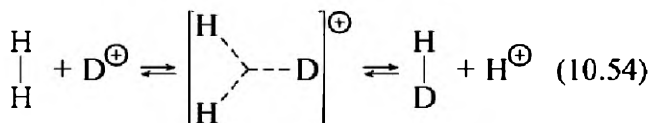
ния, доказана многократно и подробно изучена Джорджем Ола.

В лекции 4 я уже рассказывал о сложной судьбе этого замечательного химика. Главными его качествами всегда были колоссальное трудолюбие, упорство и настойчивость в достижении поставленных целей. Несмотря на огромные трудности, которые ему постоянно приходилось преодолевать, он сохранил оптимизм и тонкое чувство юмора. Его умение

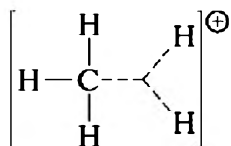
доброй умной шуткой смягчить сложную ситуацию всегда привлекало к нему сердца коллег. В своей Нобелевской лекции Ола говорил о том, что избежать возможных ошибок в научной работе всегда помогает интенсивное критическое обсуждение спорных вопросов с коллегами. А закончил он свою лекцию высказыванием своего соотечественника лауреата Нобелевской премии по физиологии и медицине за 1961 г. Дьёрдя фон Бекеши: «Один из способов избежать ошибок — иметь друзей, готовых потратить время, чтобы заблаговременно критически рассмотреть план вашего эксперимента, а затем — полученные после его завершения результаты. Но еще лучше — иметь недруга. Он всегда готов потратить кучу времени и своих мозгов, чтобы выискать у вас ошибки — и большие, и мелкие, причем без всякой компенсации. Беда лишь в том, что действительно способные враги попадаются редко, чаще всего они обладают посредственными способностями. Другая неприятность с ними состоит в том, что враги иногда превращаются со временем в друзей, и рвения у них становится меньше. Именно таким способом автор потерял трех своих лучших врагов. Каждый человек, а не только ученый должен иметь парочку хороших врагов!» Созданная Джорджем Ола «химия в суперкислых средах» — большая область современной химии, которая продолжает развиваться. Основные полученные в ней результаты собраны в отличной монографии G.A. Olah, G.K.S. Prakash, A. Molnar,

J. Sommer «Superacid Chemistry» (2nd ed., Wiley, 2009), которую вы легко найдете в открытом доступе в Интернете.

При низких температурах молекулярный водород в суперкислотах претерпевает изотопный обмен через промежуточное образование иона H_3^+ (10.54):



Метан в этих условиях протонируется с образованием метониевого иона CH_5^+ . Его электронную структуру мы подробно рассмотрели в лекции 4. С классической точки зрения в катионе CH_5^+ мы имеем дело с пятикоординированным «гипервалентным» углеродом. В терминах классических представлений строению этого иона лучше всего соответствует структура с делокализованной двухэлектронной трехцентровой связью ($2e, 3c$), в которой метильный катион $[\text{CH}_3]^+$ связан с молекулой водорода.



Ион метония распадается с образованием метильного катиона CH_3^+ и отщеплением молекулярного водорода (10.55). Эта реакция обратима, а поэтому, если растворить метан в дейтерированной суперкислоте, в нем происходит быстрый H/D изотопный обмен. Вот изящный эксперимент, в котором протекание изотопного обмена было продемонстрировано с помощью спектроскопии ^1H -ЯМР. Раствор метана в смеси дейтерофторсульфоновой кислоты DSO_3F и SbF_5 при 30°C

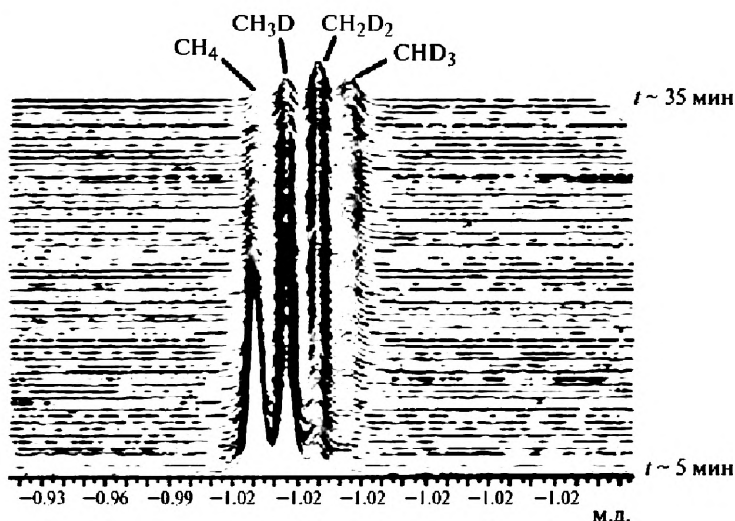
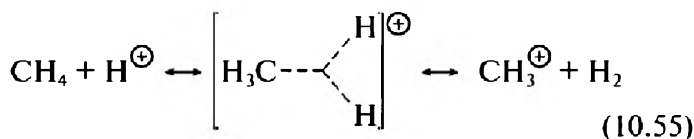


Рис. 10.32. Эволюция спектров ^1H -ЯМР- $\{^2\text{H}\}$ в процессе взаимодействия метана со смесью $\text{DSO}_3\text{F}/\text{SbF}_5$ во времени

был помещен в ампулу импульсного спектрометра ЯМР с рабочей частотой 600 МГц, и с интервалом примерно 15 с один за другим регистрировались спектры ^1H -ЯМР- $\{^2\text{H}\}$ этого образца. Набор этих спектров показан на рис. 10.32.

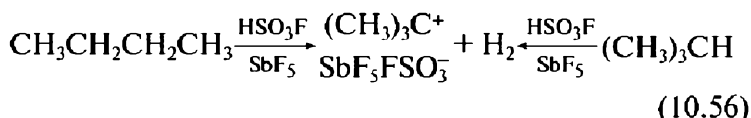


Я думаю, что здесь будут полезны (во всяком случае некоторым из моих слушателей) четыре замечания относительно того, что мы видим на этом рисунке. Во-первых, напомним, что дейтерий ($\text{D} = ^2\text{H}$) имеет спин $I = 1$. Вследствие этого в молекулах изотопомеров метана $\text{CH}_n\text{D}_{4-n}$ в протонных спектрах должны проявиться расщепления сигналов за счет спин-спинового взаимодействия протонов с ядрами дейтерия. Для того чтобы убрать эти расщепления, спектры записывают в режиме полного двойного резонан-

са с дейтерием. Тогда протонные сигналы снова становятся синглетами. Как вы знаете, тот же прием используется в стандартных экспериментах при записи спектров $^{13}\text{C} - \{^1\text{H}\}$. Во-вторых, существенное различие между протоном и дейтерием состоит также в том, что ядро дейтерия имеет значительный квадрупольный момент и быстро релаксирует по квадрупольному механизму. Диполь-дипольная релаксация в этом случае не играет заметной роли, а поэтому в спектрах ^1H -ЯМР- $\{^2\text{H}\}$ не проявляются эффекты Оверхаузера, которые искажают интенсивности в спектрах ЯМР- $^{13}\text{C} - \{^1\text{H}\}$. Таким образом, интенсивности сигналов в приведенных выше спектрах двойного резонанса правильно отражают относительные концентрации образующихся изотопомеров. В-третьих, напомню вам об «изотопном химическом сдвиге». Химические сдвиги протонов в спектрах ^1H -ЯМР двух изотопомеров CH_3D и CH_4 различаются. Замена одного протона на дейтерий приводит к сдвигу протонного сигнала в сильное поле на 0,024 м.д. Сигнал протонов исходного метана CH_4 — крайний слева при -1,021 м.д. Заметьте, что в этой среде сигнал метана находится в более сильном поле, чем сигнал ТМС. Изотопные сдвиги аддитивны. Поэтому сигналы CH_3D , CH_2D_2 и CHD_3 находятся справа от сигнала CH_4 на равных расстояниях. В четвертом изотопомере CD_4 нет протонов, и он, естественно, в этом спектре не дает сигнала. Наконец, в-четвертых, мы видим, что запись спектра началась примерно через 5 мин после приготовления образца. Для того чтобы после приготовления образца перенести ампулу в датчик спектрометра и запустить эксперимент, потребовалось это небольшое время. В связи с этим в первом спектре мы сразу видим не только самый интенсивный сигнал исходного CH_4 , но и сигналы двух других уже образовавшихся за время подготовки эксперимента изотопомеров CH_3D и CH_2D_2 . Эволюция интенсивностей во времени показывает, как протекает обмен. Падает интенсивность сигнала исходного CH_4 , и постепенно нарастают интенсивности сигналов более глубоко дейтерированных метанов. В частности, через 35 мин самым интенсивным в спектре является уже сигнал CH_2D_2 . Кинетика изотопного обмена в метане в другой суперкислоте HF/SbF_5 при -20°C была измерена и детально проанализирована в отличной работе Олберга и сотр. в 2001 г. (Ahlberg P. et al. // Chem. Eur. J., 2001, 7, 1936), которую очень рекомендую тем, кто интересуется, изучить самостоятельно.

Алканы с большей молекулярной массой при растворении в магической кислоте и в других суперкислотах претерпевают не только водородный обмен, но и более сложные превращения — изомеризацию, расщепление связей C—C, олигомеризацию. Изменяя условия, можно менять направление и степень этих превращений.

Если бутан или изобутан растворить в магической кислоте при комнатной температуре, образуется *трет*-бутилкатион (10.56).



В тех же условиях пентан и изопентан превращаются в *трет*-амильный катион, а все пять изомерных гексанов (1)—(5) образуют равновесную смесь трех изомерных *трет*-гексильных катионов (а), (b) и (с) (рис. 10.33). Причины высокой стабильности третичных карбениевых ионов мы уже детально разобрали в лекции 4.

Стадии протонирования и отщепления молекулярного водорода при взаимодействии алканов с супер-

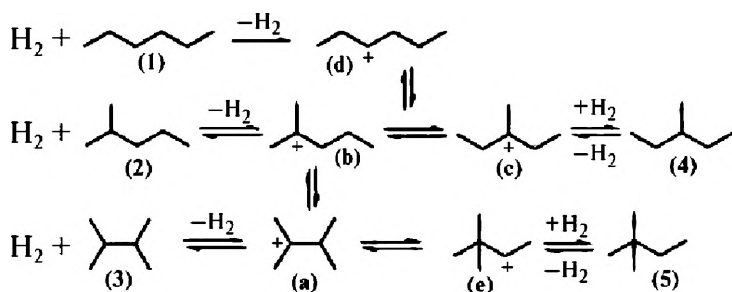
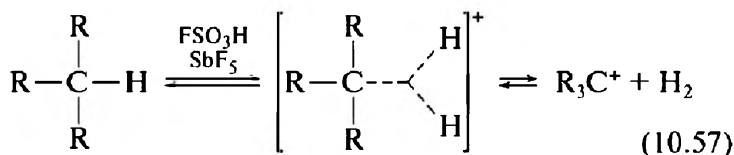


Рис. 10.33. Схема превращений изомерных гексанов в магической кислоте при комнатной температуре

кислотами обратимы, вследствие чего в растворе образуются равновесные смеси изомеров (т. е. происходит изомеризация скелета), в которых преобладают термодинамически более стабильные разветвленные изомеры.

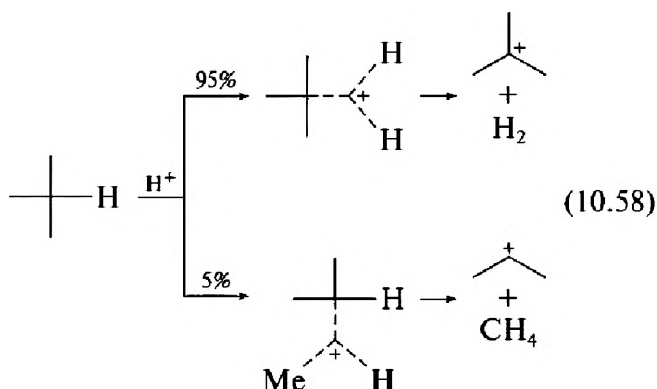
Не трудно представить себе схему протекания этих двух стадий для 3-метилпентана (4) и других разветвленных алканов с третичным атомом углерода (10.57). Протонирование преимущественно протекает по третичной связи C—H с последующим распадом образовавшегося иона алкония до наиболее стабильных третичных карбениевых ионов:



А вот механизм превращения вторичного карбениевого иона (d) в третичные (b) и (c), а также третичного карбениевого иона (b) в третичный (a) остается предметом оживленных дискуссий. Предполагается, что в ходе таких превращений возникают структуры «протонированных циклопропанов». По всей видимости, канадские химики Сандбек, Маркевич и Ист (Sandbeck D.J.S., Markewich D.J., East A.L.L., *J. Org. Chem.*, 2016, 81 (4), 1410—1415) совсем недавно получили наиболее полные данные о структуре интермедиатов такого типа, исследовав механизм изомеризации втор-гексильного катиона с помощью методов квантовой химии высокого уровня, включая метод связанных кластеров CCSD(T). Обсуждение деталей этой работы потребовало бы у меня слишком много времени. Поэтому я предлагаю тем, кто заинтересует-

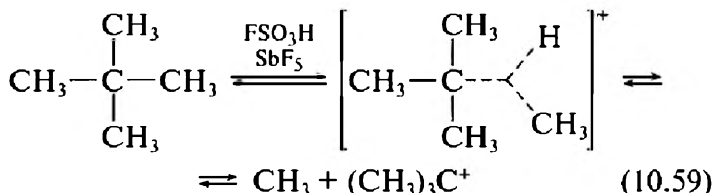
ся ими, прочитать работу самостоятельно, а обсудить ее мы сможем в часы моих обычных консультаций.

Протонирование изобутана в магической кислоте протекает по двум положениям (10.58).



На 95% оно идет по третичной связи С—Н, но наблюдается как побочный процесс и протонирование по связи С—С, чему явно благоприятствует статистический фактор 3 : 1. Образующийся при протонировании по связи С—С алкониевый ион распадается с расщеплением С—С-связи и выбросом молекулы метана.

Неопентан протонируется по связям С—С. Образующийся при этом алкониевый ион также распадается с отщеплением молекулы метана и образованием *трет*-бутилкатиона (10.59):



Расщепление связей С—С в алкониевых ионах обратимо. Например, метильный катион, возникающий

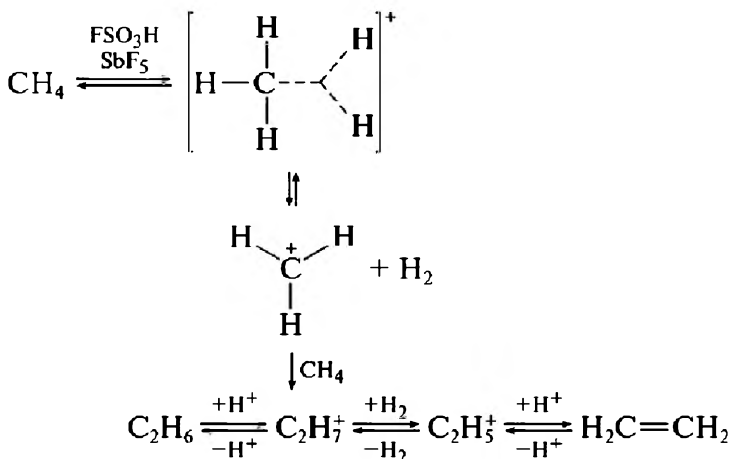


Рис. 10.34. Начальные стадии трансформаций метана в суперкислых средах

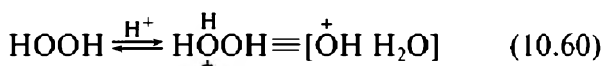
из катиона метония при протонировании метана в магической кислоте, способен атаковать молекулу растворенного метана, конкурируя с протоном (рис. 10.34). Возникающий при распаде иона $[\text{C}_2\text{H}_7]^+$ этильный катион C_2H_5^+ может атаковать еще одну молекулу метана. При этом возникнет ион $[\text{C}_3\text{H}_9]^+$, а из него — изопропильный катион C_3H_7^+ и т. д. Конечным продуктом в цепи последующих превращений, как вы уже догадались, будет все тот же самый стабильный из карбениевых ионов *трет*-бутильный катион.

В такие реакции могут быть вовлечены и алкены, которые легко образуют карбениевые ионы при протонировании.

Итак, работы Джорджа Ола открыли новую и неожиданную область в химии алканов. Бренстедовские суперкислоты способны их протонировать. Несольватированный при отсутствии нуклеофильных анионов и растворителей «почти голый» протон является ис-

ключительно сильным электрофилом! Сразу же после сделанных Ола открытий возник вопрос о том, можно ли генерировать в суперкислотах другие столь же сильные электрофилы и использовать их для введения в алканы функциональных групп. Несколько таких реакций было найдено.

Суперкислоты способны протонировать пероксид водорода с образованием пероксониевых солей (10.60), некоторые из которых были даже выделены в чистом виде и охарактеризованы:



Протонированный пероксид может выступать как электрофил, как донор «скрытого» катиона $[\text{HO}]^+$. В смеси магической кислоты и SO_2ClF как растворителя разветвленные алканы реагируют с пероксидом водорода. Реакции изобутана описываются схемой, приведенной на рис. 10.35.

Поскольку в тех же условиях магическая кислота и пероксид водорода с изобутаном не реагируют и на 1 моль изобутана необходимо использовать 2 моля пероксида, считают, что это электрофильное гидроксирование протекает через гидроксикалкониевый ион (А). Он легко изомеризуется в протонированный по гидроксильной группе *трет*-бутанол (В), который, отщепляя молекулу воды, превращается в стабильный *трет*-бутильный катион (С). Последний в реакции со вторым молем пероксида образует протонированный *трет*-бутилгидропероксид (D). А он, в свою очередь, теряет молекулу воды и распадается, что сопровождается секстетной перегруппировкой — одна из метильных групп со своей электронной парой мигрирует

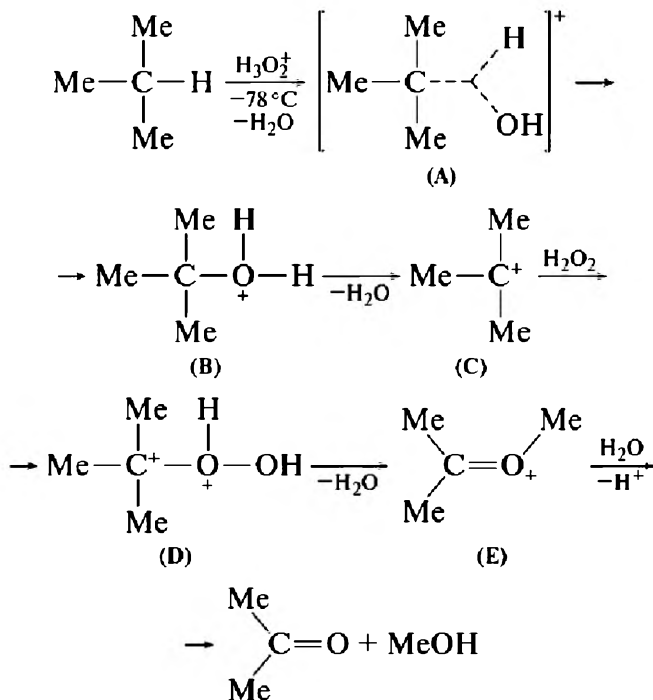
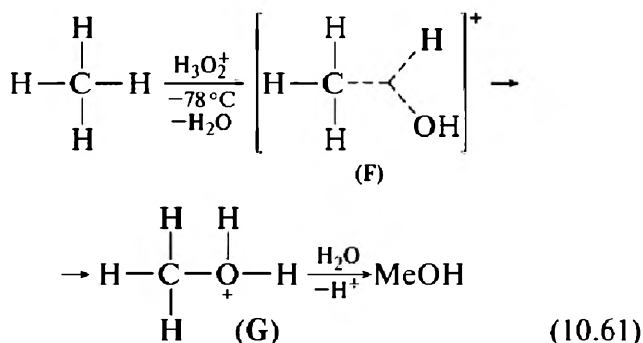


Рис. 10.35. Гидроксирование изобутана в суперкислых средах

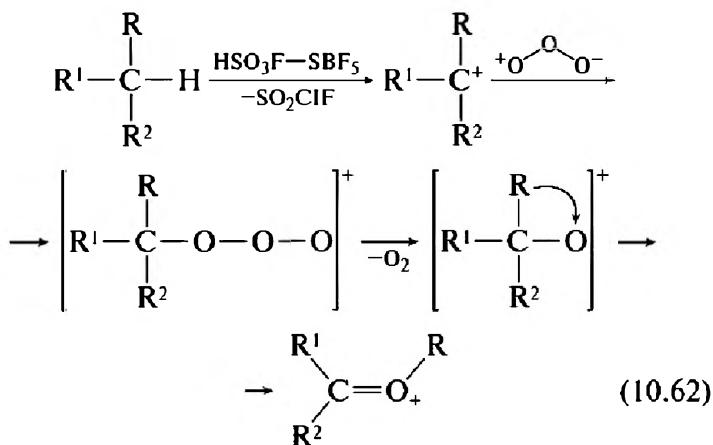
к кислороду. Образующийся при этом (диметил)метилкарбоксониевый катион (Е) устойчив к атакам электрофилов. При нейтрализации кислоты или просто при разбавлении реакционной смеси водой он распадается на метанол и ацетон.

Метан вступает в эту реакцию только при температурах выше 0°C (10.61). Образующаяся на второй стадии молекула протонированного метанола (F) достаточно устойчива. Ее распад с образованием метильного катиона в заметной степени в этих условиях не происходит, поскольку метильный катион, как вы хорошо знаете, существенно уступает в стабильности *трет*-бутильному. Поэтому при разбавлении реакци-

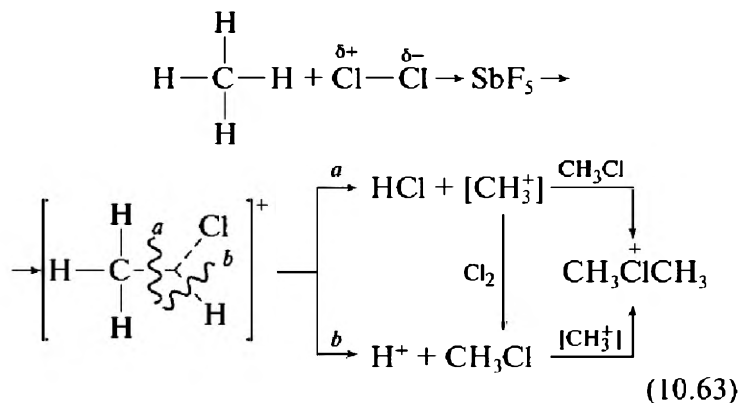
онной смеси водой в качестве основного продукта окисления был выделен метанол. Почему же метанол, который при воздействии всех других окислителей претерпевает более глубокое окисление значительно легче метана, остается в этих условиях незатронутым? Ответ прост: он присутствует в суперкислой среде в виде устойчивого к дальнейшим электрофильным атакам метилгидроксониевого катиона (G)!



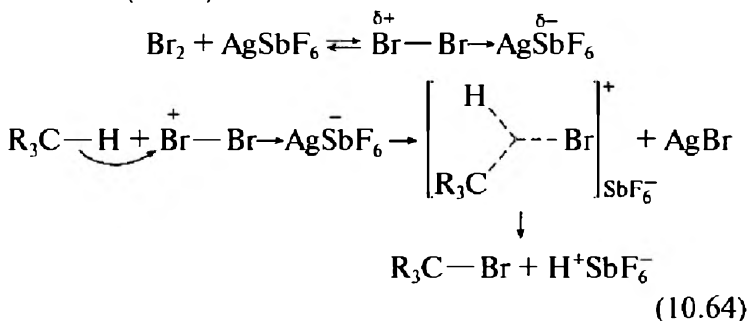
Магическая кислота может протонировать озон, который также можно использовать для электрофильного окисления разветвленных алканов (10.62):



Мошными электрофилами являются катионы галогенов Cl^+ и Br^+ . Дж. Ола генерировал их взаимодействием хлора и брома в хлористом метиле при -10°C с пятифтористой сурьмой или гексафторантимонатом серебра. Хлорирование метана в этих условиях приводит к метилхлориду, который далее превращается в соль диметилхлорония (10.63):

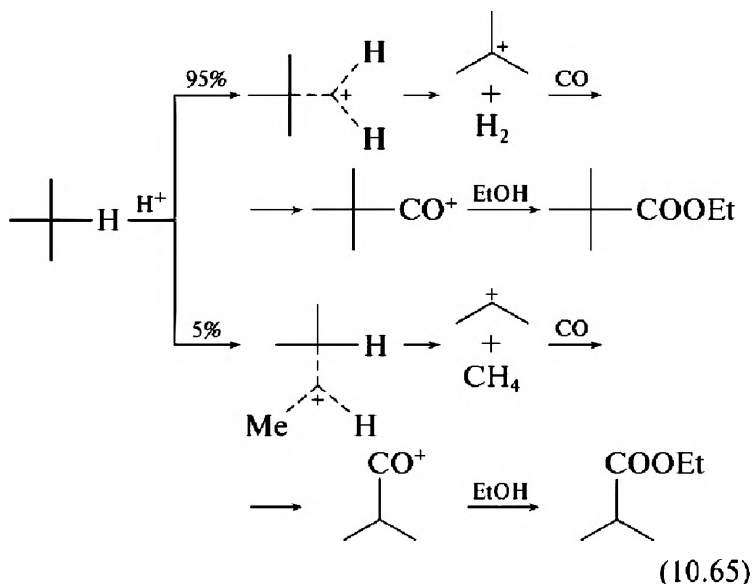


Электрофильное бромирование также идет в этих условиях (10.64):

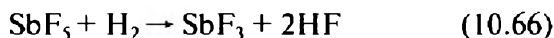


Для того чтобы избежать образования продуктов полигалогенирования, реакции необходимо проводить с большими избытками алканов. Поэтому препаративного значения они не имеют.

Существуют ли способы вводить функциональные группы в молекулы алканов, используя их способность образовывать карбениевые ионы при взаимодействии с суперкислотами? Ясно, что карбениевый ион можно легко ввести в реакцию с любым нуклеофилом. Но все нуклеофилы в суперкислой среде будут немедленно протонированы. Особое положение среди нуклеофильных частиц, т. е. частиц, имеющих на относительно низколежащей МО неподеленную пару электронов, занимает монооксид углерода CO. Электронную структуру этой молекулы мы обсуждали в лекции 3. В лекции 6, посвященной кислотам и основаниям, я приводил значение сродства этой молекулы к протону в газовой фазе, характеризующее ее бренстедовскую основность. Оно составляет всего 594 кДж/моль. Это несколько больше, чем у метана (552 кДж/моль), но меньше, чем у этана (609 кДж/моль). Итак, оксид углерода CO — очень слабое бренстедовское основание, но в то же время это основание Льюиса средней силы, поскольку образует прочный комплекс с трифторидом бора BF_3 . Карбениевые ионы — это сильные кислоты Льюиса. Карбениевый sp^2 -атом углерода плоский, как и атом бора в BF_3 . Если пропустить ток CO в раствор алкана в магической кислоте, происходит карбонилирование карбениевых ионов. Образуются устойчивые ионы ацилия, которые при взаимодействии со спиртами при обработке ими реакционной смеси образуют сложные эфиры, а при обработке водой дают карбоновые кислоты. Мы уже рассматривали пути расщепления изобутана в магической кислоте (10.58). Если в его раствор в этой кислоте пропустить ток CO, то после обработки этанолом образуются этиловые эфиры пивалиновой и изопропионовой кислот (10.65):



Итак, рассмотрев различные реакции алканов в суперкислотах, мы, кажется, нашли способы провести некоторые реакции введения в них функциональных групп с достаточно высокой селективностью. Тогда возникает естественный вопрос: почему эти реакции не нашли реального синтетического применения даже в лабораторном масштабе? Причин тут две. Во-первых, технические сложности в работе с суперкислотами, которые не терпят контактов с влагой воздуха, а во-вторых — дороговизна реагентов. Но главное в том, что в таких системах всегда протекает побочный процесс — выделяющийся после распада алкони-евых ионов молекулярный водород способен восстанавливать SbF_5 (10.66), в результате которого будет потеряна его значительная часть:



Активацию алканов по отношению к электрофильным атакам могут осуществлять также твердые суперкислоты. Они, как я уже рассказывал, используются в качестве катализаторов каталитического крекинга. Новая глава в исследовании электрофильных реакций алканов была открыта Александром Евгеньевичем Шиловым в начале 70-х гг. прошлого века.

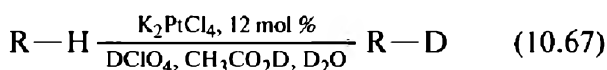
10.6.2.2. Комплексы алканов с переходными металлами. Химия Александра Шилова



**Александр Евгеньевич
Шилов**
(6.01.1930—6.06.2014)

Я просил вас в порядке подготовки к сегодняшней лекции еще раз внимательно просмотреть материал лекции 4, в которой мы рассматривали неклассические гидриды Кубаса, а также комплексы переходных металлов с алкенами и алканами. Надеюсь, что вы это сделали.

В конце 60-х гг. Е.С. Рудаков и В.В. Замашиков показали, что в присутствии солей $Pt(II)$ при $100^\circ C$ в метане протекает H/D-водородный обмен с D_2O . В 1969 г. А.Е. Шилов и сотр. показали, что в кислом водном растворе тетрахлороплатинита калия K_2PtCl_4 при комнатной температуре происходит H/D-водородный обмен между молекулами алканов и тяжелой водой (10.67):

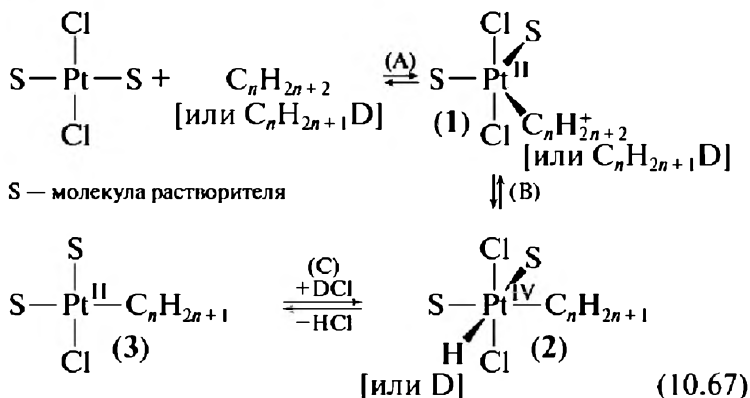


В последовавшей серии работ было установлено, что скорость водородного обмена в ряду алканов изменяется антибатно с их потенциалами ионизации. При переходе от метана (ПИ = 12,98 эВ) к гексану (ПИ = 10,18 эВ) она возрастает в 16 раз. Еще более неожиданным оказался тот факт, что обмен в алканах с числом атомов три и больше проходил преимущественно в концевых метильных группах (табл. 10.11).

Таблица 10.11. Н/D-Водородный обмен в алканах

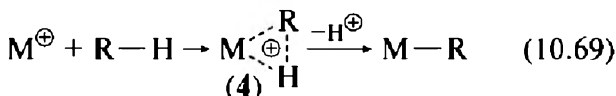
Алкан	Время, ч	Содержание дейтерия, %			
		Общее	CH ₃	CH ₂	CH
Метан	95	25	25	—	—
Этан	137	91	91	—	—
Пентан	137	75	92	57	—
2-Метилбутан	137	69	83	37	9

Оба эти факта сразу позволили отвергнуть радикальный механизм обмена. Они наводили на мысль, что обмен скорее носит характер электрофильного замещения, в чем-то схожего с обменом в суперкислых средах. Шилов выдвинул гипотезу о том, что он протекает через стадию образования комплекса алкана с ионом Pt(II) (комплекс (1), стадия (А) на схеме (10.67), которую я взял прямо из оригинальной работы Шилова). Этот комплекс через стадию окислительного присоединения (В) превращается в σ -алкильное производное Pt(IV) (2). А оно, в свою очередь, за счет восстановительного элиминирования молекулы HCl превращается в σ -алкильное производное Pt(II) (3) (стадия С). Все три стадии обратимы.

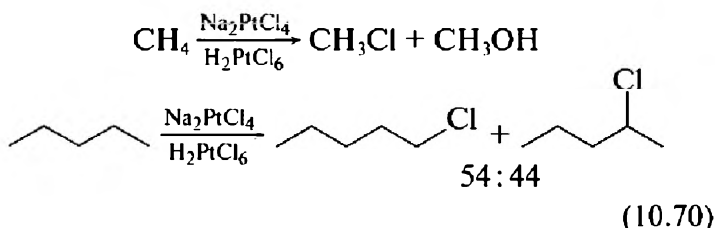


В начале 70-х гг. это предположение выглядело чрезвычайно смелым. Идеи о том, что многие реакции, катализируемые переходными металлами, могут протекать через промежуточное образование комплексов такого типа, высказывались теоретиками давно, но не было получено прямых доказательств их существования. Сейчас ситуация коренным образом изменилась. Морис Брукхарт получил неопровержимые доказательства существования катионного родиевого комплекса метана и доказал его строение методом ЯМР, о чем я подробно рассказал в лекции 4. Многие другие такие комплексы обстоятельно изучены с помощью экспериментальных и теоретических методов, и теперь мы достаточно хорошо понимаем природу связи алкан-металл в них. Это та же уже знакомая нам трехцентровая двухэлектронная ($2e, 3c$) донорно-акцепторная связь: электронная плотность с ВЗМО алкана частично передается на вакантную орбиталь платины соответствующей симметрии. Одновременно часть электронной плотности с занятых АО металла перемещается на σ^* -орбиталь алкана. Таким образом, активация молекулы алкана к последующим

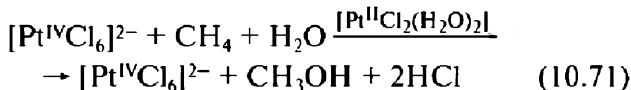
трансформациям в координационной сфере металла носит типичный пушпульный характер! Структуры таких комплексов можно представить в сокращенной форме 4, а сама последовательность стадий (А) и (В) приобретает вид (10.69):



В 1972 г. Шилов показал, что в той же каталитической системе, но с добавкой стехиометрического количества гексахлороплатината калия K_2PtCl_6 метан реагирует с образованием метанола и хлористого метила. К изучению этого интереснейшего открытия подключились несколько исследовательских групп во всех странах мира. Было установлено, что другие алканы также способны к подобным реакциям. Например, пентан превращается в смесь двух изомерных хлоридов (10.70):



Оказалось, что для протекания реакции достаточно ввести в систему только небольшое количество K_2PtCl_4 на ее начальном этапе. Хлороплатинат K_2PtCl_6 в ходе процесса выступает как окислитель, восстанавливаясь до K_2PtCl_4 , и брутто-уравнение реакции можно записать в виде (10.71):



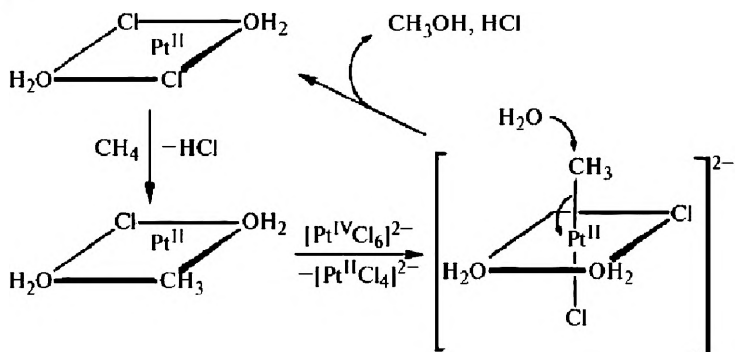


Рис. 10.36. Схема окисления метана в метанол по Шилову

Схема протекания этого процесса представлена на рис. 10.36.

Метанол образуется как результат атаки нуклеофила (молекула воды на рис. 10.36 или аниона Cl^- при образовании метилхлорида) по углероду метила в комплексе Pt(IV) .

В новой области, которая получила название «*Shilov chemistry*», было выполнено большое количество работ. В процессах этого типа были изучены комплексы и других поздних переходных металлов — палладия, родия, иридия. Было подробно исследовано влияние структуры субстрата на протекание реакций. В частности, например, было найдено, что этанол в системе Шилова также реагирует преимущественно по метильной группе. Распределение основных продуктов в этой реакции показано на рис. 10.37.

Оказалось, что комплексы двухвалентной платины с бидентатными донорными N-гетероциклическими лигандами, отличающиеся высокой стабильностью в кислых средах, также способны катализировать реакции этого типа. Вместо солей Pt(IV) в них можно

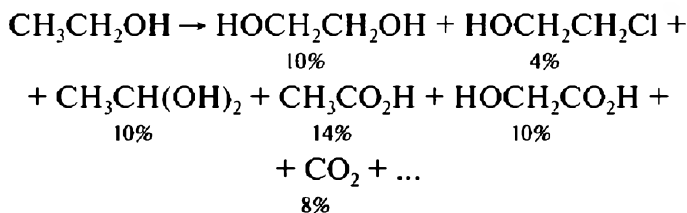
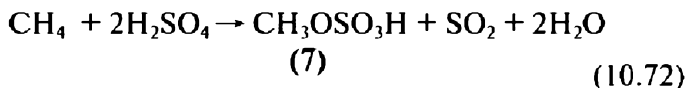
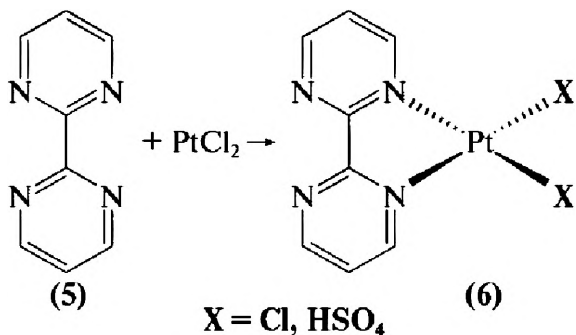


Рис. 10.37. Распределение основных продуктов в реакции окисления этанола по Шилову

использовать и другие окислители. В 1998 г. была найдена исключительно интересная новая каталитическая система. При добавлении PtCl_2 к горячему раствору бипиримидина (5) в горячей концентрированной серной кислоте образуется комплекс (6) (10.73).



При 180°C в этой среде происходит превращение метана в метилбисульфат (7) с общим выходом 72% при степени конверсии метана до 90%! Система выдерживает более 500 каталитических циклов. В качестве окислителя здесь выступает серная кислота. Механизм этих превращений показан на рис. 10.38.

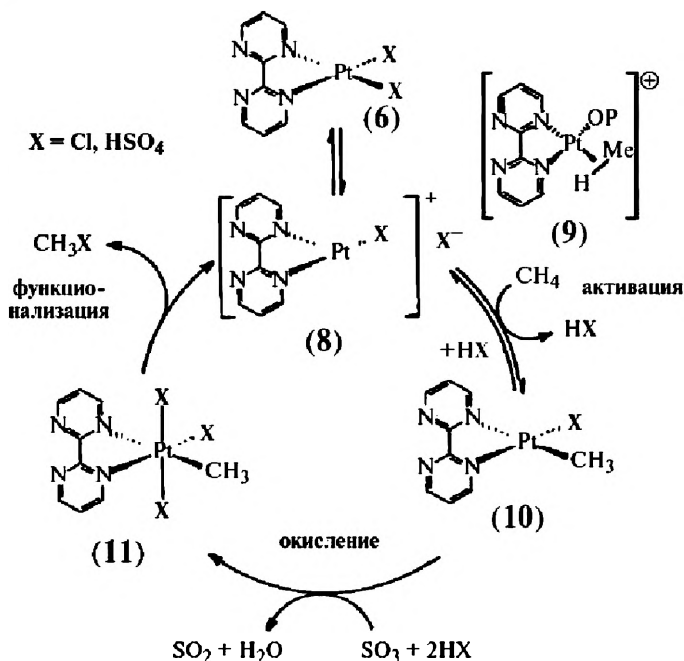


Рис. 10.38. Механизм функционализации метана на бипиримидиновом комплексе **6** в серной кислоте

Основные стадии процесса вполне понятны. Сначала один из анионных лигандов (хлорид или бисульфат) в плоском квадратном комплексе платины (**6**) уходит, освобождая координационное место. Его занимает молекула метана, образуя на стадии активации комплекс (**9**), который превращается уже известным нам способом в σ -метильный комплекс (**10**). Затем следует стадия окисления, которая является в этой системе самой медленной и определяющей скорость. Наконец, внешний нуклеофил (хлор или бисульфат ион) на стадии функционализации атакует углерод метильной группы с образованием конечного продукта. Пожалуй, на сегодняшний день эта реакция выгля-

дит наиболее перспективной для ее практического использования.

Вал исследований в созданной Е.А. Шиловым новой области нарастает. Активация C—H-связей комплексами переходных металлов начала широко использоваться и для трансформаций самых разных классов органических соединений. Мы познакомимся с некоторыми яркими примерами в последующих разделах этого курса. Лично я думаю, что интересные перспективы в решении задач функционализации алканов могло бы дать использование биядерных каталитических систем, содержащих пару металлов «поздний — ранний». Я уже упоминал об этом в лекции 4, когда мы разбирали работы Стефена и Эркера по рыхлым льюисовым парам. Может быть, кто-нибудь из вас заинтересуется этой идеей.

В заключение этой темы рекомендую тем, кто захочет глубже во всем разобраться, прочитать отличный обзор А.Е. Шилова (*Chem. Rev.*, 1997, 97 (8), 2879—2932), а также обратить внимание на монографию P.J. Perez (ed.) «Alkane C—H Activation by Single-Site Metal Catalysis» (Springer, 2012) и две обзорные работы: Sun M., Zhang J., Putaj P., Caps V., Lefebvre F., Pelletier J., Basset J.-M. Catalytic Oxidation of Light Alkanes (C₁—C₄) by Heteropoly Compounds // *Chem. Rev.*, 2014, 114 (2), 981—1019; Hashiguchi B.G., Bischof S.M., Konnick M.M., Periana R.A. Designing Catalysts for Functionalization of Unactivated C—H Bonds Based on the CH Activation Reaction // *Acc. Chem. Res.*, 2012, 45 (6), 885—898.

10.7. Дополнение I. Биологическое окисление алканов

На сегодняшний день мечта химиков о том, чтобы научиться превращать алканы в функциональные производные, например в спирты, в мягких условиях без использования высоких температур и давлений еще очень далека от воплощения в жизнь, хотя уже намечены возможные пути ее осуществления. Между тем в живой природе существуют системы, которые легко осуществляют такие трансформации. В течение нескольких последних десятилетий химики и биологи потратили много сил и времени для того, чтобы выяснить, как устроены и как работают эти системы, с тем, чтобы создать что-то подобное «в стекле», *in vitro*. Конечно, детальное рассмотрение проблемы биологического окисления алканов находится далеко за рамками начального курса органической химии, но я думаю, что кое-что об этом должен знать любой серьезный химик вне зависимости от его узкой специализации. Именно поэтому я и предложил вам провести этот семинар вне сетки лекционных часов, для того чтобы обсудить эту проблему. Я рад, что пришли почти все. Я вижу в аудитории также нескольких аспирантов и приветствую их тоже.

На стыке биологии, химии и инженерных дисциплин сформировалась целая новая прикладная наука биомиметика или бионика о применении в технических устройствах и системах принципов организации, свойств, функций и структур живой природы. А.Е. Шиллов был одним из ее страстных пропагандистов.

Итак, наша задача сегодня — получить начальные сведения о том, как устроены системы биологического окисления органических субстратов по неактивированным связям C—H и как они работают.

Молекулярный кислород, как мы все хорошо знаем, стабильный бирадикал. Для того чтобы побудить его вступить в химическую реакцию, необходима активация. Ее можно осуществить несколькими путями. Простейший вариант — термическая активация. Смесь кислорода с водородом или его смесь с метаном вспыхивают или взрываются при достижении некоторой критической температуры. Второй возможный и хорошо известный нам вариант — зажигание. Создав в низкотемпературной плазме достаточную начальную концентрацию радикальных частиц и возбужденных молекул, мы запускаем разветвленную цепь сильно экзотермических реакций, которые идут с самоускорением. Ферментные системы *метанотрофов*, бактерий, способных использовать метан как единственный источник энергии и углерода для строительства своих клеток, осуществляют активацию кислорода химическим путем. Молекула кислорода расщепляется при затрате двух электронов, которые поставляются молекулами восстановленной формы никотинадениндинуклеотида (NADH) (рис. 10.39). Один из атомов при этом уходит в виде молекулы воды, а второй фиксируется на атоме металла, находящемся в активном центре фермента, создавая его активную форму. Именно этот атом в конечном счете после серии реакций и внедряется по связи C—H. В связи с этим биоокисление (гидроксилирование) субстрата RH можно представить суммарным уравнением (10.73):



Трансформации этого типа катализируются ферментами *оксигеназами*. Из них наиболее подробно ис-

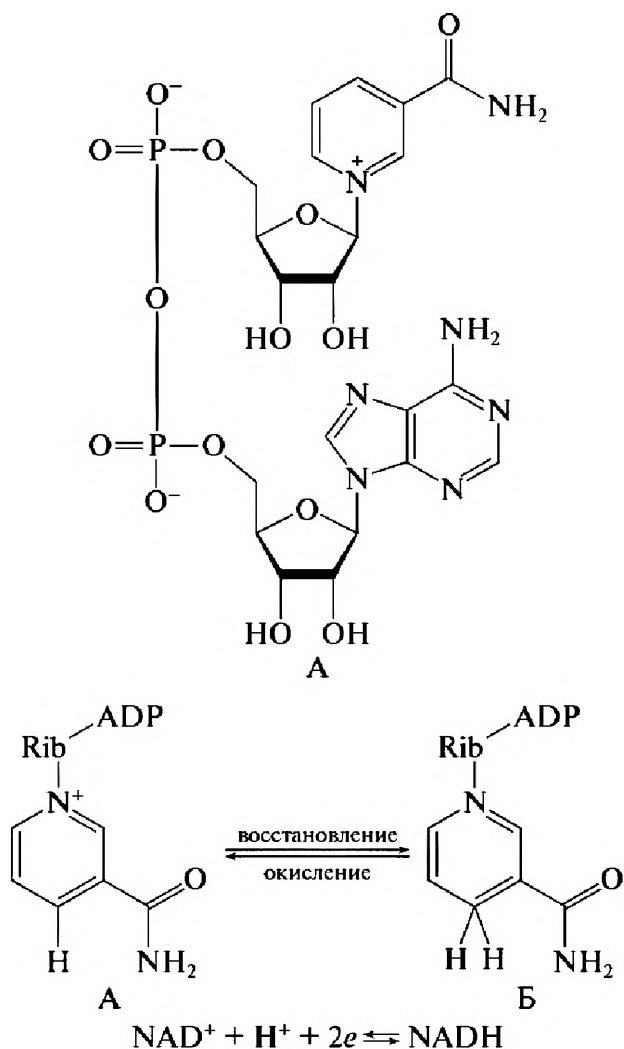


Рис. 10.39. Окисленная форма NAD⁺ (А) и восстановленная форма NADH (Б) никотинадениндинуклеотида

следованы семейство цитохромов *P*-450, растворимая метанмонооксигеназа (*s*-ММО) и мембранно связанная метанмонооксигеназа (*p*-ММО).

10.7.1. Цитохром Р-450

Известно более 150 различных цитохромов Р-450, обнаруженных в животных, растениях, грибах и бактериях. Они отсутствуют только у строго анаэробных бактерий. Все они относятся к числу гемопротеинов, содержащих в активном центре *гем* — комплекс железа с протопорфирином IX, который присоединен к белковой глобуле за счет координационной связи $\text{Fe}—\text{S}$ с тиолатной группой одной из молекул цистеина (рис. 10.40).

Оксигеназы Р450 играют очень важную роль в окислении различных эндогенных соединений. Они участвуют в биосинтезе и трансформациях стероидов, желчных кислот, жирных кислот, простагландинов, лейкотриенов и биогенных аминов. Именно они ответственны за гидрокислирование ксенобиотиков, посторонних (экзогенных) веществ (лекарства, яды, продукты промышленного загрязнения, пестициды, канцерогены, мутагены и т. п.), которые после этого связываются (образуют конъюгаты) с полярными молекулами и выводятся из организма.

Молекулярные массы различных Р450 колеблются от 44 до 60 кДа. Мономеры этих гемопротеинов обычно состоят из одной полипептидной цепи, содержащей от 45 до 55% неполярных аминокислотных остатков. Полная аминокислотная последовательность установлена для большинства из 150 цитохромов. Цитохром Р-450 из бактерии *Pseudomonas putida*, для которого получена трехмерная структура самого фермента и его комплекса с камфорой, содержит 414 аминокислотных остатков (м.м. = 47 кДа). Природа — великий и экономный мастер. Если ей удалось создать

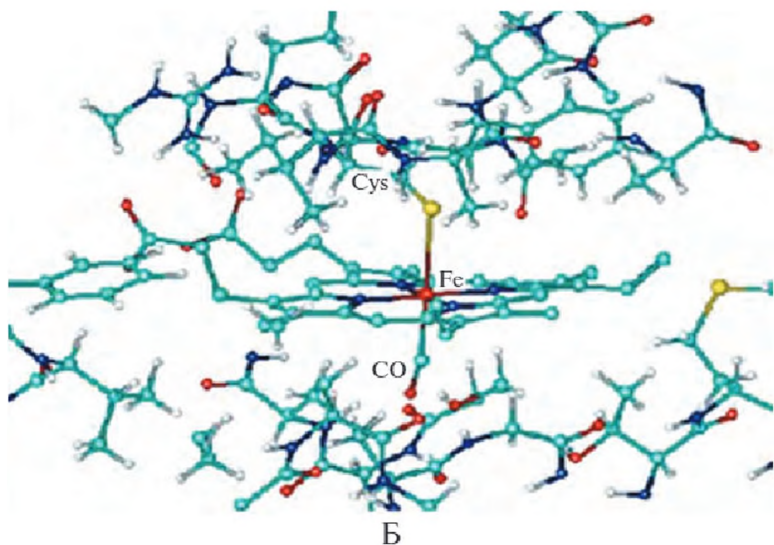
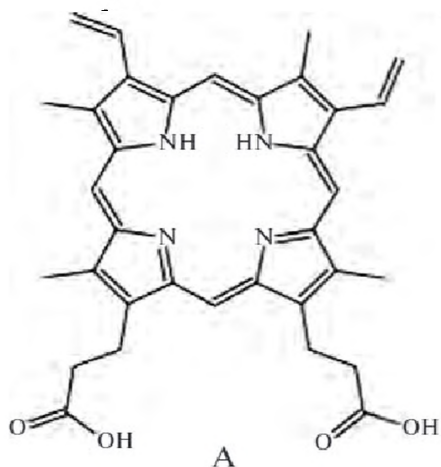


Рис. 10.40. Протопорфирин IX (A) и фрагмент трехмерной структуры комплекса цитохрома P-450 с оксидом углерода (Б)

хорошо работающий механизм, она стремится использовать его многократно. Белковые глобулы разных цитохромов различаются по строению, поскольку

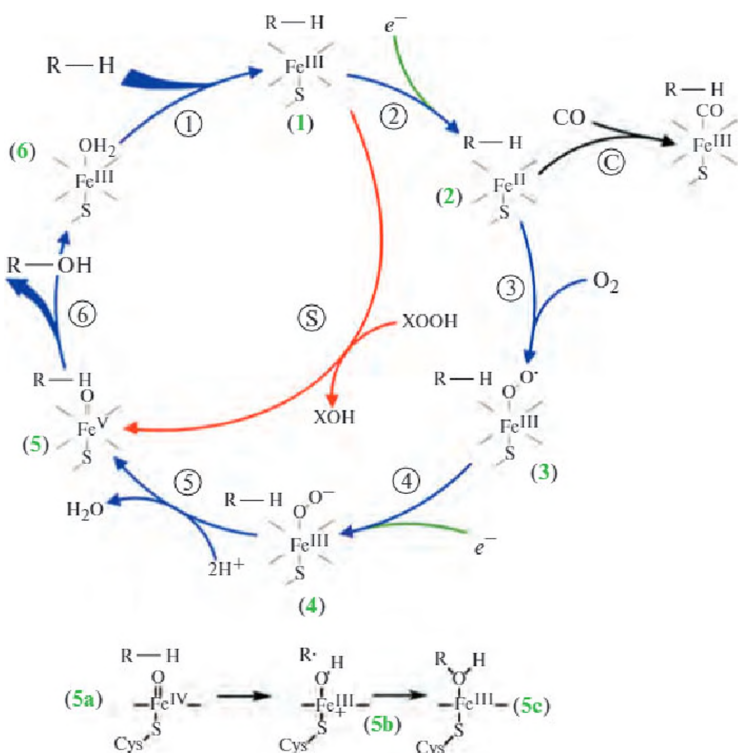


Рис. 10.41. Оксигеназный цикл цитохрома P-450

их гидрофобные карманы настроены для связывания субстратов разной структуры. Но механизм действия гема во всех случаях сходен (рис. 10.41).

На первой стадии оксигеназного цикла субстрат вытесняет молекулу воды и связывается с окисленной формой P450 с образованием фермент-субстратного комплекса (1) в гидрофобном кармане, расположенном в непосредственной близости от гема со стороны, противоположной тиолатному лиганду. При этом атом железа из шестикоординированного низкоспинового состояния переходит в пятикоординирован-

ное высокоспиновое состояние. На второй стадии комплекс (1) восстанавливается за счет переноса одного электрона. Образовавшийся комплекс (2) способен связывать в комплекс молекулу СО. Структура этого комплекса показана на рис. 10.40Б. На третьей стадии комплекс (2) присоединяет кислород, образуя короткоживущий аддукт гема с кислородом (3), восстановление которого вторым электроном ведет к образованию комплекса (4). Считается, что эта стадия является лимитирующей в монооксигеназном цикле. Последовательное присоединение двух протонов к комплексу (4) приводит к отщеплению молекулы воды. В результате возникает исключительно реакционноспособный «феррильный комплекс» (5) с формально четырехвалентным атомом железа. Координированный на нем атом кислорода несет только шесть электронов. Он отрывает атом водорода от субстрата ($5a \rightarrow 5b$), но образовавшийся радикал тут же присоединяется по этому атому кислорода ($5b \rightarrow 5c$, схема в нижней части рис. 10.41). Отщепление молекулы гидроксированного субстрата $RONH$ возвращает в каталитический цикл окисленную форму цитохрома. Последняя стадия этого цикла (*rebound-mechanism*) была и остается предметом оживленных дискуссий. Более подробно об этом можно узнать, прочитав отличный критический обзор К.-В. Cho, Н. Hirao, S. Shaik, W. Nam, «To rebound or dissociate? This is the mechanistic question in C—H hydroxylation by heme and nonheme metal-oxo complexes» (Chem. Soc. Rev., 2016, 45, 1197—1210).

Большое количество цитохромов Р-450 из разных растительных источников (бактерии, грибы) было выделено и охарактеризовано. Среди них много фермен-

тов, которые обладают высокой термической устойчивостью и толерантны к органическим растворителям. Эксперименты на изолированных цитохромах P-450 показали, что ключевой «феррильный комплекс» (5) можно генерировать из комплекса (1), непосредственно действуя на него пероксидом водорода, который является более сильным окислителем, чем молекулярный кислород. Это открыло путь практического использования таких ферментов. Поскольку аминокислотная последовательность фермента известна, методами геной инженерии нетрудно собрать кодирующую его последовательность нуклеиновых оснований, вставить ее в плазмиду, ввести плазмиду в бактериальную клетку, например в *E. Coli*, и, используя эту культуру как продуцент, стандартным методом наработать практически любое нужное количество чистого фермента. Затем его можно использовать в биореакторе для проведения гидроксирования нужного субстрата. Можно синтезировать серию белков-мутантов, осуществляя направленную замену аминокислот в молекуле, и тем самым улучшить характеристики фермента. Интересные данные, полученные в этом направлении, можно найти в книге R. Schmid, V. Urlacher (ed.) «Modern Biooxidation: Enzymes, Reactions and Applications» (Wiley, 2007). Но работы в этом направлении развиваются столь быстрыми темпами, что материал, собранный там, уже частично устарел. Использование цитохромов P-450 позволяет, например, окислять алканы (бутан, октан и др.) во вторичные спирты с высокой регио- и стереоселективностью (до 97% ee) в промышленных масштабах.

10.7.2. Метанмонооксигеназы

Наиболее полно охарактеризованная растворимая метанмонооксигеназа (*s*-ММО) из бактерии *Methylococcus capsulatus* состоит из трех белковых субъединиц. Гидроксилаза (белок А) с молекулярной массой 251 кДа содержит активный центр с биядерным кластером, в котором два атома железа в октаэдрическом окружении координированы с двумя остатками гистидина и четырьмя остатками глутаминовой кислоты, один из которых является мостиковым, а также связаны мостиковым гидроксид-ионом (рис. 10.42). В ее состав входит также регуляторный белок (15 кДа) и редуктаза С (36,8 кДа), содержащая флавинадениндинуклеотид (FAD) и биядерный железосерный кластер Fe_2S_2 . Все три субединицы почти полностью состоят из α -спиралей. Нативный белок димерен ($\alpha_2\beta_2\gamma_2$). Строение его определено методом РСА с разрешением 2,2 Å. Почти плоскую молекулу размером $60 \times 100 \times 120$ Å пересекает глубокая щель, открывающая доступ к ее центру (рис. 10.43).

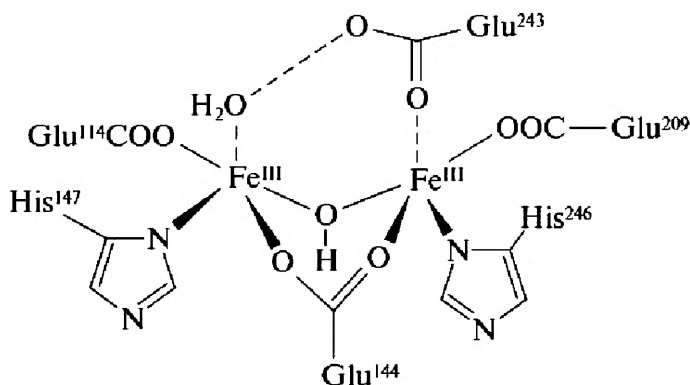


Рис. 10.42. Строение активного центра (*s*-ММО) из *M. capsulatus*



Рис. 10.43. Модель структуры (*s*-ММО) из *M. capsulatus*

Механизм окисления метана в метанол, катализируемого *s*-ММО, показан на рис. 10.44.

Как и в случае цитохрома Р-450, окисленная форма ММОН_{ox} принимает два электрона от редуктазы (субъединица С) и переходит в восстановленную форму ММОН_{red} . Молекула кислорода внедряется в нее и занимает мостиковое положение (интермедиат Р), затем трансформируется в интермедиат Q с двумя формально четырехвалентными атомами железа. Как видите, принцип активации кислорода в активном центре ММОН совершенно тот же, что и в активном центре цитохрома Р-450. Координация субстрата в непосредственной близости от активного центра сопро-

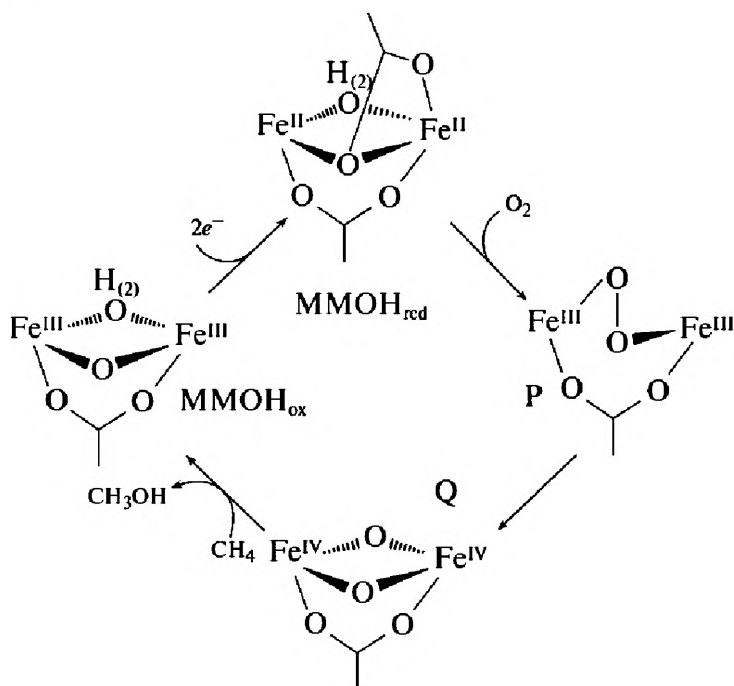


Рис. 10.44. Механизм окисления метана в метанол, катализируемого *s*-ММО

возбуждается размыканием одного из $\text{Fe}—\text{O}—\text{Fe}$ -мостиков, и гидроксилирование происходит точно так же, как на цитохроме P-450.

Строение короткоживущего интермедиата Q было предметом оживленных дискуссий. В частности, нельзя было исключить «открытую» структуру без связей $\text{Fe}—\text{O}—\text{Fe}$, но с двумя «феррильными группами» $\text{Fe}=\text{O}$. В этом случае аналогия с цитохромом P-450 была бы еще более полной. Вопрос был разрешен с помощью весьма тонкого эксперимента с использованием спектроскопии КР. Спектры работающей системы $\text{MMOH}_{\text{ox}} + \text{CH}_4 + \text{O}_2$, а также системы при отсутствии в ней субстрата и кислорода регистрировались с помощью специально сконструированного лазерного КР спектрометра. В экспериментах использовались изотопы кислорода $^{16}\text{O}_2$ и $^{18}\text{O}_2$. Построение разностных спектров

(вычитание спектров компонентов из суммарного спектра) позволило по изотопным сдвигам идентифицировать частоты деформационных колебаний Fe—O—Fe в четырехчленном цикле и тем самым строго доказать его присутствие. Прекрасный эксперимент! Желающие могут убедиться сами, прочитав работу: Banerjee R., Proshlyakov Y., Lipscomb J.D., Proshlyakov D.A. Structure of the key species in the enzymatic oxidation of methane to methanol // Nature, 2015, 518, 431—434).

Мембранно связанная метанмонооксигеназа (p-ММО) исследована гораздо хуже, чем цитохромы P-450 и s-ММО. Строение p-ММО из метанотрофа *Methylococcus capsulatus* было определено методом РСА с разрешением 2,8 Å. Этот фермент, состоящий из трех субъединиц А (22 кДа), В (24 кДа) и С (22 кДа), тримерен. Тример имеет цилиндрическую структуру длиной 105 Å и диаметром 90 Å (рис. 10.45). В нем три активных центра. Два из них, один, содержащий два атома меди, и второй с одним атомом меди, находятся в субъединицах В вне мембраны, а третий, предположительно занятый ионом железа, находится в мембране.

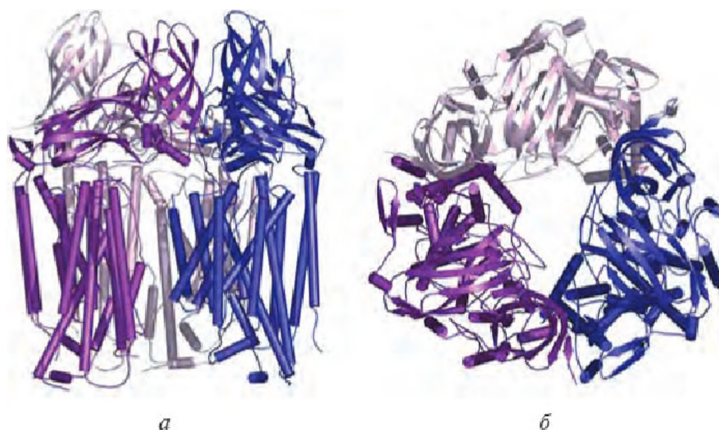


Рис. 10.45. Модель структуры p-ММО из *Methylococcus capsulatus*

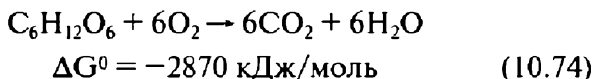
Относительно механизма действия этого интереснейшего фермента нет единого мнения и пока мало данных. Мы не будем их рассматривать здесь, но тем, кому это интересно, рекомендую последить за работами группы Эми Розенцвайг из Северозападного университета штата Иллинойс, которая является мировым лидером в этой области (см., например: *Lieberman R.L., Rosenzweig A.C. Crystal structure of a membrane-bound metalloenzyme that catalyses the biological oxidation of methane // Nature, 2005, 434, 177—182; Sirajuddin S., Rosenzweig A.C. Enzymatic Oxidation of Methane // Biochemistry, 2015, 54 (14), 2283—2294*).

10.8. Дополнение 2. Метаногенез

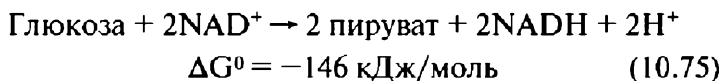
Мы снова встречаемся вне наших лекционных часов, но я надеюсь, что время и этого семинара будет потрачено не даром. Наша сегодняшняя задача состоит в том, чтобы понять, как возникают гигантские залежи газовых гидратов, о которых я рассказывал вам на лекции. Стоящая за этим исключительной важности явлением химия оказалась захватывающе интересной. Я полагаю, что любой современный химик должен быть с ней хотя бы немного знаком.

Огромные объемы биомассы, которые производит живая природа, вовлекаются в глобальный биогеохимический цикл углеродного обмена на нашей планете различными путями. Большая часть ее в ходе окислительных процессов с участием кислорода снова превращается в диоксид углерода и воду, из которых в ходе биосинтеза вновь образуются органические вещества. При этом освобождается большое количе-

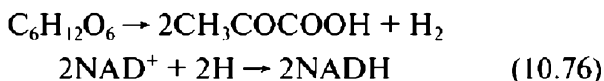
ство энергии. Окисление одного моля глюкозы дает 2870 кДж энергии, что и обеспечивает протекание всех жизненных процессов (10.74):



Однако биodeградация заметной части биомассы протекает в отсутствие кислорода. Останки живых организмов попадают в почву, осаждаются на дне пресных и соленых водоемов, собираются в болотах и маршах, где кислород отсутствует. Мы знаем, что распад глюкозы с выделением энергии может протекать и в анаэробных условиях. Каждый, кому доводилось пробежать 30 км на лыжах или соревноваться в каких-либо других стайерских дисциплинах, мог на себе ощутить последствия недостатка кислорода при катаболизме глюкозы. В этом случае процесс останавливается на стадии гликолиза. Стандартное уравнение гликолиза в учебнике биохимии выглядит так (10.75):

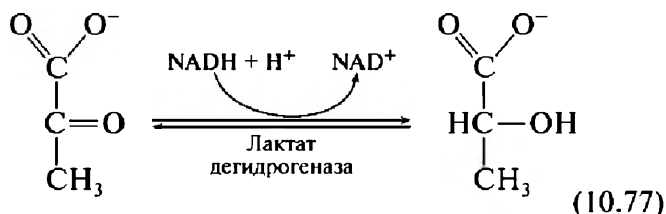


Но его можно записать и в другой форме: молекула глюкозы распадается на две молекулы пировиноградной кислоты и молекулу водорода, которую акцептирует уже известная нам окисленная форма никотинадениндинуклеотида (10.76):

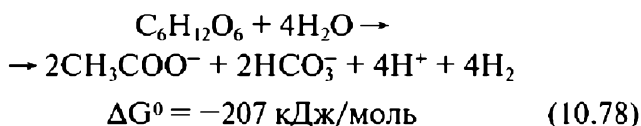


А затем NADH восстанавливает пируват до лактата, который и забивает ваши мышцы (10.77), и лишь

сауна и хороший массаж спасет вас от мышечных болей.

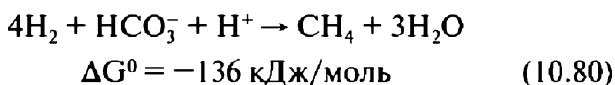


Термодинамически выгодны и трансформации глюкозы с образованием ацетата. Именно этот путь используют многие анаэробные бактерии. Синтез ацетата в них протекает в специальных органеллах гидрогеносомах, которые снабжают клетку энергией, запасаемой в виде АТФ, генерируя попутно молекулярный водород и диоксид углерода (10.79). Получаемая ими энергия в этих процессах в 10 раз меньше, чем в процессах полного окисления глюкозы кислородом (10.74), но она достаточна для развития этих микроорганизмов.



Поскольку образующийся молекулярный водород выступает как сильный ингибитор синтеза ацетата, бактерии нуждаются в помощниках, в симбионтах, которые бы потребляли этот водород. И такие симбионты в природе существуют. Это археи. Они иногда поселяются внутри бактериальной клетки, что имеет место, например, в клетках анаэроба *Plagiopyla frontata*. Они потребляют водород, образуемый

в его гидрогеносомах, восстанавливая CO_2 в виде бикарбоната до метана (10.80):



Ура! Мы добрались до цели! Деградация биомассы в анаэробных условиях протекает в несколько стадий. Первоначально белки, полисахариды и другие биополимеры, входящие в состав отмерших тканей, гидролизуются до мономеров — моносахаридов, аминокислот, карбоновых кислот, спиртов и других входящих в их состав компонентов. В процессах ферментации при анаэробном распаде (гликолизе) глюкозы и других органических соединений образуются пируват, а из него монокарбоновые кислоты (муравьиная, уксусная, масляная). Побочным продуктом в этих трансформациях является молекулярный водород. Симбионтные археи используют его, восстанавливая диоксид углерода (в виде бикарбоната) до метана.

Весьма примечательно, что термодинамика позволяет провести распад глюкозы с образованием диоксида углерода и метана (10.80) с выделением энергии и без участия внешнего окислителя:



Примером могут служить процессы, происходящие в желудках жвачных и термитов. Их организмы не вырабатывают ферментов, способных расщеплять 1,4β-гликозидные связи в целлюлозе. Расщепление целлюлозы до глюкозы в рубце жвачных осуществляется с помощью целлюлолитических ферментов, ко-

торые продуцируются живущими в нем анаэробными бактериями *Clostridium thennocellum*. Метаногенные археи, живущие в симбиозе с ними, превращают образующийся при этом молекулярный водород в метан. Поэтому каждая корова выдыхает около 100 л метана в день. Археи живут в пищеварительном тракте и многих других млекопитающих, в том числе в толстой кишке человека. Они живут в болотах и маршах, в рисовых чеках, в донных осадках пресноводных и соленых водоемов, в горячих источниках и в промерзлых почвах тундр. Архей особенно много в океанах, и, возможно, планктонные археи являются самой многочисленной группой ныне живущих организмов. Объем осуществляемого ими метаногенеза огромен. Ежегодно в атмосферу выбрасывается не менее 600 млн т метана. По некоторым оценкам, это количество даже превышает 1 млрд т. Таким образом, 1,0—1,5% углерода, участвующего в круговороте углерода в биосфере, проходит через стадию метана!

Археи — древнейшие живые существа, населяющие Землю. В классификации клеточных форм жизни они составляют особый домен наряду с бактериями и эукариотами. Это одноклеточные микроорганизмы, не имеющие ядра, а также каких-либо мембранных органелл. Помимо водорода, некоторые метаногенные археи могут использовать в качестве окисляемых субстратов соли муравьиной и уксусной кислот, метиловый спирт и метиламины. Кроме метаногенов, существуют и другие виды архей, которые, используя кислород или ионы металлов (Fe^{3+} , Mn^{4+}), способны окислять аммиак (*Nitrosopumilales*), сероводород или элементарную серу (*Sulfolobus*). Формы архей очень разнообразны — палочки, кокки, спиральные формы. На рис. 10.46 показана колония метаногенных архей *Methanosarcina*.

Среди представителей домена архей существует большое количество экстремофилов. Гипертермофилы *Pyrolobus fumarii*,

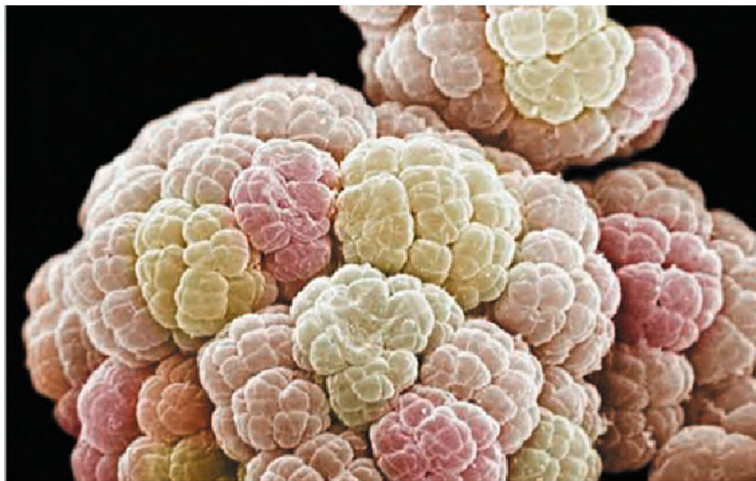


Рис. 10.46. Колония метаногенных архей *Methanosarcina*

обитающие около подводных гидротермальных источников, могут жить при 106°C и pH 5,5. Самое термотолерантное существо на планете Земля — *Methanopyrus kandleri* Strain 116, который выживает при 122°C . Теоретическим температурным пределом существования живых организмов является планка в 150°C . Удивительная термостабильность архей обусловлена особым строением их клеточных мембран. Их мембранные липиды построены не из сложных эфиров жирных кислот, как у эукариот (рис. 10.47а), а из простых эфиров многоатомных спиртов терпенового ряда, содержащих обычно 20 (рис. 10.47б) или 40 (рис. 10.47в) атомов углерода. Клеточные мембраны эукариот, как мы знаем, бислойные. А у термофильных архей мембрана построена из липидов, содержащих две гидрофильные головки, пришитые к длинной гидрофобной ленте (см. рис. 10.47в). Поэтому мембрана становится однослойной (рис. 10.47г), что придает ей особую стойкость по отношению к кислотам и термическим воздействиям.

Все химические реакции в живой клетке протекают при постоянной и достаточно низкой температуре. Энергия в клетке запасается в виде аденозинтрифос-

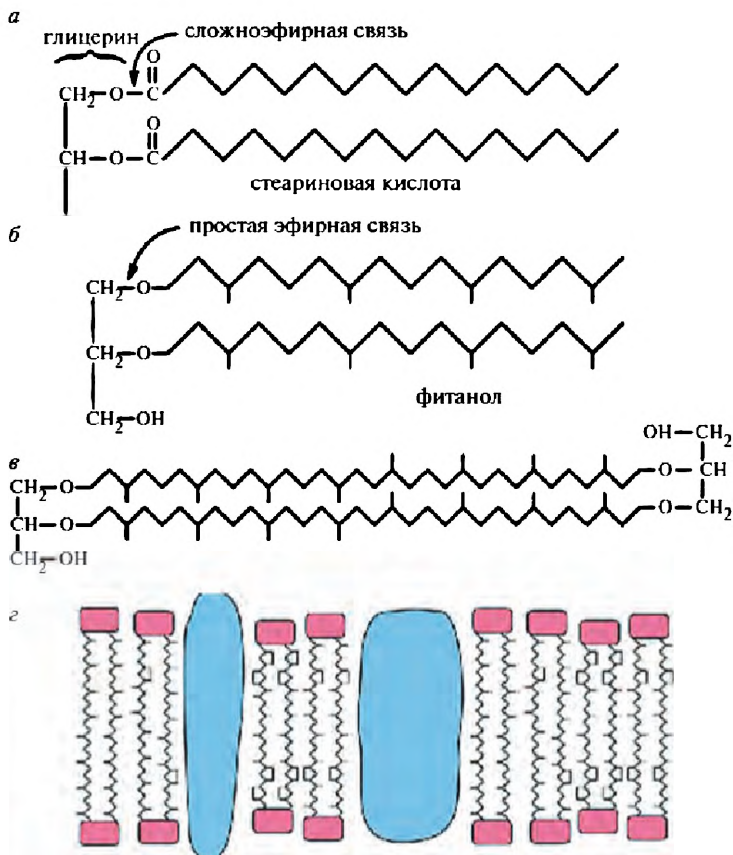
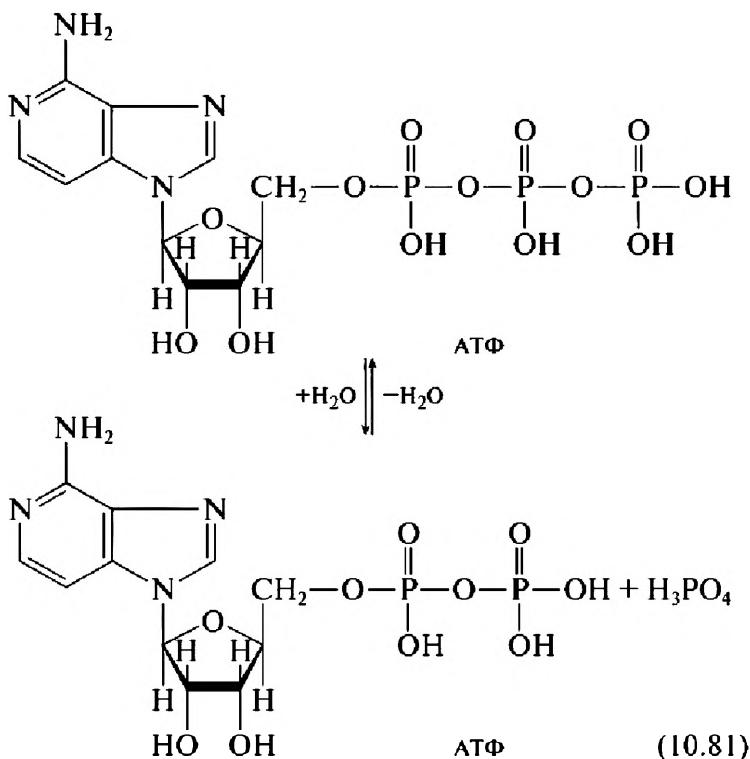
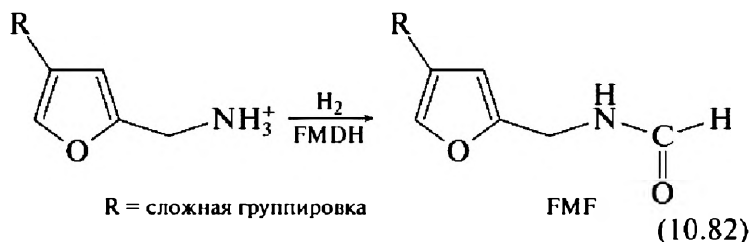


Рис. 10.47. Мембранные липиды архей построены из простых эфиров многоатомных спиртов терпенового ряда

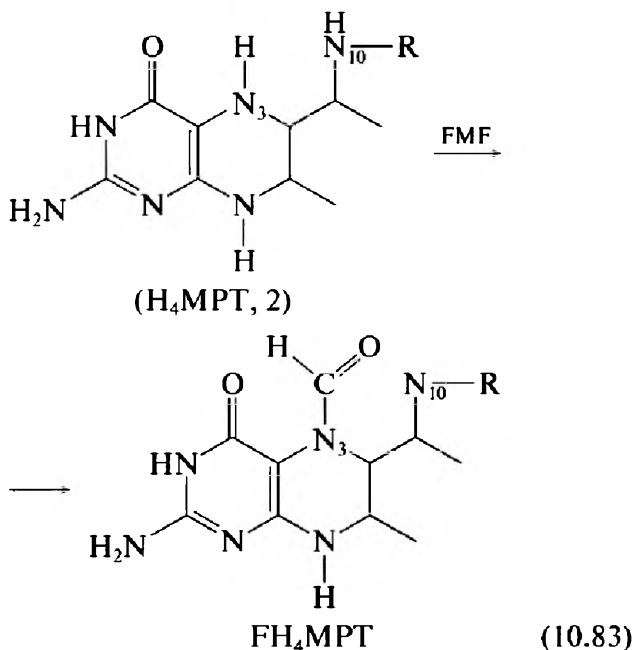
фата (АТФ) и переносится в химических превращениях с использованием обратимых реакций его синтеза и гидролиза в аденозиндифосфат (АДФ (10.81)), в которых выделяется или расходуется 30 кДж/моль. Если суммарный процесс требует большего количества энергии, или в ходе его большее количество энергии выделяется, то он должен осуществляться в несколько стадий.



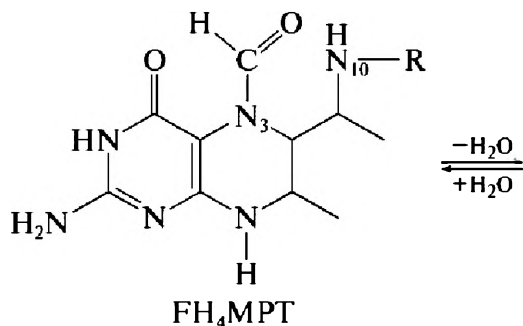
Превращение CO_2 в метан — многостадийный процесс, катализируемый несколькими ферментами. Он начинается с присоединения молекулы CO_2 по аминогруппе метанофурана (1) и восстановления образовавшегося карбамата до формилметанофурана (FMF) под действием фермента формилметанофурандегидрогеназы (FMDH, 10.82).

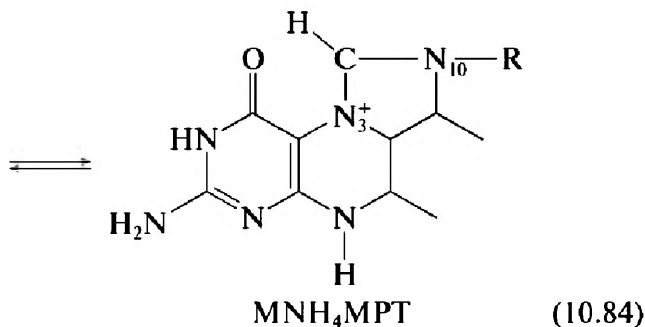


Вторая стадия (10.83) — перенос формильной группы с FMF на атом азота N_3 в тетрагидрометанооптерине (H_4MPT , 2) с образованием его формильного производного FH_4MPT .

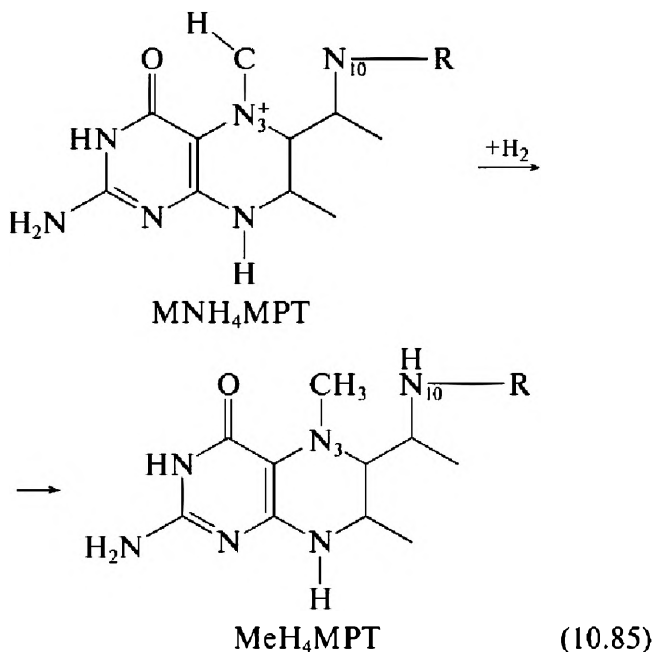


Затем следует отщепление молекулы воды от FH_4MPT с образованием метенильного производного MNH_4MPT (10.84). Эта стадия обратима.

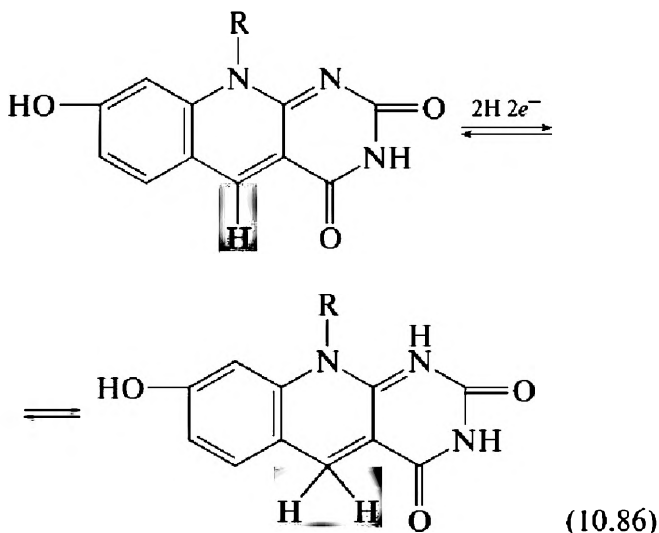




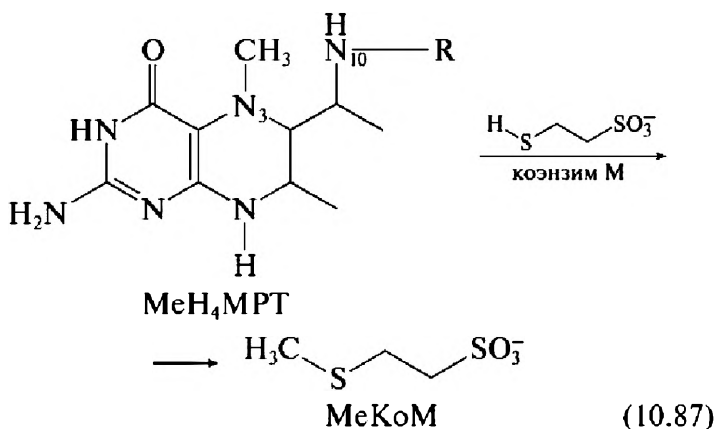
На следующей стадии происходит восстановление MNH_4MPT до метильного производного MeH_4MPT (10.85):



В качестве донора водорода на этой стадии выступает восстановленная форма коэнзима F-420, который способен претерпевать обратимые окислительно-восстановительные превращения (10.86):



После этого метильная группа с MeH_4MPT под действием фермента метилтрансферазы переносится на атом серы коэнзима М (10.87) с образованием метилкоэнзима М (MeKoM):



Самой интересной в этой последовательности реакций является последняя стадия — восстановление MeKoM до метана с участием 7-меркаптогептаноил-

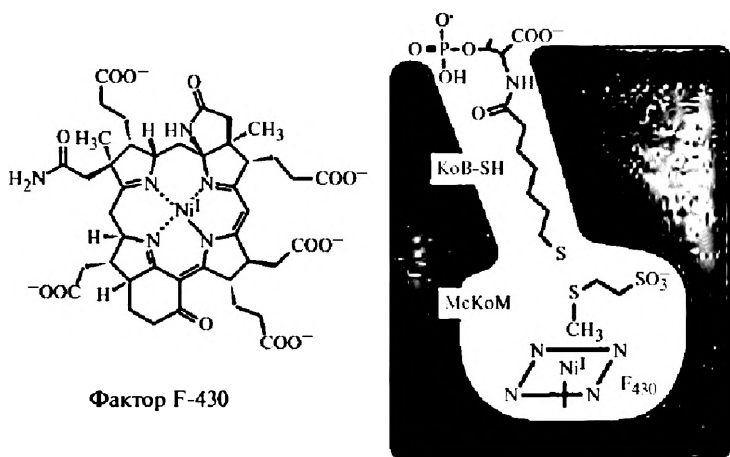


Рис. 10.48. Фактор F-430 в гидрофобном канале фермента метил-коэнзим-М-редуктазы

проникает «гидрофобный хвост» KoB-SH , после чего происходит ионизация связи SH (2) и восстановление $\text{Ni(II)} \rightarrow \text{Ni(I)}$ за счет переноса электрона от тиолат-аниона. На рис. 10.49 как раз и представлена схематически структура интермедиата (3). Метилкоэнзим-М проникает в полость, и именно на этом этапе, по всей видимости, формируется связь S-S . После этого метильная группа переносится на атом никеля (окислительное присоединение). Протолиз связи C-Ni(II) приводит к образованию метана, который покидает гидрофобный карман, возвращая в каталитический цикл окисленную форму фактора F-430. Эта схема и в настоящее время является предметом дискуссий. Существуют и другие гипотезы, в которых рассматривается образование в качестве интермедиатов комплексов Ni(III) .

Вот одна из последних работ, по ссылкам из которой легко проследить ход обсуждения: Wongnate T., Sliwa D., Ginovska B.,

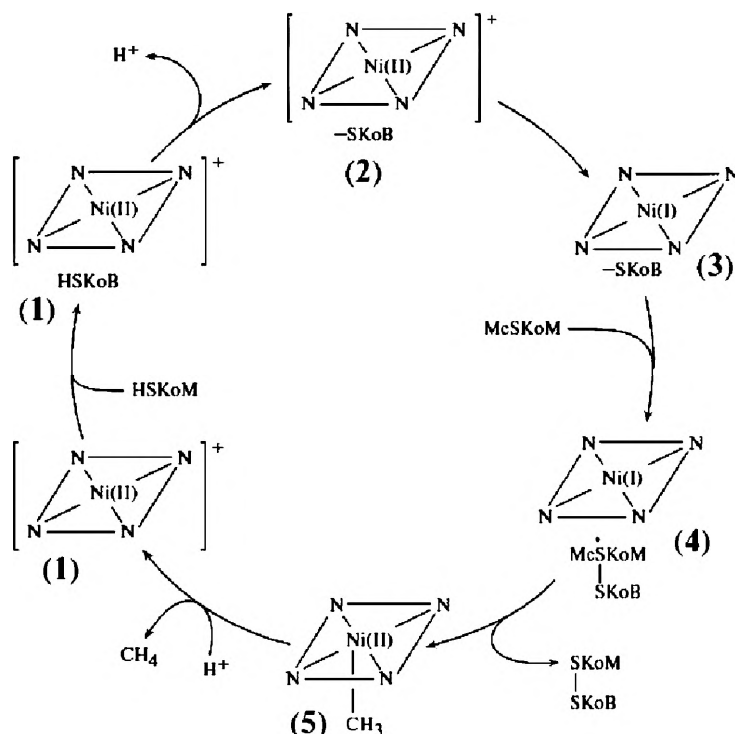


Рис. 10.49. Наиболее вероятная схема каталитического цикла последней стадии метаногенеза с участием метилкоэнзим-М-редуктазы

Smith D., Wolf M.W., Lehnert N., Raugei S., Ragsdale S.W. The radical mechanism of biological methane synthesis by methyl-coenzyme M reductase // *Science*, 2016, 352, 953—958.

Структура самой метилкоэнзим-М-редуктазы достаточно хорошо изучена. Данные РСА получены в отличной работе Тауэра (*Science*, 1997, 278(5342), 1457—1462) (рис. 10.50). Белок содержит три субъединицы, образующие димер с молекулярной массой 300 кДа. Каждая молекула содержит два активных центра.

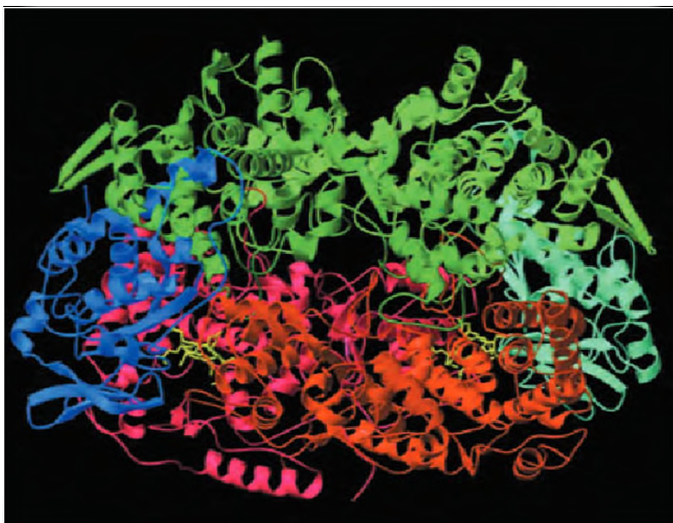


Рис. 10.50. Модель структуры метилкоэнзим-М-редуктазы

10.9. Заключение

Мы завершили рассмотрение химии алканов. Мой учитель академик А.Н. Несмеянов после окончания лекции о химии алканов в 1964 г. сказал мне, своему лекционному ассистенту: «Мне не очень интересно рассказывать все это студентам. Это невкусная химия. В ней уже много лет не происходит ничего нового». Но, как вы теперь уже знаете, все очень быстро изменилось. Химия алканов быстро превратилась в междисциплинарную область, в которой совместными усилиями химиков, технологов, физиков и биологов получены исключительно интересные результаты огромной практической важности. Каждый новый шаг вперед в ней открывает новые перспективы и выдвигает новые все более сложные задачи, которые ждут ваших пытливых умов.

ЛЕКЦИЯ 11

ХИМИЯ АЛКЕНОВ

Содержание лекции

- 11.1. Введение. Классификация, структура и физические свойства алкенов
- 11.2. Спектральные характеристики алкенов
 - 11.2.1. ИК-спектроскопия
 - 11.2.2. Спектроскопия в видимой и УФ-области
 - 11.2.3. Спектроскопия ^1H -ЯМР
 - 11.2.4. Спектроскопия ^{13}C -ЯМР
 - 11.2.5. Потенциалы ионизации и электронное сродство алкенов
 - 11.2.6. Масс-спектрометрия
- 11.3. Методы получения алкенов в промышленности
- 11.4. Лабораторные методы получения алкенов
 - 11.4.1. Дегидрогалогенирование и дегалогенирование галогенированных производных алканов
 - 11.4.2. Дегидратация спиртов
 - 11.4.3. Гидрирование алкинов и восстановление алкинов щелочными металлами в жидком аммиаке
 - 11.4.4. Элиминирование по Гофману и реакция Коупа
 - 11.4.5. Реакция Виттига
 - 11.4.6. Реакция МакМурри
 - 11.4.7. Реакции кросс-сочетания
 - 11.4.7.1. Реакция Хека
 - 11.4.7.2. Реакция Сузуки
- 11.5. Химические свойства алкенов
 - 11.5.1. Реакции электрофильного присоединения Ad_E
 - 11.5.1.1. Галогенирование и сопряженное присоединение
 - 11.5.1.2. Гидрогалогенирование. Правило Марковникова
 - 11.5.1.3. Гидратация алкенов
 - 11.5.1.4. Оксимеркурирование алкенов
 - 11.5.1.5. Гидроборирование (реакция Брауна)
 - 11.5.1.6. Реакция Риттера

- 11.5.1.7. Присоединение сульфенгалогенидов
- 11.5.1.8. Присоединение карбенов по двойной связи алкенов
- 11.5.2. Окисление алкенов
 - 11.5.2.1. Реакция Вагнера и *цис*-гидроксилирование алкенов
 - 11.5.2.2. Эпоксидирование алкенов. Реакция Прилежаева
 - 11.5.2.3. Озонолиз алкенов
 - 11.5.2.4. Вакер-процесс
- 11.5.3. Каталитическое гидрирование алкенов
- 11.5.4. Полимеризация и олигомеризация алкенов
- 11.5.5. Гидроформилирование алкенов
- 11.5.6. Гидросилилирование алкенов
- 11.5.7. Метатезис алкенов
- 11.6. Заключение

11.1. Введение. Классификация, структура и физические свойства алкенов

Мы уже знаем, что органические молекулы с линейными и разветвленными скелетами могут содержать двойные и тройные углерод-углеродные связи (см. лекцию 2). Гомологический ряд алкенов с общей формулой C_nH_{2n} нам хорошо известен по школьной программе, и со многими алкенами мы уже встречались.

В дополнение к скелетной изомерии для алкенов характерна также изомерия, связанная с положением и *конфигурацией* двойной связи. Напомню, что *конфигурация* — пространственное расположение атомов или групп в молекуле, которому соответствует один или несколько минимумов на поверхности потенциальной энергии, переход из которых в минимумы, соответствующие другим конфигурациям, невозможен без разрыва и замыкания химических связей, что в по-

давлиющем большинстве случаев связано с преодолением высоких энергетических барьеров. Понятия *конфигурация* и *конформация* были детально разобраны в лекции 8.

По положению двойной связи различаются терминальные алкены и интернальные алкены. Интернальные алкены существуют как *Z* (*цис*-) и *E* (*транс*-)-изомеры относительно двойной связи (рис. 11.1).

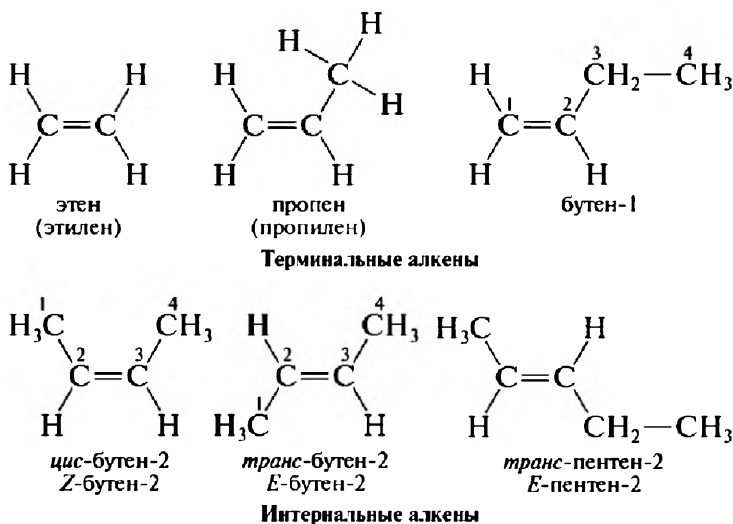


Рис. 11.1. Терминальные и интернальные алкены

Обозначения *Z* и *E* происходят от немецких слов *zusammen* — «вместе» и *entgegen* — «против». В полизамещенных алкенах отнесение конфигураций (*Z*- и *E*-) определяется правилами старшинства заместителей. В структурах, показанных на рис. 11.2, старшими заместителями являются Cl и $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$.

Взаимопревращения *Z*- и *E*-алкенов, которые относятся к разным конфигурациям, требуют разрыва π -связи и поэтому могут протекать только при высоких температурах. Например, взаимодействие *цис*- и *транс*-1,2-дидейтероэтиленов в газовой фазе происходят только при температурах около 500°C (рис. 11.3) с энергией активации 65 ккал/моль .

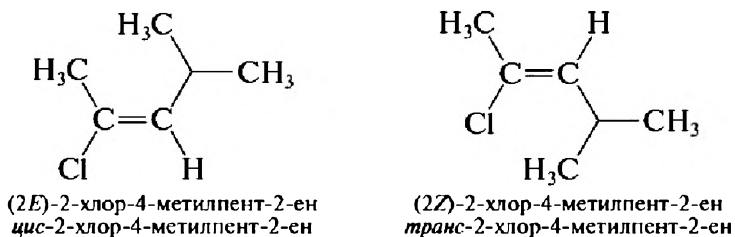


Рис. 11.2. Отнесение конфигураций в полизамещенных алкенах определяется правилами старшинства заместителей

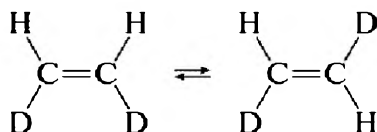


Рис. 11.3. Взаимопревращения *цис*- и *транс*-1,2-дидейтероэтиленов в газовой фазе протекают при температурах 500 °С

В отличие от алканов ациклические алкены в природе практически не встречаются. Они в низких концентрациях были обнаружены в некоторых типах нефтей. Первый член ряда алкенов, этилен (C_2H_4), является гормоном растений, регулирующим созревание плодов, и в малых концентрациях в них синтезируется. В природе существует большое количество циклоалкенов, а также функциональных производных ациклических и циклических алкенов, с которыми мы познакомимся в дальнейшем.

Интересный факт. Мускалур (*цис*-трикозен-9) — один из немногих природных алифатических алкенов. Это половой аттрактант самки домашней мухи (*Musca domestica*) (рис. 11.4).

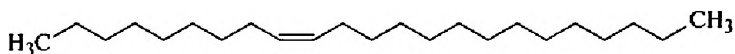


Рис. 11.4. Мускалур (*цис*-трикозен-9) — половой аттрактант самки домашней мухи (*Musca domestica*)

Низшие алкены в высоких концентрациях обладают наркотическим эффектом и раздражают дыхательные пути.

Алкены кипят и плавятся при более высоких температурах, чем алканы с тем же числом углеродных атомов (табл. 11.1). При нормальных условиях алкены с C_2H_4 до C_4H_8 — газы; с пентена C_5H_{10} до гексадецена $C_{17}H_{34}$ включительно — жидкости, а начиная с октадецена $C_{18}H_{36}$ — твердые вещества. Алкены не растворяются в воде, но хорошо растворяются в органических растворителях.

Структурные изомеры алкенов различаются по своей термодинамической устойчивости. Энергия двойной связи $C=C$ (598 кДж/моль) меньше удвоенной энергии связи $C-C$ (2×356 кДж/моль = 712 кДж/моль, см. лекцию 4). Поэтому энергия (теплота), выделяющаяся в реакции гидрирования алкенов, может быть хорошей мерой термодинамической их устойчивости: чем меньше теплота гидрирования, тем устойчивее алкен. Некоторые данные по теплотам гидрирования алкенов приведены в таблице 11.2.

Все известные данные по теплотам гидрирования, теплотам образования и теплотам сгорания алкенов показывают, что их термодинамическая стабильность уменьшается в ряду, показанном на рис. 11.5.

Относительная термодинамическая устойчивость алкенов растет с увеличением числа заместителей при двойной связи. *Транс*-изомеры устойчивее *цис*-изомеров. Наименее устойчивы терминальные изомеры. Эти закономерности нам понадобятся в дальнейшем.



Таблица 11.1. Температуры кипения, температуры плавления и плотности алкенов

№	Название	Формула	$T_{\text{плавления}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{кипения}}, ^\circ\text{C}$	Плотность, d_4^{20}
1	Этилен	C_2H_4	-169,1	-103,7	0,5700
2	Пропилен	C_3H_6	-187,6	-47,7	0,5193
3	Бутен-1	C_4H_8	-185,3	-6,3	0,5951
4	цис-Бутен-2	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$	-138,9	3,7	0,6213
5	транс-Бутен-2	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$	-105,5	0,9	0,6042
6	2-Метилпропен-1	$\text{CH}_3-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$	-140,4	-7,0	0,5942*
7	Пентен-1	C_5H_{10}	-165,2	30,1	0,6405
8	Гексен-1	C_6H_{12}	-139,8	63,5	0,6730
9	Гептен-1	C_7H_{14}	-119,0	93,6	0,6970
10	Октен-1	C_8H_{16}	-101,7	121,3	0,7140
11	Гексадецен	$\text{C}_{17}\text{H}_{34}$	4,1	284,4	0,7811

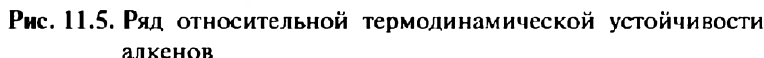
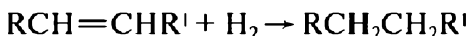
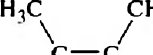
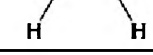


Таблица 11.2. Теплоты гидрирования некоторых алкенов



Алкен	$-\Delta H$, ккал/моль	Алкен	$-\Delta H$, ккал/моль
$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	32,8		28,6
$\text{CH}_2=\text{CHCH}_3$	30,1		27,6
$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$	30,3	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHCH}_3$	26,9
$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	30,1	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	26,6

11.2. Спектральные характеристики алкенов

11.2.1. ИК-спектроскопия

В ИК-спектрах алкенов всегда наблюдаются полосы валентных колебаний одинарных связей ν_{CH} и ν_{CC} , которые мы видели в спектрах алканов. Характерно, что полосы валентных колебаний ν_{CH} протонов при двой-

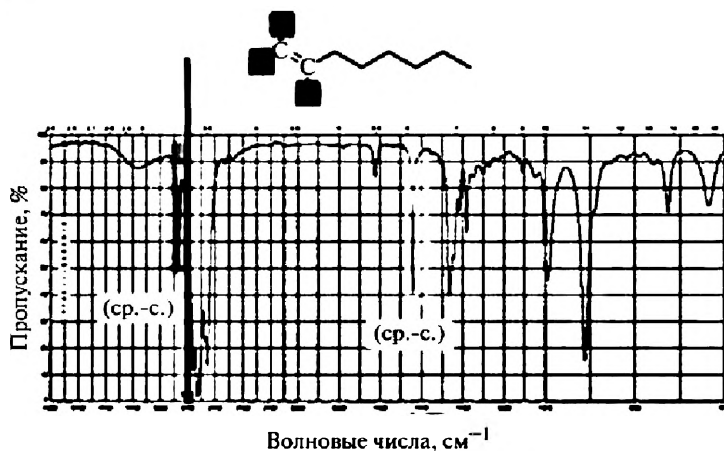


Рис. 11.6. ИК-спектр октена-1 (чистая жидкость)

ной связи смещены в сторону более высоких частот по сравнению с теми же полосами для протонов при sp^3 -гибридных атомах углерода. Эти полосы средней или высокой интенсивности обычно лежат в области $3000\text{--}3100\text{ см}^{-1}$. Такую полосу (она помечена синим) легко найти в ИК-спектре октена-1 (рис. 11.6). В нем мы также видим характеристическую полосу валентных колебаний двойной связи $C=C$ $\nu_{C=C}$ (помечена желтым). В спектрах алкенов эти полосы средней интенсивности лежат в области $1620\text{--}1675\text{ см}^{-1}$ (табл. 11.3). Интенсивность полосы снижается при увеличении степени замещения при двойной связи. Разумеется, этой полосы нет в ИК-спектре этилена, поскольку в этой симметричной молекуле валентное колебание связи $C=C$ не связано с изменением дипольного момента. Но в КР-спектрах полосы $\nu_{C=C}$ всегда проявляются и имеют высокую интенсивность.

Задание. Сравните ИК-спектр октена-1 со спектрами додекана и изооктана, приведенными в предыдущей лекции.

Таблица 11.3. Полосы поглощения в ИК-спектрах алкенов

Валентные колебания связей C—H		
$R_2C=CH_2$	3095—3075	Могут наблюдаться мультиплеты
$R_2C=CHR$	3045—3010	Дифференциация <i>цис</i> - и <i>транс</i> -изомеров невозможна
Валентные колебания связей C=C		
<i>транс</i> - $RCH=CHR$	около 1675	Полосы умеренной и высокой интенсивности, пригодные для идентификации ациклических и ненасыщенных систем
<i>цис</i> - $RCH=CHR$	около 1660	
$RCH=CR_1R_2$	около 1670	
$R_2C=CH_2$	около 1650	
$RCH=CH_2$	около 1640	

11.2.2. Спектроскопия в видимой и УФ-области

Алкены с изолированными двойными связями имеют интенсивную (ϵ от 6500 до 12 000) широкую полосу поглощения, обусловленную переходом $\pi \rightarrow \pi^*$, в области вакуумного (дальнего) ультрафиолета 165—200 нм. Наличие алкильных заместителей смещает эту полосу в длинноволновую область. Эту полосу не удастся регистрировать на рутинных спектрометрах, и поэтому нельзя использовать для спектральной идентификации.

11.2.3. Спектроскопия 1H -ЯМР

Спектры протонного магнитного резонанса алкенов, содержащих атомы водорода при двойной связи, всегда содержат сигналы этих водородов в области 5—6 м.д. Резонансный сигнал самого этилена лежит при 5.25 м.д. Влияние заместителей на химические сдвиги этих протонов подчиняется аддитивным правилам. В качестве примера на рис. 11.7 показан спектр 1H -ЯМР октена-1, записанный на приборе с резонансной частотой 90 МГц.

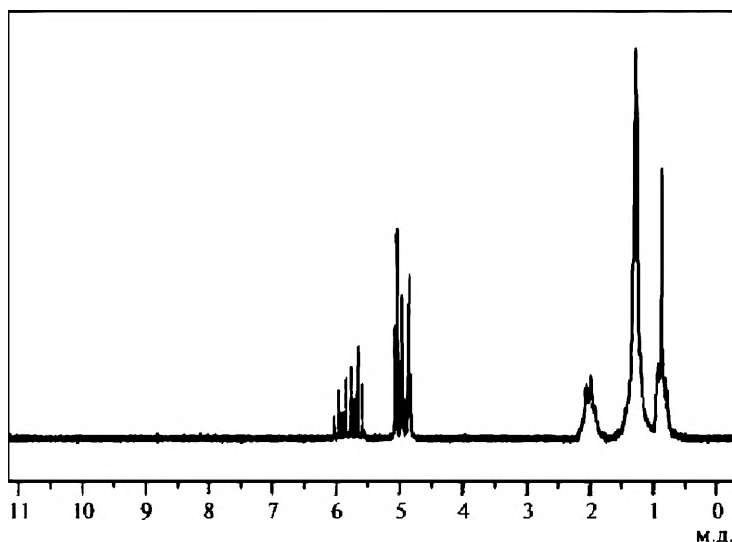


Рис. 11.7. Спектр ^1H -ЯМР октена-1 (90 МГц, 10%-ный раствор в CDCl_3)

В сильном поле мы видим сигналы алифатических протонов при sp^3 -гибридных атомах углерода. Сигнал протонов концевой CH_3 -группы лежит при 0,87 м.д. Широкий пик в области 1,04—1,54 м.д. принадлежит протонам пяти CH_2 -групп от C(4) до C(7), сигнал пары аллильных протонов при C(3) расположен при 2.02 м.д.

Отчетливо выделяются резонансные сигналы протонов при C(1) — 4,91—4,97 м.д. и при C(2) — при 5,77 м.д. с ярко выраженной мультиплетностью. Эту слабопольную часть спектра (ABX — часть ABXY_2 спиновой системы) легко упростить, записав спектр двойного резонанса с облучением сигнала при 2,02 м.д. Тогда из спектра легко определить все константы спин-спинового взаимодействия между тремя олефиновыми протонами. Вицинальные константы

$^3J_{HH}$ в спектрах алкенов, как вам, конечно, известно, положительны и очень характеристичны. Для них всегда выполняется соотношение $^3J_{HH}(транс) > ^3J_{HH}(цис)$. Оно позволяет надежно определять конфигурацию алкенов. В этом спектре $^3J_{HH}(транс) = 16$ Гц, $^3J_{HH}(цис) = 10$ Гц. В спектрах алкенов наблюдаются и дальние «аллильные» КССВ $^4J_{HH}$, которые обычно лежат в диапазоне от 1,2 до 1,8 Гц (эти константы отрицательны). Из приведенных данных следует, что 1H -ЯМР — информативный метод для определения строения алкенов.

11.2.4. Спектроскопия ^{13}C -ЯМР

Спектры ^{13}C — $\{^1H\}$ -ЯМР алкенов всегда дают почти полную информацию о структуре углеродного скелета. Резонансные сигналы олефиновых углеродов лежат в области 120—140 м.д. В качестве примера на рис. 11.8 показан спектр ^{13}C — $\{^1H\}$ -ЯМР октена-1 на частоте 25 МГц. На этом рисунке из-за близости химических сдвигов произошло наложение только сигналов C(5) и C(6). Еще раз напомним вам, что в условиях полного двойного резонанса с протонами интенсивности углеродных сигналов искажаются и не соответствуют более числу ядер. Это связано с различием времен релаксации и ядерных эффектов Оверхаузера. Поэтому иногда сигналы углеродных атомов, не несущих протонов («четвертичные углероды»), могут иметь очень маленькую интенсивность.

Тому, кто хочет освежить в памяти сведения о спектроскопии ^{13}C -ЯМР, рекомендую еще раз просмотреть лекцию 7 вводного курса по ЯМР.

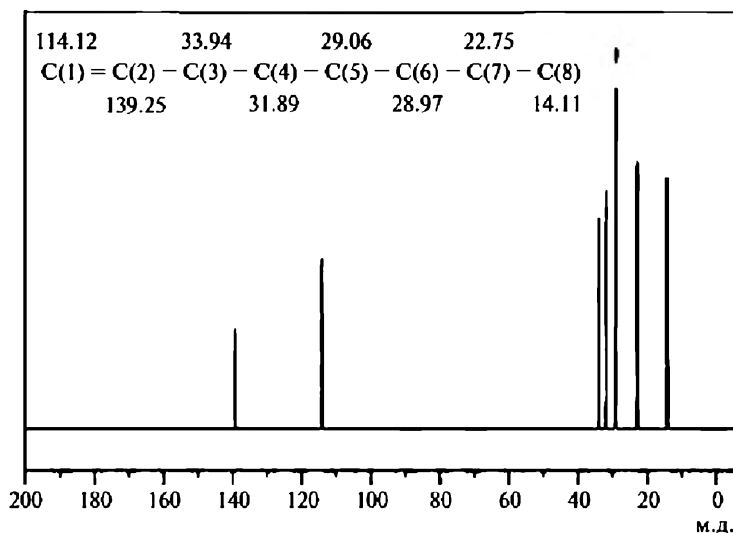


Рис. 11.8. Спектр $^{13}\text{C} - \{^1\text{H}\}$ -ЯМР октена-1 на частоте 25 МГц

11.2.5. Потенциалы ионизации и электронное сродство алкенов

Значения потенциалов ионизации (ПИ) нескольких алкенов, полученные методом фотоэлектронной спектроскопии, приведены в табл. 11.4. Экспериментальные данные по величинам электронного сродства (ЕА) алкенов очень немногочисленны. Поэтому в таблице 11.4 я собрал величины, рассчитанные методом Хартри — Фока (базис 6-31G**). Специальное тестирование этого метода на больших наборах органических молекул показало, что найденные в этом приближении величины ЕА воспроизводятся в экспериментах с точностью $\pm 0,3$ эВ. Экспериментальное значение ЕА для этилена, приведенное в первой строке в скобках, действительно с этой точностью воспроизводится.

Таблица 11.4. Значения потенциалов ионизации (ПИ) и электронного сродства (ЕА) для некоторых алкенов

№	Углеводород	ПИ, эВ	ЕА, эВ
1	Этилен	10,51	-1,78 (-1,55 ± 0,3)*
2	Пропилен	9,74	-1,99
3	Бутен-1	9,62	-1,90
4	$(\text{CH}_3)_3\text{CCH}=\text{CH}_2$	9,45	-1,79
5	<i>цис</i> -Бутен-2	9,12	-2,22
6	<i>транс</i> -Бутен-2	9,12	-2,10
7	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	8,44	-2,27
8	<i>цис</i> -Гексен-3	8,94	
9	<i>транс</i> -Гексен-3	8,96	
10	<i>цис</i> -Октен-4	8,84	
11	<i>транс</i> -Октен-4	8,30	

* Экспериментальные данные.

Сравнивая значения ПИ алкенов с данными для алканов, которые я приводил на предыдущей лекции (табл. 10.4), сразу отмечаем, что ПИ этилена на 1,1 эВ ниже, чем ПИ этана. Эта разность примерно сохраняется и при переходе к другим парам алкен — алкан с одинаковым числом углеродных атомов. Таким образом, как и следовало ожидать, π -ВЗМО этилена и других алкенов лежат значительно выше по энергии, чем ВЗМО алканов. Диаграммы МО этана и этилена мы уже детально рассмотрели в лекции 4 (см. рис. 4.7 и 4.8). Я снова здесь их вам показываю для напоминания (рис. 11.9). На этом рисунке границы между граничными МО обозначены пунктиром.

Как мы видим, алкены должны проявлять и действительно проявляют значительно более высокую активность во взаимодействии с электрофилами. Как вы помните (см. лекцию 6, табл. 6.1), важной характе-

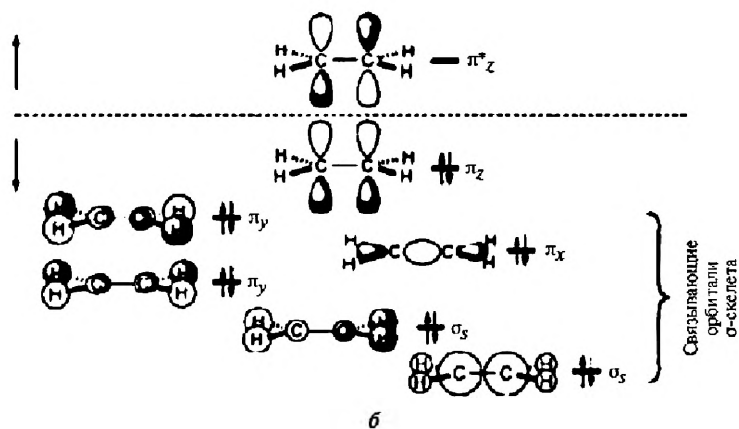
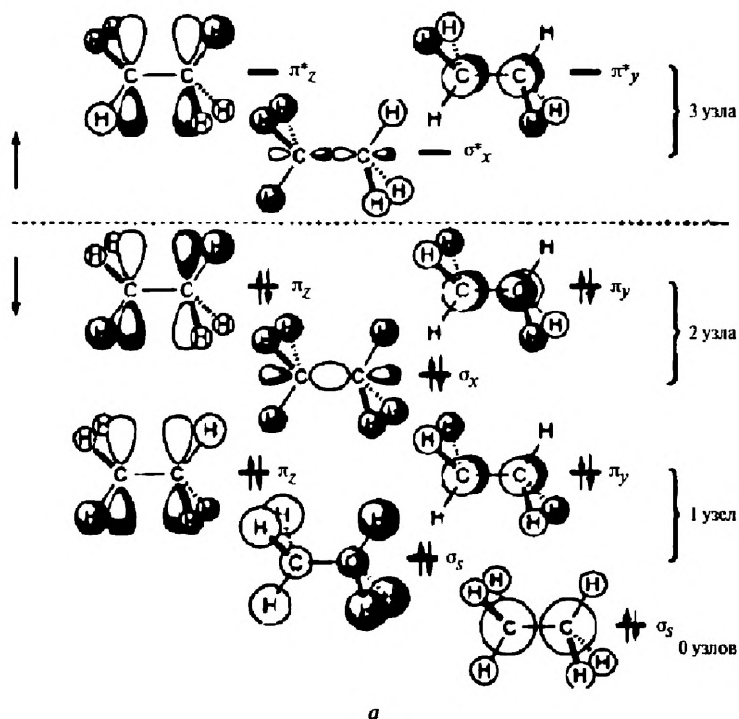


Рис. 11.9. Диаграммы МО этана (а) и этилена (б). Границы между граничными МО обозначены пунктиром

ристикой донорной способности органических молекул по отношению к протону как простейшему электрофилу являются значения сродства к протону $E_{РА}$. Значения $E_{РА}$ для этана и этилена составляют -601 и -680 кДж/моль соответственно.

Замещение алкильными группами при двойной связи приводит к почти монотонному снижению ПИ, что, очевидно, является следствием индуктивного эффекта и гиперконъюгации (см. лекцию 4).

Несколько иначе выглядят данные по значениям ЕА. Во-первых, сразу же отметим, что анион-радикалы алкенов, так же как и анион-радикалы алканов, метастабильны (значения ЕА отрицательны). Однако НСМО алкенов лежат ниже по энергии, чем НСМО алканов. Соответственно, алкены должны легче вступать во взаимодействие с нуклеофилами, чем алканы. Отметим еще одну важную особенность. В ряду алканов ЕА растет при увеличении длины цепи, так как увеличивается степень делокализации отрицательного заряда по σ -связям скелета. В ряду алкенов наблюдается обратная тенденция. Электронное сродство падает по мере увеличения числа заместителей при двойной связи. Просмотрите еще раз материал лекции 4, вспомните, как работает эффект гиперконъюгации, и вы легко сможете объяснить эту тенденцию.

11.2.6. Масс-спектрометрия

В масс-спектрах алкенов под электронным ударом всегда наблюдаются пики молекулярных ионов. Основное направление фрагментации — расщепление связи $C-C$ в аллильном положении — обусловлено высокой стабильностью образующихся при этом катионов аллильного типа. В качестве примера на

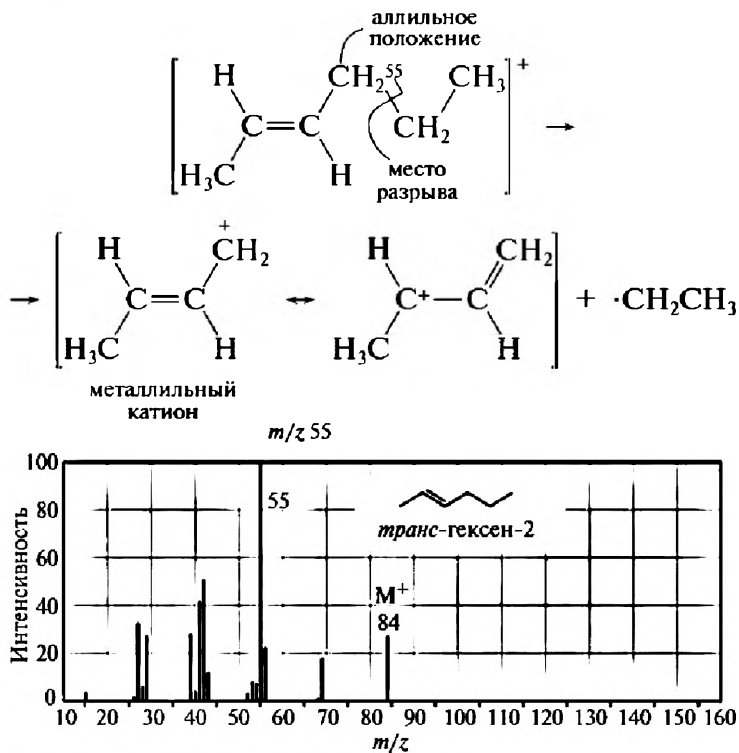


Рис. 11.10. Масс-спектр *транс*-гексена-2

рис. 11.10 показан масс-спектр *транс*-гексена-2. Самый интенсивный пик в этом спектре принадлежит металлильному катиону.

Масс-спектры алкенов весьма характеристичны, и их удобно использовать для идентификации соединений этого класса.

11.3. Методы получения алкенов в промышленности

Этилен — самое производимое органическое соединение в мире и занимает второе место по объемам

производства после серной кислоты. Общее мировое производство этилена в 2012 г. превысило 120 млн т и продолжает расти на 2—3% в год. Основным промышленным методом получения этилена является пиролиз жидких дистиллятов нефти или низших насыщенных углеводородов при 800—950 °С и давлении 0,3 МПа. Мы уже обсуждали этот процесс в предыдущей лекции. Наибольший выход этилена — до 50% — достигается при использовании в качестве сырья этана, пропана и бутана. Их пиролиз проводят в присутствии водяного пара.

Основное направление использования этилена — производство полиэтиленов разных марок, мировой объем которого в 2014 г. достиг 73 млн т! Этилен используется и в других многотоннажных промышленных технологиях для производства винилхлорида, стирола, этиленгликоля, этиленоксида, этаноламинов, этанола, диоксана, дихлорэтана, уксусного альдегида и уксусной кислоты. Полимеризацией производных этилена получают поливинилацетат, поливинилхлорид, каучуки и смазочные масла. Мы более подробно рассмотрим эти направления в этой лекции позже.

Пропилен — также продукт нефтепереработки. Более 60% его получают вместе с этиленом в установках термического крекинга, а около 35% в качестве продукта каталитического крекинга. Пропилен получают также дегидрированием пропана над хромовым оксидным катализатором $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ (около 3%). Мировое производство пропилена в 2010 г. достигло 90 млн т. Более 60% его используется в производстве полипропилена (около 55 млн т в 2012 г.). Также из пропилена

получают кумол, окись пропилена, акрилонитрил, изопропанол, глицерин и масляный альдегид.

Бутен-1 в основном выделяют из бутен-бутиленовой фракции пиролиза, но также получают димеризацией этилена в присутствии триэтилалюминия или с использованием циркониевых и никелевых катализаторов. Бутилены применяют для производства бутадиена, изопрена, полиизобутилена, бутилкаучука, метилэтилкетона и других продуктов.

Изобутилен (3-метилпропен, $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$) получают не только выделением из продуктов пиролиза нефтяных фракций, но также дегидратацией трет.бутанола и дегидрированием изобутана. Его полимеризацией получают так называемый *бутилкаучук* (полиизобутилен). Он также используется как интермедиат при синтезе метил-*трет*-бутилового эфира (МТБЭ), который широко используется как добавка к моторным топливам (до 15%), повышающая октановое число бензинов. Изобутилен применяют также для синтеза антиоксидантов в синтезе Фриделя — Крафта при алкилировании анизола и толуола.

Высшие линейные α -олефины от C_4 до C_{20} в промышленности используют как исходные соединения для производства полимеров, жирных кислот, меркаптанов, высших спиртов (пластификаторы), добавок к смазкам, детергентов, гидравлических жидкостей. Их получают главным образом путем каталитической олигомеризации этилена с использованием в качестве катализаторов комплексов титана, никеля или хрома (11.1). Мы рассмотрим данные реакции в конце этой лекции подробно.



Механизмы таких процессов мы рассмотрим во второй части этой лекции. По прогнозам, объем производства высших линейных α -олефинов к 2020 г. достигнет 5,16 млн т, что составит в стоимостном выражении более 10 млрд долл. США.

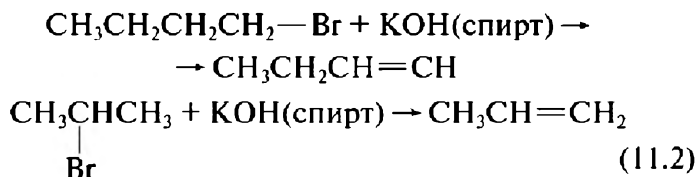
11.4. Лабораторные методы получения алкенов

Итак, промышленные методы синтеза алкенов из алканов не селективны и приводят, как правило, к смесям продуктов, которые необходимо разделять различными методами. В лабораторной практике всегда предпочтение отдается методам, которые позволяют получить целевой алкен с максимальным выходом при минимальных загрязнениях побочными продуктами. Обычно исходными соединениями в таких синтезах служат функциональные производные алифатического ряда. Многие классические методы синтеза алкенов нам знакомы из школьного курса химии. Их можно разделить на три большие группы. Методы, в которых сохраняется число углеродных атомов в соединении, включают дегидрогалогенирование и дегалогенирование галоидных производных алканов, дегидратацию спиртов, расщепление четвертичных аммониевых оснований и N-оксидов третичных аминов, а также гидрирование алкинов и некоторые другие реакции. В этом случае двойная связь $C=C$ образуется внутри скелета исходной молекулы. Вторая группа методов, которая широко используется в органическом синтезе сейчас, включает образование новой двойной связи $C=C$ между фрагментами двух исход-

ных веществ. В эту группу входят реакция Виттига, реакция МакМурри и некоторые родственные им процессы. К третьей группе можно отнести реакции, в которых соединяются фрагменты, в одном из которых (а часто и в обоих) двойная связь присутствует изначально. Таковы реакции кросс-сочетания. Методы синтеза алкенов — частная задача более общей проблемы создания двойной связи в полифункциональных соединениях. Поэтому, рассматривая эти методы, мы будем в обязательном порядке использовать и такие примеры, в которых присутствуют функциональные группы.

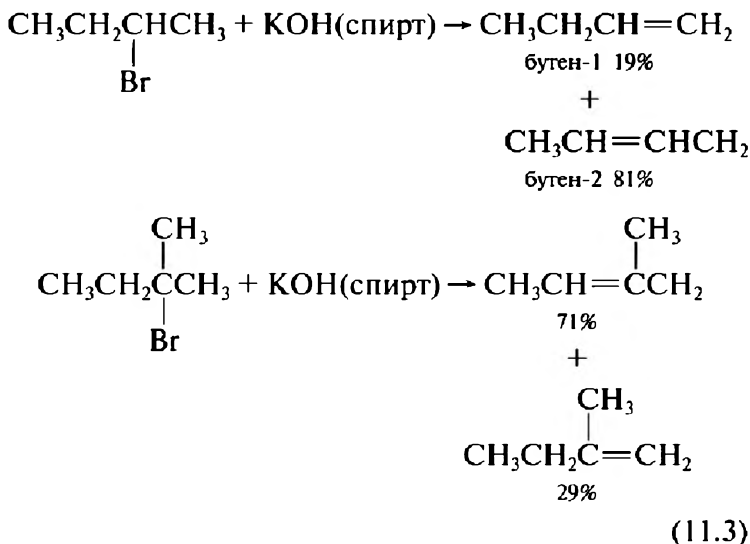
11.4.1. Дегидрогалогенирование и дегалогенирование галоидных производных алканов

Взаимодействие галоидных алкилов с сильными основаниями, например со спиртовыми растворами щелочей или алкоголятов щелочных металлов, приводит к отщеплению молекулы галоидоводорода и образованию алкенов. Если в реакцию вводится первичный галоидный алкил или вторичный галоидный алкил симметричного строения, то образуется единственный продукт (11.2):



Если же вторичный или третичный алкилгалогенид имеет несимметричное строение, то возможно

образование двух региоизомеров (11.3). При этом для интернальных алкенов могут существовать *цис*- и *транс*-изомеры.



Региохимия реакции определяется правилом Зайцева: «Отщепление протона происходит преимущественно от менее гидрогенизованного атома углерода». Образуется относительно термодинамически более устойчивый, более замещенный алкен. Закономерности в этой классической реакции хорошо изучены. Легче всего подвергаются расщеплению третичные алкилгалогениды, а труднее всего — первичные. Йодиды реагируют легче бромидов и хлоридов ($\text{R—I} > \text{R—Br} > \text{R—Cl}$), а фториды в этой реакции инертны. Первичные и вторичные алкилгалогениды реагируют по механизму E2. В этой реакции элиминирования второго порядка основание В отрывает протон в β -положении к связи C—X , и при этом синхронно происходит разрыв этой связи (рис. 11.11).

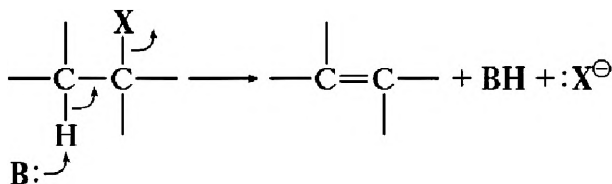


Рис. 11.11. В реакции элиминирования второго порядка E2 отрыв протона из β-положения и расщепление связи C—X протекают синхронно

Реакция имеет общий второй порядок ($V = k[\text{RX}][\text{B}]$). Наблюдается отчетливый H/D кинетический изотопный эффект, свидетельствующий о том, что в стадии, определяющей скорость реакции, разрывается связь C—H.

Третичные алкилгалогениды реагируют иначе. В этом случае образование алкена протекает в две стадии (рис. 11.12). Первая стадия — ионизация молекулы с образованием карбениевого иона — определяет суммарную скорость процесса. В этой стадии основание **B** не принимает участия. Поэтому скорость реакции от его концентрации не зависит. Отсутствует и H/D кинетический изотопный эффект.

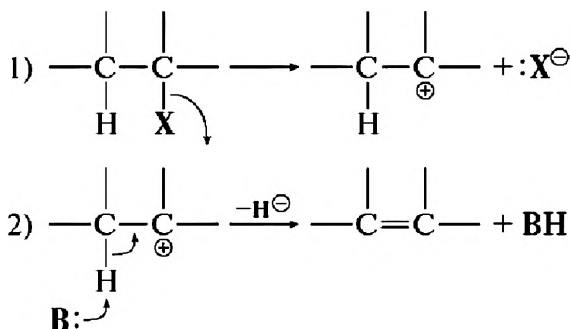


Рис. 11.12. Механизм элиминирования E1

Реакция имеет суммарный первый порядок ($V = k[RX]$), это механизм E1.

Схема, приведенная на рис. 11.12, в действительности является некоторым упрощением. В дальнейшем при изучении процессов нуклеофильного замещения S_N1 мы детально познакомимся с особенностями реакций, в которых в качестве интермедиатов возникают карбениевые ионы и ионные пары.

Итак, мы видим, что классическая реакция дегидрогалогенирования галоидных алкилов не слишком удобна с синтетической точки зрения. Но образование региоизомеров и *цис-транс*-изомеров в ней — это не единственная трудность. В качестве конкурирующей реакции здесь могут выступать (и выступают!) реакции нуклеофильного замещения при насыщенном атоме углерода, ведь основание (на рис. 11.13 я обозначил его **Z**) может выступать и в роли нуклеофила. Что нужно сделать для того, чтобы подавить эту конкурирующую реакцию нуклеофильного замещения галогена? Нужно использовать пространственно нагруженные объемные сильные основания, с которыми мы познакомились в лекции 6, такие как *трет*-бутилат калия (*трет*-BuOK), диизопропиламид лития (LDA), DBU или DBN.

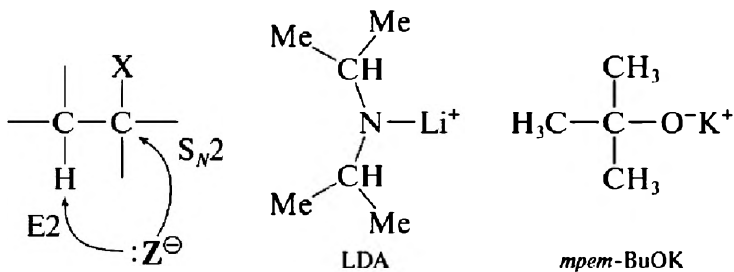
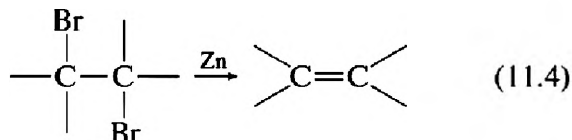


Рис. 11.13. Конкуренция реакций E1 и S_N2 и пространственно нагруженные сильные основания

Мы во всех деталях проанализируем механизмы реакций нуклеофильного замещения и элиминирования в четвертой части этого курса.

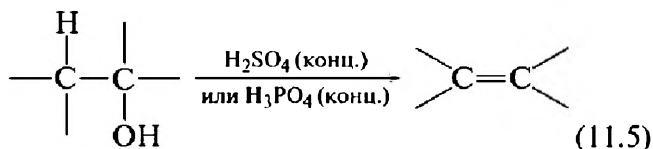
Алкены можно также получать из вицинальных ди-галоалканов, например из 1,2-дибромидов, восстанавливая их цинком (11.4):



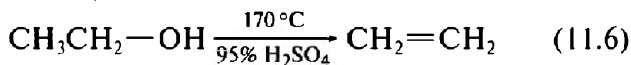
Но эта реакция не имеет серьезного препаративного значения. В синтезе чаще используется обратная реакция присоединения галогенов по двойной связи алкенов, как самый удобный способ получения вицинальных дигалоалканов.

11.4.2. Дегидратация спиртов

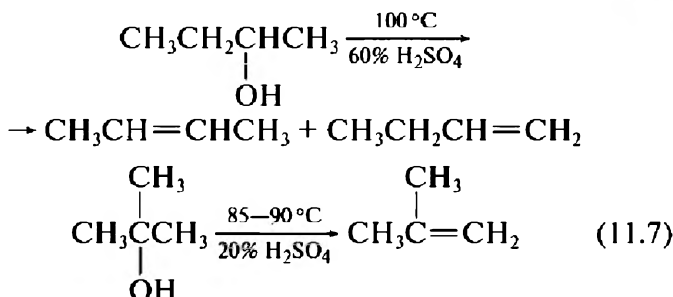
Спирты при нагревании с сильными концентрированными минеральными кислотами или при пропускании их паров над твердыми кислотными катализаторами при высокой температуре теряют молекулу воды, превращаясь в алкены (11.5):



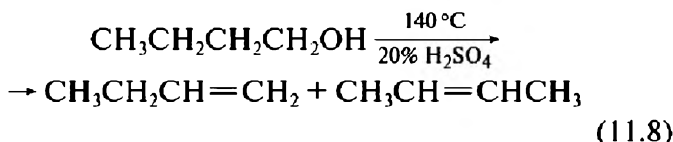
Этиловый спирт дегидратируется серной кислотой при 170 °С (11.6):



Дегидратация вторичных и третичных спиртов протекает в более мягких условиях (11.7):



Первичные спирты дегидратируются наиболее трудно и иногда претерпевают перегруппировки скелета (11.8):



Объяснение этому явлению легко найти, рассмотрев механизм кислотной дегидратации спиртов, показанный на рис. 11.14. На обратной первой стадии происходит протонирование спирта по неподеленной

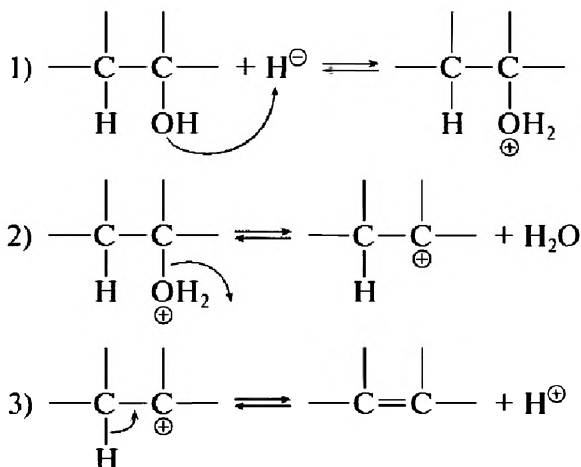


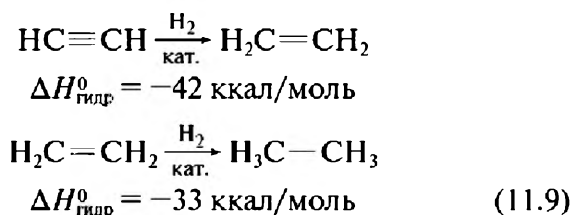
Рис. 11.14. Механизм дегидратации спиртов

паре электронов атома кислорода. После этого гетеролитический разрыв связи C—O (вторая обратимая стадия) становится возможным, так как при этом отщепляется очень стабильная молекула воды. Образующийся карбениевый ион теряет протон, превращаясь в алкен. Именно на стадии образования первичного карбениевого иона и может произойти его изомеризация в более устойчивый вторичный карбениевый ион. Скорость реакции определяет ее вторая медленная стадия. Таким образом дегидратация спиртов под действием сильных кислот — реакция элиминирования E1.

Реакции дегидратации вторичных и третичных спиртов протекают с хорошими выходами ($\geq 80\%$) и являются препаративными.

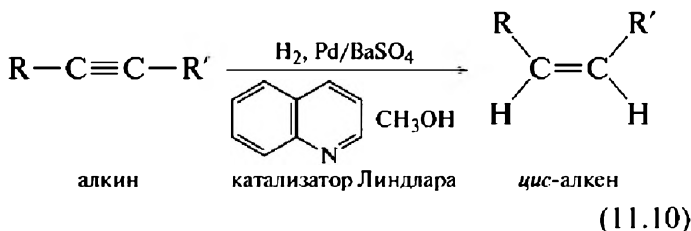
11.4.3. Гидрирование алкинов и восстановление алкинов щелочными металлами в жидком аммиаке

Каталитическое гидрирование алкинов над стандартными катализаторами сразу приводит к алканам (11.9):

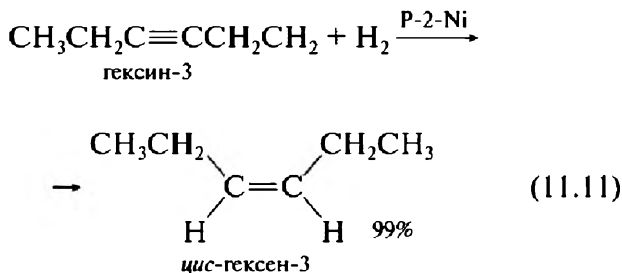


Для того чтобы остановить реакцию на стадии алкена, нужно уменьшить активность катализатора. Для этой цели используется катализатор Линдлара — палладий на сульфате бария, активность которого снижа-

ют добавкой хинолина. Это хороший метод получения *цис*-алкенов (11.10). Реакция легко протекает в спирте при комнатной температуре:



Тот же результат дает использование катализатора P-2-Ni. Это коллоидный никель, который получают восстановлением диацетата никеля борогидридом натрия в системе этанол — этилендиамин. Этилендиамин препятствует дальнейшему гидрированию двойной связи. Вот пример (11.11):



Стереохимический результат обеих реакций объясняется тем, что присоединение атомов водорода к алкину, адсорбированному на поверхности частиц металла, происходит за счет миграции атомов водорода, также связанных с поверхностью катализатора (рис. 11.15).

Оба этих метода каталитического восстановления алкинов используются в препаративной практике для получения *цис*-алкенов, поскольку существуют хоро-

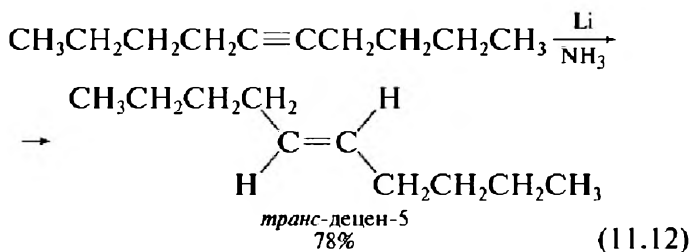


Рис. 11.15. Присоединение атомов водорода к алкину, адсорбированному на поверхности частиц металла

шо разработанные методы получения исходных алкинов. Об этих методах мы поговорим на следующей лекции.

Более термодинамически стабильные (Е)-*транс*-алкены можно получить, восстанавливая алкины натрием или литием в жидком аммиаке. Эта реакция протекает в несколько стадий. Присоединение первого электрона на НСМО алкина приводит к образованию анион-радикала, который сразу же присоединяет протон из растворителя. Вслед за этим к возникшему радикалу присоединяется второй электрон, и образовавшийся анион протонируется с образованием термодинамически наиболее стабильного (Е)-*транс*-алкена (рис. 11.16).

Вот конкретный пример (11.12):



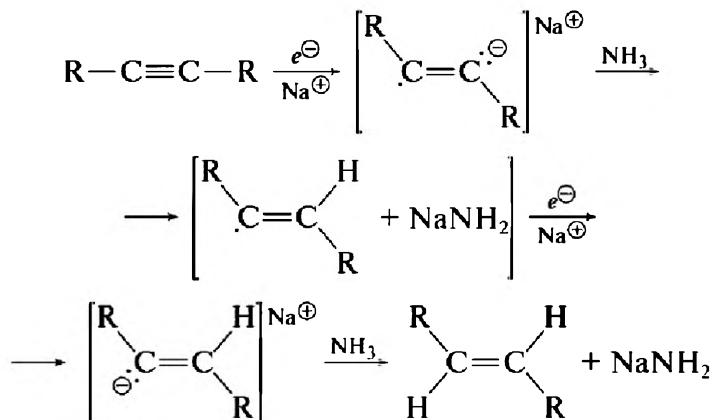


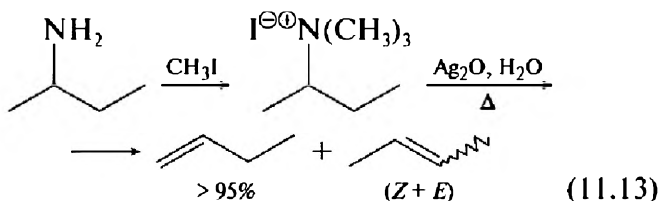
Рис. 11.16. Механизм восстановления алкинов натрием в жидком аммиаке

Восстановление органических соединений щелочными металлами в жидком аммиаке — хороший препаративный метод. Конечно, он требует определенного опыта по сжижению аммиака и обращению с ним. Но научиться этому совсем не трудно.

11.4.4. Элиминирование по Гофману и реакция Коупа

Реакция разложения гидроксидов четвертичных аммониевых солей, в алкильных заместителях которых присутствует атом водорода в β -положении к аммонийному азоту, была открыта А. Гофманом, который использовал ее как метод установления структуры аминов. В классическом варианте сначала производят исчерпывающее метилирование амина йодистым метилом, затем переводят йодид тетраалкиламмония в гидроксид обработкой оксидом серебра в водном или водно-спиртовом растворе, после чего разложе-

ние гидроксида алкилтриметиламмония проводят упариванием его раствора при 100—150 °С. Упаривание иногда проводят при пониженном давлении, отгоняя образующийся алкен (11.13):



В этой реакции образуются преимущественно наименее замещенные алкены (*правило Гофмана*). Если аминогруппа расположена рядом с концевым метилом, то доминирующим продуктом реакции будет термодинамически менее стабильный терминальный алкен.

Реакция протекает по механизму бимолекулярного элиминирования E2. В переходном состоянии таких реакций обе разрывающиеся связи (C—H-связь и C—NMe₃⁺-связь у соседних атомов углерода) должны находиться в *син*-перипланарной или *анти*-перипланарной ориентации друг по отношению к другу. Мы уже знаем (см. лекцию 8), что заслоненные *син*-перипланарные ориентации энергетически невыгодны, а *анти*-перипланарные ориентации могут весьма сильно различаться по энергиям из-за пространственных 1,3-напряжений, возникающих за счет сближения объемных группировок у соседних углеродов. Рассмотрим эту проблему на относительно простом примере распада триметиламмониевой соли, полученной из 2-аминобутана. На рис. 11.17 приведены ньюменовские проекции конформаций этой соли по связям C(1)—C(2) и C(2)—C(3). Сразу видно, что в ус-

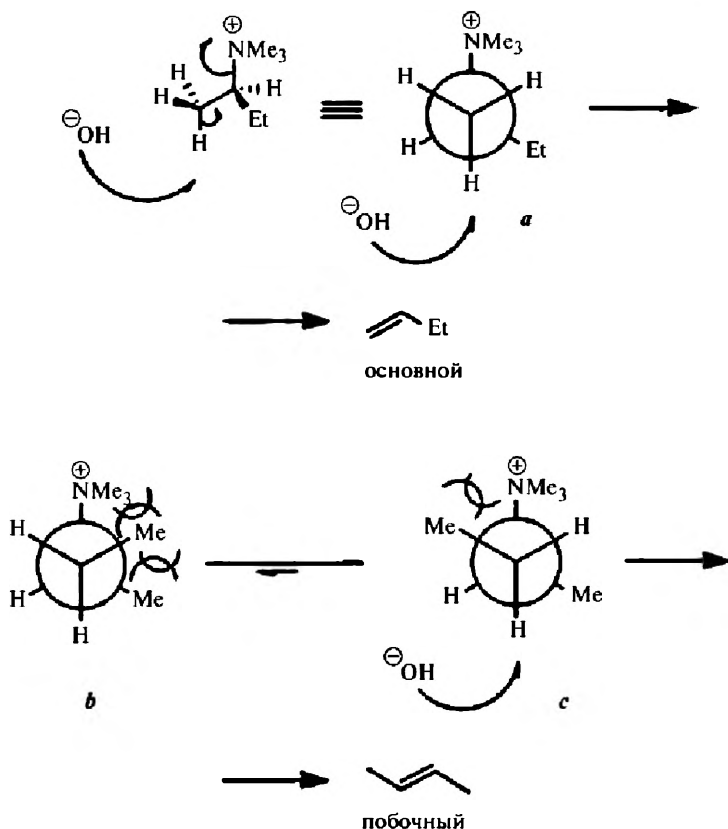


Рис. 11.17. Конформации триметиламмониевой соли, полученной из 2-аминобутана

тойчивой *транс*-конформации *a* по связи C(1)—C(2) не возникает 1,3-напряжений, но в обеих *транс*-конформациях по связи C(2)—C(3) неблагоприятные 1,3-*гош*-взаимодействия существуют (отмечены дугами). В конформации *b* их три, а в конформации *c* — одно. Ясно, что элиминирование должно идти в основном через конформацию *a*, что и наблюдается, в качестве побочного продукта должен образовываться *транс*-бутен-2, который возникнет при элимини-

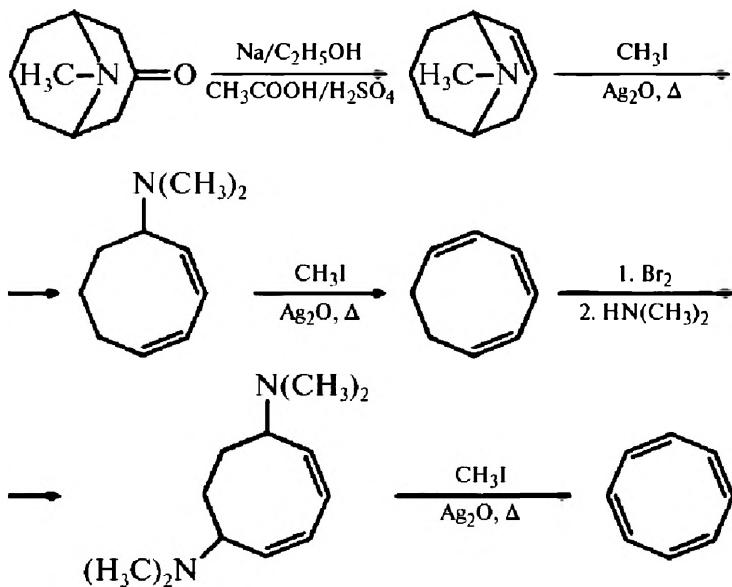


Рис. 11.18. Синтез циклооктатетраена по Вильштеттеру

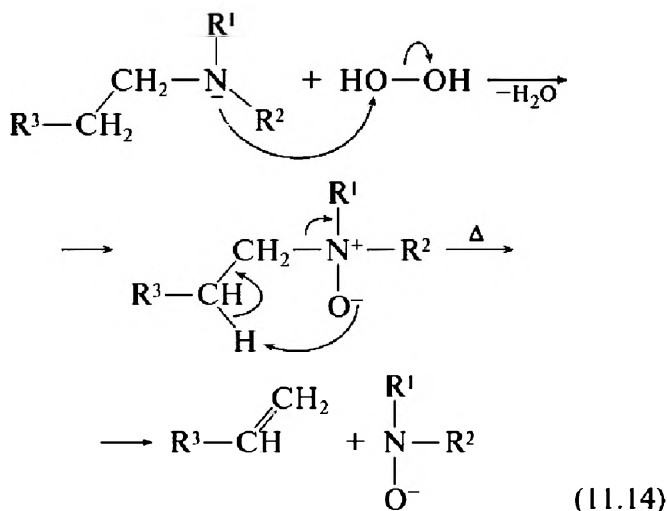
ровании из конформации *c*. Отсюда и вытекает сформулированное для этой реакции *правило Гофмана*, согласно которому протон отщепляется от наименее замещенного и в силу этого от пространственно наиболее доступного β -углеродного атома.

Пожалуй, самым впечатляющим примером использования элиминирования по Гофману до сих пор остается первый синтез циклооктатетраена (ЦОТ), осуществленный Рихардом Вильштеттером в 1905 г. (рис. 11.18). Я рассказывал вам об этом замечательном ученом в лекции 2.

В качестве исходного соединения был взят алкалоид коры гранатового дерева псевдопельтьерин. Я не буду подробно комментировать этот синтез, поскольку у нас будет для этого время при изучении химии

полиенов. Отмечу только, что выход конечного продукта по этой схеме был очень низким. А с самим ЦОТом мы встретимся на следующей лекции.

Гораздо более интересна в плане синтетического использования другая реакция, позволяющая перейти от аминов к алкенам, которая открыта Артуром Коупом в 1949 г. и носит его имя. Исходными соединениями в ней являются N-оксиды третичных аминов. Эти кристаллические чрезвычайно гигроскопичные вещества получают легко и с высокими выходами из третичных аминов, действуя на них пероксидом водорода или надкислотами. При нагревании в апротонных растворителях они претерпевают *син*-элиминирование, распадаясь на алкен и диалкилгидроксиламин (11.14):



Реакция Коупа протекает через циклическое переходное состояние TS (рис. 11.19), и, так же как элиминирование по Гофману, дает преимущественно менее замещенные алкены.



Артур Клей Коуп
(27.06.1909—4.06.1966)

В университете штата Висконсин в Мэдисоне, где Коуп получил степень доктора наук в 1932 г., он отличался трудолюбием и блестящими способностями. Проработав год в Гарварде, он стал профессором в Брин-Мор-Колледже (Пенсильвания), затем с 1941 г. работал в Колумбийском университете в Нью-Йорке и в Массачусетском технологическом институте. Я уже рассказывал о перегруппировке Коупа в бульвалене (лекция 7). С резуль-

татами, полученными этим замечательным химиком, мы еще встретимся в этом курсе не раз.

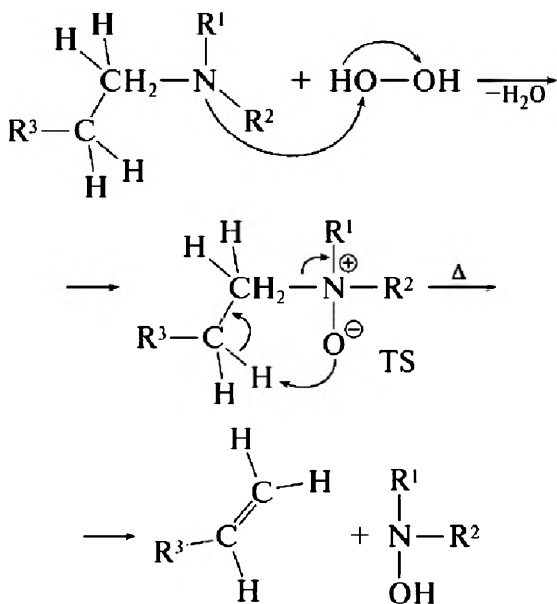


Рис. 11.19. Элиминирование по Коупу протекает через циклическое переходное состояние TS

11.4.5. Реакция Виттига

Виттиг показал, что при действии сильных оснований (гидрид натрия, гексаметилдисилазид натрия, бутил-



Георг Виттиг
(16.06.1897—26.08.1987)

Он начал изучать химию в университете Тюбингена в 1916 г., но был призван в армию, служил лейтенантом кавалерии, попал в английский плен, откуда вернулся в 1919 г. Степень доктора наук он получил в Мабургском университете в 1922 г. и продолжал там работать под руководством Карла фон Ауверса до получения докторской степени в 1926 г. Вместе с ним в Марбурге в то же время работал будущий Нобелевский лауреат Карл Циглер, с которым Виттиг был очень дружен. Затем Виттиг работал в техническом университете Брауншвейга (1932—1937), во Фрайбургском университете (1937—1944), где и выполнил основные работы по химии фосфорных илидов, а в 1944 г. возглавил кафедру в Гейдельбергском университете.

Виттиг разделил Нобелевскую премию по химии 1979 г «За разработку новых методов органического синтеза бор- и фосфорорганических соединений» с Гербертом Брауном, о котором я уже рассказывал вам. Когда я спросил у Брауна, какие качества Виттига он считает самыми важными, он, немного подумав, сказал: «Виттиг не любил сложных теоретических построений. Он всегда предлагал ясные логические идеи, блестяще пользуясь химическими аналогиями. Главные качества его (а именно их многим выдающимся химикам так не хватает) — острая наблюдательность и исключительно сильно развитая химическая интуиция!»

литий) на соли фосфония, в которых хотя бы один из радикалов имеет атом водорода в α -положении к атому фосфора, образуются илиды фосфора — соединения с семиполярной связью $P-C$. Природу этих соединений, получивших название «*реактивы Виттига*», мы уже обсуждали в лекции 4. На рис. 11.20 показана карата молекулярного электростатического потенциала (стандартная цветовая шкала, см. лекцию 5) для простейшего модельного илида $H_3P=CH_2$. Мы отчетливо видим две области распределения электронной плотности. Явный ее избыток сосредоточен на атоме углерода (красно-розовая область справа сверху) — это пара электронов отрицательно заряженного угле-

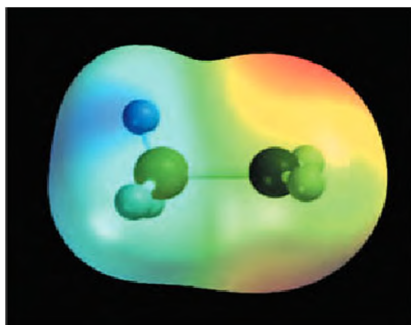
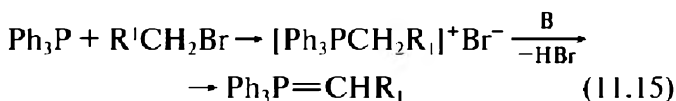


Рис. 11.20. Карта МЭП модельного ильда $\text{H}_3\text{P}=\text{CH}_2$

рода. Хорошо видна и сине-зеленая область положительного заряда на атоме фосфора.

Самый простой из полученных, выделенных и полностью охарактеризованных ильдов Виттига — это три-метилметиленфосфоран $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{CH}_2$. Он представляет собой вязкую красновато-желтую жидкость. Соединение это чрезвычайно нестойкое и «живет» только в полностью анаэробной атмосфере. Его структура была определена методом газовой электронографии.

Обычно в синтезах реактивов Виттига исходят из трифенилфосфина, который легко превратить в фосфониевую соль действием алкилбромид (11.15):



Депротонирование соли фосфония проводят в разных растворителях. Если в качестве основания используется бутиллитий, применяют ТГФ или эфир. Образующиеся ильды (**1**) (рис. 11.21) не выделяют и используют *in situ*. Взаимодействие ильдов **1** с кетоном или альдегидом (рис. 11.21) начинается с нуклеофильной атаки неподеленной пары углерода ильда по

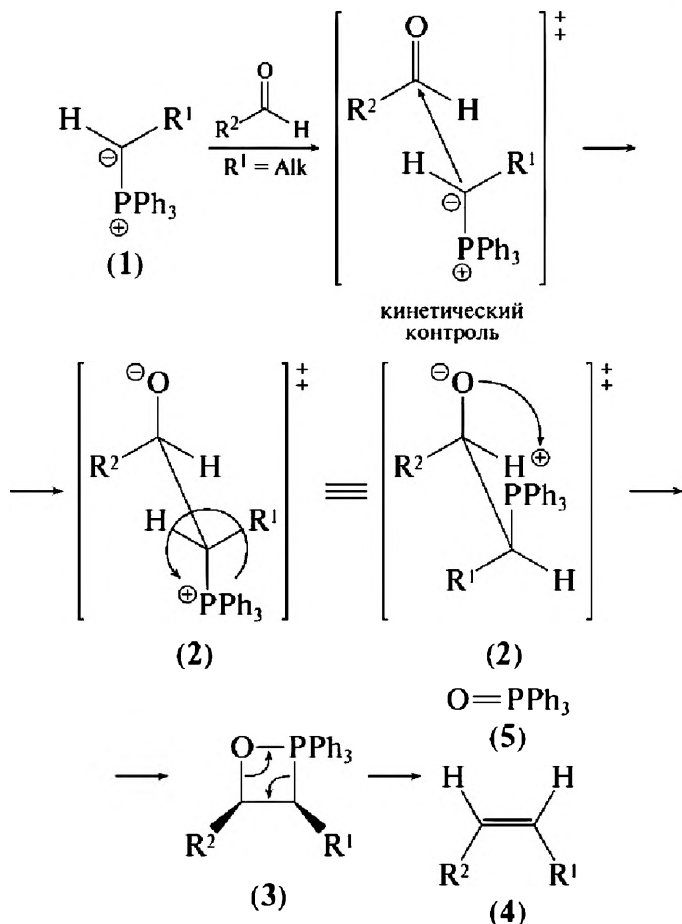
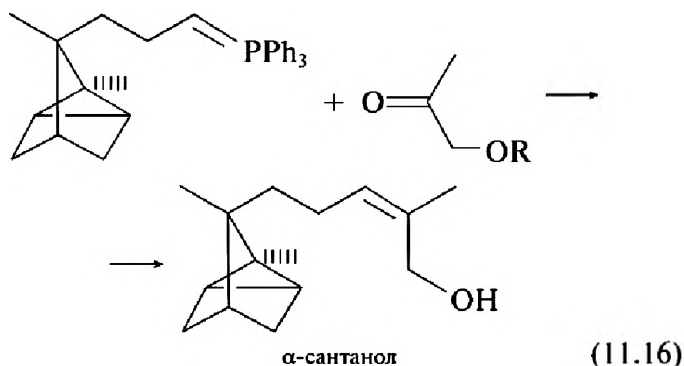


Рис. 11.21. Схема механизма реакции Виттига

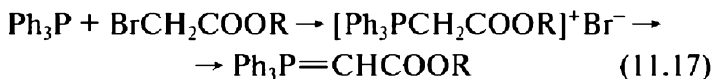
карбонильному углероду через переходное состояние 2. В нем вращение вдоль возникшей связи $\text{C}-\text{C}$ совершается очень легко и приводит к образованию оксафосфетанового цикла (интермедиат 3). Движущая сила этого процесса — оксофильность фосфора. Загляните еще раз в табл. 4.3 из лекции 4, которую я советовал вам всегда иметь под руками. Образование связи $\text{P}-\text{O}$ приводит к выигрышу энергии в 340 кДж/моль.

Распад оксафосфетана **3** с выделением *цис*-алкена также протекает очень легко, ведь при этом образуется молекула трифенилфосфиноксида с еще более прочной семиполярной связью $P \rightarrow O$, энергия которой равна 544 кДж/моль.

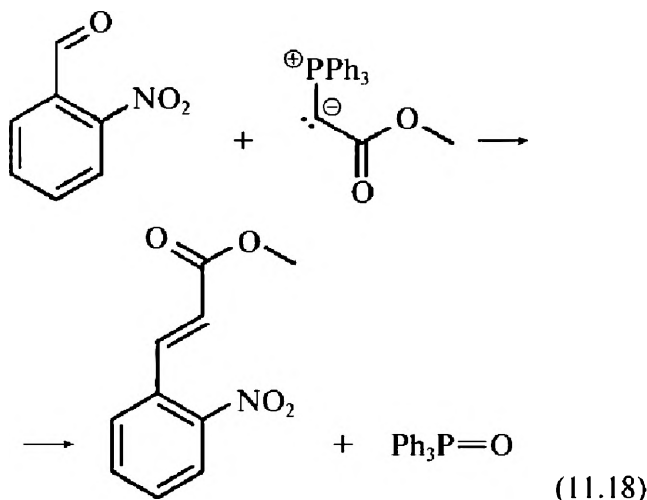
Несомненным достоинством реакции Виттига является ее толерантность ко многим функциональным группам ($COOR$, $COOH$, NO_2 , CN , OR , кратные связи), что позволяет широко применять ее в синтезах сложных природных соединений — стероидов, феромонов, душистых веществ. Сотни таких синтезов были проведены. В качестве примера я взял синтез α -сантанола, основного компонента сандалового масла (11.16):



В синтезе Виттига можно использовать также стабилизированные илidy, содержащие электроноакцепторные группы. Их легко получить из фосфониевых солей, которые образуются в реакциях трифенилфосфина с α -галогенопроизводными карбоновых кислот или кетонов (11.17):



Такие фосфониевые соли можно депротонировать (превращать в илиды) даже действием весьма слабых оснований, таких как триэтиламин. Образующиеся стабилизированные илиды, конечно, менее реакционноспособны. Они уже плохо реагируют с кетонами, но с альдегидами легко взаимодействуют с образованием *транс*-продуктов. Вот конкретный пример (11.18):



Вы в праве спросить меня, почему здесь стереонаправленность реакции изменилась на противоположную. Для того чтобы найти ответ, мы должны обратиться к материалу лекции 9, где мы рассматривали проблему кинетического и термодинамического контроля в химических реакциях. Взгляните снова на схему, показанную на рис. 11.21. Первая быстрая стадия образования оксафосфетана в реакции нестабилизированных илидов была необратимой. В реакциях стабилизированных илидов эта стадия становится обратимой. Поэтому в растворе всегда успевает установиться равновесное соотношение концентраций двух оксафосфетанов (А) и (В) (рис. 11.22). Медленная ста-

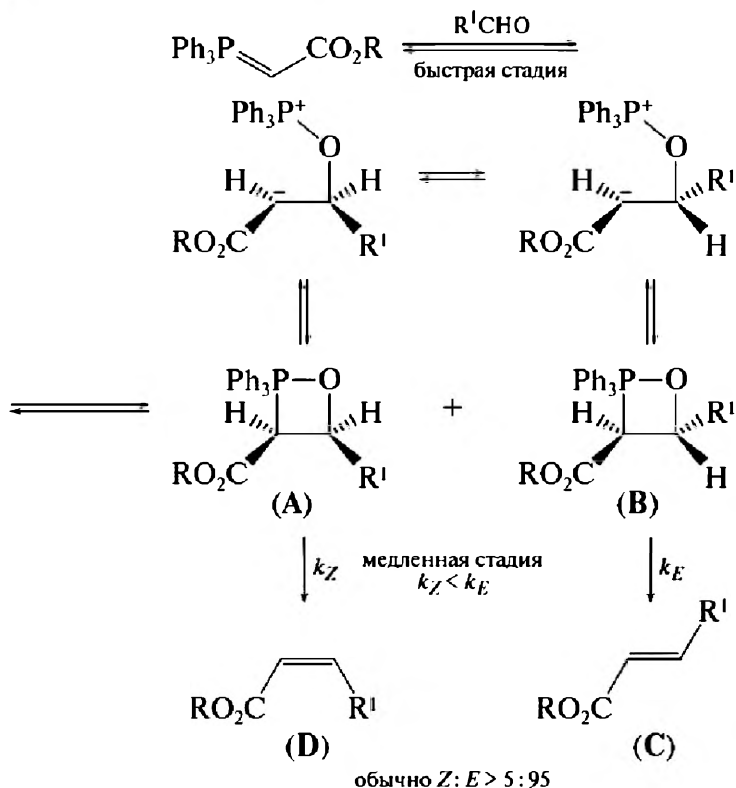
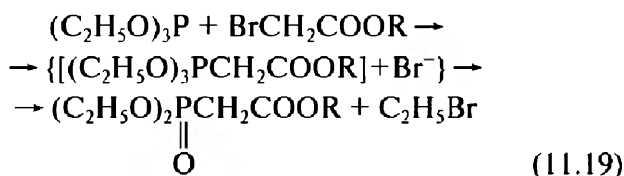


Рис. 11.22. Схема механизма реакции Виттига со стабилизированными илидами

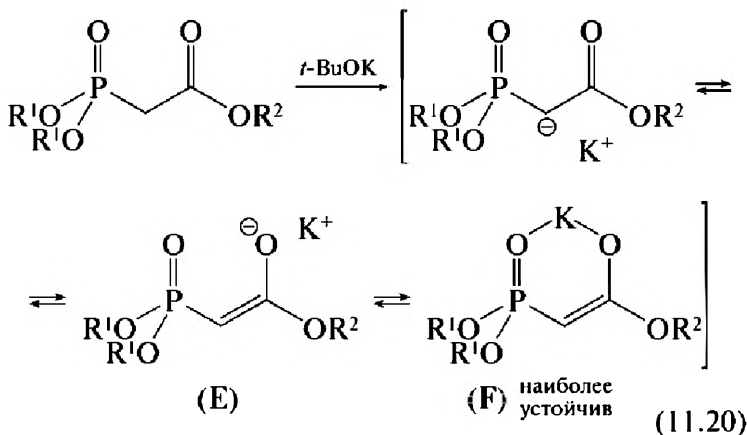
для — отщепление трифенилфосфиноксида — для двух этих фосфетанов протекает с разными скоростями. Быстрее идет распад в сторону более термодинамически стабильного *E*-изомера (C):

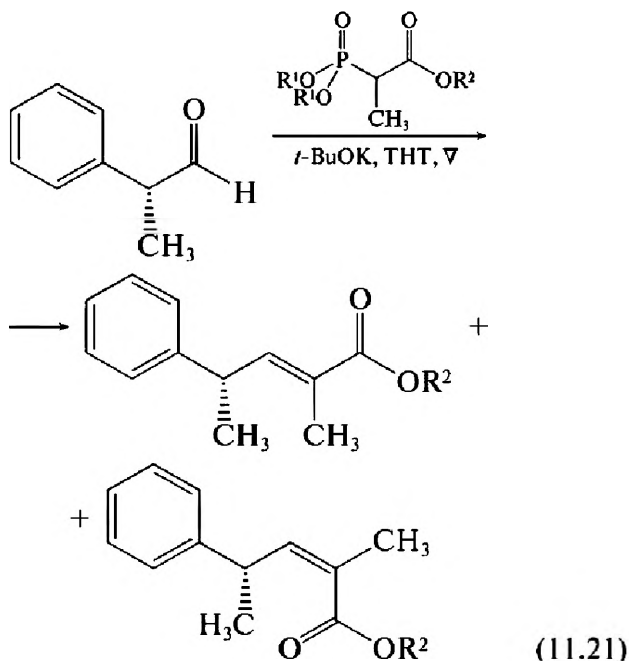
Высказанная Виттигом идея использования стабилизированных илидов в синтезе алкенов получила дальнейшее развитие в работах Хорнера, Уодсворта и Эммонса, предложивших еще один вариант их получения. Взаимодействие триалкилфосфитов с α -галогензамещенными эфирами карбоновых кислот про-

текает с перегруппировкой Арбузова и приводит к диалкилфосфонатам (E) (11.19, см. также 11.20):



В этих соединениях группа CH_2 , находящаяся между двумя мощными электроноакцепторными группировками, депротонируется столь же легко, как и в стабилизированных илидах. Можно применить триэтиламин и даже карбонат калия (поташ). При депротонировании в присутствии катионов металлов (калий, литий) образуется стабильный металлический хелат (F) (11.20), что увеличивает стереоселективность образования *E*-алкенов. Стереохимический результат реакции можно менять, изменяя объем алкокси-заместителей R^1 и R^2 при атомах фосфора и в сложноэфирной группе. Вот убедительный пример (11.21): если $\text{R}^1 = \text{R}^2 = (\text{CH}_3)_2\text{CH}$, доминирует *E*-изомер (соотношение $E/Z = 95/5$), но если $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{CH}_3$, преобладает *Z*-изомер (соотношение $E/Z = 5/95$).





Несомненным достоинством реакции Хорнера — Уодсворта — Эммонса является простота очистки конечного продукта. Побочный диалкилфосфат растворим в воде, что позволяет легко отделять его от продукта реакции, в то время как очистка продукта от трифенилфосфинооксида в классической реакции Виттига часто вызывает большие трудности.

Заканчивая обсуждение этой важнейшей реакции, вошедшей в золотой фонд методов тонкого органического синтеза, можно с уверенностью утверждать, что практически в любом случае, когда возникает задача стереоселективного создания двойной связи, умелый химик, используя реакцию Виттига в классическом варианте или реакцию Хорнера — Уодсворта — Эммонса, всегда найдет реагенты и условия, необходимые для ее решения.

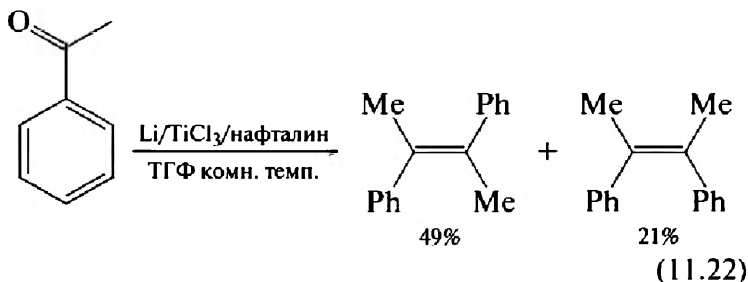
11.4.6. Реакция МакМурри

С этой замечательной реакцией мы уже встречались в лекции 4, где обсуждали структуру необычного бициклического иона карбеня.

Она состоит в восстановительном сдвигании карбонильных соединений (альдегидов и кетонов) при действии соединений низковалентного титана. Восстановитель генерируют *in situ* различными способами.

Удобнее всего исходить из безводного TiCl_3 , темнофиолетовые кристаллы которого вполне устойчивы в отсутствие влаги и кислорода, но медленно окисляются на воздухе. TiCl_3 образует с альдегидами и кетонами комплексы, которые восстанавливаются щелочными металлами, магнием, цинком или цинк-медной парой с образованием алкенов.

Если в качестве исходных веществ используется смесь двух разных карбонильных соединений или карбонильное соединение несимметричного строения, то образуется смесь алкенов, в которой обычно преобладают *E*-изомеры (11.22):



Джон МакМурри

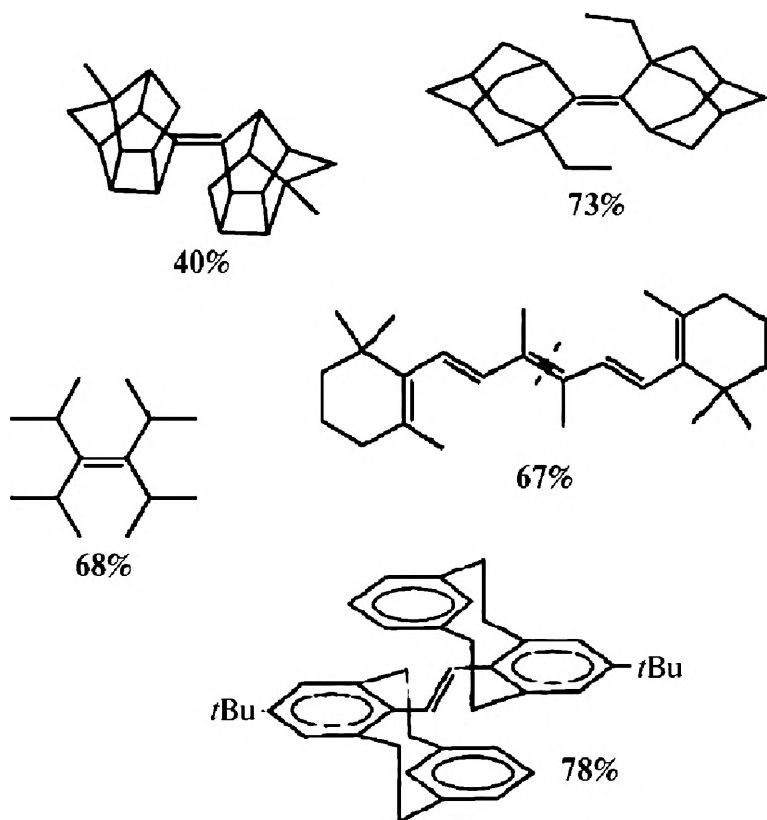
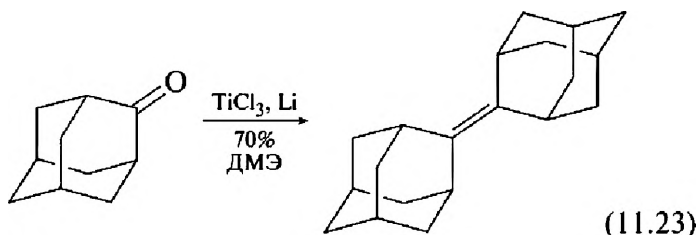


Рис. 11.23. Пространственно напряженные алкены, полученные в реакции МакМурри

Поэтому чаще всего эту реакцию используют для получения симметричных алкенов восстановлением кетонов симметричного строения. Так удастся получать с неплохими выходами пространственно напряженные алкены, которые трудно синтезировать другими путями. Некоторые структуры я привел на рис. 11.23.

Вот еще один пример, который нам скоро понадобится (11.23):



Реакция МакМурри оказалась исключительно эффективным методом синтеза циклических алкенов путем внутримолекулярного замыкания новой связи $C=C$. Несколько весьма экзотических структур с выходами я привожу на рис. 11.24. Среди них вы конечно же сразу узнали структуру бицикло[4,4,4]-тетрадецена-1 (**G**), который и был использован МакМурри как предшественник необычного каркасного иона карбенения (см. лекцию 4).

Наконец, не могу не отметить еще одну важную область использования этой реакции в синтезе гетероциклов, в том числе порфириноидов и «расширенных порфиринов». Один из примеров дан ниже (11.24).

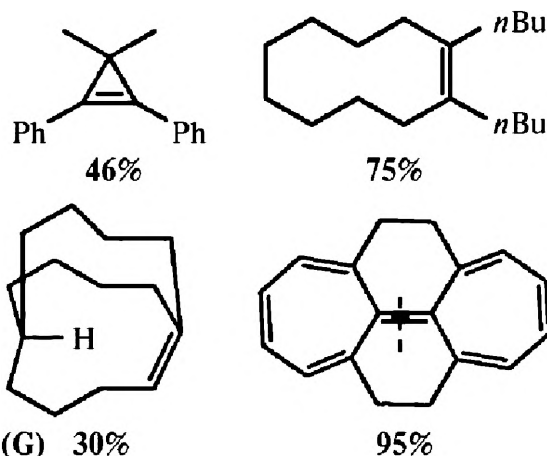
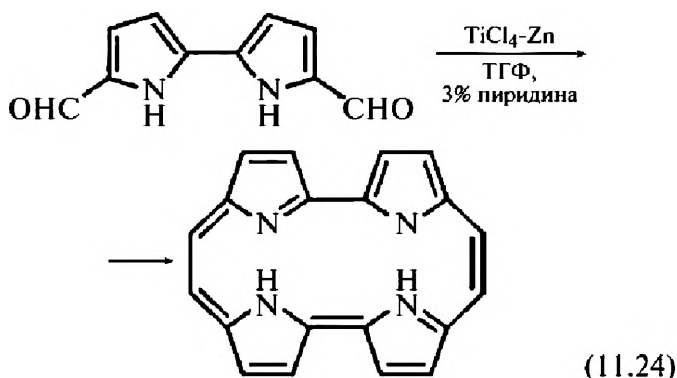
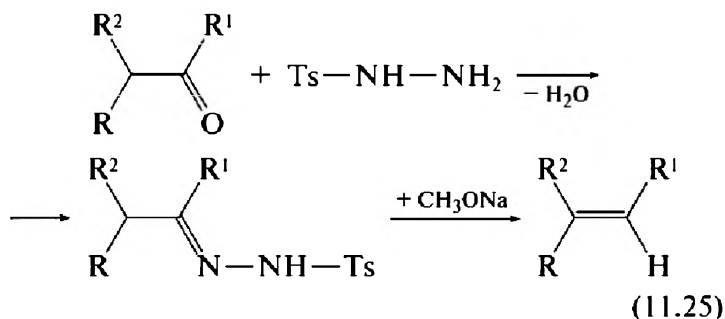


Рис. 11.24. Циклические алкены, полученные реакцией МакМурри путем внутримолекулярного замыкания связи $C=C$



Механизм реакции МакМурри исследован довольно обстоятельно, в том числе с использованием квантово-химических расчетов (метод функционала плотности). Наиболее вероятна такая схема: 1) восстановление $Ti(III) \rightarrow Ti(II)$; 2) одноэлектронное восстановление карбонильного соединения до анион-радикала и сдвигание координированных анион-радикалов с образованием комплекса пинакона; (3) восстановление с уходом алкена из координационной сферы титана (рис. 11.25):

Среди реакций синтеза алкенов, в которых в качестве исходных соединений используются карбонильные соединения, отмечу еще разложение тозилгидразонов кетонов под действием оснований (реакция Бэмфорда — Стивенса и реакция Шапиро) (11.25):



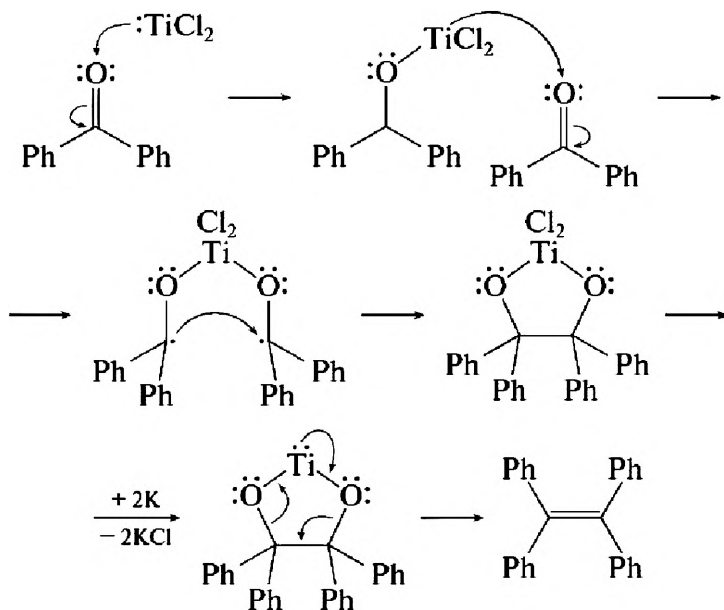


Рис. 11.25. Механизм реакции МакМурри на примере восстановительного сдвигания бензофенона

Они протекают по одинаковому механизму. В первом случае используются натрий, метилат натрия, гидриды лития или натрия, амид натрия, а во втором — алкиллитий и реактивы Гриньяра. В реакции Бэмфорда — Стивенса образуются более замещенные, а в реакции Шапиро — наименее замещенные алкены.

Заканчивая рассмотрение реакций, в которых для создания новой связи $\text{C}=\text{C}$ в качестве предшественников используются карбонильные соединения, отмечу, что в последние два десятилетия здесь появилось несколько новых, очень интересных примеров, с которыми мы более детально познакомимся в той части курса, которая будет посвящена химии альдегидов и кетонов.

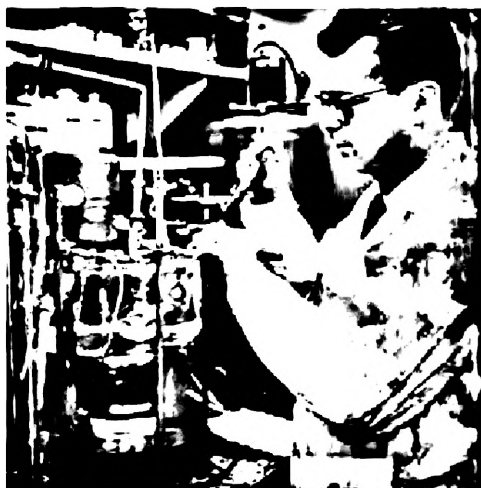
Литература в этой области очень обширна. Очень рекомендую тем, кто серьезно интересуется этой темой, познакомиться с прекрасной монографией В.А. Смита и А.Д. Дильмана «Основы современного органического синтеза» (М.: Бинوم, 2009). Много интересных сведений о применении реакции МакМурри можно найти в хорошем обзоре M. Ephritikine, C. Villiers «The McMurry coupling and related reactions» в книге «Modern Carbonyl Olifination» (ed. T. Takeda. Wiley, 2004).

11.4.7. Реакции кросс-сочетания

Обычно в начальных курсах органической химии реакции кросс-сочетания не рассматриваются в этом разделе, поскольку в реальной практике они всегда активно используются в синтезах функциональнозамещенных алкенов. Но я все же немного расскажу вам о них, поскольку эти реакции начинают все больше теснить классические методы, которые мы рассматривали выше. Здесь будет дан только «первый срез» проблемы, с которой в деталях вы познакомитесь в спецкурсах и в курсе химии металлоорганических соединений.

Два блестящих ученика Герберта Брауна Акира Сузуки и Ейиши Негиши разделили Нобелевскую премию по химии 2010 г. с Ричардом Хеком «*За катализируемые палладием реакции кросс-сочетания*». В этих реакциях создается новая одинарная связь C—C, связывающая фрагменты двух молекул, в одной из которых двойная связь уже присутствует, с использованием принципов металлокомплексного катализа.

Судьба этого замечательного химика очень показательна. Она как нельзя лучше иллюстрирует справедливость слов Герберта Брауна (см. предисловие к первой части этих лекций)

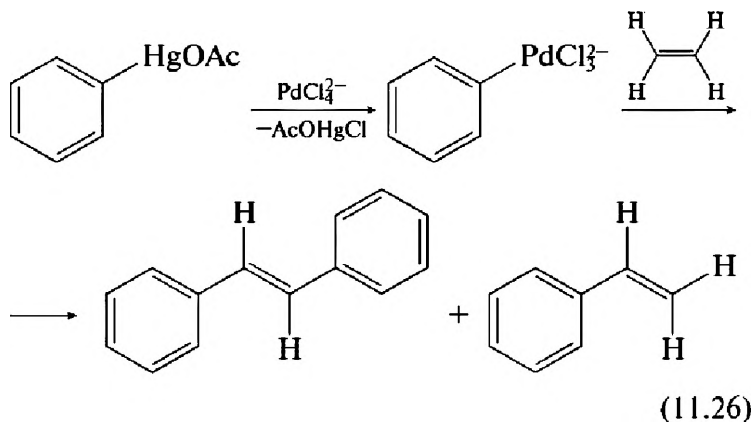


Ричард Хек (18.08.1931—10.10.2015)

о том, какие условия необходимы для выращивания нобелевских лауреатов.

Увлечшись выращиванием орхидей, десятилетний юноша заинтересовался химией. Этот интерес привел его на химический факультет Калифорнийского университета в Лос-Анджелесе, где, получив степень бакалавра в 1952 г., он стал аспирантом Сола Уйнстейна, одного из самых блестящих химиков того времени. Получив степень доктора наук по физической органической химии в 1954 г. за отлично выполненную работу по участию соседних групп в сольволизе арилсульфонатов, он отправился постдоком в Технический университет Цюриха в Швейцарии, где проработал год под руководством Владимира Прелога, получившего Нобелевскую премию по химии в 1975 г. В 1956 г. 25-летний химик, блестяще знавший физическую органическую химию, перешел на работу в фирму Hercules Power Co., где начал заниматься каталитическими реакциями с участием металлоорганических соединений. Здесь он в полной мере сумел использовать свою теоретическую подготовку. Его коллеги в то время рассматривали химию органических производных переходных металлов как черный ящик, в который можно «бросить нечто и что-то, может быть, получить, если сильно повезет». Он же стремился заглянуть внутрь этого ящика и уз-

нать, как он работает. Выполненное им в это время исследование механизма гидроформилирования алкенов до сих пор считается классическим примером правильной постановки задачи и ее решения. Постоянные обсуждения с коллегами на всех стадиях исследования от формулировки задачи до результатов Хек считал важнейшим элементом работы над научным проектом. Один из его коллег Питер Генри, изучавший механизм Вакер-процесса (об этом процессе речь пойдет дальше), в докладе на семинаре сказал, что в этой реакции «палладиевый интермедиат распадается за счет отщепления водорода из β -положения». Хек немедленно спросил: «А что будет, если в β -положении не будет водорода?» Ответа не последовало. Докладчик посчитал вопрос не относящимся к теме. Но Хек был уверен, что выяснить это очень важно. Он синтезировал соединение со связью $\text{Pd}-\text{Ph}$ из ацетата фенилртути в атмосфере этилена. Сразу же началась энергичная реакция, и этилен начал быстро поглощаться (11.26). Так в 1968 г. была открыта первая реакция кросс-сочетания.



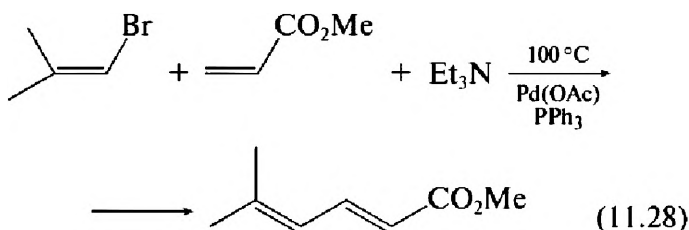
11.4.7.1. Реакция Хека

С формальной точки зрения реакция Хека является замещением атома водорода при двойной связи на алкильный или арильный остаток в составе галоген-

нида с обращением конфигурации двойной связи (11.27):



В литературе вы найдете сотни примеров ее реализации. Один из них представлен уравнением (11.28):



В качестве исходного соединения как предшественник катализатора обычно используется соль двухвалентного палладия, которая под действием трифенилфосфина превращается в комплекс нульвалентного палладия $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$. Дальнейший ход реакции представлен на рис. 11.26. Потеря двух лигандов PPh_3 приводит к генерации координационно ненасыщенного интермедиата $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2$ (на схеме он обозначен PdL_2). На первой стадии происходит окислительное присоединение галогенида к PdL_2 с образованием нового интермедиата $\text{R}'\text{PdL}_2\text{X}$. При этом степень окисления палладия возрастает от 0 до +2. Затем происходит координация и внедрение молекулы алкена по связи $\text{C}-\text{Pd}$. Наконец, на третьей стадии происходит β -элиминирование с образованием продукта реакции, после чего под действием основания происходит регенерация катализатора.

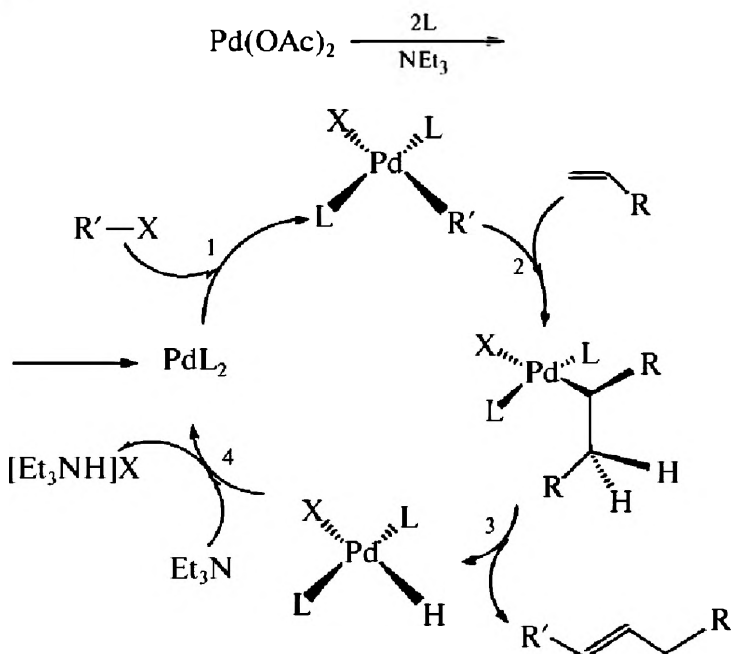


Рис. 11.26. Механизм реакции Хека

11.4.7.2. Реакция Сузуки



Акира Сузуки
(р. 12.09.1930)

Поступая на первый курс университета Хоккайдо в Саппоро, он больше всего интересовался математикой, но его намерения изменились после того, как на глаза ему попался учебник по органической химии, написанный Л. Физером и М. Физер. Его диссертация, которая принесла ему степень доктора наук в 1959 г., была посвящена изучению алкалоидов терпенового ряда, и он занимался этой химией с увлечением.

Из воспоминаний профессора Сузуки: «Это случилось после полудня в одну из суббот в 1962 г.



Акира Сузуки в лаборатории Брауна (август 1964 г.)

В книжном магазине Марузен в Саппоро я просматривал книги по химии. Мое внимание привлекла одна, которая выглядела совсем не академично в ее красно-черной обложке. Это была книга Герберта Брауна „Гидроборирование“. Я начал ее листать, и был увлечен необычным стилем изложения, свойственным только Брауну. Ясно помню, что дома после ужина я снова принялся за чтение и не смог оторваться до утра. Как раз в это время я перешел рабо-

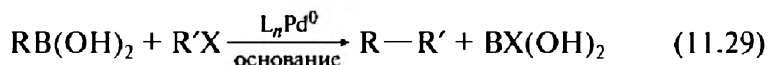


Акира Сузуки с женой в гостях у Сары и Герберта Брауна (1995 г.)

тать на Инженерный факультет и собирался заняться чем-нибудь новым. Под впечатлением от прочитанного я отправился в мою первую зарубежную поездку в Вест-Лафайет к Брауну в августе 1963 г. Я провел почти два года в его лаборатории, занимаясь химией органических соединений бора. Там я научился очень многому, но особенно ясно запомнил его высказывание: «Занимайся исследованиями, результаты которых войдут в учебники!»

Эта поездка положила начало многолетней дружбе и совместной работе ученика и учителя. Неудивительно, что именно исследования химии соединений бора принесли Сузуки заслуженную награду.

Взаимодействие винил- или арилборных кислот с арилгалогенидами, винилгалогенидами и галоидными алкилами при катализе соединениями нульвалентного палладия, которые генерируются из солей Pd(II) и трифенилфосфина, так же как в реакции Хека, протекает с образованием новых C—C-связей. Это лучший метод получения замещенных стиролов. Суммарно эту реакцию можно представить уравнением (11.29):



В качестве оснований здесь чаще всего используется поташ или алкоголяты. Каталитический цикл (рис. 11.27) очень похож на каталитический цикл реакции Хека. Стадия 1 — окислительное присоединение R'X. Стадия 2 — реакция *транс*-металлирования. Радикал R' с атома бора переносится на атом палладия. В образовавшемся на этой стадии плоском квадратном комплексе палладия органические радикалы находятся в *транс*-положении относительно друг друга. Для того чтобы образование новой связи C—C стало возможным, необходима *транс* → *цис*-изомеризация (стадия 3). После чего происходит восстановительное элиминирование (стадия 4).

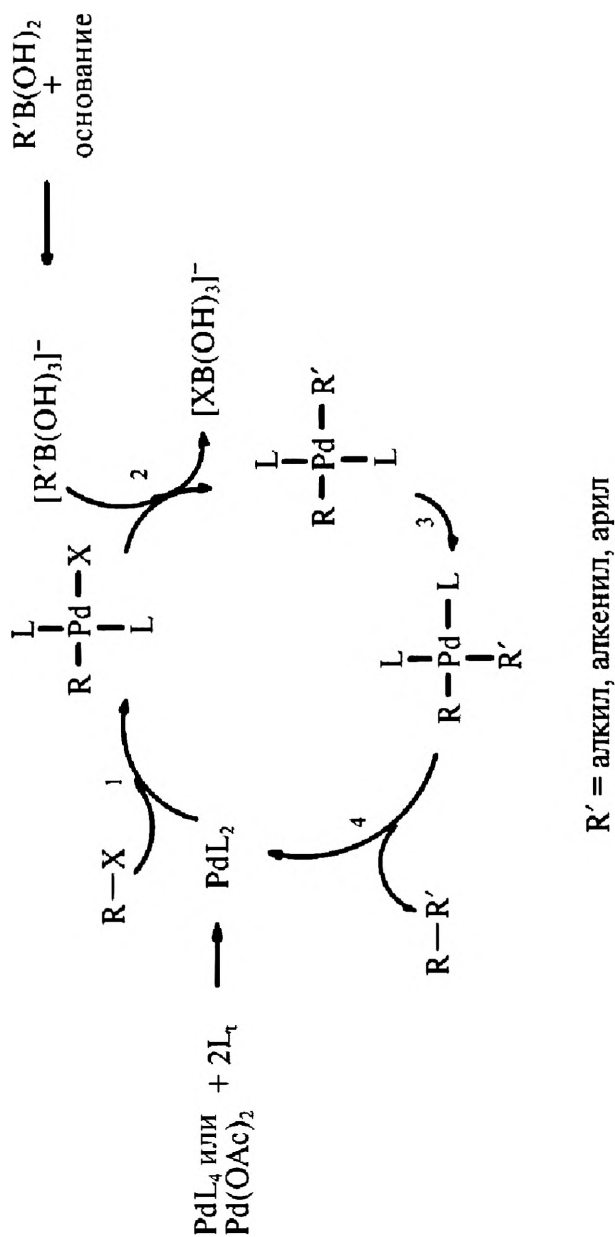
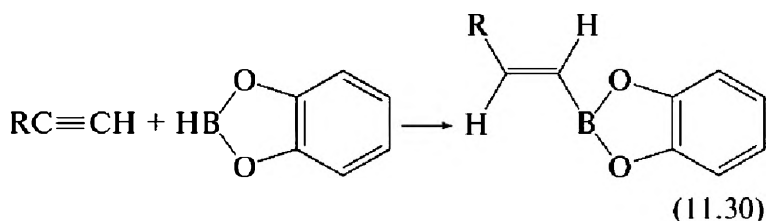
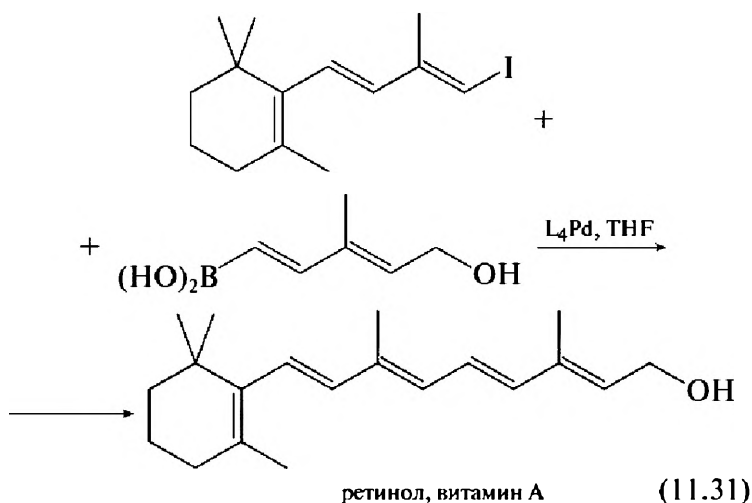


Рис. 11.27. Каталитический цикл реакции Сузуки

Реакция Сузуки обладает многими достоинствами. С борорганическими кислотами можно просто работать в водных растворах, они не токсичны. Реакция толерантна к функциональным группам, таким как OH, NH, CO, NO₂ и CN. Кроме всего прочего, важно отметить, что винилборные кислоты легко доступны. Их можно получать в реакции присоединения катехолборана к терминальным ацетиленам (11.30):



В современной литературе можно найти большое количество примеров успешного использования реакции Сузуки. Она особенно эффективна в стереоселективном синтезе сопряженных полиенов. Вот красивый пример (11.31):



Отличный обзор по реакции Хека и другим реакциям кросс-сочетания: *Beletskaya I.P., Cheprakov A.V. The Heck Reaction as a Sharpening Stone of Palladium Catalysis // Chem. Rev., 2000, 100 (8), 3009—3066.*

Заканчивая обсуждение основных методов синтеза алкенов, я хотел бы обратить ваше внимание на то, что в этой классической области органического синтеза продолжают появляться все новые методы и их модификации в соответствии с новыми возникающими задачами.

11.5. Химические свойства алкенов

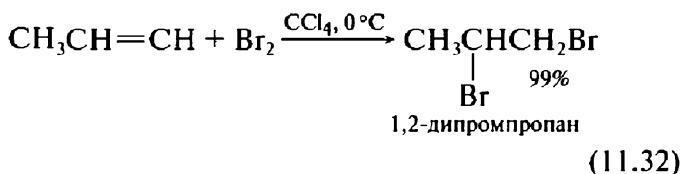
11.5.1. Реакции электрофильного присоединения Ad_E

С реакциями электрофильного присоединения алкенов мы уже встречались неоднократно. «Электрофильное присоединение по двойной связи — визитная карточка любого алкена, именно такие реакции определяют „химическое лицо“ олефинов», — говорил А.Н. Несмеянов на своих лекциях. Механизм классической модельной реакции присоединения бромистого водорода к этилену мы разбирали в лекции 9. Высоколежащая по энергии ВЗМО алкенов доступна для атаки многими электрофилами.

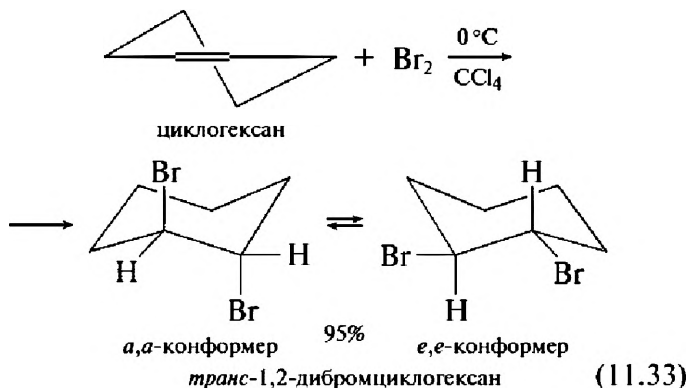
11.5.1.1. Галогенирование и сопряженное присоединение

Алкены экзотермически реагируют с хлором (–44 ккал/моль) и бромом (–29 ккал/моль) с образованием продуктов присоединения по двойной связи одной молекулы галогена с выходом, близким к количественному. Фтор слишком активен и вызывает деструкцию алкенов. Реакцию присоединения с ним

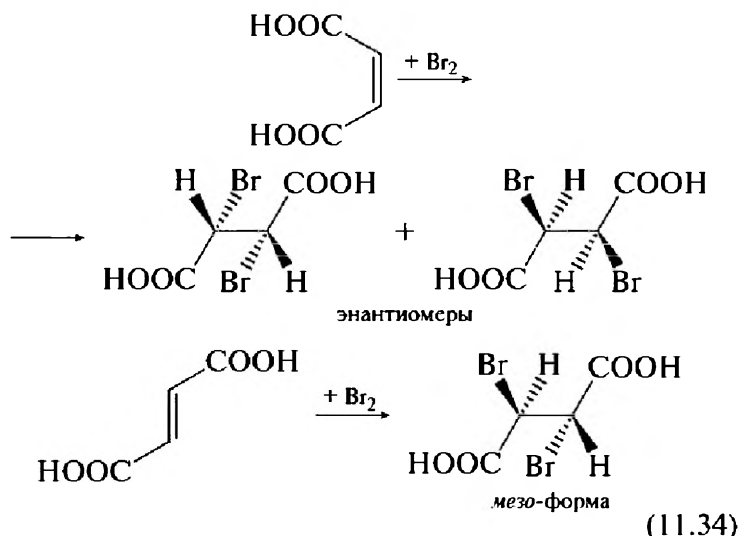
можно провести только при температуре ниже -78°C . Присоединение йода к алкенам почти термонеutralно и в большинстве случаев представляет собой обратимую реакцию, равновесие которой смещено в сторону исходных реагентов. Алкены обесцвечивают бромную воду, и эта реакция является простейшим тестом на их присутствие. Она даже использовалась в свое время в газовом анализе для количественного определения алкенов методом фотометрии. Реакцию удобно проводить в инертном растворителе, например в четыреххлористом углероде (11.32):



Процесс протекает стереоселективно как *транс*-присоединение. Поэтому при взаимодействии брома с циклогексеном образуется только *транс*-1,2-дибромциклогексан (11.33), в реакции брома с малеиновой кислотой (*цис*-изомер) образуется смесь равных количеств энантиомеров, а в реакции с фумаровой кислотой — *мезо*-форма (11.34).



Присоединение галогенов протекает через промежуточное образование циклических галогенониевых ионов. На первой стадии образуется комплекс с переносом заряда, в котором электронная плотность с π -ВЗМО алкена частично переносится на низколежащую σ^* -НСМО молекулы галогена. Затем происходит ионизация с разрывом связи $X-X$. Эта стадия самая медленная, и она определяет суммарную скорость процесса. На заключительной быстрой стадии возникший анион галогена атакует галогенониевый ион «с тыла».



Для реакции алкенов с бромом этот механизм можно представить схемой, приведенной на рис. 11.28.

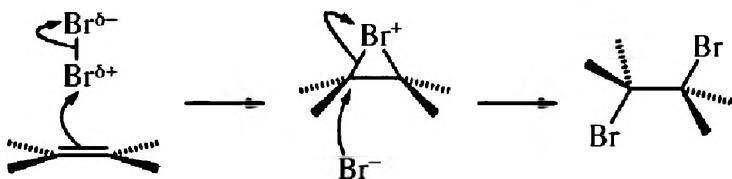


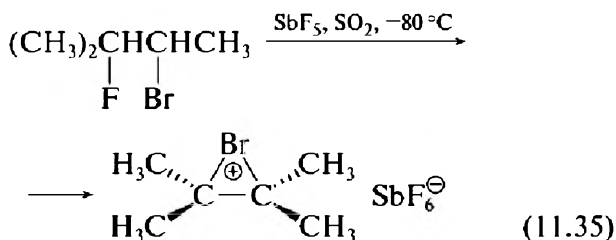
Рис. 11.28. Схема механизма электрофильного присоединения брома к алкенам

Таблица 11.5. Относительные скорости бромирования алкенов

Алкен	Отн. скорость	Алкен	Отн. скорость
$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	1	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3$ <i>транс</i>	$1,7 \cdot 10^3$
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$	61	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$	$5,4 \cdot 10^3$
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3$ <i>цис</i>	$2,6 \cdot 10^3$	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	$1,8 \cdot 10^5$

В соответствии с этим скорость реакции растет с увеличением числа донорных заместителей (алкильных групп) при двойной связи, которое сопровождается уменьшением ПИ (табл. 11.4). Относительные скорости бромирования алкенов в метаноле с добавкой NaBr приведены в таблице 11.5.

В действительности схема на рис. 11.28 является некоторым упрощением. Кинетические измерения показывают, что порядок реакции по бром-иону близок к 2, а это значит, что на второй стадии реакции в качестве нуклеофила, по всей видимости, выступает не анион Br^- , а трибромид-анион Br_3^- . Существование бромониевых и йодониевых ионов как интермедиатов в этой реакции строго доказано. Джордж Ола наблюдал образование бромониевого иона методом ЯМР при низкой температуре в жидком SO_2 , генерировав его в реакции (11.35):

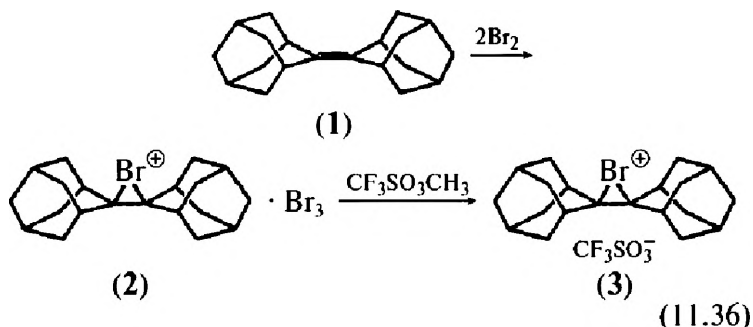


Задание. Опишите вид спектра ^1H -ЯМР этого иона. Как будет он отличаться от спектра иона с открытой структурой?

Окончательное подтверждение было получено после того, как Роберт Браун и сотрудники из университета штата Альберта (Эдмонтон) в Канаде в 1994 г. получили кристаллические трифлаты бромониевого и йодониевого ионов адамантенилиденадамантана (1), того самого пространственно нагруженного алкена, который был получен по реакции МакМурри (см. (11.23)). В работе были детально исследованы спектры ^{13}C -ЯМР этих ионов при разных температурах, а молекулярная структура их определена методом РСА.

Посмотрите сами эту замечательную работу (Brown R.S., Nagorski R.W., Benuet A.J., McClung R.E.D., Aarts J.G.H.M., Klobukowski M., McDonald R., Santaniero B.D. Stable Bromonium and Iodonium Ions of the Hindered Olefins Adamantylideneadamantane and Bicyclo[3.3.1]nonylidenebicyclo[3.3.1]nonane. X-Ray Structure, Transfer of Positive Halogens to Acceptor Olefins, and ab Initio Studies // J. Am. Chem. Soc. 1994, 116, 2448—2456).

Бромониевый ион был приготовлен следующим образом. Раствор углеводорода (1) в тщательно очищенном сухом хлористом метиле был обработан двумя эквивалентами брома, в результате чего при низкой температуре выпал желтый осадок кристаллического трибромида (2). При добавлении в реакционную смесь избытка метилтрифлата $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{CH}_3$ и отгонки растворителя и всех летучих продуктов под вакуумом при низкой температуре трифлат (3) был получен в виде белого кристаллического вещества (11.36):



Йодониевый трифлат (4) был получен взаимодействием (1) с эквивалентом йода в присутствии трифлата серебра. Как видно из рис. 11.29, оба иона имеют симметричное строение. Длины центральной углерод-углеродной связи (1,492 Å в (3) и 1,454 Å в (4)) увеличены по сравнению со стандартным значением межatomного расстояния C=C (1,335 Å), но меньше, чем длина простой связи C—C (1,543 Å), чего и можно было ожидать. Длины связей Br—C₁₀ и Br—C₂₀ в бромониевом ионе (3) составляют 2,116 Å и 2,194 Å, а длины связей I—C₁₀ и I—C₂₀ в йодониевом ионе (4) — 2,362 Å и 2,338 Å соответственно. Оба этих иона обладают замечательным свойством. В растворе легко протекает межмолекулярный перенос галогена между ионом и свободным лигандом.

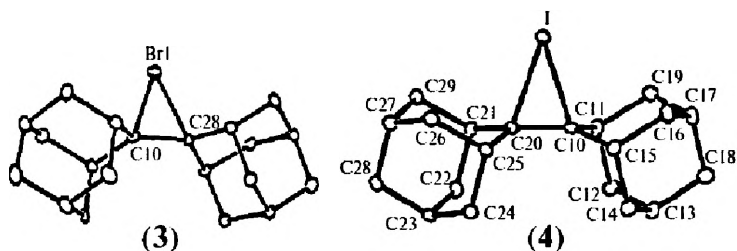
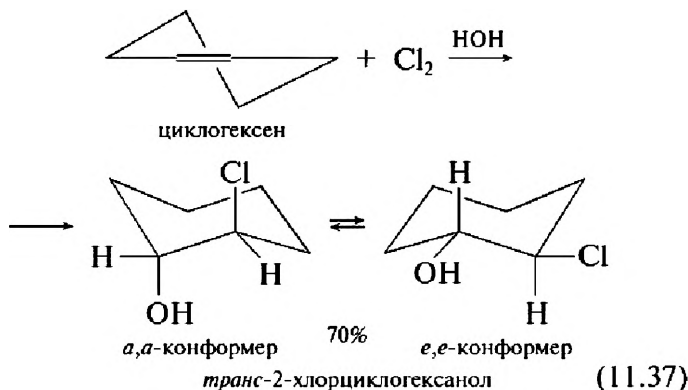
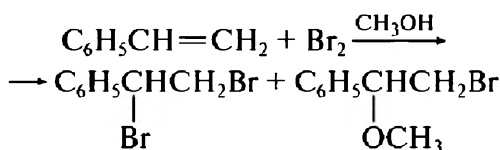
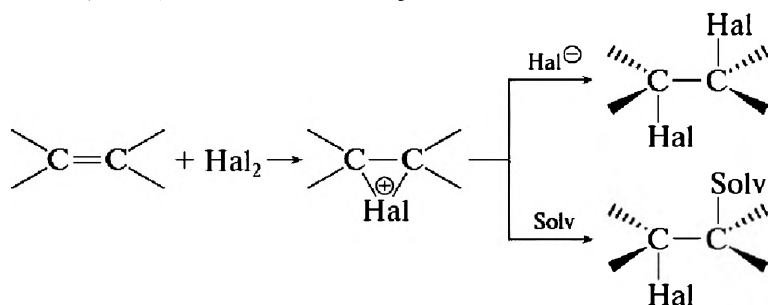


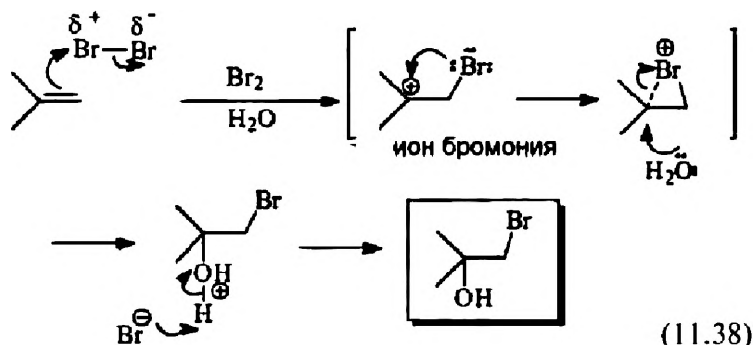
Рис. 11.29. Структуры бромониевого иона (3) и йодониевого иона (4), полученные методом РСАе

Если проводить присоединение галогена к алкену в растворителе, который сам может выступать в качестве нуклеофила, то наблюдается «сопряженное присоединение». В воде образуются хлор- или бромгидрины — спирты, содержащие атом галогена у соседнего углерода. В метаноле происходит присоединение молекулы метанола (11.37). Механизм их образования тот же.

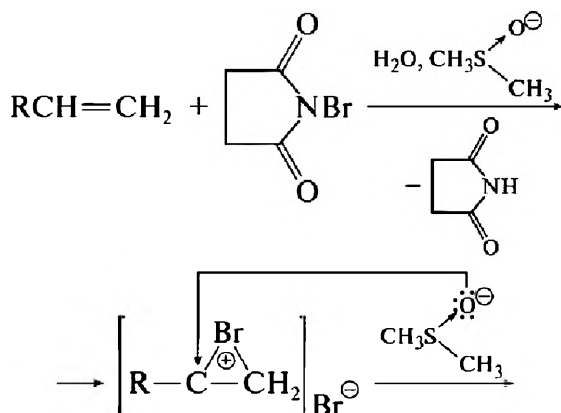


Если алкен имеет несимметричное строение, то галогенониевый ион также теряет симметрию. В таком случае из-за несимметричного распределения заряда

нуклеофил преимущественно атакует тот углерод, который несет большее количество донорных заместителей (11.38):



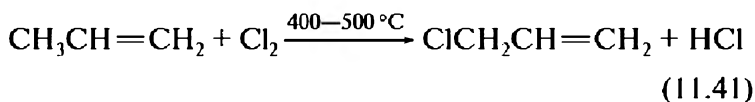
Отличный препаративный метод получения бромгидринов — бромирование алкенов N-бромсукцинимидом (NBS) в водном диметилсульфоксиде (11.39). Как вы уже знаете, дипольный растворитель ДМСО не только обладает высокой основностью, поскольку связь $S \rightarrow O$ в нем — это семиполярная связь, но также может выступать в качестве нуклеофила. Он «раскрывает» бромониевый ион с образованием соли сульфоксония. А она при гидролизе дает бромгидрин с выходами от 70 до 95%.



Бромирование алкенов по Циглеру с NBS представляет собой цепной радикальной процесс с участием атомарного брома. При взаимодействии NBS со следами HBr, всегда присутствующими в реакционной среде, образуется молекулярный бром в очень низкой концентрации. Инициированный перекисью или фотохимически его гомолиз приводит к появлению атомарного брома, который точно так же, как при радикальном бромировании алканов (см. лекцию 10), начинает радикальную цепь, атакуя наиболее слабую связь C—H в молекуле. Мы знаем, что энергии C—H связей различаются весьма сильно (см. лекцию 4). В молекулах метана и этилена эти энергии составляют около 104 ккал/моль, а энергия разрыва связи C—H при третичном углероде в изобутане (CH₃)₃C—H равна всего лишь 91 ккал/моль. Энергия разрыва связи C—H в метильной группе пропилена HCH₂CH=CH₂ снижается до 87 ккал/моль за счет полной делокализации неспаренного электрона в симметричном аллильном радикале (рис. 11.30).

Если аллильный радикал имеет несимметричное строение, на стадии роста цепи будут образовываться два продукта (рис. 11.31).

Реакцией, родственной аллильному галогенированию по Циглеру, считается прямое газообразное хлорирование пропилена при 400—500 °C (11.41):



В настоящее время эта реакция лежит в основе промышленного способа получения хлористого аллила в больших количествах.

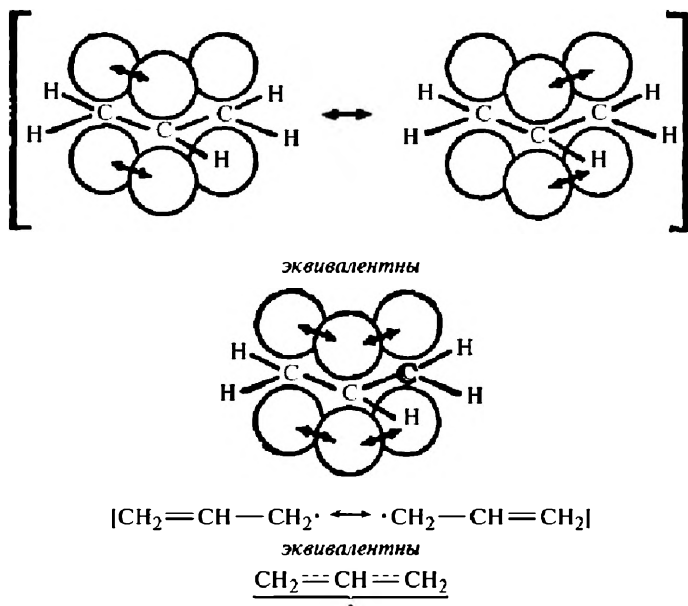
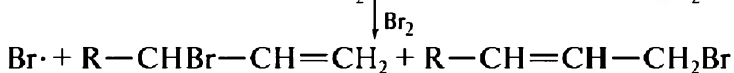
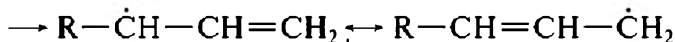
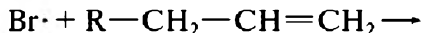
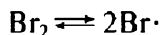
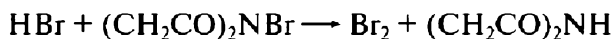


Рис. 11.30. Делокализация неспаренного электрона в аллильном радикале

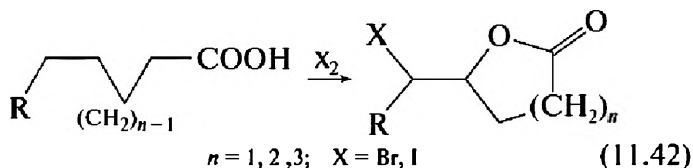


и т. д.

Рис. 11.31. Схема механизма аллильного бромирования по Циглеру

Среди процессов сопряженного присоединения несомненный синтетический интерес представляют реакции бром(йод)лактонизации, которые легко протекают при обработке водных или водно-спиртовых

растворов γ - и δ -непредельных карбоновых кислот бромом и йодом соответственно в присутствии бикарбонатов калия или натрия (11.42):



11.5.1.2. Гидрогалогенирование. Правило Марковникова

Общепринятый механизм этой реакции мы уже рассматривали в лекции 9, и я для напоминания просто повторю то, что было сказано тогда.

На первой стадии реакции бромистого водорода с этиленом происходит присоединение протона с образованием короткоживущего интермедиата — этильного катиона (11.43). Эта стадия равновесная и медленная, именно она должна определять суммарную скорость процесса. На второй стадии этильный катион быстро реагирует с анионом брома. Сечение ППЭ вдоль координаты этой реакции приведено на рис. 11.32.

Молекула этилена в этой реакции выступает как нуклеофил, предоставляющая электрофилу (молекуле бромистого водорода) пару π -электронов, занимающую ВЗМО. Распределение электронной плотности в этих молекулах и в продукте реакции хорошо иллюстрируют карты МЭП, показанные на рис. 11.33.

Три примера конкретных реакций даны ниже (11.44). Обычно такие реакции проводят в полярных растворителях, которые хорошо сольватируют интермедиат. Скорость реакции увеличивается с ростом ди-

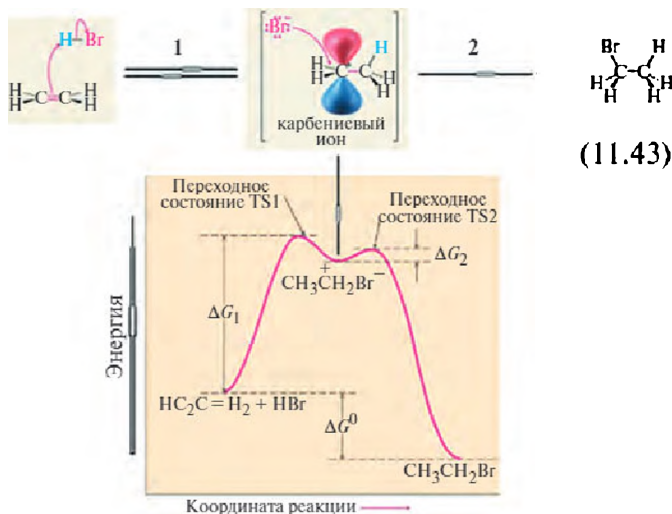
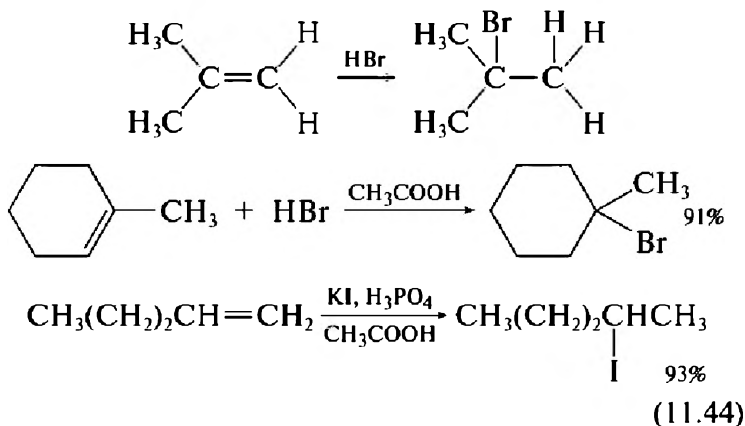


Рис. 11.32. Присоединение бромистого водорода к этилену протекает в две последовательные стадии

электрической постоянной. Если алкен имеет несимметричное строение, то присоединение идет в соответствии с правилом Марковникова: атом водорода присоединяется к наименее замещенному, а атом галогена — к наиболее замещенному углероду.



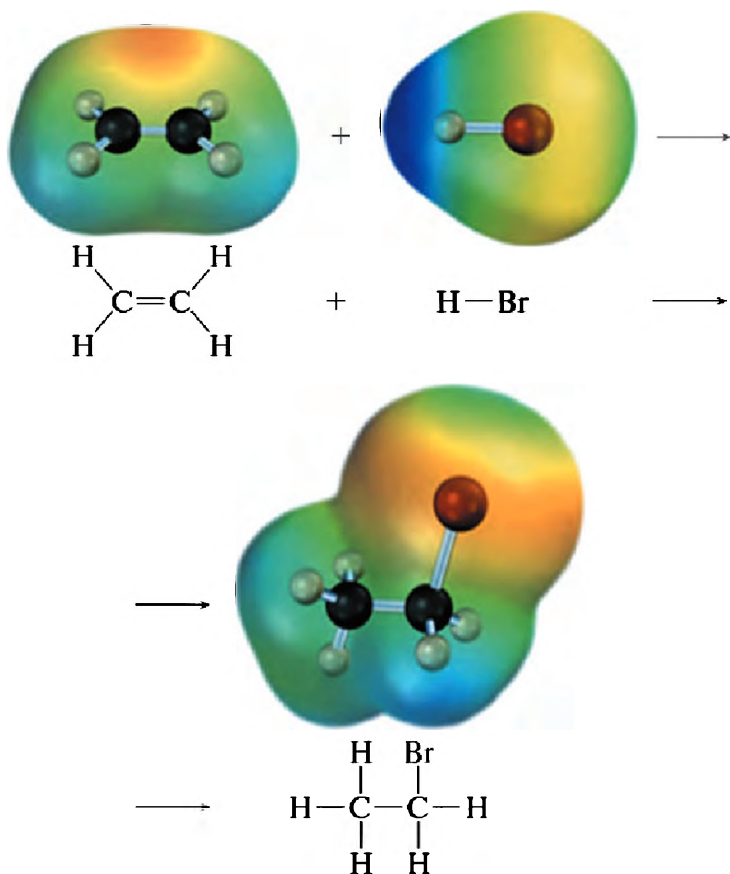
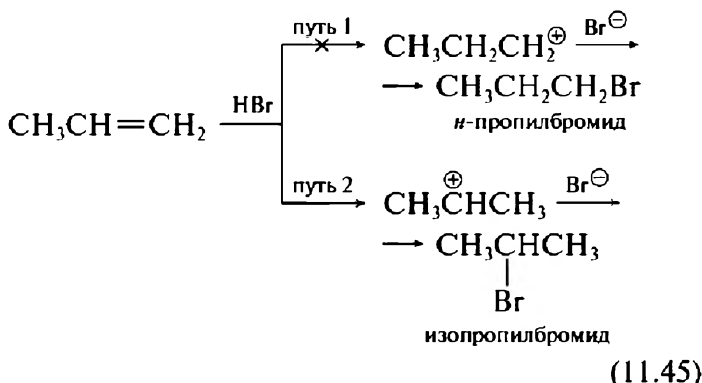
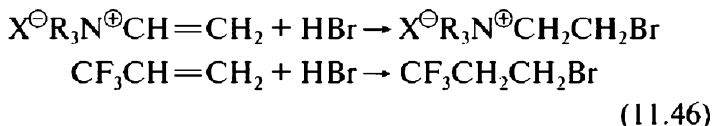


Рис. 11.33. Карты распределения МЭП в молекулах этилена, HBr и этилбромида

Причина такой региохимии понятна, если в качестве заместителей выступают донорные алкильные группы. Ведь мы хорошо знаем, что вторичные карбониевые ионы более устойчивы, чем первичные, а третичные устойчивее вторичных. Поэтому присоединение бромистого водорода к пропилену приводит к изопропилбромиду (11.45).

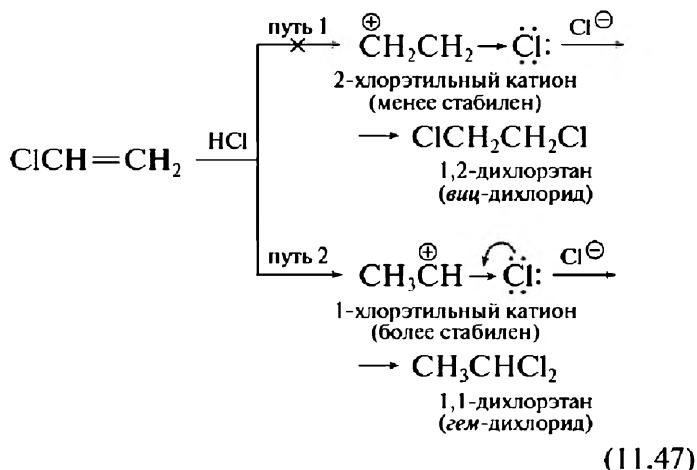


Но если у одного из атомов углерода присутствует сильный электроноакцептор, присоединение идет против правила Марковникова, как и следовало ожидать. Вот два примера (11.46):



Конфликтная ситуация возникает в том случае, когда в качестве заместителей при двойной связи выступают галогены, например хлор. Это электроноакцепторы по индуктивному механизму, но, обладая неподеленными электронными парами, они способны проявлять донорный эффект сопряжения. И этот эффект преобладает (11.47, см. с. 212).

Поступив в 1856 г. на юридическое отделение Казанского университета, он вскоре перешел на естественное отделение, увлеченный лекциями по химии, которые читал А.М. Бутлеров. По окончании курса в 1860 г. по представлению Бутлерова он был оставлен лаборантом в университете «для приготовления к профессорскому званию». С 1862 г. в связи с болезнью Бутлерова начал читать курсы по неорганической и аналитической химии. В 1864 г. он блестяще защитил магистерскую диссертацию «Об изомерии органических соединений» и был направлен, как тогда



было принято, в двухгодичную командировку в Европу, где слушал лекции в Лейпцигском и Берлинском университетах и работал в лаборатории А. Кольбе. В своих воспоминаниях об этом времени Марковников пишет: «Уже в первый год по приезде в Германию я убедился, что Казанская лаборатория в теоретическом отношении далеко опередила все лаборатории Германии, курсы же лекций были слишком элементарны. Не особенно много также пришлось пользоваться и практическими указаниями профессоров, и если я остался в германских лабораториях, то лишь потому, что за границей вся жизнь сложена так, чтобы время тратилось более производительно».

Выполняя экспериментальные исследования о строении и свойствах изомазляной и оксизомазляной кислот, он начал разрабатывать идею о взаимном влиянии атомов в химических соединениях, стремясь развить и углубить теорию химического строения. Будучи избран Советом Казанского университета доцентом по кафедре химии, В.В. Марковников, не дожидаясь конца командировки, вернулся в Казань и приступил к преподаванию химии, заменив уехавшего в заграничную командировку А.М. Бутлерова. Весной 1869 г. Марковников защищает в Казанском университете свою знаменитую докторскую диссертацию «Материалы по вопросу о взаимном влиянии атомов в химических соединениях», в которой впервые был поставлен вопрос об изучении внутреннего механизма химических реакций: «Химическая натура

сложного вещества определяется натурой и количеством составных частей, химическим строением его частицы и взаимными влияниями атомов, входящих в эту частицу. Как скоро какой-либо элемент соединяется с другим, то он получает способность соединяться преимущественно с тем же элементом или близким к нему по химическому характеру, если только он в этом случае способен вообще к дальнейшему соединению...

Характер элементов в соединени-

ях обуславливается не только элементами, связанными с этим непосредственно, но также и теми, которые удерживаются с ним в одной химической системе только посредством какого-либо многоатомного элемента». Структурная теория предсказывает, сколько изомеров может иметь данное химическое соединение, а созданная Марковниковым теория взаимного влияния атомов устанавливает, какой именно из возможных изомеров получится при данных условиях опыта, какое направление примет химическая реакция. Теория взаимного влияния атомов делает химию динамической. Именно в этой диссертации впервые было сформулировано правило Марковникова, которое мы только что обсудили.

Взаимные отношения теории строения и теории влияния В.В. Марковников выразил в посвящении своего труда А.М. Бутлерову: «Я считаю наиболее приличным посвятить свой небольшой труд Вам, мой многоуважаемый наставник, так как проводимые в нем мысли суть дальнейшее развитие того, что было установлено Вами. И если в нем заключается что-либо новое, то появление этого было бы невозможно без основ, положенных Вами».

А.М. Бутлеров был первым оппонентом на диссертационном диспуте и дал диссертации В.В. Марковникова самую высокую оценку. Принимая во внимание её исключительное теоретическое значение, он выразил пожелание, чтобы труд В.В. Марковникова был переведен на один из иностранных языков. В от-



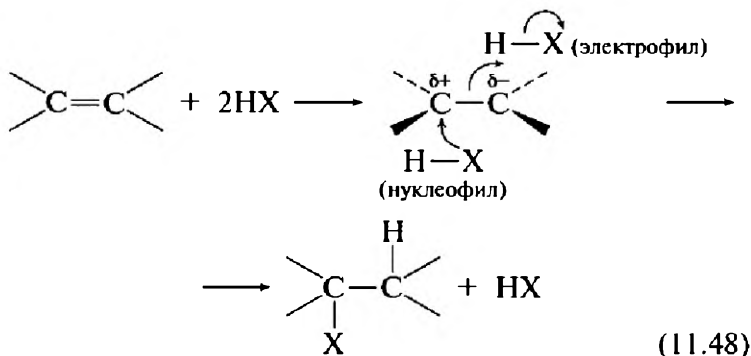
**Владимир Васильевич
Марковников**
(13.12.1838—29.01.1904)

вет на это В.В. Марковников гордо заявил: «Если высказываемые здесь мысли представляют интерес, то желающие могут пользоваться этим русским сочинением».

С 1871 по 1873 г. Марковников заведовал кафедрой химии в Новороссийском университете в Одессе, а в 1873 г. принял приглашение возглавить химическую лабораторию в Московском университете. Настоящее развитие органической химии в МГУ началось с его приходом. Здесь он впервые описал новый класс органических соединений — циклоалканы (нафтенy), получил суберон, открыл первую реакцию изомеризации циклических углеводородов с уменьшением цикла (изомеризация циклогептана в метилциклогексан). Именно он является основателем российской нефтехимии. Более подробный рассказ о московском периоде жизни и работы В.В. Марковникова занял бы слишком много времени. Каждый из вас может сам почитать об этом в отличной книге (Платэ А.Ф., Быков Г.В., Эвентова М.С. Владимир Васильевич Марковников. Очерк жизни и деятельности. М., 1962). Но я позволю себе сказать еще несколько слов о том, как В.В. Марковников относился к своим студентам. Он выражал к ним свое отношение в известных афоризмах: «Никогда не следует тискать им в рот жареных голубей» и: «Следует пускать студента на глубокое место: кто выплывает, значит, будет толк».

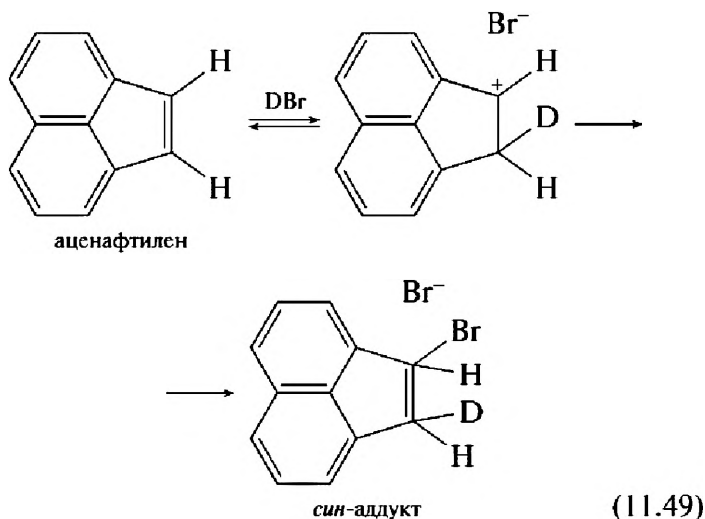
Итак, все имеющиеся на сегодняшний день данные ясно указывают на то, что в реакциях присоединения галоидоводородов к алкенам образуются интермедиаты карбокатионной природы. Однако несколько важных фактов указывают на то, что схема, приведенная на рис. 11.32, есть лишь серьезное упрощение. Если присоединение происходит через свободный карбениевый ион, то реакция должна быть совершенно нестереоселективной, так как алкильные катионы имеют плоское строение. Но гидрогалоидирование, как правило, протекает стереоселективно. При этом в зависимости от типа алкена может наблюдаться как селективное *анти*-присоединение, так

и селективное *син*- или смешанное *син-анти*-присоединение. Для алкенов, у которых двойная связь не сопряжена с ароматическим кольцом (циклогексен, цикlopентен, 1,2-диметилциклогексен, *цис*- и *транс*-бутены-2, гексен-3 и др.), характерно *анти*-присоединение галоидоводорода. Это противоречит любым механизмам, в которых предполагается образование свободного карбениевого иона, так как для него нуклеофильная атака галогенид-иона равновероятна с обеих сторон плоскости. Кинетика гидрогалидирования алкенов также указывает на более сложный механизм присоединения. Для несопряженных алкенов скорость реакции, как правило, описывается уравнением третьего порядка со вторым порядком по галоидоводороду. *Анти*-присоединение и второй порядок реакции по галоидоводороду наводят на мысль о том, что алкен взаимодействует с двумя молекулами галоидоводорода, одна из которых выполняет функцию электрофильного, а другая — нуклеофильного агента (11.48):



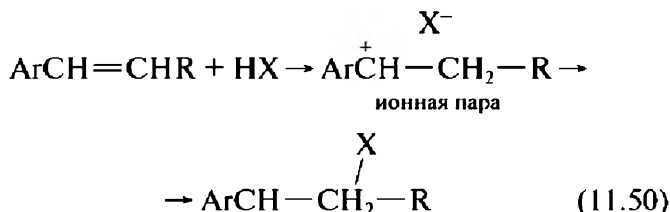
Тогда *анти*-присоединение свидетельствует о предпочтительной нуклеофильной атаке галоидоводорода со стороны, противоположной той, откуда происхо-

дит протонирование алкена. Вместо галоидоводорода функцию нуклеофильного агента может выполнять галогенид-ион. И действительно, скорость реакции возрастает прямо пропорционально концентрации галогенид-иона, введенного в виде галогенидов тетраалкиламмония NR_4^+X^- . В этом случае наблюдается стереоспецифическое *анти*-присоединение. Напротив, для алкенов, у которых двойная связь сопряжена с ароматическим кольцом (*цис*- и *транс*-1-фенилпропены, 1-фенил-4-алкилциклогексены, аценафтилен, инден), характерно *син*-присоединение или смешанное *син-анти*-присоединение галоидоводорода (11.49):

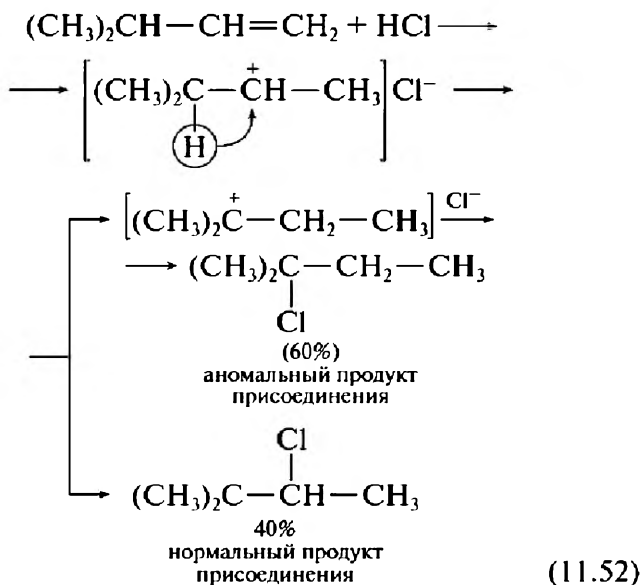
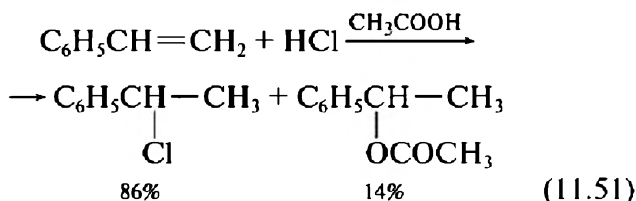


При протонировании таких алкенов образуются карбениевые ионы бензильного типа, которые стабильнее алкильных карбениевых ионов, возникающих при протонировании обычных алкенов и циклоалкенов. Кинетика реакции в этом случае обычно описывается простым уравнением второго порядка: $v = k[\text{алкен}][\text{HX}]$, т. е. соответствует бимолекулярному $\text{Ad}_\text{E}2$ -механизму.

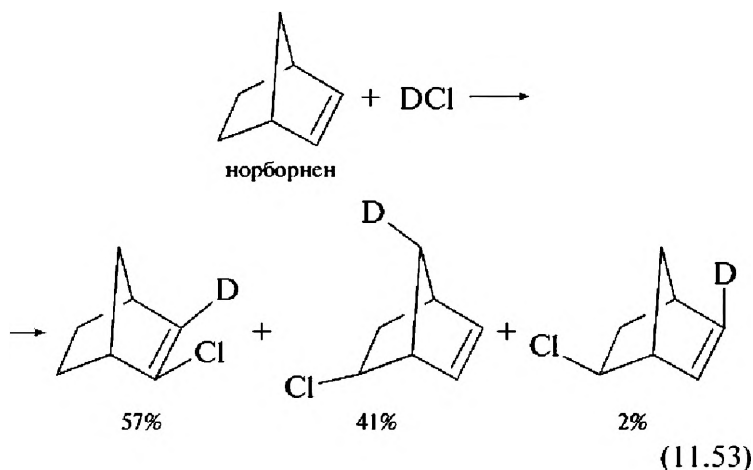
Наиболее вероятно, что в таких процессах в качестве интермедиатов выступают ионные пары, включающие карбениевый ион и галогенид-ион (11.50):



Для них характерно протекание процессов сопряженного присоединения (11.51), и перегруппировок с миграциями гидрид-иона или алкильной группы (11.52):



Классический пример скелетных перегруппировок в напряженных циклических системах — присоединение DCl к норборнену (бицикло[2.2.1]-гептену-2) (11.53):

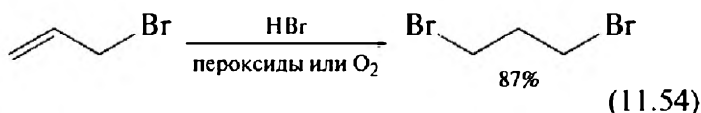


Динамическую природу норборнильного катиона, который образуется в этом случае, мы обсудим детально в одной из последующих лекций.

Перегруппировки, часто наблюдающиеся при присоединении галоидоводородов к алкенам и циклоалкенам, снижают синтетические возможности и ценность этой реакции. Более удобный способ получения вторичных и третичных алкилгалогенидов заключается во взаимодействии спиртов с галоидоводородом, тионилхлоридом или комплексом трифенилфосфина с галогеном или четыреххлористым углеродом.

Правило Марковникова, справедливость которого была подтверждена неоднократно, в прошлом столетии почиталось химиками как непреложный закон. Поэтому сообщение М. Караша и Ф. Майо в 1933 г. о том, что бромистый водород присоединяется к ал-

лилбромиду против этого правила (11.54), произвело эффект разорвавшейся бомбы.



Несколько научных групп начали изучать причину этой аномалии, и она была очень скоро обнаружена. Оказалось, что в присутствии кислорода воздуха или перекисей происходит смена механизма реакции. Присоединение HBr к несимметричным алкенам в присутствии перекиси протекает по радикальному механизму. На стадии инициирования радикал $\text{R}\cdot$, полученный в результате разложения пероксидного катализатора, отщепляет от HBr атом водорода с образованием атома брома, который на второй стадии присоединяется к двойной $\text{C}=\text{C}$ -связи с образованием двух изомерных алкильных радикалов. Преобладающим является более замещенный, более устойчивый радикал, который затем реагирует с HBr, давая продукт — алкилбромид и атом брома, продолжающий цепную радикальную реакцию (рис. 11.34).

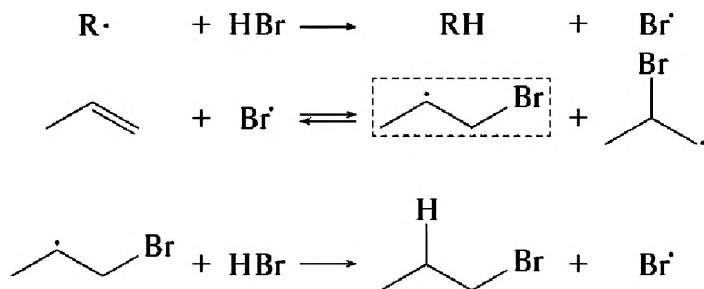


Рис. 11.34. Механизм радикального присоединения бромистого водорода к алкенам по Карашу

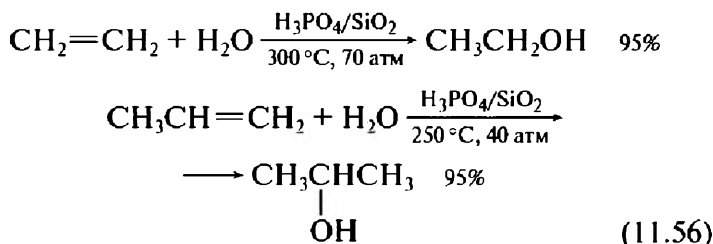
Реакция катализируется пероксидами, однако их добавление извне необязательно, поскольку в присутствии кислорода алкены могут сами окисляться с образованием перекисей. Наряду с радикальной реакцией происходит также классическое электрофильное присоединение, однако радикальная реакция имеет гораздо более высокую скорость, за счет чего аномальный продукт образуется в преобладающем количестве. Этот эффект, как было установлено, характерен исключительно для HBr и не наблюдается в случае других галогеноводородов (HF , HCl и HI). Молекулы HF и HCl слишком прочны для гомолитического разрыва. Энергии связей HX равны 566 кДж/моль (HF) и 431 кДж/моль (HCl) (см. табл. 4.3. в лекции 4). А молекула HI имеет более низкую энергию связи (299 кДж/моль), чем молекула HBr (366 кДж/моль), но образующийся атомарный йод недостаточно реакционноспособен и не может развить цепную реакцию. Этот вопрос мы обсуждали в предыдущей лекции, когда рассматривали механизм радикального галоидирования алканов.

11.5.1.3. Гидратация алкенов

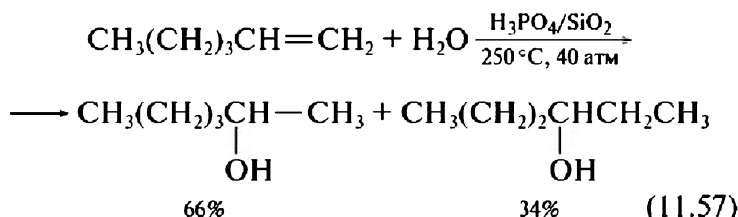
Кислотно-катализируемая гидратация алкенов также протекает по правилу Марковникова как двухстадийный процесс с образованием интермедиатов карбокатионной природы, в предельном случае карбениевых ионов, и приводит к образованию спиртов (11.55):



Гидратация этилена и пропилена на кислотных катализаторах — важные промышленные методы получения этанола и изопропилового спирта (11.56):

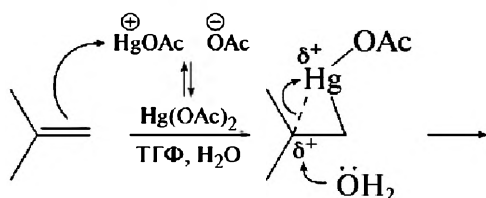


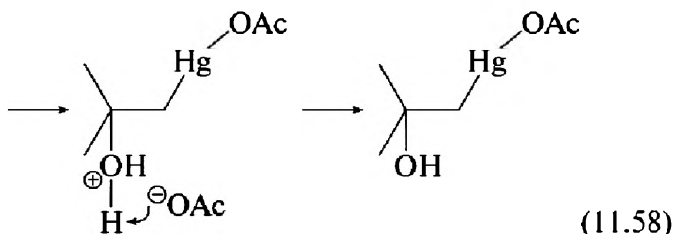
Планируя использовать эту реакцию для синтеза спирта из алкена, следует иметь в виду, что вторичные карбениевые ионы могут претерпевать перегруппировки. Вот пример (11.57):



11.5.1.4. Оксимеркурирование алкенов

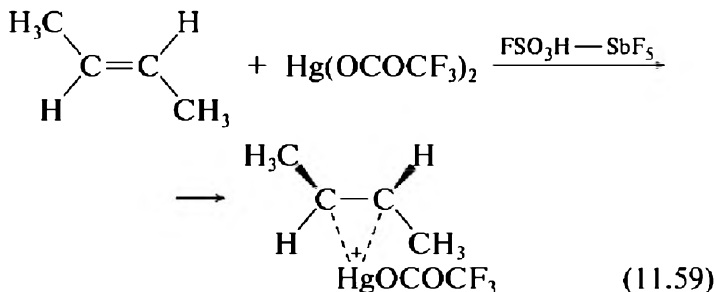
Алкены легко присоединяют соли ртути (ацетат, трифторацетат) в водном ТГФ или других полярных растворителях при комнатной температуре с образованием α -меркурированных спиртов (11.58):

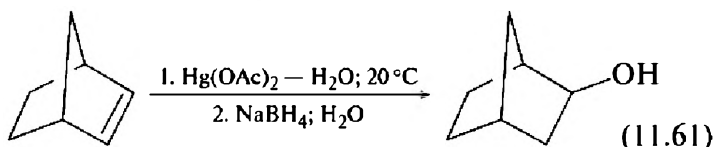
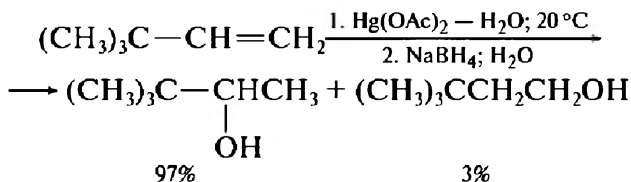




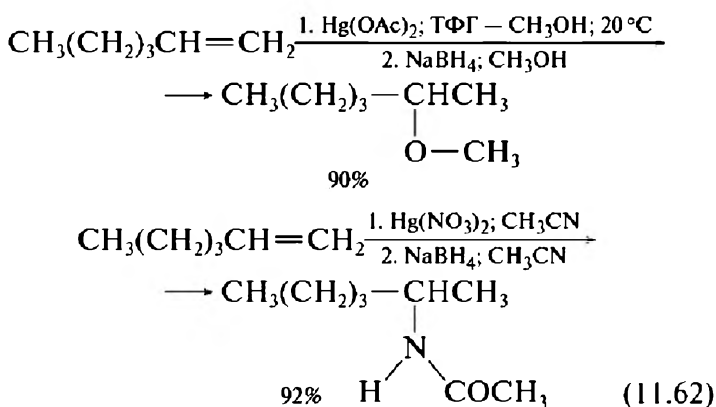
Реакция протекает через промежуточное образование на первой стадии циклического меркуриниевого иона, который имеет несимметричное строение, если в качестве исходного соединения используется несимметричный алкен. На второй стадии вода как нуклеофил раскрывает этот ион, что и приводит к конечному продукту. Эта реакция представляет собой наиболее яркий пример реакции сопряженного присоединения к двойной связи, где роль внешнего нуклеофильного агента выполняет растворитель. Она сходна по своей природе с реакциями сопряженного присоединения галогенов в присутствии нуклеофильных растворителей, которые мы уже рассмотрели (см. уравнение (11.38) выше).

Существование меркуриниевого иона было зафиксировано с помощью спектров ЯМР в суперкислых средах при низкой температуре при взаимодействии транс-бутена-2 с трифторацетатом ртути (11.59):

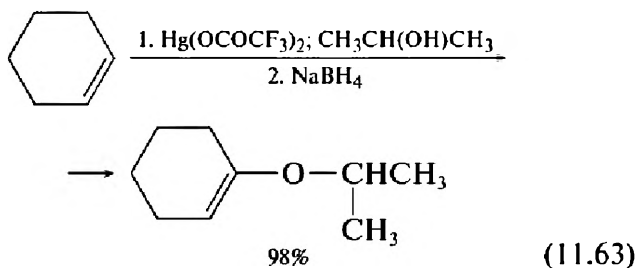


$$\begin{array}{c} \text{R}-\text{CHCH}_2\text{HgOAc} + \text{NaBH}_4 \rightarrow \\ \quad \quad \quad \text{OH} \\ \rightarrow \left[\text{R}-\text{CHCH}_2\text{HgH} \right] \rightarrow \text{R}-\text{CH}-\text{CH}_3 + \text{Hg} \\ \quad \quad \quad \text{OH} \quad \quad \quad \text{OH} \end{array} \quad (11.60)$$
$$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}=\text{CH}_2 \xrightarrow[2. \text{NaBH}_4; \text{H}_2\text{O}]{1. \text{Hg}(\text{OAc})_2 - \text{H}_2\text{O}; 20^\circ\text{C}} \underset{\substack{\text{OH} \\ 99.5\%}}{\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CHCH}_3} + \underset{0.5\%}{\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}}$$


Меркуриниевый катион может расщепляться при действии не только воды, но и других электронодонорных растворителей: спиртов, уксусной кислоты, ацетонитрила и др. Конечными продуктами реакций в этом случае будут соответственно простые эфиры, ацетаты и N-замещенные амиды уксусной кислоты. Вот примеры (11.62):



Если использовать вместо ацетата ртути трифтор-ацетат $\text{Hg}(\text{OCOCF}_3)_2$ или трифлат $\text{Hg}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)_2$, метод может быть использован для получения простых эфиров с высокими выходами (11.63):



11.5.1.5. Гидроборирование (реакция Брауна)

Семья Чарльза Броварника эмигрировала из Житомира (Украина) в Лондон в 1908 г., где и родился будущий Нобелевский лауреат



Герберт Чарльз Браун (22.05.1912—19.12.2004)

ат. В 1914 г. родители с двумя детьми (Герберт и его старшая сестра Анна) переехали в США, в Чикаго, где уже жил дед Герберта, изменивший фамилию на американский манер — Браун. Семья, обосновавшаяся в бедном негритянском районе, переживала трудные дни. Отец плотничал, а затем открыл небольшую мастерскую. В 14 лет Герберт лишился отца. В начале Великой депрессии он не мог найти постоянной работы. Он решил стать электриком, поскольку эта профессия была в цене, и поступил в колледж. Герберт успел проучиться лишь семестр, когда колледж закрылся из-за отсутствия финансирования. Тогда он начал посещать вечерние курсы в Льюисовском институте, зарабатывая на жизнь днем. Больше всего ему нравился курс химии. В 1934 г. ему удалось поступить в Райт-Джуниор-колледж, который он окончил весной 1935 г. Талантливому и трудолюбивому юноше посоветовали принять участие в национальном конкурсе на получение стипендии для учебы в университете Чикаго, и он выиграл этот конкурс. Программу двух лет обучения он прошел меньше чем за год и уже осенью 1935 г. получил степень бакалавра. Все попытки Герберта найти работу в промышленности, чего он страстно желал, чтобы начать зарабатывать на достойную жизнь, не имели успеха. Джулиус Штиглиц, один из извест-

ных химиков-органиков, преподававший в университете, настоятельно советовал Герберту продолжать учебу, распознав в нем большие способности. Герберт поступил в аспирантуру и получил степень доктора наук в 1938 г. Его подруга Сара, которая тоже училась в университете Чикаго, подарила ему книгу А. Стока «Гидриды бора и кремния». Эта область очень заинтересовала Герберта, и, поскольку хорошо оплачиваемой работы в промышленности ему найти не удавалось, он принял предложение профессора Караша поработать у него в качестве постдока со стипендией 1600 долларов. А на следующий год профессор Шлезинджер предложил ему место инструктора в своей лаборатории. Здесь Герберт проработал четыре года. В своей автобиографии он пишет: «Так я стал поневоле химиком-исследователем, поскольку не мог найти работы в промышленности».

Герман Шлезинджер занимался химией гидридов бора, стараясь понять, почему простейший боран B_2H_6 немедленно димеризуется в B_2H_6 . В его лаборатории Герберт Браун изучал взаимодействие диборана с альдегидами, кетонами и сложными эфирами. Он установил, что при этом образуются диалкоксибораны, которые при гидролизе дают спирты. Хотя это был хороший метод восстановления карбонильной группы в очень мягких условиях, его работа не вызвала большого интереса. Диборан — очень неудобное для работы вещество. Этот ядовитый газ самовоспламеняется на воздухе. Работая по программе Манхэттенского проекта, Шлезинджер и Браун синтезировали летучий борогидрид урана $\text{U}(\text{BH}_4)_4$ и разработали удобные методы получения борогидрида натрия. Работы по использованию гидридов бора и алюминия как восстанавливающих агентов Герберт Браун продолжал в университете Пэрдью в штате Индиана, где он получил позицию профессора в 1947 г. Изучая взаимодействие этилолеата с борогидридом натрия в 1959 г., он неожиданно обнаружил, что при этом происходит присоединение гидрида бора по двойной связи против правила Марковникова. При окислении пероксидом водорода связь $\text{B}-\text{C}$ расщеплялась с заменой бора на гидроксил. Развитие этой работы и привело к открытию реакции гидроборирования алкенов, которая вошла в золотой фонд синтетической органической химии и принесла Герберту Нобелевскую премию, о чем я уже вам рассказывал.

Со структурой диборана B_2H_6 мы уже встречались в лекции 4. В этом соединении присутствуют две мостиковые (2e,3c)-гидридные связи $\mu-B-H$ (рис. 11.35).

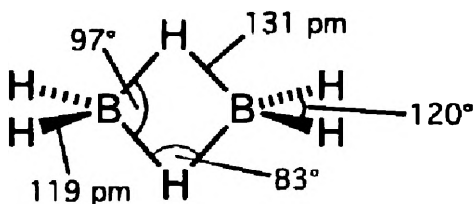
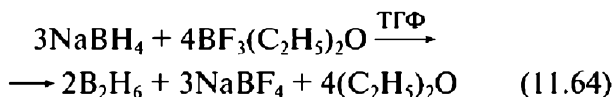
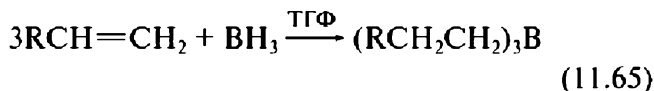
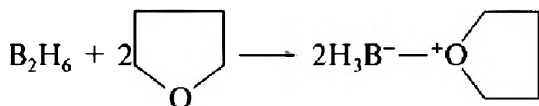


Рис. 11.35. Строение молекулы диборана

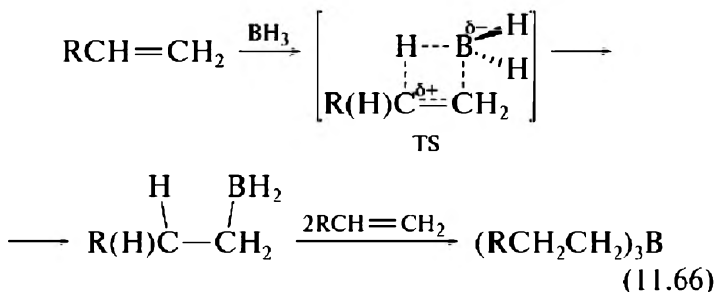
Это соединение получают при взаимодействии боргидрида натрия и эфирата трехфтористого бора в ТГФ или диметилевого эфира этиленгликоля (диметоксизтане — ДМЭ) (11.64):



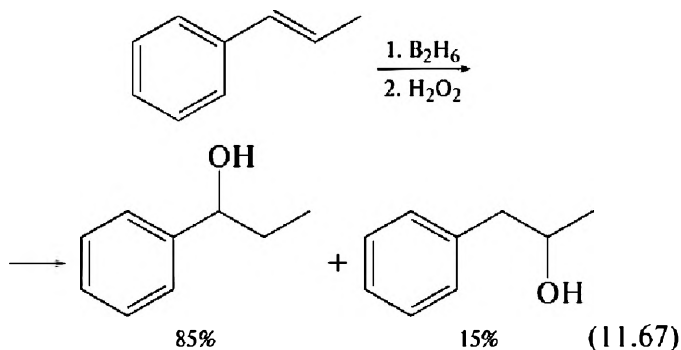
Диборан как кислота Льюиса при взаимодействии с ТГФ или другим простым эфиром как основанием Льюиса образует донорно-акцепторный комплекс, который в присутствии алкена легко распадается. При этом боран присоединяется по двойной связи с образованием триалкилборана (11.65):



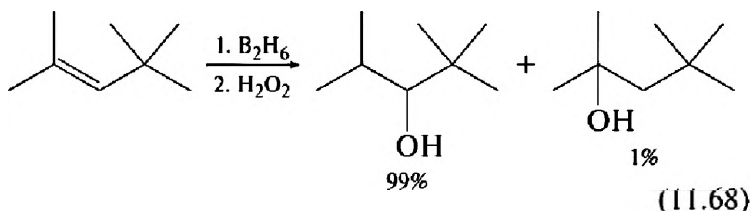
Присоединение протекает стереоспецифично через четырехчленное переходное состояние TS против правила Марковникова (11.66):



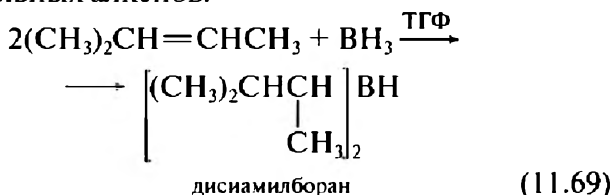
Гидроборирование *цис*- и *транс*-1,2-дизамещенных алкенов обычно приводит к смеси региоизомеров в сравнимых количествах. Преобладающее образование одного продукта наблюдается лишь тогда, когда один из двух заместителей — фенил. Тогда присоединение бора всегда идет к атому углерода, несущему ароматическое кольцо. При этом соотношение региоизомеров сильно зависит от того, какие заместители находятся в *пара*-положении фенильного ядра. Это свидетельствует о том, что региоселективность контролируется в основном электронными факторами. Алкилбораны не выделяют индивидуально, а используют в синтезах, которые были разработаны Г. Брауном, *in situ*. При обработке триалкилборанов щелочным раствором пероксида водорода происходит расщепление связи C—B с образованием спиртов. Вот пример (11.67):



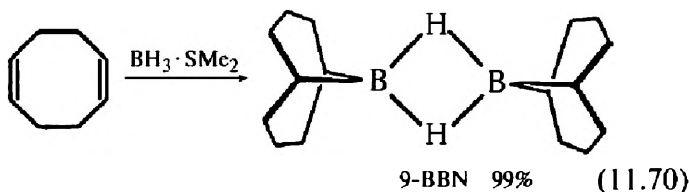
При реакции с тризамещенными алкенами атом бора присоединяется к менее замещенному атому углерода (11.68):



Монозамещенные алкены в реакции с бораном всегда образуют триалкилбораны. Для три- или тетраалкилзамещенных при двойной связи алкенов реакцию можно остановить на стадии образования моно- и диалкилборана. Например, при взаимодействии BH_3 с двумя молекулами 3-метилбутена-2 получается бис-(3-метил-2-бутил)-боран (тривиальное название — дисиамилборан $(\text{Sia})_2\text{BH}$) (11.69), который дальше используют для гидроборирования алкинов и терминальных алкенов.

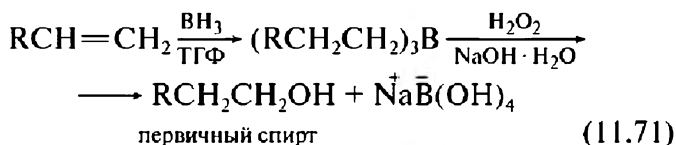


С той же целью применяют также 9-борабицикло[3,3,1]нонан (9-BBN), который получают присоединением борана к циклооктадиену-1,5 (11.70), который коммерчески доступен в виде его раствора в ТГФ.



9-BBN присоединяется к терминальным алкенам с очень высокой региоселективностью (более 99%).

Таким образом, последовательность двух стадий гидрборирование/окисление представляет собой отличный метод гидратации алкенов против правила Марковникова с высокими выходами, приводящий к соответствующим спиртам (80—95%) (11.71):



При окислении группа BR_2 замещается на гидроксил с полным сохранением геометрической конфигурации.

Региоселективность гидратации алкена в этом двухстадийном процессе противоположна региоселективности прямой гидратации алкенов или ее региоселективности через стадию оксимеркурирования.

Механизм окислительного расщепления триалкилборанов в щелочной среде представлен на рис. 11.36.

Первая стадия процесса — координация гидропероксид-аниона по электронодефицитному атому бора триалкилборана тривиальна. Наиболее интересна вторая стадия. Гетеролитическое расщепление очень слабой связи $\text{O}-\text{O}$ на этой стадии сопровождается миграцией одного из алкильных радикалов с его парой электронов от атома бора к атому кислорода, у которого при этом осталось шесть электронов. Термодинамически эта миграция очень выгодна: энергия разрывающейся связи $\text{C}-\text{B}$ равна 376 кДж/моль, а энергия образующейся $\text{B}-\text{O}$ связи составляет 536 кДж/моль. С такими «секстетными перегруппировками» мы встретимся в этом курсе неоднократно.

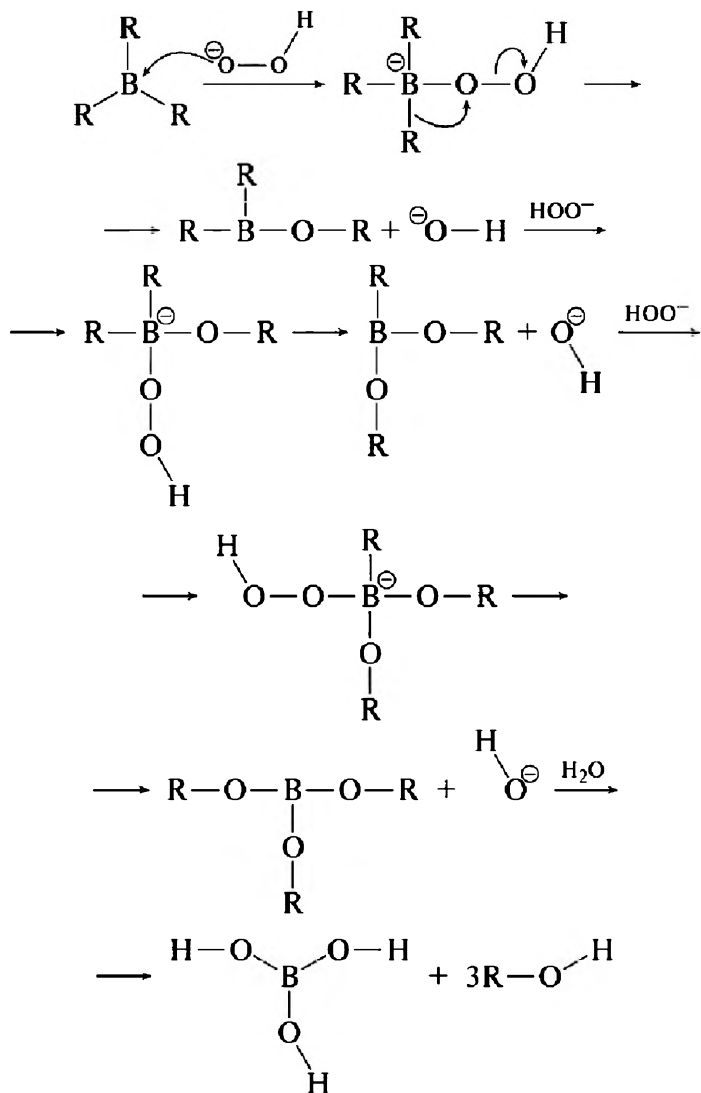


Рис. 11.36. Механизм окислительного расщепления триалкилборанов в щелочной среде

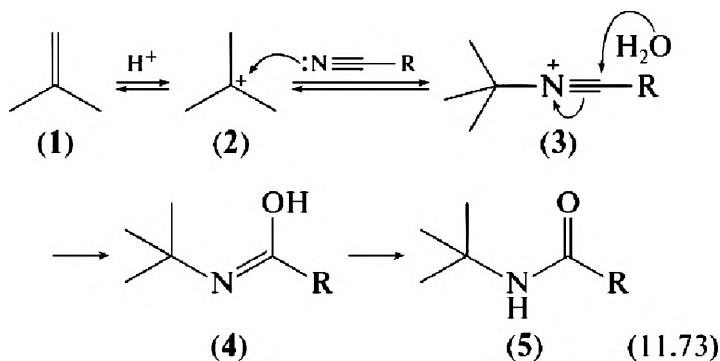
Задание. Объясните причину высокой прочности связи $B-O$.

Связь углерод — бор в триалкилборанах под действием кислот расщепляется с образованием алканов (11.72):

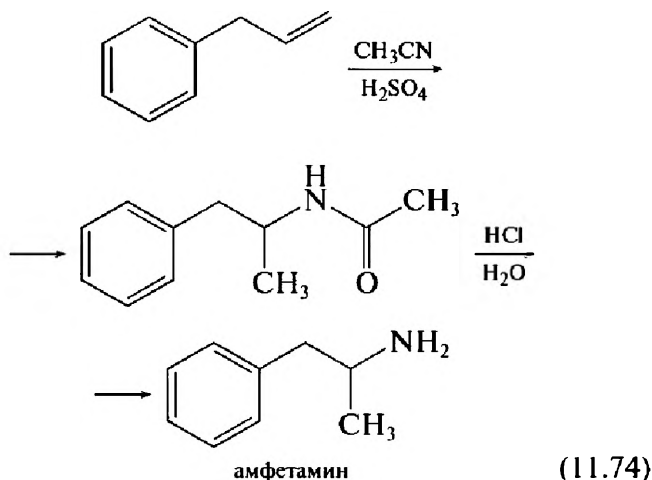


11.5.1.6. Реакция Риттера

Среди важных реакций электрофильного присоединения по двойной связи алкенов необходимо отметить еще один процесс, протекающий с промежуточным образованием интермедиатов карбокатионной природы. Это реакция Риттера — присоединение нитрилов к карбениевым ионам, которые можно генерировать протонированием алкенов действием сильных кислот (в классическом варианте используется концентрированная H_2SO_4). Особенно легко реакция протекает тогда, когда интермедиатами выступают высокостабильные третичные карбениевые ионы. Образующиеся при этом соли нитрилия сразу гидролизуются до амидов кислот (11.73):



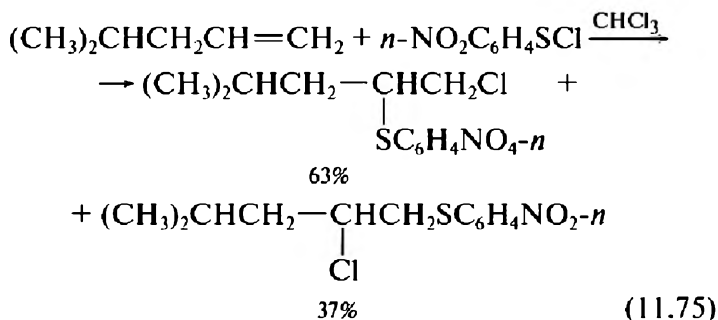
Вместо алкена в этой реакции можно использовать третичный спирт. Достоинство этой реакции состоит в том, что она достаточно легко масштабируется, а поэтому ее можно использовать в промышленности. Вот, например, как получают амфетамин, один из сильнейших стимуляторов нервной системы (11.74):



Аллилбензол реагирует с ацетонитрилом в растворе концентрированной H_2SO_4 при комнатной температуре. А гидролиз амида дальше легко проводят при кипячении в водном растворе соляной кислоты.

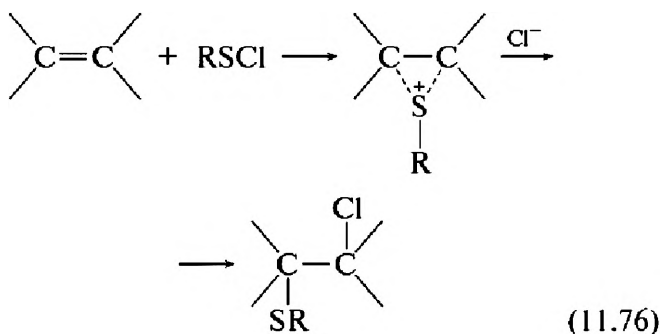
11.5.1.7. Присоединение сульфенгалогенидов

Сульфенгалогениды RSX ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) с полярными связями $\text{S}-\text{X}$ присоединяются к алкенам с выходами, близкими к количественным. Для терминальных алкенов, если $\text{R}' = \text{Alk}$, реакция протекает преимущественно против правила Марковникова, а ее стереохимия соответствует *анти*-присоединению групп RS -и галогена (11.75):



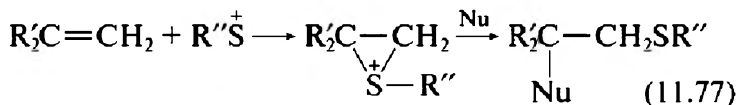
Но если $\text{R}' = \text{Ar}$ (замещенные стиролы), присоединение идет в соответствии с правилом Марковникова.

Первоначально для этой реакции был предложен механизм с участием мостикового эписульфониевого иона, который является серным аналогом галогениевых ионов в реакциях присоединения галогенов, которые мы только что рассмотрели (11.76):



Но в рамках этого механизма не находили своего объяснения такие особенности, как отсутствие сопряженного присоединения растворителя и скелетных перегруппировок, а также антимарковниковская ориентация. Оказалось, что присоединение к двойной связи ионно построенных реагентов RS^+BF_4^- и $\text{RS}^+\text{SbF}_6^-$ идет по-другому. В этом случае действительно образуется эписульфониевый ион, который гладко раскрывается

при действии уксусной кислоты, воды, спиртов, тиолов, ацетонитрила и других нуклеофилов в строгом соответствии с правилом Марковникова, т. е. нуклеофильный агент Nu: атакует более замещенный атом углерода (11.77):



Присоединение сульфенгалогенидов к алкенам в присутствии $LiClO_4$ характеризуется теми же особенностями (перегруппировки, сопряженное присоединение, присоединение по правилу Марковникова), что и присоединение иона RS^+ .

Этот «специальный солевой эффект», впервые обнаруженный Солом Уйнстейном в реакциях сольволиза, протекающих по S_N1 -механизму, ясно указывает на образование в ходе реакции ионных пар. Мы детально его рассмотрим при изучении реакций нуклеофильного замещения при насыщенном атоме углерода.

Таким образом, присоединение ионного RS^+X^- и ковалентного RSX реагентов к двойной связи осуществляется по различным механизмам. Циклический эписульфониевый ион в качестве интермедиата образуется только при присоединении ионного реагента. Пока нет полной ясности относительно того, как происходит присоединение ковалентных RSX . В.А. Смит и Н.С. Зефиоров предполагают, что описать механизм присоединения как ионных (RS^+), так и ковалентных (RSX) реагентов можно в рамках общей схемы с образованием в качестве интермедиатов различных типов ионных пар, эписульфониевого иона и ковалентного сульфурана (рис. 11.37). Но весьма вероятно, что эта реакция может протекать через четы-

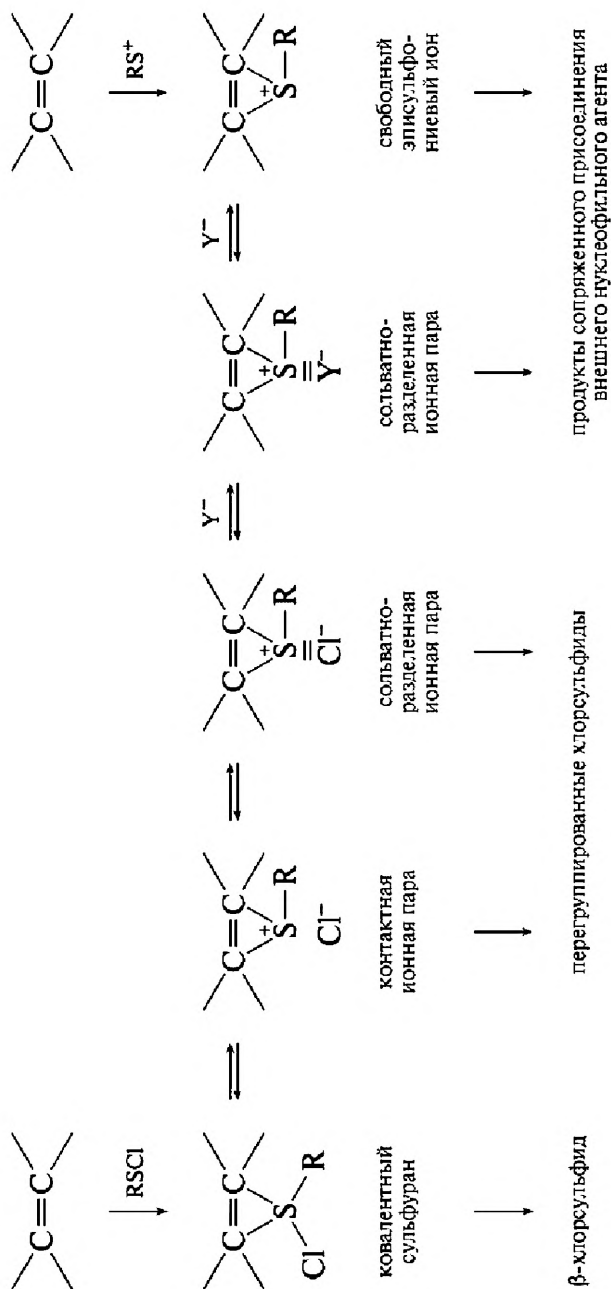


Рис. 11.37. Общая схема протекания присоединения сульфенгалогенидов к алкенам

рехчленное переходное состояние, подобное тому, которое реализуется при присоединении ВН_3 . Здесь явно необходимы дополнительные исследования с привлечением квантово-химических расчетов высокого уровня.

11.5.1.8. Присоединение карбенов по двойной связи алкенов

Среди соединений двухвалентного углерода самым стабильным является оксид углерода СО . Электронную структуру этой молекулы с тройной связью $\text{С}\equiv\text{О}$ мы анализировали в лекции 3. Вполне устойчивыми производными являются также изонитрилы $\text{R}-\text{N}\equiv\text{C}$. Подавляющее большинство других производных общей формулы R_2C (R — углеводородный радикал) являются чрезвычайно реакционноспособными частицами, поскольку атом углерода в них имеет только шесть валентных электронов.

Простейший карбен $:\text{CH}_2$ и другие карбены R_2C : существуют в двух формах. В синглетном метиле $:\text{CH}_2$ не участвующая в связывании (неподеленная) пара электронов занимает одну sp^2 -орбиталь (это ВЗМО), а оставшаяся p -орбиталь остается вакантной (это НСМО). Эта частица диамагнитна. Геометрия синглетного метилена показана на рис. 11.38а. В триплетном метиле $:\text{CH}_2$ два неспаренных электрона (их спины параллельны) занимают разные МО p -типа (рис. 11.38б). По данным квантово-химических расчетов и по спектральным данным угол $\text{H}-\text{C}-\text{H}$ в синглетном карбене составляет $102-105^\circ$, в то время как в триплетном карбене он увеличен до $135-149^\circ$. Триплетный бирадикальный метилен, для которого вы-

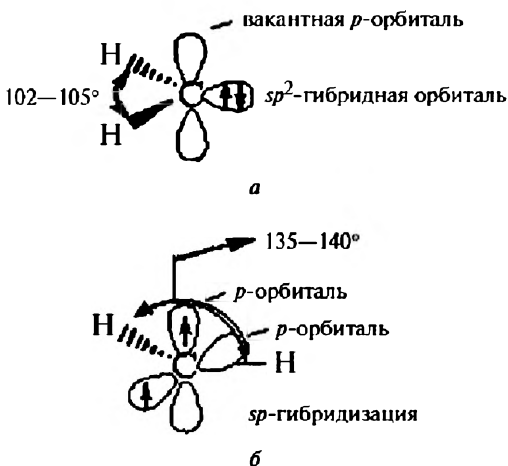
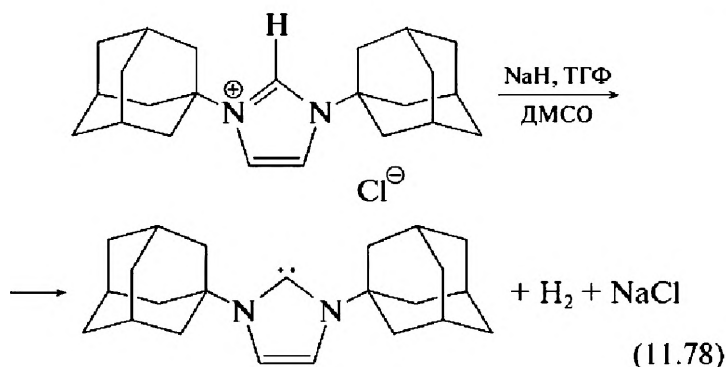


Рис. 11.38. Строение синглетного (а) и триплетного (б) метиленов

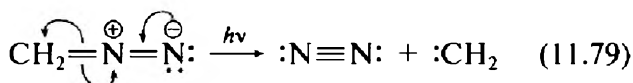
полняется правило Хундта, на 10 ккал/моль стабильнее синглетного метилена.

Относительная стабильность синглетного и триплетного карбенов сильно меняется в зависимости от типа заместителей при карбеновом атоме углерода. Триплетные диалкилкарбены всегда стабильнее синглетных. Но при введении к карбеновому атому углерода гетероатомов, несущих неподеленные пары электронов, способные частично заполнить вакантную орбиталь, относительная устойчивость синглетных карбенов резко растет. По данным квантово-химических расчетов синглетный дихлоркарбен $:\text{CCl}_2$ уже на 13,5 ккал/моль устойчивее триплетного. В 1991 г. Энтони Ардуэнго в реакции (11.78) синтезировал первый представитель N-гетероциклических карбенов. Они представляют собой кристаллические вещества, вполне устойчивые при комнатной температуре в анаэробной атмосфере.



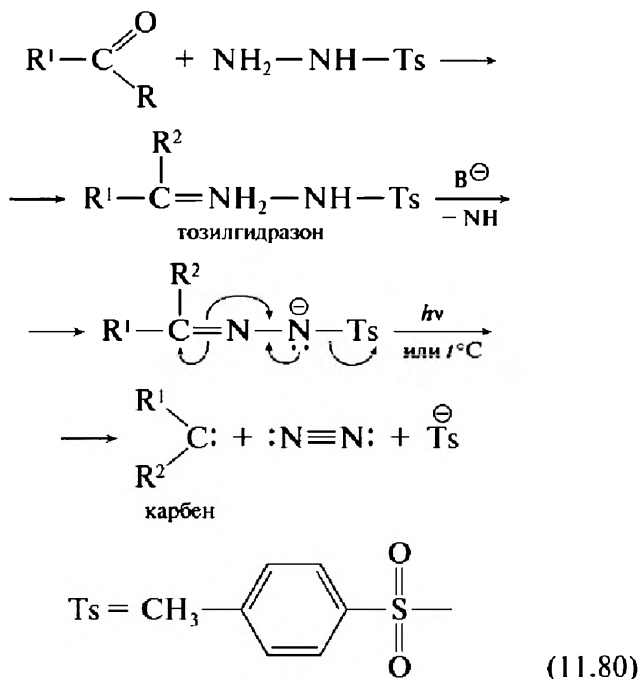
Подобно СО и изонитрилам эти карбены образуют стабильные комплексы с переходными металлами и используются в качестве эффективных лигандов при создании металлокомплексных катализаторов. Для нескольких N-гетероциклических карбенов методом РСА определены молекулярные структуры. Эта область исследований развивается очень быстрыми темпами. В свое время в лекциях, посвященных химии пятичленных гетероциклов, я расскажу вам об этом подробнее.

Нестабильные высокореакционноспособные карбены генерируют несколькими способами и всегда используют без выделения *in situ*. Триплетный метилен и некоторые диалкилкарбены генерируют фотолизом соответствующих диазоалканов (11.79):

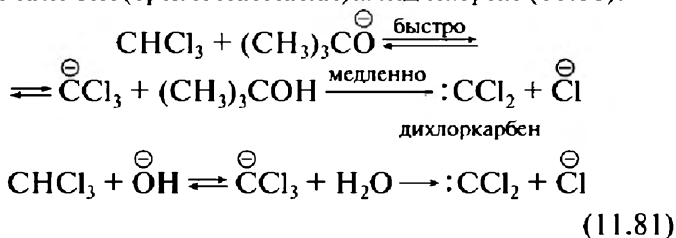


Хорошими исходными соединениями для синтеза синглетных карбенов служат тозилгидразоны карбонильных соединений, которые легко получить взаимодействием тозилгидразина с альдегидами и кетонами. Термическое или фотохимическое разложение тозилгидразонов проводят под действием сильных ос-

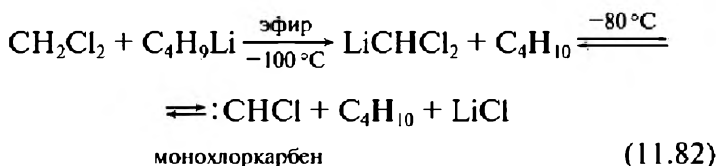
нований (обычно это *трет*-бутилат калия или бутиллитий) в апротонном нейтральном растворителе (диметоксиэтан, диглим) (11.80):



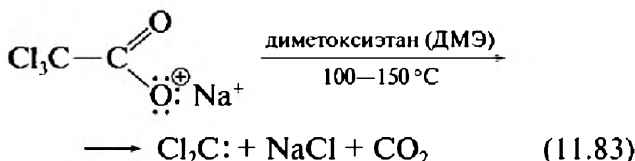
Самым широко используемым в химических синтезах карбеном является дихлоркарбен :CCl_2 . Его обычно генерируют в реакции α -элиминирования из хлороформа под действием сильных оснований, в качестве которых обычно применяют *трет*-бутилат калия в *трет*-бутаноле или бис(триметилсилил)амид натрия (11.81):



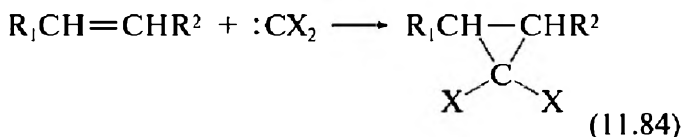
Применяя в качестве основания бутиллитий при низкой температуре, можно генерировать моногалогенкарбены из дигалогидметанов (11.82):



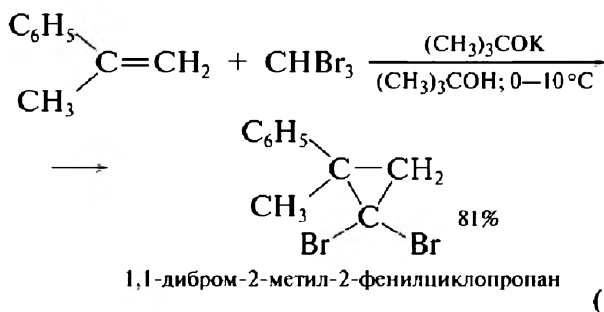
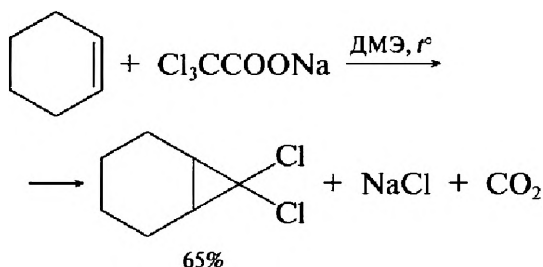
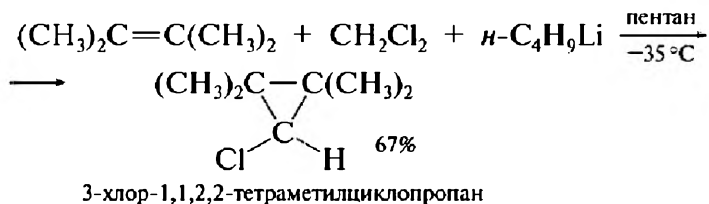
Удобным методом генерирования дихлоркарбена является также термолит трихлорацетата натрия, который легко получить и хранить в твердом виде (11.83). Этот метод я сам с успехом использовал в своей синтетической практике дважды.



Присоединение карбенов к алкенам с образованием производных циклопропана (11.84) является важнейшей и наиболее широко применяемой реакцией карбенов. Она была открыта Уильямом Дерингом в 1954 г.



Сейчас это наиболее распространенный общий способ синтеза производных циклопропана и построения циклопропанового кольца. Несколько примеров приведены ниже (11.85).



Уильям фон Еггерс Деринг (22.06.1917—3.03.2011)

Его родители, профессиональные музыканты, встретились и познакомились на концерте в Лейпцигской консерватории. В 1915 г. семья Дерингов переехала в США, где отец и мать стали преподавателями музыки в Христианском университете штата Техас в Форт Ворс. Там и родился Уильям. Поступив в Гарвард, он слушал лекции Луиса Физера и Пола Бартлетта по органической химии и сразу выбрал для себя эту дисциплину. Диссертацию (степень доктора наук) по стереохимии каталитического гидрирования он защитил в 1943 г. и начал работать в лаборатории Физера над синтезом антитодов к лужигу, но вскоре был отстранен от работы над этой темой, входившей в число засекре-



Роберт Вудворд (слева) и Уильям Деринг
обсуждают синтез хинина

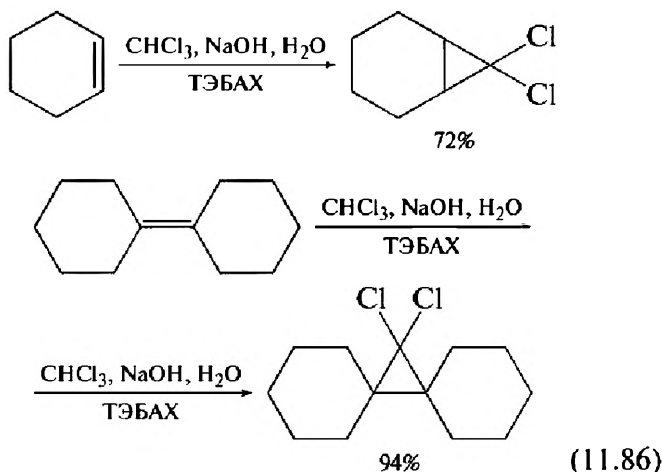
ченных, из-за своего немецкого происхождения. Приглашение Роберта Вудворда поработать по «совершенно открытой теме» над синтезом хинина Уильям принял сразу. Этот синтез, первое сообщение о котором было опубликовано ими в 1944 г. (в действительности был синтезирован не сам хинин, а его предшественник хинотоксин, из которого путь к хинину был уже известен), стал одним из самых блестящих достижений синтетической органической химии того времени, которое и принесло Вудворду Нобелевскую премию по химии в 1965 г. Проработав несколько лет в Колумбийском и Йельском университетах, Деринг вернулся в Гарвард в 1968 г. Будучи деканом химического факультета, он кардинально перестроил программы преподавания. Его лекции по химии и по методам органической химии пользовались огромным успехом. Студенты, слушавшие их, после завершения курса обычно провожали профессора долгой овацией стоя.

Помимо синтеза хинина, Деринг выполнил множество других великолепных исследований. Он впервые синтезировал соли тропилия и детально изучил их свойства, положив начало химии небензойдных ароматических систем. Именно он в 1964 г. разработал метод получения дигалокарбенов и методы синтеза циклопропанов. Его исследования механизмов перегруппировки

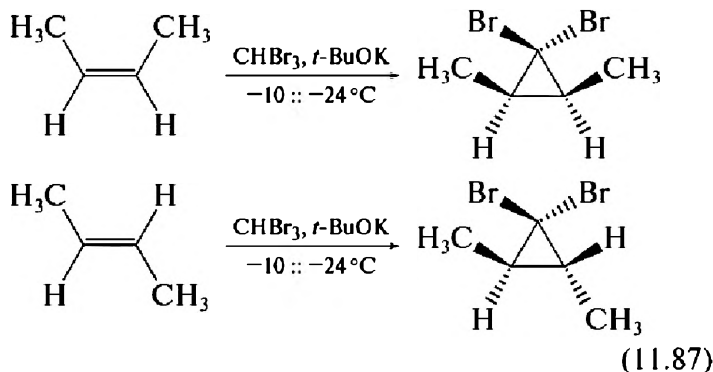
Коупа, предсказание структуры и динамических свойств бульвалена, синтез бензолониевых ионов, а также десятки работ по исследованию механизмов органических реакций принесли ему множество самых престижных научных наград. Он неоднократно номинировался на Нобелевскую премию. Научное долголетие Деринга поразительно. Он опубликовал свою первую научную работу в 1939 г., а последнюю — в 2008 г. Аспиранты и постдоки в Гарварде прозвали его «Быком» («Bull»). Его семинары («Bull sessions») неизменно собирали всех, кто интересовался самыми последними достижениями в органической химии. Но на тех участников, кто был плохо подготовлен, они наводили ужас. Уильям «Бык» Деринг был беспощаден к лентяям.

В 1964 г. Вудворд и Деринг впервые приехали в Советский Союз и читали лекции в Институте органической химии им. Н.Д. Зелинского. Разумеется, вся научная молодежь Москвы была там. Автору этих строк, пришедшему на лекцию за полчаса до начала, пришлось сидеть на ступенях. Зал был переполнен. Лекции Деринга (он выступал первым) и Вудворда, который рассказывал о синтезе витамина B_{12} , произвели на нас ошеломляющее впечатление. Пожалуй, именно тогда я понял, каким должен быть настоящий химик, и осознал, насколько сам далек от этого идеала.

Дихлоркарбен и дибромкарбен можно также генерировать в двухфазной системе хлороформ (бромформ) — водная щелочь в присутствии межфазных переносчиков, в качестве которых используются четвертичные соли аммония с большими гидрофобными алкильными группами, такие как триэтилбензил-аммоний хлорид (ТЭБАХ) или метилтриоктиламмоний хлорид. Депротонирование галоформа гидроксид-ионом проходит на поверхности раздела фаз. Возникший тригалометильный анион при этом остается в органической фазе, в которой растворен алкен. Там и происходит его распад с образованием дигалокарбена. Выходы дигалоциклопропанов при использовании этой методики достаточно высоки (11.86):



Присоединение синглетных карбенов к двойной связи протекает как одностадийный процесс стереоселективно с сохранением конфигурации двойной связи, что можно видеть из результатов реакции дибромкарбена с изомерными бутенами-2 (11.87):



Соли и комплексы переходных металлов (Cu, Rh, Ru, Pd) катализируют распад диазосоединений с образованием металлических комплексов синглетных карбенов. Природа связи металл-лиганд в таких комплексах сходна с природой связи металл-карбонил в карбо-

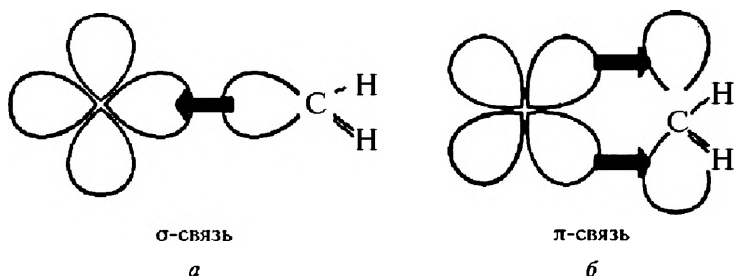


Рис. 11.39. Донорно-акцепторное и дативное взаимодействия в комплексе синглетного метилена с переходным металлом

нилах металлов. Подобно молекуле оксида углерода CO, синглетный карбен имеет неподеленную пару электронов на ВЗМО и низколежащую НСМО. Таким образом, создаются идеальные условия для донорно-акцепторного взаимодействия (σ-связь, рис. 11.39а) за счет переноса пары электронов с ВЗМО лиганда на вакантную орбиталь металла и для дативного (обратного донорного) взаимодействия (π-связь, рис. 11.39б) за счет переноса электронной плотности с занятых МО металла на НСМО карбенового лиганда.

Если в карбеновом комплексе металл имеет в координационной сфере еще одно вакантное место, то алкен занимает его, после чего во внутренней координационной сфере происходит замыкание новых связей C—C (рис. 11.40).

Катализ комплексами переходных металлов чаще всего применяется в тех случаях, когда в качестве предшественников карбенов используются относительно стабильные алифатические диазосоединения, несущие электроноакцепторные группы (рис. 11.41). С методами синтеза и свойствами этих функционально замещенных диазоалканов мы познакомимся

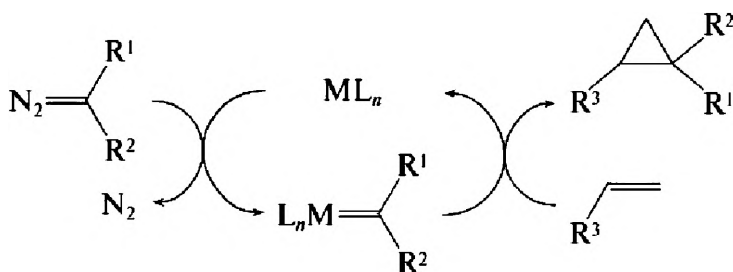


Рис. 11.40. Схема циклопропанирования алкенов с участием карбенового комплекса переходного металла

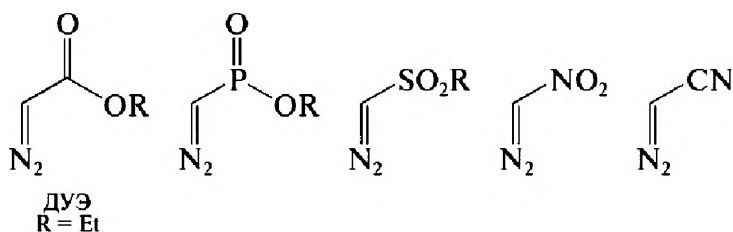
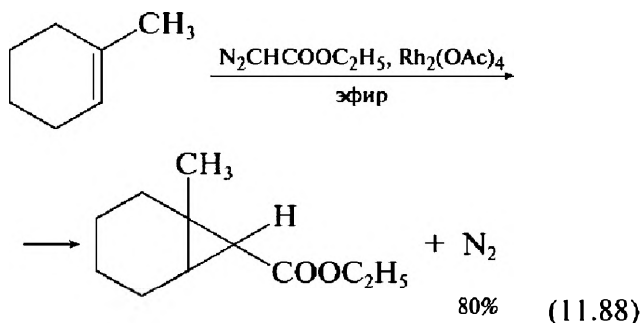


Рис. 11.41. Предшественники карбенов, которые наиболее часто используются в синтезах циклопропанов при катализе солями и комплексами переходных металлов

в дальнейшем. Среди них наиболее подробно изучены реакции с диазоуксусным эфиром (ДУЭ, $\text{R} = \text{Et}$).

В катализируемых солями и комплексами металлов реакциях удается получить высокие выходы в очень мягких условиях. Вот пример (11.88):



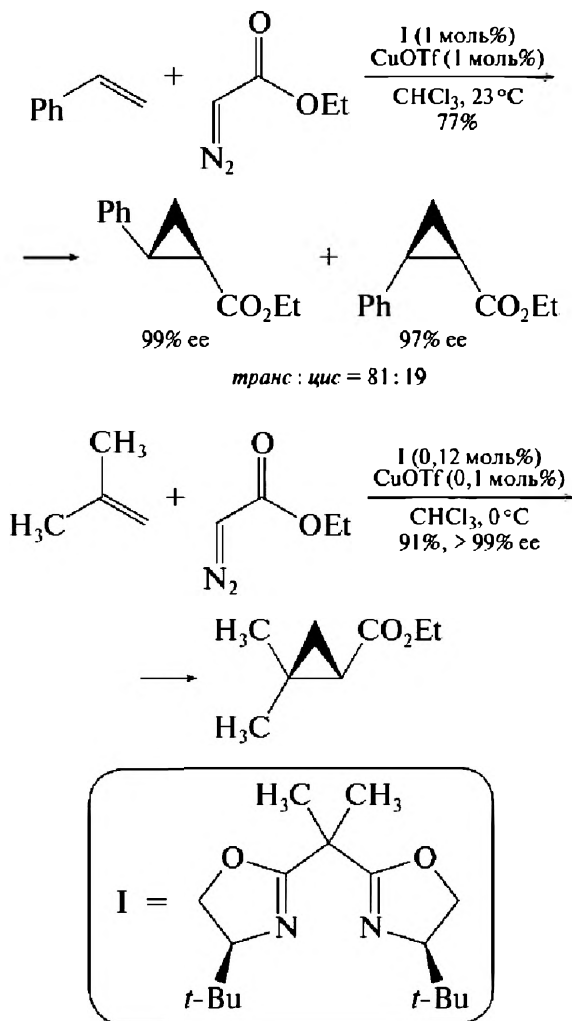


Рис. 11.42. Энантиоселективное циклопропанирование стирола и изобутилена

Самым важным преимуществом этого метода является возможность осуществить энантиоселективный синтез замещенных циклопропанов, стереохимию которых мы рассматривали в лекции 7. Для это-

го используются хиральные лиганды, которые вводятся в координационную сферу металла. Одним из самых активных катализаторов в реакции циклопропанирования выступает трифлат одновалентной меди CuOTf . Если добавить в реакционную смесь хиральный оксалиновый лиганд (I) (рис. 11.42), то циклопропанирование стирола приводит эфирам *транс*- и *цис*-фенилциклопропановых кислот с очень высокой энантиомерной частотой. Циклопропанирование изобутилена приводит к одному из двух практически чистому энантиомеру. Еще один пример с использованием рутениевого комплекса приведен

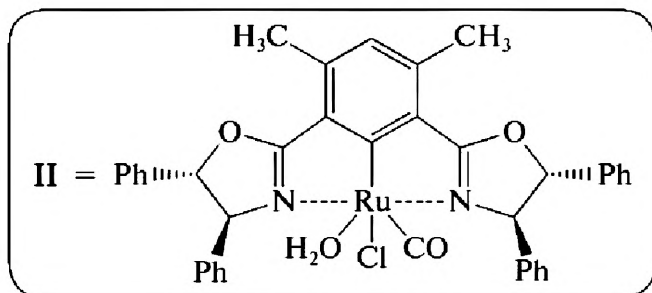
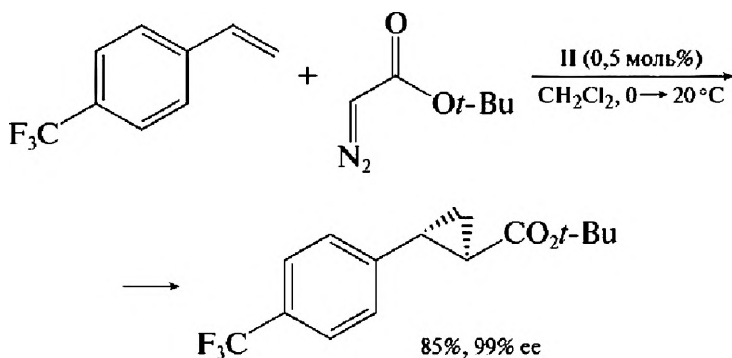
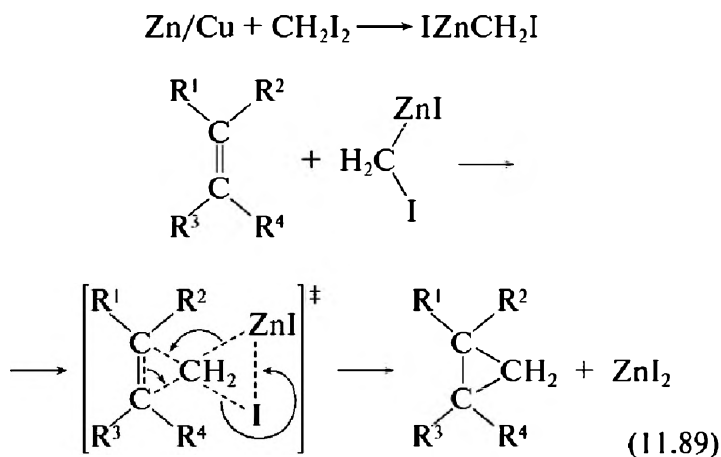


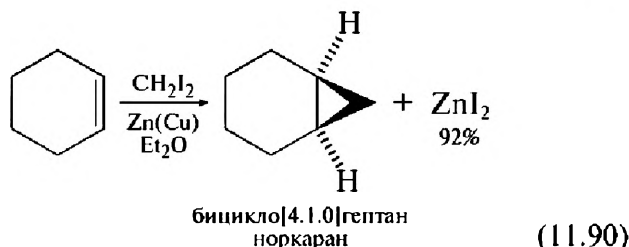
Рис. 11.43. Энантиоселективное циклопропанирование с использованием хирального комплекса рутения

на рис. 11.43. Энантиоселективный синтез циклопропанов играет важную роль в химии физиологически активных препаратов.

Хотя диазометан можно использовать для получения разнообразных замещенных циклопропанов из алкенов, его применение связано с рядом трудностей. Этот газ очень токсичен и взрывоопасен при работе с граммовыми количествами исходных веществ. От этого недостатка свободен метод метилирования алкенов, разработанный Симмонсом и Смитом в 1959 г. и получивший название *реакции Симмонса — Смита*. В нем для этой цели применяется реакционно способный «карбеноид» — йодид йодометилцинка ICH_2ZnI , который образуется при взаимодействии цинк-медной пары с йодистым метиленом (11.89):



Варьируя условия реакции Симмонса — Смита, удается добиваться высоких выходов для разных субстратов. Вот пример (11.90):



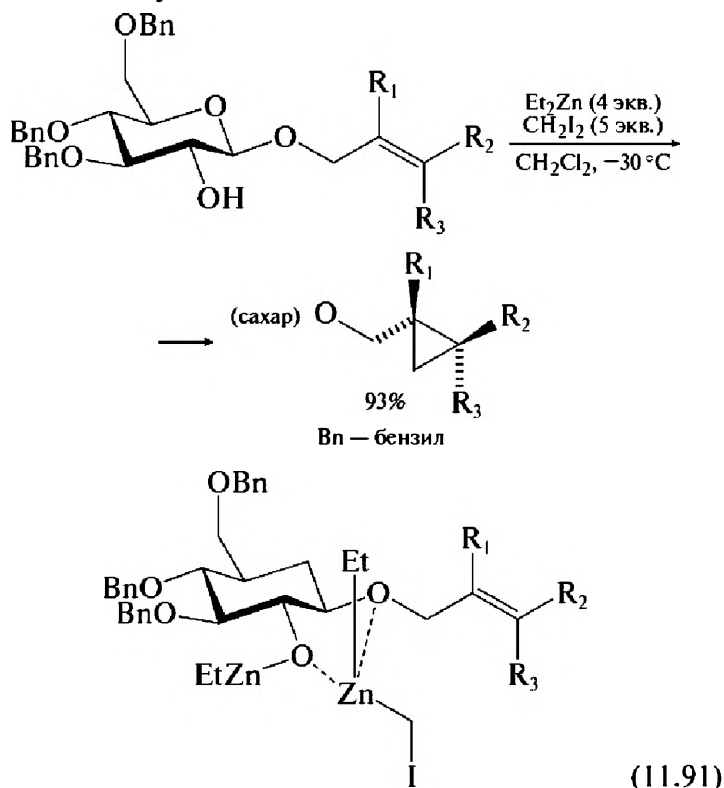
Эта реакция используется очень широко. Предложены различные ее варианты и другие типы карбеноидов (табл. 11.6), которые генерируются из разных предшественников.

Таблица 11.6. Типы карбеноидов, используемые в современных вариантах реакции Симмонса — Смита

Исходные реагенты	Карбеноид
$\text{Et}_2\text{Zn}, \text{CH}_2\text{I}_2$	EtZnCH_2I
$\text{EtZnI}, \text{CH}_2\text{I}_2$	IZnCH_2I
$\text{TFA}, \text{Et}_2\text{Zn}, \text{CH}_2\text{I}_2$	$\text{CF}_3\text{COOZnCH}_2\text{I}$
$\text{Sm}(\text{Hg}), \text{CH}_2\text{I}_2$	ISmCH_2I
$\text{R}_3\text{Al}, \text{CH}_2\text{I}_2$	$\text{R}_2\text{AlCH}_2\text{I}$
$\text{ZnX}_2, \text{CH}_2\text{N}_2$	$\text{Zn}(\text{CH}_2\text{I})_2$

Разработаны и варианты энантиоселективного метилирования алкенов по Симмонсу — Смиту. Чаще всего такие реакции проводят с функционально замещенными алкенами, такими как аллиловые спирты или амины. В таких случаях хиральную группу, обеспечивающую стереоселекцию, вводят в субстрат, модифицируя его подходящим хиральным реагентом, проводят реакцию, а затем избирательно снимают группу-модификатор. Вот хороший пример (11.91). Высокая диастереоселективность в этой реакции (>95%) обусловлена тем, что карбеноид (в этом случае

EtZnCH_2I) координируется по атомам кислорода хирального сахарного остатка.



11.5.2. Окисление алкенов

В отличие от алканов алкены достаточно легко вступают в реакции с окислителями. Местом первоначальной атаки всегда выступает двойная связь.

11.5.2.1. Реакция Вагнера и *цис*-гидроксилирование алкенов

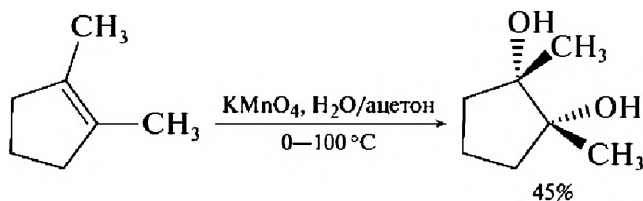
Одна из первых реакций этого типа — окисление алкенов в нейтральной или слабощелочной среде дей-

ствием разбавленного водного раствора KMnO_4 , приводящее к 1,2-диолам, — была открыта Е.Е. Вагнером (11.92). Выходы диолов обычно не превышают 50%, и для того, чтобы избежать дальнейшего окисления продукта, нужно тщательно контролировать условия. Но в аналитических целях реакция использовалась с успехом. Обесцвечивание раствора KMnO_4 и появление бурой



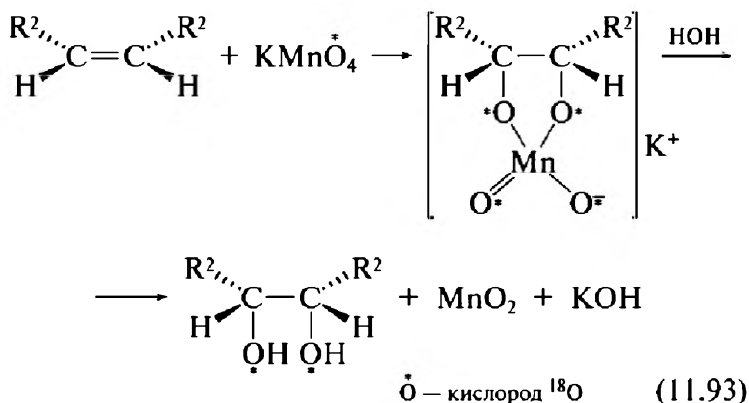
Егор Егорович Вагнер
(9.12.1849—27.11.1903)

окраски диоксида марганца при пропускании газовой смеси в раствор служило доказательством присутствия в ней алкенов, как и обесцвечивание бромной воды.

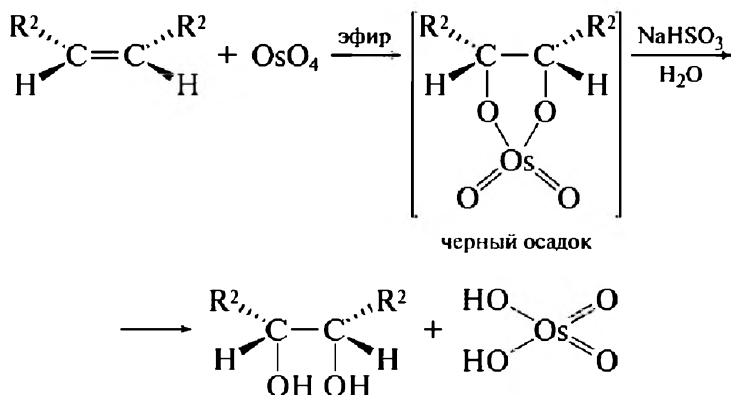


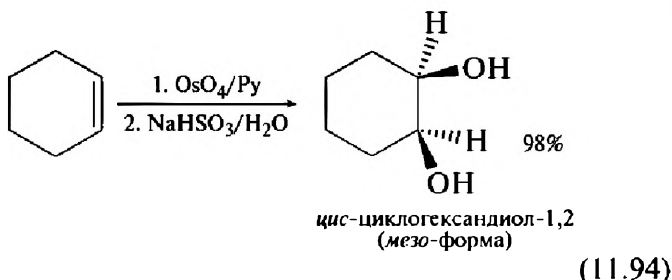
(11.92)

Реакция протекает как *син*-гидроксилирование через промежуточное образование циклического эфира марганцевой кислоты, который в этих условиях гидролизуеться до вицинального диола. Хотя этот интермедиат не был выделен или зафиксирован спектрально, его образование подтверждает результат окисления перманганатом, меченым ^{18}O (11.93). В образовавшемся диоле обнаруживаются два кислорода ^{18}O .

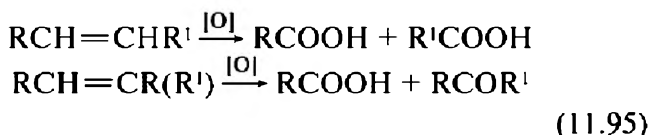


Рудольф Криге в 1936 г. показал, что *син*-гидроксилирование алкенов можно осуществить также тетраоксидом осмия OsO_4 . Это бесцветное, летучее, кристаллическое вещество, хорошо растворимое в органических растворителях, очень токсично. При его взаимодействии с алкенами в эфире или диоксане образуется черный осадок циклического эфира осмиевой кислоты (осмата), который можно выделить. Для получения гликоля его обрабатывают водным раствором гидросульфита натрия (11.94):

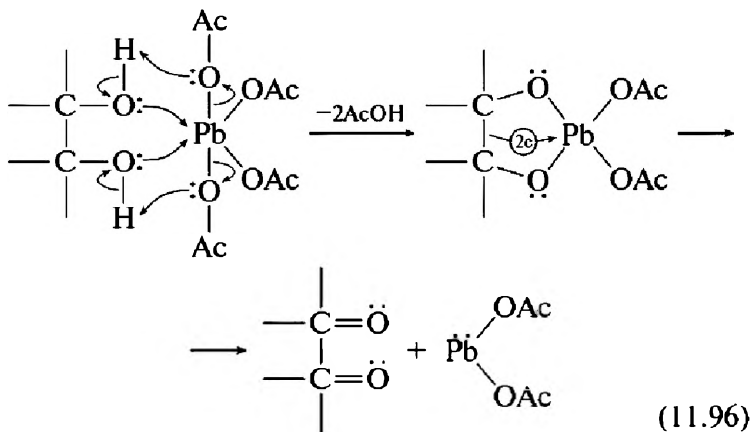




При действии на алкены более сильных окислителей (KMnO_4 или $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в среде H_2SO_4) происходит разрыв углерод-углеродной связи с образованием карбоновых кислот и кетонов (11.95):



В качестве окислителя, позволяющего количественно расщеплять алкены, удобно использовать тетраацетат свинца. Эта реакция также была предложена Р. Криге (11.96). Быстрее всего в ней расщепляются α -гликоли. Аналогично расщепляется щавелевая кислота, α -оксиальдегиды, α -оксикетоны, α -оксикислоты.



Егор Егорович Вагнер

Судьба этого замечательного химика в начале пути очень похожа на судьбу В.В. Марковникова. Поступив на юридический факультет Казанского университета в 1867 г., он послушал лекции по органической химии, которые тогда читал ученик А.М. Бутлерова совсем молодой профессор А.М. Зайцев, и подал прошение о переводе на естественное отделение физико-математического факультета. Совмещая учебу и успешно работая в области органического синтеза под руководством А.М. Зайцева, в мае 1874 г. по результатам экзаменов Вагнер был рекомендован к получению кандидатской степени после представления диссертации. Ее он защитил осенью 1874 г. Работа Вагнера и Зайцева, в которой был описан метод получения вторичных спиртов (диэтилкарбинола) действием йодистого этила и металлического цинка на этиловый эфир муравьиной кислоты появилась в «Журнале Русского химического общества и физического общества» в том же году. Той же осенью двадцатипятилетний Егор Егорович по представлению А.М. Зайцева был оставлен при Казанском университете для приготовления к профессорскому званию. Вскоре по рекомендации А.М. Зайцева Вагнер был отправлен на стажировку в Санкт-Петербургский университет в лабораторию А.М. Бутлерова, потом в течение пяти лет работал в лаборатории Н.А. Меншуткина и три года был доцентом на кафедре лесной и сельскохозяйственной технологии в Ново-Александровском институте сельского хозяйства и лесоводства, где подготовил и защитил магистерскую диссертацию. Получив позицию профессора в Варшавском университете, Вагнер блестяще читал лекции по органической химии и развернул работу по исследованию терпенов, применяя для установления их структуры разработанный им метод окисления. Именно он определил строение α -терпинеола, лимонена, карвона, пинена, камфена и многих их производных. В 1899 г. им была открыта камфеновая перегруппировка первого рода, известная теперь как «перегруппировка Вагнера — Меервейна». В этом же году Русское физико-химическое общество присудило ему высшую награду, которая еще никому не присуждалась, — большую премию имени А.М. Бутлерова «за выдающееся научное значение работ и плодотворную педагогическую деятельность».

11.5.2.2. Эпоксидирование алкенов.

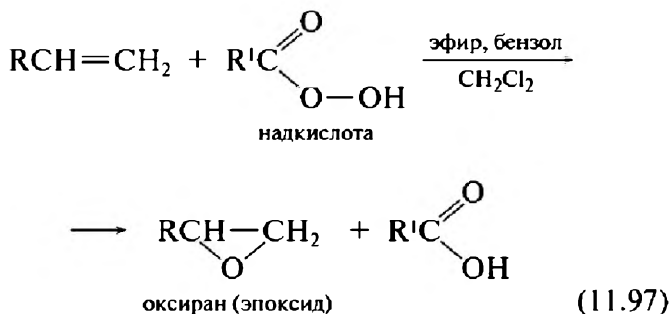
Реакция Прилежаева

Ученик Е.Е. Вагнера, он окончил Варшавский университет и напечатал несколько научных работ еще в студенческие годы. Реакция эпоксидирования алкенов была открыта им в 1909 г. Она стала основой его магистерской диссертации, которую он защищал в Санкт-Петербургском университете, и принесла ему престижную премию им. А.М. Бутлерова, которую он получил в 1912 г. С 1915 по 1924 г. Н.А. Прилежаев заведовал кафедрой органической химии Политехнического института в Киеве и был первым его ректором. В 1924 г. он переезжает в Минск, где стал одним из организаторов химического факультета Белорусского Государственного университета и первым директором Химического института Белорусской академии наук. Во время Великой Отечественной войны, организуя эвакуацию института, он не успел уехать из захваченного немцами Минска и был вынужден пробираться через линию фронта с помощью партизан.

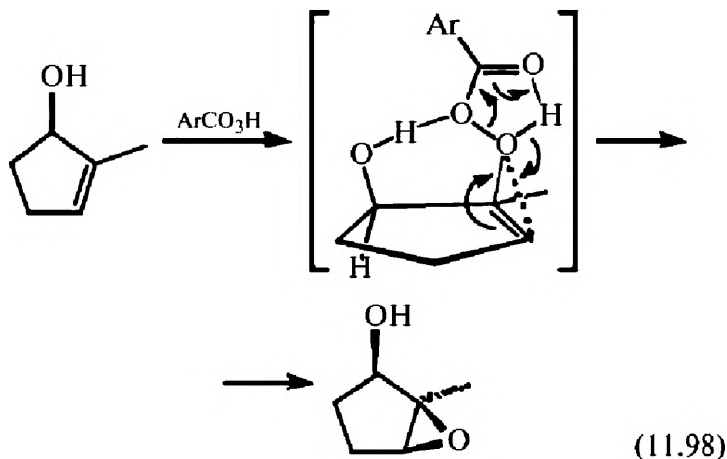


Николай Александрович
Прилежаев
(15.09.1877—26.05.1944)

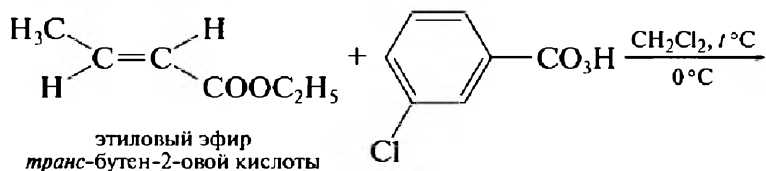
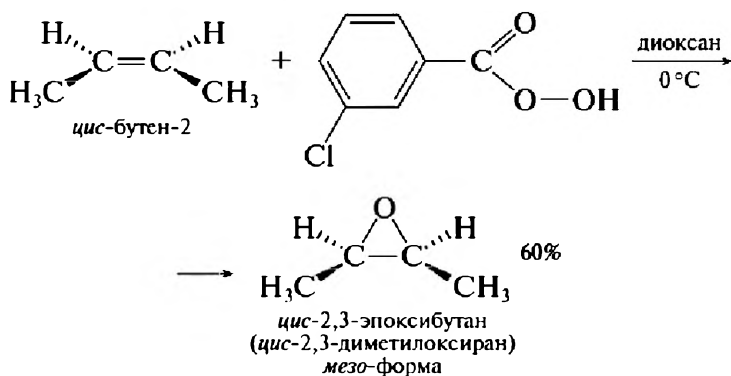
Как показал Н.А. Прилежаев, алкены при взаимодействии с надкислотами в неполярных растворителях образуют эпоксиды (оксираны) (11.97):

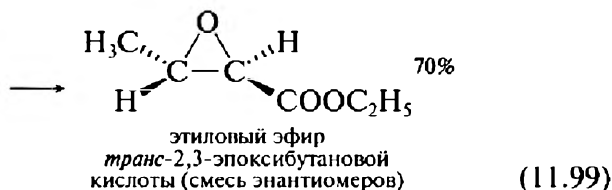


Реакция протекает как синхронный согласованный процесс (*син*-присоединение) с полным сохранением конфигурации при двойной связи (11.98):



Образующиеся оксираны представляют собой либо *мезо*-формы, либо смеси энантиомеров (11.99):





Надкислоты часто генерируют прямо в реакционной смеси из 90%-ной перекиси водорода и карбоновой кислоты в хлористом метиле. *м*-Хлорнадбензойная кислота используется в этой реакции чаще всего. Это твердое вещество абсолютно устойчиво, его легко дозировать, оно может храниться долгое время. Оно коммерчески доступно. Для эпексидирования электронодефицитных алкенов, например α,β -непредельных карбонильных соединений, необходим более сильный окислитель. В таких случаях лучшие результаты дает использование трифторнадуксусной кислоты, которую получают из трифторуксусного ангидрида и 90%-ного пероксида водорода.

Существует значительное число современных модификаций реакции Прилежаева. Иногда в качестве эпексидирующих агентов используют сам пероксид водорода или алкилгидропероксиды, активируя их комплексами переходных металлов. Чаще всего в этом случае для активации используют ацетилацетонат ванадила $\text{VO}(\text{acac})_2$. Мощным эпексидирующим агентом является диметилдиоксиран (DMDO), который получают действием персульфата калия (кислота Каро) (рис. 11.44) на ацетон и используют без выделения.

Создано несколько вариантов энантиоселективного эпексидирования алкенов. Среди них с синтетиче-

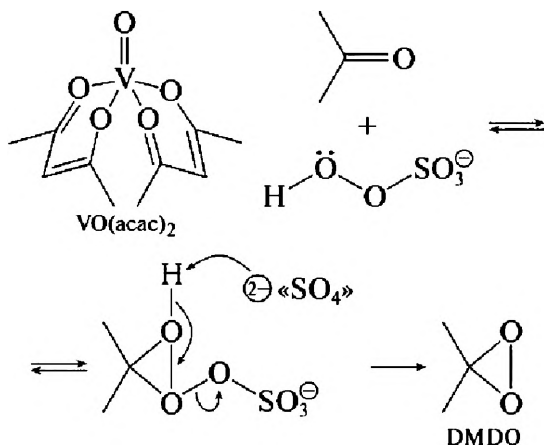


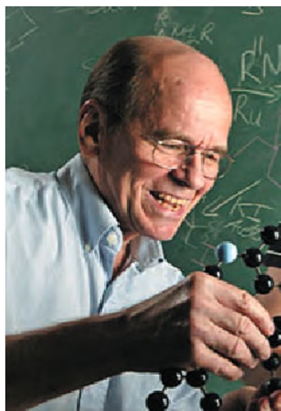
Рис. 11.44. Диметилдиоксиран генерируют *in situ* действием персульфата калия на ацетон

ской точки зрения наиболее важным является энантиоселективное эпексидирование аллиловых спиртов, разработанное Барри Шарплессом. Об этом замечательном химике я уже рассказывал в лекциях 7 и 9. Он разделил Нобелевскую премию по химии за 2001 г. с Редзи Ноёри и Уильямом Ноулзом «за исследования, используемые в фармацевтической промышленности — создание хиральных катализаторов окислительно-восстановительных реакций». Настало время познакомиться с ним поближе.

Карл Барри Шарплесс (род. 28.04.1941)

В детстве и юности он страстно любил рыбалку, мечтая поймать никому ранее неизвестную рыбу, и вовсе не собирался стать ученым. Родители отправили его в 1959 г. в Дартмутский колледж в надежде, что он пойдет по стопам отца и станет врачом. Но на втором курсе, когда нужно было выбрать для специализации биологию или химию, он выбрал химию под влиянием

только что начавшего преподавание в колледже молодого талантливого профессора Тома Спенсера, в лаборатории которого Барри работал в течение трех лет учебы. Но рыбалка оставалась его главной страстью, и он нанимался на все лето матросом на рыболовецкие суда, мало задумываясь над научным будущим. В своей Нобелевской речи он говорил: «Может быть, неправильно и слишком фривольно начинать Нобелевскую речь с воспоминаний о рыбалке. Но этому есть объяснение — обстоя-



тельства, которые сформировали меня как профессионала. Моей первой лабораторией была река Манаскван в Нью-Джерси. Ее удивительная постоянная изменчивость побуждала меня к исследованиям. Спустя несколько лет, когда я стал чувствовать себя в море так же комфортно, как на реке, моей лабораторией стал Атлантический океан. Позднее, когда я начал заниматься химией, я делал это так же и с той же целью, с какой рыбачил, — для увлекательных новых открытий, для приключений, для того, чтобы добыть самый редкий трофей в неизведанном мире науки. Химики обычно описывают свою карьеру, рассказывая о конкретных проектах и областях, в которых они работали. Но все мои химические исследования были выполнены в одной области. Я смотрю на них не как на отдельные научные проекты, а как на результат действия двух увлечений, которые пришли ко мне в годы аспирантуры. Я восхищаюсь Периодической таблицей элементов, и меня особенно привлекают в ней селен, титан и осмий. Я восхищаюсь идеями катализа». Барри Шарплесс получил степень доктора наук по органической химии в 1968 г. (руководитель Юджин ванТаммелен), был постдоком Джеймса Коллмана в Стенфорде, работая в области неорганической и металлоорганической химии (1968), а затем под руководством Конрада Блоха в Гарварде (1969) занимался энзимологией. Он работал в Массачусетском технологическом институте, знаменитом MIT (1970—1977, 1980—1990), в Стен-

форде (1977—1980), а сейчас работает в Исследовательском институте Скриппса.

Открытая Б. Шарплессом в 1980 г. реакция энантиоселективного эпоксицирования аллиловых спиртов была, по существу, первым примером асимметрического катализа. Первичные и вторичные аллиловые спирты при действии *трет*-бутилгидроперекиси t-BuOOH (ТБП) в присутствии катализатора при низкой температуре гладко превращаются в 2,3-эпокси-спирты с очень высокой энантиоселективностью ($\geq 90\%$) (рис. 11.45). Катализатор формируется из энантиомерно чистых (S,S)- или (R,R)-диэтилтарترات (ДЭТ) или диизопропилтарترات (ДИПТ) и тетраизопропоксититана в инертном растворителе, например в хлористом метиле с добавкой небольшого количества молекулярных сит 3—4 Å.

Вопрос о строении образующегося катализатора в течение длительного времени оставался открытым. Исследование структур модельных комплексов показало, что при замене изопропокси-групп на молекулы тарتراتов происходит образование биядерного комплекса (А) (см. рис. 11.45). После этого оба реагента координируются на одном из ионов титана, формируя интермедиат (В). Внутри его и происходит строго стереонаправленное замыкание двух связей C—O .

Если эпоксицированию подвергается рацемическая смесь энантиомеров вторичных аллиловых спиртов, то часто удается провести кинетическое разделение этих энантиомеров, поскольку скорости реакции для них резко различаются. Вот два примера (11.100):

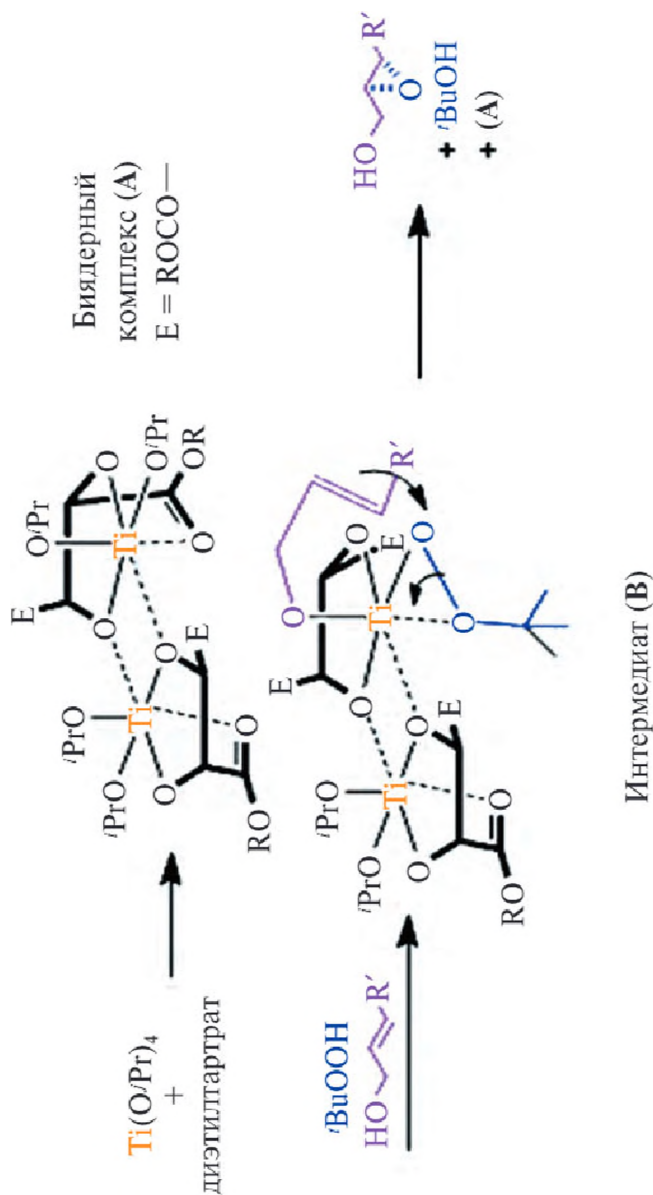
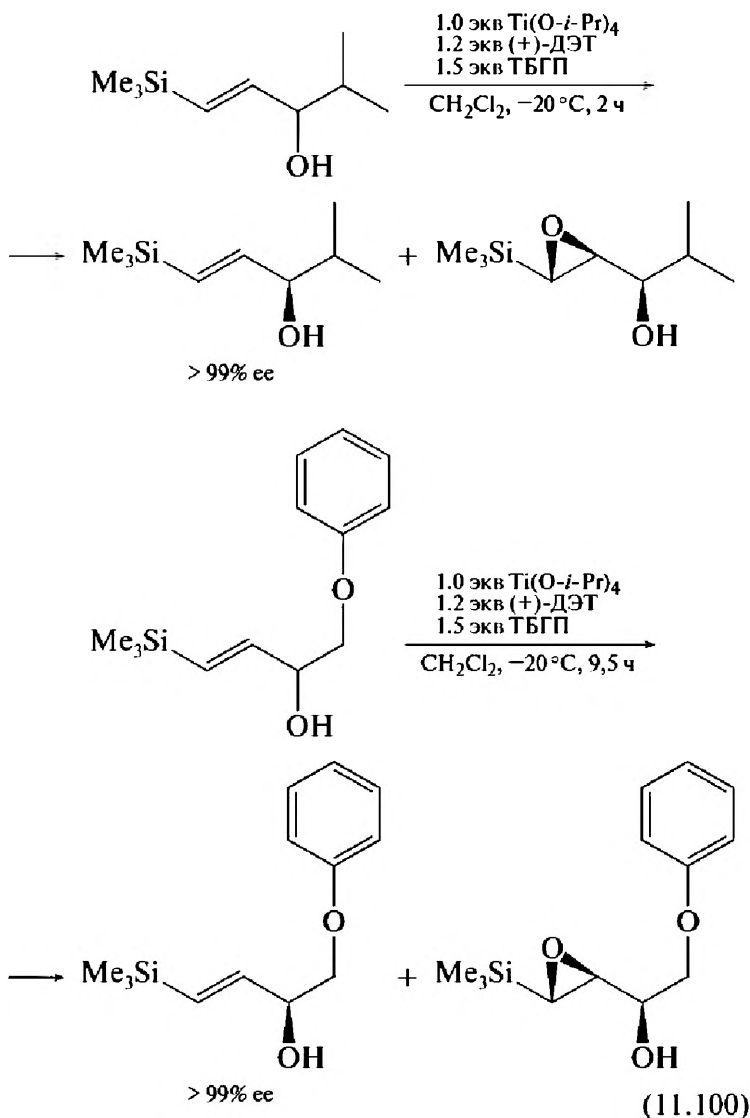
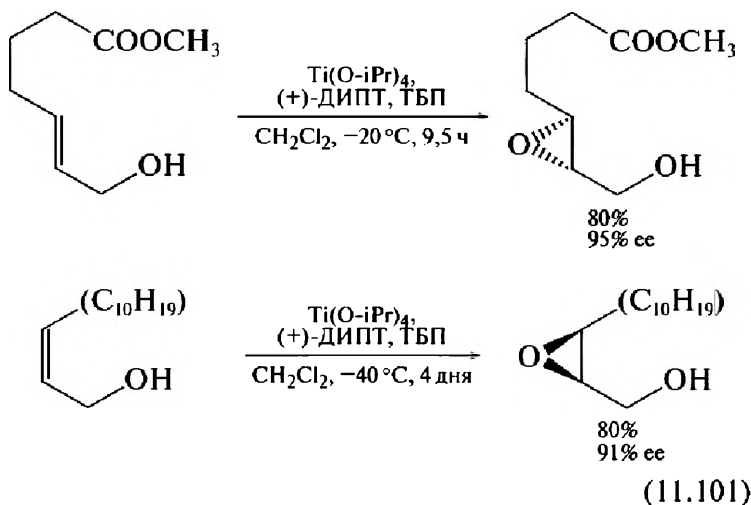


Рис. 11.45. Энантиоселективное эпексидирование аллиловых спиртов по Шарплессу

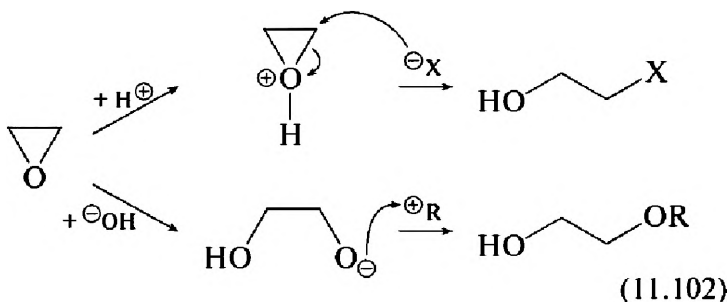


2,3-Эпоксиспирты — удобные предшественники хиральных природных соединений и многих лекарственных препаратов. Поэтому эпоксидирование по Шарплессу быстро стало одним из самых востребо-

ванных синтетических методов. Два из многих сотен примеров использования приведены ниже (11.101):

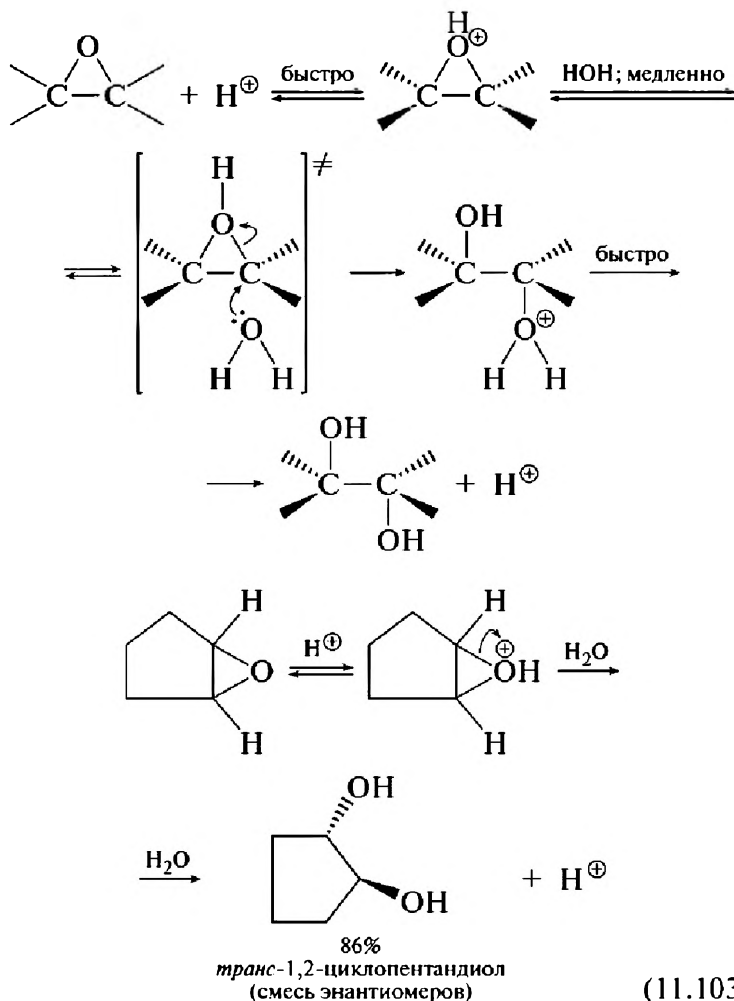


Причина высокой синтетической ценности эпоксидов состоит в том, что трехчленный цикл в них легко раскрывается под действием как электрофильных, так и нуклеофильных реагентов (11.102):



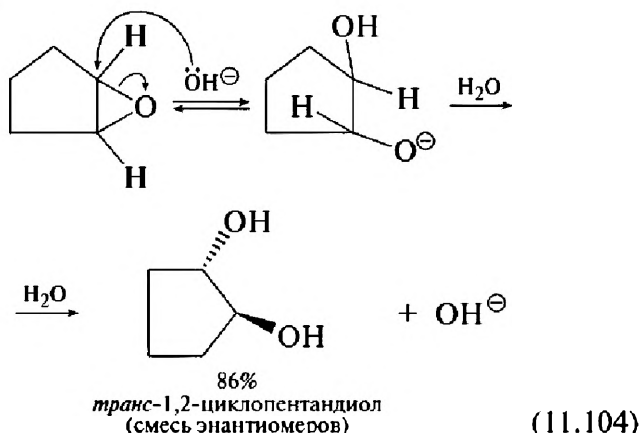
Это открывает путь к синтезу гликолей, аминокспиртов, сложных эфиров, галогидированных спиртов и множеству других полифункциональных соединений с контролируемой стереохимией. Мы детально рассмотрим эти реакции в лекции, посвященной ок-

сиранам. Здесь же я приведу в качестве примеров только два процесса гидролиза оксиранов в кислой и щелочной средах. Механизм гидролиза в кислой среде аналогичен механизму раскрытия бромониевого иона при нуклеофильной атаке бромид-иона или другого нуклеофильного агента. При расщеплении эпоксидов образуются *транс*-гликоли (11.103):

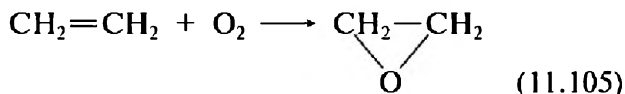


(11.103)

При катализе щелочами результат будет тот же (11.104):



Простейший оксиран — окись этилена C_2H_4O — важнейший многотоннажный промышленный продукт. Его получают прямым каталитическим окислением этилена над серебряным катализатором при 270—300 °С (11.105):



Структуру катализатора (оксид серебра Ag_2O) с адсорбированными на нем молекулами этилена исследовали при 4 К методом атомно-силовой микроскопии (рис. 11.46). На этой картинке ясно видны темные пятна атомов кислорода и светлые пятна — молекулы этилена, которые внедрены в решетку перпендикулярно к поверхности.

11.5.2.3. Озонолиз алкенов

Эта реакция окислительного расщепления π -связи в алкенах с образованием двух карбонильных соеди-

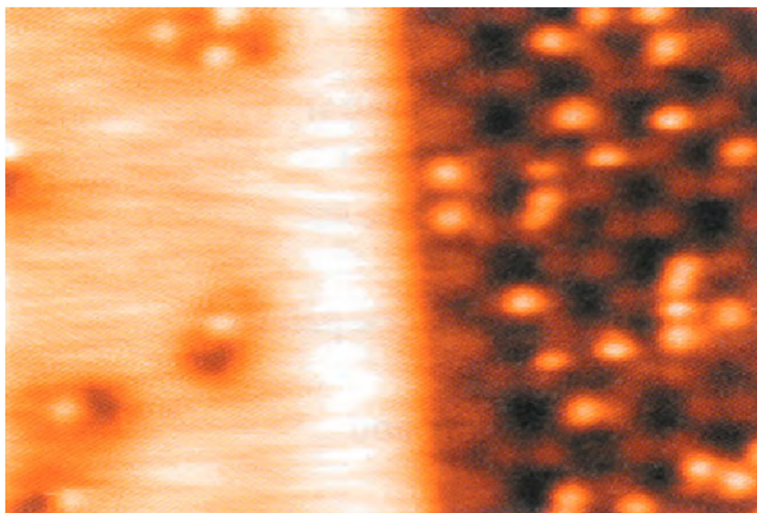


Рис. 11.46. Поверхность катализатора для эпексидирования с адсорбированными молекулами этилена при 4 К

нений была открыта в далеком 1840 г. немецким химиком Кристианом Фридрихом Шенбайном. В течение долгого времени она была одним из основных методов установления структуры природных соединений, содержащих кратные связи углерод-углерод. Не имея в своем распоряжении спектроскопических методов, химики XIX в. расщепляли двойную связь в них озоном и по образующимся более простым фрагментам определяли структуру.

Озон — симметричная изогнутая молекула с центральным положительно заряженным атомом кислорода и двумя концевыми атомами кислорода, между которыми распределен отрицательный заряд. Озон генерируют, пропуская в озонаторе тихий электрический разряд через ток воздуха или чистого кислорода. Озонирование проводят пропусканием смеси озона и кислорода, содержание озона в которой обычно со-

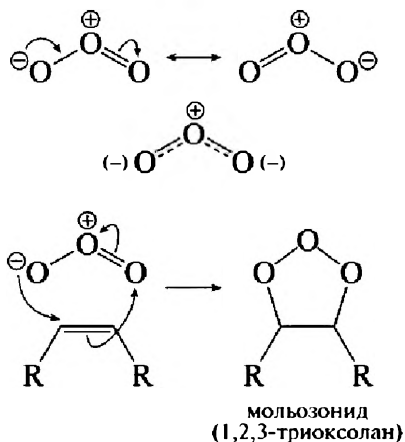


Рис. 11.47. 1,3-диполярное присоединение озона к алкену приводит к образованию нестабильного 1,2,3-триоксолана

ставляет около 5%, в раствор алкена в хлористом метиле или этилацетате при температуре $-80\ldots-100\text{ }^{\circ}\text{C}$. Контроль температуры и тщательная подготовка эксперимента имеют большое значение. Механизм озонирования алкенов установил Рудольф Криге в 1953 г. Озон — 1,3-диполь. Он вступает в типичное 1,3-диполярное циклоприсоединение к алкенам (рис. 11.47). Мы уже познакомились с некоторыми реакциями этого типа в лекции 9.

Образующийся на этой первой стадии 1,2,3-триоксолан (мольозонид) — очень неустойчивое соединение. В нем две очень слабые связи $\text{O}-\text{O}$ (энергия связи 140 кДж/моль), и он немедленно распадается в реакции, обратной 1,3-диполярному циклоприсоединению, на альдегид и карбонилксид. Эта новая нестабильная молекула содержит одинарную связь $\text{O}-\text{O}$, похожую на одинарную связь $\text{O}-\text{O}$ в делокализованной системе озона. Будучи 1,3-диполем, она присоединяется к альдегиду на третьей стадии реакции так,

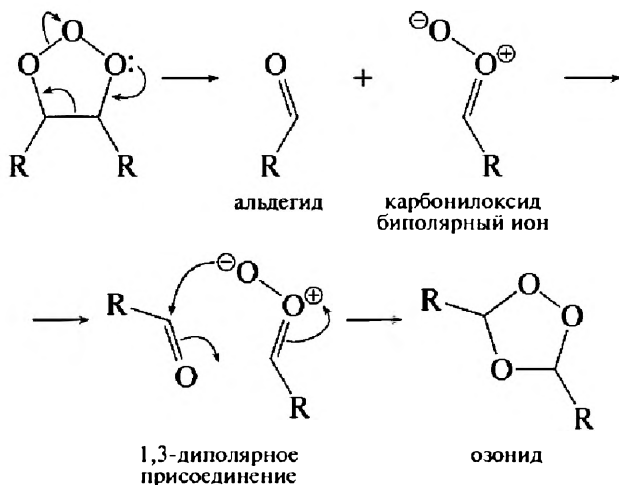


Рис. 11.48. Превращение мольозонида в озонид

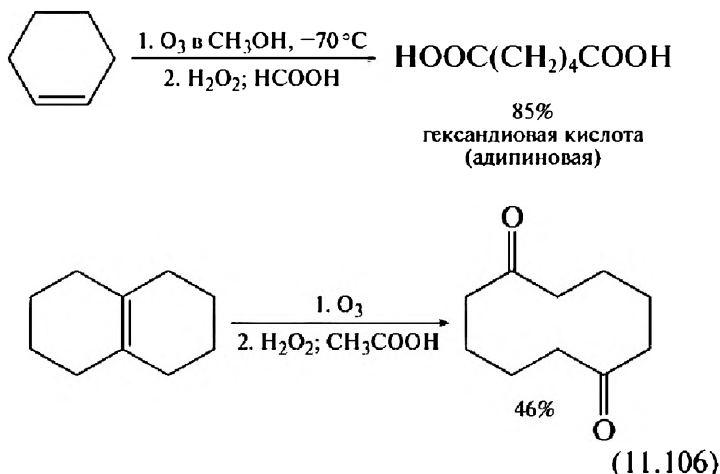
что нуклеофильный оксианион атакует атом углерода карбонильной группы, как это изображено на схеме (рис. 11.48).

Образующийся при этом *озонид* (тоже триоксолан) — первый продукт реакции с озоном, который можно зафиксировать спектрально. Он при низкой температуре даже может достаточно долго существовать в растворе, но взрывает при повышении температуры выше -20°C . Поэтому озониды при низкой температуре сразу разлагают тем или иным способом.

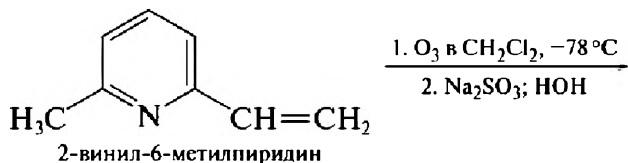
В одном из проектов мне пришлось использовать эту реакцию в синтетических целях. Не располагая личным опытом работы с озоном, я отправился в лабораторию профессора Г.А. Толстикова в Уфу, где озонирование «было поставлено на поток». Моя первая попытка провести озонирование закончилась неудачно. Считая, что разложение озонида уже закончилось, я слишком рано начал повышать температуру смеси. Произошел небольшой взрыв, но никто не пострадал. Я работал в защитной

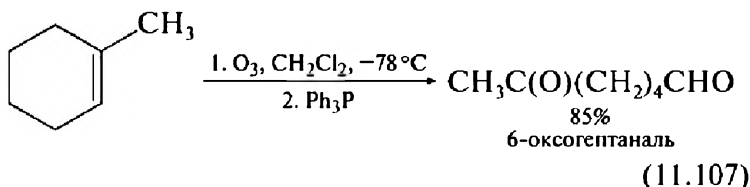
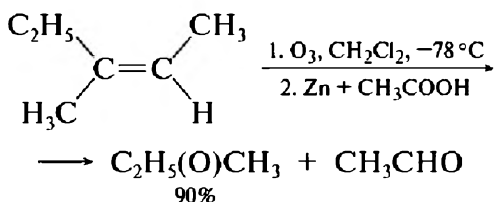
маске. Со второй попытки реакцию удалось провести успешно. Генрих Александрович шутиливо поздравил меня: «Хорошие химики при озонировании обычно взрываются дважды. Тот, кто взорвался только один раз, — очень хороший химик».

Окислительное расщепление озонидов осуществляют действием пероксида водорода в уксусной кислоте. В результате получаются два карбонильных соединения или одно дикарбонильное соединение при окислении циклоалкенов (11.106):

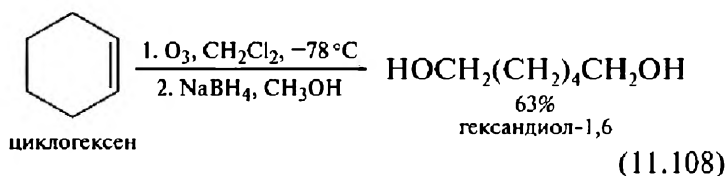


Восстановительное расщепление озонидов проводят с помощью разных систем. Используются цинк и уксусная кислота, трифенилфосфин или диметилсульфид и сульфит натрия. В этом случае образующиеся альдегиды не окисляются далее до карбоновых кислот (11.107):





При использовании еще более сильного восстановителя — борогидрида натрия в метаноле образуются первичные или вторичные спирты (11.108):

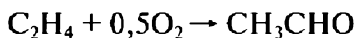
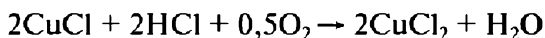
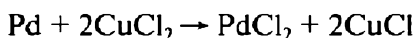
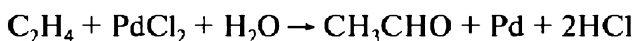


11.5.2.4. Вакер-процесс

Объем производства уксусной кислоты в мире в 2010 г. приблизился к 10 млн т. Около 75% от этого количества получают карбонилированием метанола. Этот процесс мы будем обсуждать, изучая химию спиртов. Следующим по значимости методом является Ва-

кер-процесс — каталитическое окисление этилена в ацетальдегид, который далее окисляется в уксусную кислоту. «Вакер» — название немецкой фирмы, на которой этот процесс был разработан в 60-х г. прошлого столетия. Этот метод быстро вытеснил гидратацию ацетиленов по Кучерову, поскольку он является экономически более выгодным (этилен намного дешевле ацетиленов) и экологически безопасным. Сейчас в мире производится более 2 млн т ацетальдегида этим способом. Процесс ведут в титановых реакторах путем жидкофазного окисления этилена кислородом воздуха в растворе, содержащем хлориды меди и палладия.

Совокупность протекающих процессов можно представить тремя уравнениями (11.109). Этилен в каталитическом цикле, который мы сейчас рассмотрим подробно, в присутствии воды окисляется до ацетальдегида. При этом происходит восстановление $\text{Pd(II)} \rightarrow \text{Pd(0)}$. Кислород не окисляет Pd(0) до Pd(II) . Медиатором в этом процессе выступает хлорид меди Cu(II) . Он проводит окисление $\text{Pd(0)} \rightarrow \text{Pd(II)}$ и возвращает палладий в каталитический цикл, восстанавливаясь до CuCl , который в кислой среде легко снова окисляется кислородом воздуха.



$$\Delta H = -221 \text{ кДж/моль} \quad (11.109)$$

Первая стадия каталитического цикла (рис. 11.49) — вытеснение одного из хлорид-анионов в плоском квадратном анионном комплексе $[\text{PdCl}_4]^{2-}$

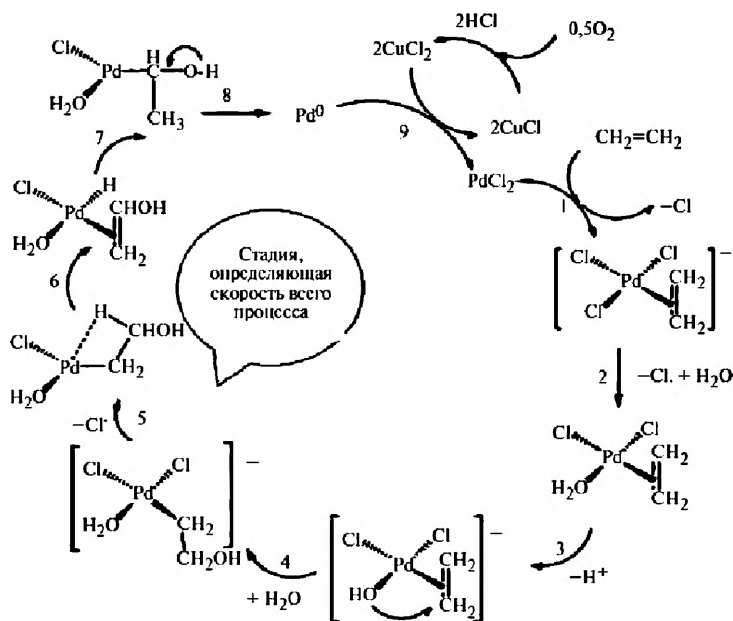


Рис. 11.49. Каталитический цикл Вакер-процесса

молекулой этилена. В результате образуется полный палладиевый аналог соли Цейзе, структуру которой мы подробно обсуждали в лекции 4. Вслед за этим на второй стадии второй хлорид-анион замещается молекулой воды, которая теряет протон на следующей стадии. Внутрисферная миграция гидрокила к атому углерода активированной молекулы этилена стимулируется атакой молекулы воды, занимающей освобождающееся координационное место. Самой медленной и определяющей суммарную скорость всего процесса, является пятая стадия — потеря хлорид-аниона. Обратите на нее особое внимание. Возникающий на атоме палладия дефицит электронной плотности частично компенсируется участием электронной пары связи C—H. Возникает «агостическая связь». С двухэ-

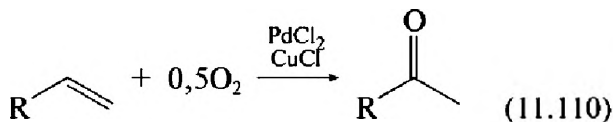
лектронными трехцентровыми связями этого типа мы уже встречались в замечательном родиевом комплексе метана, который синтезировал Морис Брукхарт (лекция 4).

Название «агостическая связь» предложено Роальдом Хофманом. «Agosta» — большая деревянная пуговица на тунике греческого воина, на которую набрасывалась петля-застежка.

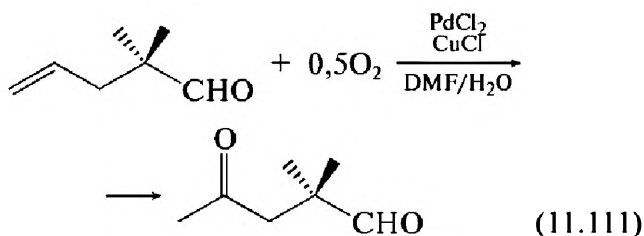
Миграция атома водорода на металл и отщепление молекул воды, ацетальдегида и HCl (восстановительное элиминирование) завершает процесс.

Установление механизма Вакер-процесса потребовало значительных усилий. Важную роль при этом сыграло использование экспериментов с изотопно мечеными молекулами. Оказалось, например, что при проведении окисления тетрадейтероэтилена образуется сполна дейтерированный ацетальдегид. А проведение процесса в дейтерированной воде не приводит к включению дейтерия в альдегид.

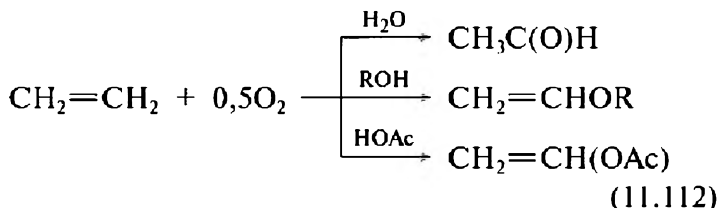
Алкены с тремя или более атомами углерода в условиях Вакер-процесса окисляются региоспецифически до кетонов: карбонильная группа формируется из атома углерода, который принял бы нуклеофил в присоединении по Марковникову. Терминальные алкены, таким образом, образуют метилкетоны (11.110):



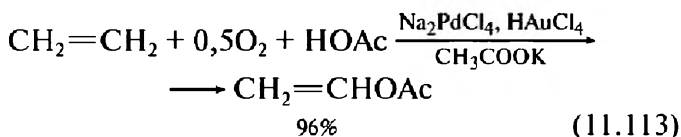
Этим способом можно окислить двойную связь до кетона в присутствии такой легко окисляемой группы, как альдегидная, что создает определенные перспективы использования в лабораторной практике. Вот пример (11.111):



Интересные перспективы открывает использование этой каталитической системы в неводных растворителях (11.112):



В частности, так можно получать винилацетат. Его сейчас в мире производится около 7 млн т ежегодно. Для этого в промышленности в основном используется гетерогенный каталитический процесс. Этилен окисляют над смешанным катализатором, содержащим Na_2PdCl_4 и HAuCl_4 , нанесенные на силикагель, промотированный ацетатом калия, при $140\text{--}170^\circ\text{C}$ и давлении $5\text{--}10$ атм (11.113):



11.5.3. Каталитическое гидрирование алкенов

Мы уже знакомы с этой реакцией, поскольку она рассматривалась нами как один из методов получения ал-

канов. В гетерогенном гидрировании используются платина, палладий, рутений, родий, обычно нанесенные на инертные носители — BaSO_4 , CaCO_3 или на активированный уголь. Платину обычно применяют в виде черного диоксида PtO_2 («катализатор Адамса»). Гидрирование алкенов с катализатором Адамса проводят при нормальном давлении и температуре $20\text{--}50^\circ\text{C}$ в спирте, уксусной кислоте или этилацетате. При пропускании водорода двуокись платины восстанавливается непосредственно в реакционном сосуде до платиновой черни, которая и катализирует гидрирование. Выходы близки к количественным. Большим достоинством реакций гидрирования является то, что они не затрагивают многих функциональных групп (карбонил, нитрил, ароматическое кольцо, сложноэфирная группа). Реакция протекает на поверхности катализатора как *син*-присоединение водорода по двойной связи (рис. 11.50).

Палладий, нанесенный на уголь, также катализирует гидрирование алкенов до алканов в спиртовом

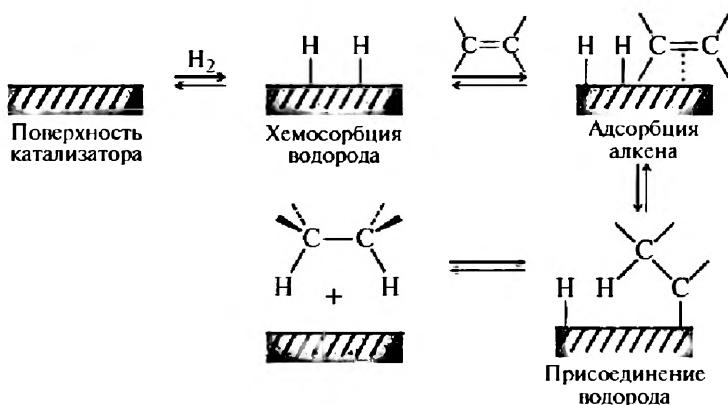
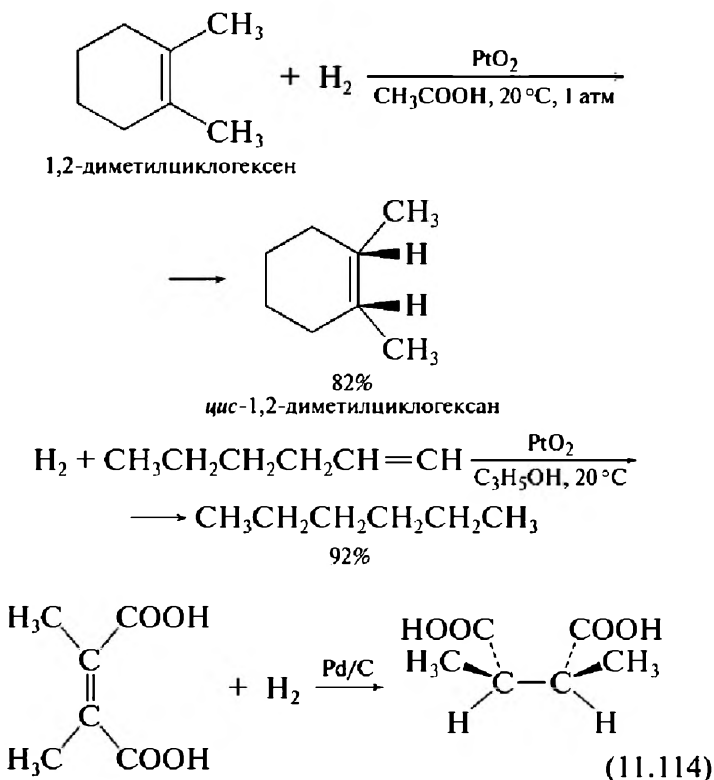


Рис. 11.50. Схема, иллюстрирующая *син*-присоединение водорода по двойной связи $\text{C}=\text{C}$ при гетерогенном гидрировании

растворе при 0—20 °С и нормальном давлении. Вот три примера (11.114):



В гомогенном гидрировании в качестве катализаторов удобно использовать комплексы Rh(I). Мы уже встречались в лекции 7 с катализатором Уилкинсона $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{RhCl}$, и каталитический цикл гидрирования на нем я привожу здесь снова для напоминания без дополнительных пояснений (рис. 11.51).

Преимущество гомогенных катализаторов заключается в возможности селективного восстановления моно- и дизамещенной двойной связи в молекуле в присутствии три- и тетразамещенной двойной свя-

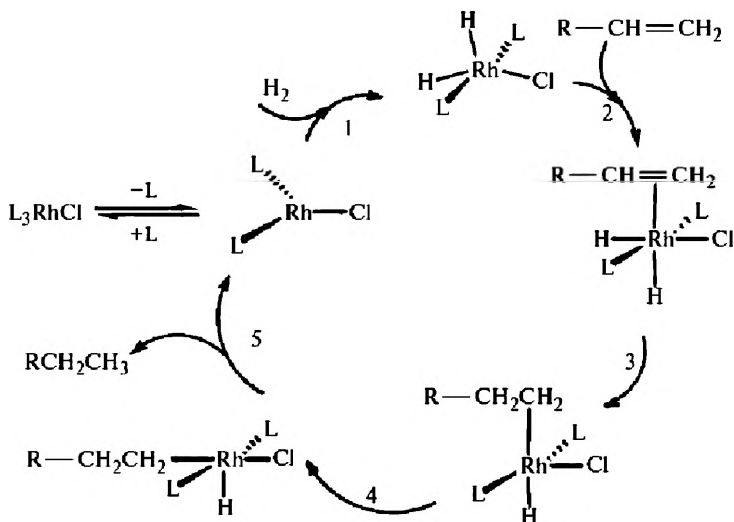
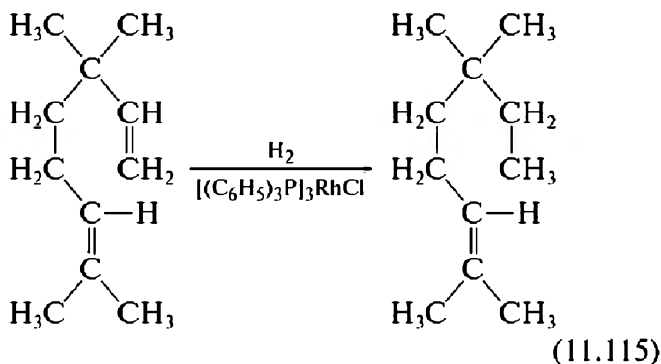


Рис. 11.51. Каталитический цикл гомогенного гидрирования на катализаторе Уилкинсона

зи, поскольку скорости гидрирования их очень существенно различаются. Вот пример (11.115):



Никель обычно используется в виде «никеля Ренея». Его готовят, обрабатывая сплав никеля с алюминием горячей водной щелочью. После растворения алюминия почти черный металлический остаток про-

мывают на фильтре дистиллированной водой до нейтральной реакции.

Начиная работать в лаборатории профессора А.Н. Коста, я, будучи студентом второго курса, проводил эту операцию. Алексей Николаевич, наблюдая за мной, спросил: «А как Вы будете проверять качество полученного катализатора?» Я не нашелся, что ответить, и сказал, что запущу его в реакцию и буду судить о качестве по выходу продуктов восстановления. Профессор улыбнулся: «Так можно погубить ценный субстрат. Проверить качество никеля Ренея просто. Вот, смотрите!» Маленьким стеклянным шпателем он зацепил с влажного фильтра несколько черных крупинок катализатора, поместил их на другой сухой фильтр и промакнул сверху фильтровальной бумажкой. Крупинки тут же вспыхнули. Довольный профессор сказал: «Действуйте дальше! Отличный катализатор!» Никель Ренея имеет пористую структуру и на его развитой поверхности в адсорбированном состоянии остается значительное количество водорода, который образуется при реакции алюминия со щелочью. Поэтому свежеприготовленный препарат можно использовать для некоторых реакций восстановления даже без молекулярного водорода. Например, как было и в моей реакции, с его помощью можно восстанавливать соли N-алкилпиридиния.

11.5.4. Полимеризация и олигомеризация алкенов

Мировое производство полимеров в 2013 г. составило 245 млн т. Доля полиолефинов в нем уже приближается к 70%. В мире ежегодно производится более 73 млн т полиэтилена (ПЭ) (29%), около 55 млн т полипропилена (ПП) (19%), 27 млн т поливинилхлорида (ПВХ) (11%), 16 млн т полистирола (ПС) (6,5%) и более 5 млн т полимеров на основе алкенов большей молекулярной массы. Следующие позиции занимают полиуретан (ПУ) — около 17 млн т (7%) и полиэтилентерефталат (ПЭТФ) — 16 млн т (6,5%). Эти данные представлены в виде наглядной диаграммы на

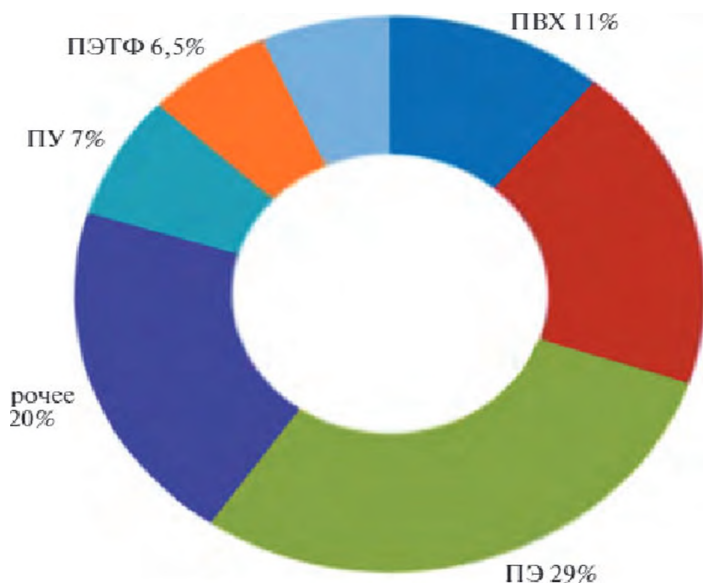
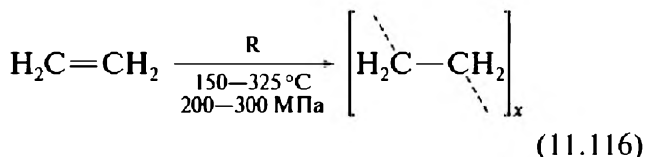


Рис. 11.52. Структура мирового производства полимеров

рис. 11.52. Ежегодное потребление полимеров на душу населения в странах Западной Европы и США в среднем составляет 140 кг, а в нашей стране — около 65 кг. Без полимеров не может развиваться ни одна отрасль современной промышленности. В строительстве, авиастроении, автомобилестроении, приборостроении, в производстве средств связи и телекоммуникаций полимеры все более теснят традиционно используемые там металлы и сплавы.

В действительности под термином «полиэтилен» скрывается несколько полимеров с сильно различающимися свойствами. Полиэтилен низкой плотности (ПЭНП) получают радикальной полимеризацией этилена при температуре 150—300 °С и высоком давлении 200—300 МПа (11.116). В качестве инициатора обычно выступает кислород (0,05%) или пероксиды.



Этилен в этих условиях находится в сверхкритическом состоянии и растворяет полиэтилен. ПЭНП — аморфное белое вещество с температурой плавления около 105°C и плотностью $0,91-0,93 \text{ г/см}^3$. Он построен из длинных цепочек от 1000 до 6000 углеродных атомов, содержащих от 20 до 40 разветвлений на каждую 1000 углеродов (рис. 11.53). В основном этот материал используется для изготовления упаковочной пленки, изоляционных покрытий для проводов и кабелей, бутылок, игрушек.

В 1953 г. Карл Циглер разработал каталитическую систему, содержащую галогениды титана и триэтилалюминий, которая позволяет проводить полимериза-

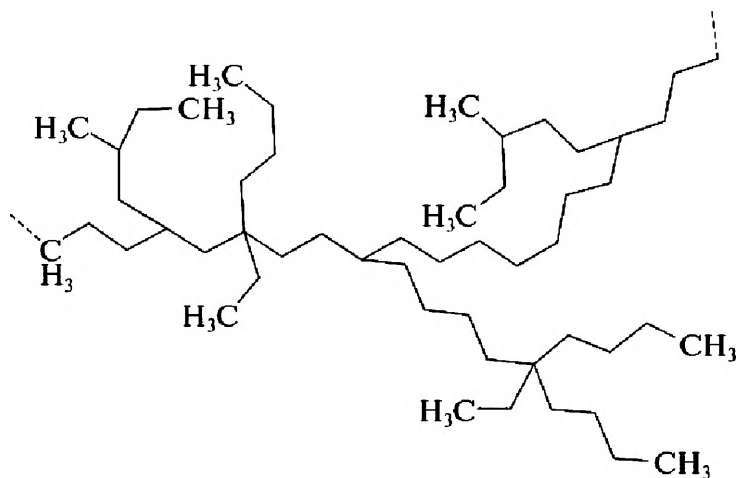


Рис. 11.53. Полиэтилен низкой плотности (ПЭНП) содержит от 20 до 40 разветвлений на каждую 1000 углеродных атомов

цию этилена при обычном давлении и температурах 20—70 °С. При этом получается «линейный» полиэтилен высокой плотности (ПЭВП) с малым числом разветвлений с молекулярными массами от 10 000 до 2 000 000 Да. Джулио Натта в 1955 г. показал, что та же система может быть с успехом применена для полимеризации пропилена.

В настоящее время в промышленности для производства ПЭВП используется гетерогенный катализатор, который формируется из TiCl_4 и Et_3Al или из TiCl_3 и Et_2AlCl , нанесенных на подложку кристаллического MgCl_2 . Такой катализатор с высокой скоростью полимеризует и другие терминальные алкены, но интернальные алкены полимеризации не подвергаются. Механизм полимеризации активно изучается, и некоторые детали до сих пор являются предметом оживленных дискуссий. Однако общая схема процесса достаточно надежно установлена, и мы ее рассмотрим на примере полимеризации пропилена (рис. 11.54).

Биметаллический активный центр на поверхности носителя, как полагают, имеет строение (1). Электронодефицитный атом титана в нем имеет свободное координационное место, которое немедленно занимает молекула алкена. В комплексе (2) происходит внутрисферная перегруппировка — одна из этильных групп, которая занимала мостиковое положение между атомами титана и алюминия, мигрирует к концевому атому углерода активированного η^2 -алкенового лиганда с разрывом связи Ti—Et . При этом образуется новая σ -связь Ti—C . В образовавшемся комплексе (3) растущая алкильная цепь перемещается в аксиальное положение, снова освобождая координационное место в экваториальной плоскости для новой молекулы

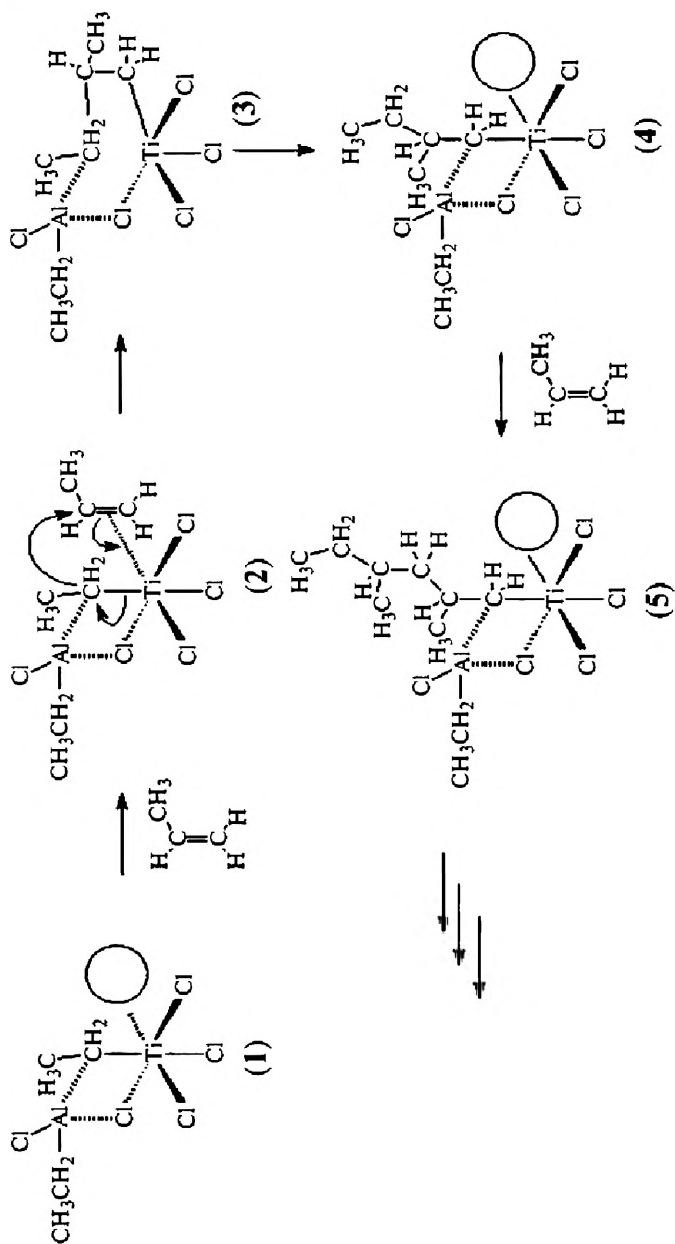


Рис. 11.54. Механизм полимеризации алкенов на катализаторе Циглера — Натта

алкена, и процесс повторяется. Молекулярную массу образующегося полимера регулируют добавкой небольшого количества молекулярного водорода. Он, как вы уже знаете (см. лекцию 4), также способен образовывать комплексы (неклассические гидриды Кубаса) с переходными металлами. Выступая конкурентом по отношению к алкену, он занимает свободное координационное место и обрывает цепь.

Полиэтилен высокой плотности (ПЭВП), получающийся при полимеризации на катализаторе Циглера — Натта, хотя и не слишком сильно отличается от ПЭНП по плотности (его плотность лежит в пределах от 0,94 до 0,96 г/см³), имеет существенно другую структуру: это длинные неразветвленные цепочки (рис. 11.55), в которых на 1000 углеродных атомов приходится всего от 0,5 до 3 разветвлений. Температура плавления ПЭВП существенно выше — 133—138 °С, а его степень кристалличности близка к 80%. ПЭВП получают в виде гранул (рис. 11.56а). Он используется для изготовления труб (рис. 11.56б), прочной тары (бочки, барабаны, бутылки), прочных пленок. В особых технологических условиях (полимеризация в растворителе) удается по-

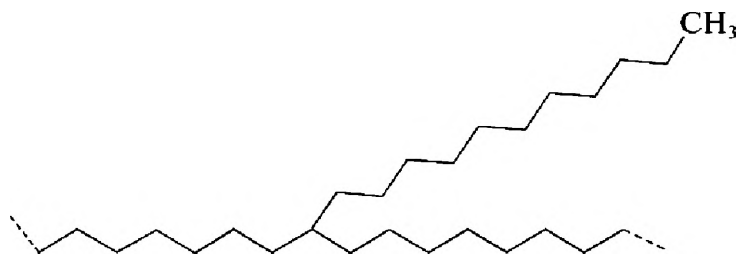


Рис. 11.55. Полиэтилен высокой плотности (ПЭВП) содержит длинные неразветвленные цепочки, в которых на 1000 углеродных атомов приходится всего от 1 до 3 разветвлений



а



б



в



г

Рис. 11.56. Гранулы ПЭВП (*а*), трубы из ПЭВП (*б*), защитная маска (*в*) и имплант коленного сустава (*г*) из ПЭВП СП

лучить сверхпрочные полиэтилены (ПЭВП СП) с молекулярными массами до 7 МДа, из которых можно изготавливать ортопедические протезы (рис. 11.56*г*), которые с успехом заменяют металлические, а также бронежилеты и защитные маски (рис.11.56*в*).



Карл Вальденар Циглер
(25.11.1898—12.08.1973)

Он родился 26 ноября 1898 г. в г. Хельсе (Кассель, Германия) и был вторым сыном в семье протестантского священника. Поступив в 1917 г. в Марбургский университет, он был освобожден от обязательных занятий в нем первые два семестра, поскольку уже хорошо знал всю программу. Органическую химию он изучал под руководством Карла фон Ауверса вместе с Георгом Виттигом, будущим Нобелевским лауреатом,

с которым был очень дружен. В 1918 г. он был отправлен солдатом на фронт Первой мировой войны и продолжил учебу после возвращения с фронта. После получения докторской степени в 1920 г. преподавал некоторое время в университете Франкфурта-на-Майне, затем 10 лет был профессором в Гейдельбергском университете. В 1936 г. читал один семестр лекции в Чикаго (США), затем переехал в Галле (Германия), где в течение семи лет занимал пост директора Химического института при университете. С 1943 по 1968 г. Циглер возглавлял Институт исследования угля.

Карл Циглер активно участвовал в послевоенном возрождении химических исследований в Германии, стал одним из организаторов Немецкого химического общества в 1949 г. и занимал пост его президента в течение пяти лет.

В начале своей научной карьеры он активно изучал химию свободных органических радикалов и первым синтезировал несколько особо стабильных радикалов, таких как пентафенилциклопентадиенильный радикал. Он установил, что металлический литий реагирует с галоидными алкилами, что позволяет получать литийалкилы, которые после этого стали доступными веществами и начали широко использоваться в синтезах как аналоги реактивов Гриньяра. В 1927 г. он заметил, что алкильные производные щелочных металлов при комнатной температуре легко присоединяются к бутadiену и стиrolу. Это открыло путь к анионной полимеризации диенов. Циглер синтезировал высшие литийалкилы, из которых при действии кислорода получались первичные спирты, а при действии CO_2 — карбоновые кислоты. Он нашел, что реакция присоединения литийалкилов к олефинам обратима, установив, что литийалкилы способны при определенной температуре распадаться с образованием олефина и гидрида лития.

В 1953 г. Циглер показал, что триэтилалюминий также способен обратимо присоединять олефины с образованием высших алюминийалкилов. В одном из опытов с триэтилалюминием, получавшимся из гидрида алюминия и этилена при 100°C и 100 атм, этилен был переведен количественно в бутен-1. Оказалось, что эта неожиданная реакция была связана с присутствием в реакционной смеси следов соли никеля. Так была открыта первая реакция каталитической олигомеризации алкенов. Это наблюдение

побудило Циглера изучить влияние солей и других переходных металлов на подобные процессы, что и привело к открытию системы $\text{TiCl}_4 + \text{AlEt}_3$. Эта каталитическая система была запатентована для полимеризации этилена осенью 1953 г. Вскоре были получены патенты и на синтез полимеров из пропилена и бутена-1. Джулио Натта, с которым Циглер дружил и сотрудничал с 1940-х г., работавший консультантом компании «Montecatini», убедил фирму выкупить права на использование результатов Циглера. Натта первым использовал катализаторы Циглера для синтеза стереорегулярных полимеров олефинов. Работы над развитием этого направления проводились Циглером и Натта параллельно. Это привело к конфликту интересов. История приоритетов и патентования открытий Циглера и Натта была запутанной. Она привела к ссоре ученых. Нобелевская премия по химии 1963 г. «за открытие и разработку принципиально новых методов полимеризации на металлоорганических катализаторах» была присуждена им совместно.

Независимо от занимаемого им служебного поста и возраста, Циглер всегда оставался верен своему режиму дня. Он вставал рано, завтракал ровно в 7 часов утра, а в 8.30 был уже на рабочем месте. Поразительную работоспособность он поддерживал умением отдыхать. Отличный альпинист, он с гордостью показывал друзьям фотографии своего восхождения на Маттергорн, хотя после шестидесятилетия уже не поднимался на сложные вершины. Его любимыми композиторами были Бах, Бетховен, Моцарт и Прокофьев.

При полимеризации пропилена возникает возможность существования стереоизомеров (рис. 11.57). В *атактическом* полипропилене метильные группы ориентированы статистически беспорядочно относительно основной цепи. В *синдиотактическом* полипропилене они все расположены по одну ее сторону, а в *изотактическом* полипропилене их положение меняется на противоположное на каждом шаге. Получены и обстоятельно исследованы все три типа полипропиленов.

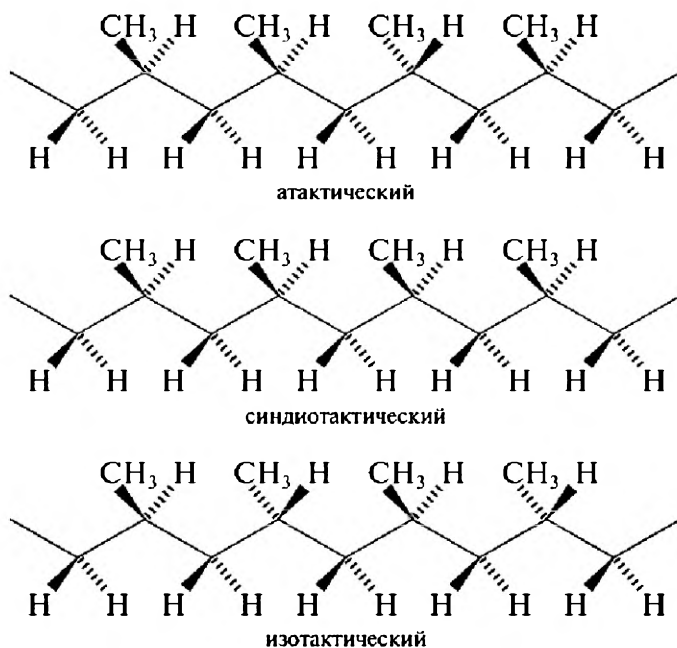


Рис. 11.57. Атактический, синдиотактический и изотактический полипропилены

Стереоизомеры полипропилена существенно различаются по механическим, физическим и химическим свойствам. Атактический полипропилен представляет собой каучукоподобный материал с высокой текучестью, температурой плавления около 80°C , плотностью $0,850\text{ г/см}^3$, хорошей растворимостью в диэтиловом эфире. Изотактический полипропилен по своим свойствам выгодно отличается от атактического. Он обладает высоким модулем упругости, большей плотностью ($0,910\text{ г/см}^3$), высокой температурой плавления ($165\text{—}170^{\circ}\text{C}$) и более высокой стойкостью к действию химических реагентов. Заметное воздействие на него оказывают только сильные окислители — хлорсульфоновая кислота, дымящая азотная

кислота, галогены, олеум. Полипропилен широко используется как материал для производства пленок, мешков, тары, труб, деталей технической аппаратуры, высокопрочных канатов, рыболовных сетей, тканей и нетканых материалов, как электроизоляционный материал, в строительстве для вибро- и шумоизоляции межэтажных перекрытий.

Решающая заслуга в разработке технологий получения полипропилена принадлежит Джулио Натта. Натта и Циглер прекрасно дополняли друг друга по своим знаниям, опыту и подходам к решению задач. Циглер был выдающимся химиком-синтетиком, сосредоточенным на решении фундаментальных задач. Натта — типичный физико-химик и блестящий инженер-технолог.



Джулио Натта
(26.02.1903—2.05.1979)

Джулио Натта родился 26 февраля 1903 г. в г. Империя, недалеко от Милана (Италия). Окончив Миланский политехнический институт и получив первую ученую степень, он с 1927 по 1933 г. преподавал там же химическую технологию. Затем он переехал в Павию, получив там в университете профессорское звание и руководство Институтом общей химии. В 1935 г. прошел по конкурсу на должность профессора в Римском университете, но уже в 1936 г. молодого энергичного ученого приглашают заведовать кафедрой

промышленной химии в Турине. В 1938 г. он возвращается в родной Милан, где занимает такую же кафедру в Политехническом институте и возглавляет научное подразделение. Здесь прошла вся его дальнейшая творческая жизнь.

Научную деятельность Натта начал с рентгеноструктурных и электронографических исследований. В 1934 г. он применил

эти методы к полимерам. Хотя он не добился здесь ярких результатов, но на всю жизнь привык в науке мыслить пространственными структурными образами. В Павии и Турине он изучал каталитические процессы синтеза метанола, оксосинтеза, избирательного гидрирования ненасыщенных соединений. Измеряя кинетику процессов, он одновременно изучал рентгеновским методом структуры применяемых катализаторов. Ему удастся пролить свет на механизм процессов, повысить селективность катализаторов.

Переломным для творчества Натта оказался 1953 г. Полученный Циглером полиэтилен низкого давления был чересчур «жестким» и неудобным в переработке. Температура его размягчения и плотность оказались заметно выше, чем у полиэтилена высокого давления, созданного английскими химиками перед Второй мировой войной. Натта снимает рентгенограммы: у полиэтилена высокого давления кристалличность около 50%, у циглеровского — около 90%. Структурщик, стереохимик по складу мышления, Натта ясно представляет себе регулярную укладку полимерных цепей.

Используя катализаторы Циглера, попутно модифицируя их, Натта получает новый класс синтетических высокомолекулярных соединений — стереорегулярные полимеры. Экспериментируя с пропиленом, он предвидит и получает все мыслимые типы регулярных структур: синдиотактическую, изотактическую, атактические с различной степенью регулярности и линейные неразветвленные полимеры других моноолефинов. Натта обращается к диенам и получает мечту химиков — *цис*-полибутадиен, почти без нарушений *цис*-конфигурации. Он полимеризует бутадиен по типу 1,2 и по типу *транс*-1,4. Создает новый тип каучука, сополимеризуя этилен с пропиленом.

Свои исследования Натта ведет при финансовой поддержке фирмы «Montecatini» и, будучи технологом, доводит процессы до промышленного освоения. Феррарский завод фирмы первым в мире начинает выпуск изотактического полипропилена в форме пластика, а затем в форме волокон и прочной пленки.

Научные общества и академии разных стран избирают Натта своим почетным членом и удостоивают национальных наград. В 1963 г. Циглеру и Натта присуждается Нобелевская премия по химии, а в химическую литературу прочно входит словосочета-

ние: катализаторы Циглера — Натта. В 1966 г. Академия наук СССР избирает его своим иностранным членом. Тематику и методику подхватывает множество научных коллективов во многих странах. В СССР и США оригинальными процессами в промышленном масштабе получают *цис*-полиизопреновый каучук, по свойствам близкий к натуральному.

Последние два десятилетия Джулио Натта страдал болезнью Паркинсона. Он умер в Бергамо в возрасте 76 лет.

Исследования в области полимеризации алкенов продолжают во всем мире широким фронтом. За последние 20 лет были созданы и внедрены в практику новые типы металлокомплексных гомогенных и гетерогенных катализаторов. С этой областью вы детально познакомитесь в лекционных курсах по химии полимеров и по металлокомплексному катализу.

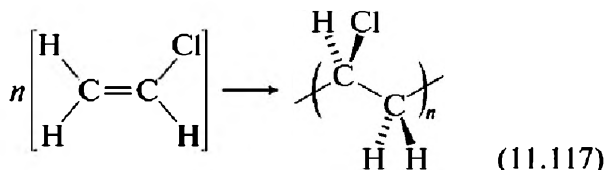
Завершая обсуждение этой темы, я хочу рассказать вам еще об одном интересном связанном с ней направлении. Огромное количество производимых в мире полиолефинов, примерно половина которых в конечном счете попадает в виде бионеразлагаемых отходов в окружающую среду, создает очень серьезную экологическую проблему. В одном из путешествий я вместе с профессором Г.В. Лисичкиным прошел берегом моря вдоль южной части хребта Сихотэ-Алинь от Славянки до мыса Шульца. Узкая полоска пляжа, упирившегося в крутые скалы, на всем протяжении пути была завалена горами рваных полипропиленовых сетей, полиэтиленовыми контейнерами и буями, обрывками полимерных канатов, листами полиэтиленовой пленки. Привлекательным способом переработки полиолефинов могла бы стать их деполимеризация или расщепление до алканов с низкой молекулярной массой. В конце 70-х гг. прошлого века

профессор А.Н. Ермаков в Новосибирском институте катализа, разработавший один из катализаторов полимеризации этилена на основе гидридов циркония, иммобилизованных на крупнопористом силикагеле, заметил, что они обладают свойством катализировать H/D-водородный обмен в алканах и гидрогенолиз длинноцепочечных алканов при относительно низких температурах. Развивая идею А.Н. Ермакова, профессор Ж.-М. Бассе во Франции добился в этом направлении впечатляющих результатов. Проведенное нами в серии работ детальное квантово-химическое исследование методом функционала плотности механизмов полимеризации алкенов и гидрогенолиза алканов на катализаторах Ермакова — Бассе показало, что в действительности процессы замыкания и разрыва углерод-углеродных связей на электронодефицитных центрах, содержащих ранние переходные металлы (Ti, Zr, Hf) и лантаниды, необходимо рассматривать в рамках обобщенного механизма с учетом общих закономерностей, по которым они протекают. Такой общий подход открывает, на наш взгляд, новые возможности в дизайне таких каталитических систем.

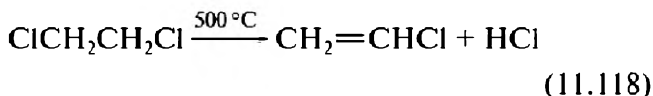
См. Л.Ю. Устынюк, Д.В. Беседин, И.Э. Нифантьев, Э.А. Фушман, Ю.А. Устынюк, В.В. Лукин «Каталитические превращения углеводородов на координационно ненасыщенных соединениях Zr и Ti. Теоретическое исследование методом функционала плотности», Вестн. Моск. Ун-та, Сер. 2. Химия., 2009, 50, 428—452.

Среди других полимеров, которые получают полимеризацией функционально замещенных алкенов, наиболее важными являются поливинилхлорид (ПВХ) и полистирол.

Поливинилхлорид получают свободнорадикальной суспензионной или эмульсионной полимеризацией винилхлорида, в которой в качестве инициаторов используются диацилпероксиды высших карбоновых кислот, например диоктаноилпероксид (11.117):



Атактический полимер с молекулярной массой от 100 до 200 кДа обладает высокой химической стойкостью, жесткостью и широко используется как конструкционный материал предприятиями по производству строительных материалов. Поливинилхлорид занимает третье место по объему мирового производства в мире, которое, как я уже говорил, достигло 27 млн т. Исходный мономер винилхлорид получают несколькими способами, из которых самым экономичным в промышленности на сегодняшний день является пиролиз 1,2-дихлорэтана (11.118):



Свободнорадикальной полимеризацией стирола получают полистирол — довольно хрупкий прозрачный атактический полимер общего назначения с молекулярной массой 100—400 кДа. Структура изотактического полистирола описана Джулио Натта. Начало производство синдиотактического полистирола с использованием металлокомплексных катализаторов.

Мир полимеров расширяется необычайно быстро. Практически безграничные возможности для создания новых материалов в нем связаны с сополимеризацией различных по природе мономеров. Но рассмотрение этих процессов выходит за рамки нашей программы.

Однако вернемся к упомянутому мной эпизоду из научной практики Карла Циглера, когда в 1953 г., экспериментируя со способностью триэтилалюминия присоединять этилен, он неожиданно обнаружил, что этилен можно количественно превратить в бутен-1 при 100 °С и давлении 100 атм, если в реакционную среду добавить соль никеля. Это его наблюдение послужило отправной точкой для создания методов олигомеризации этилена, которые открыли простой путь к получению и производству высших алкенов. Оказалось, что никелевый комплекс (1) и хромовый комплекс (2) (рис. 11.58) в сочетании с триэтилалюминием позволяют получать олигомеры этилена разной молекулярной массы, регулируя ее изменениями условий реакции.

Реакции протекают по разным механизмам, но, по имеющимся сведениям, общими для разных систем являются стадия образования гидрида переходного

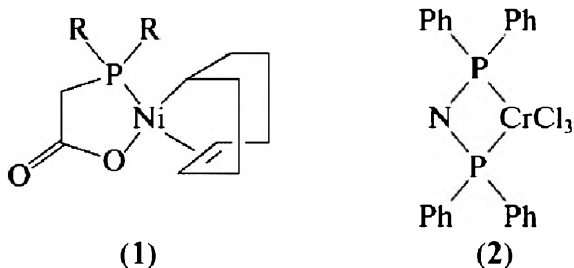


Рис. 11.58. Катализаторы олигомеризации этилена

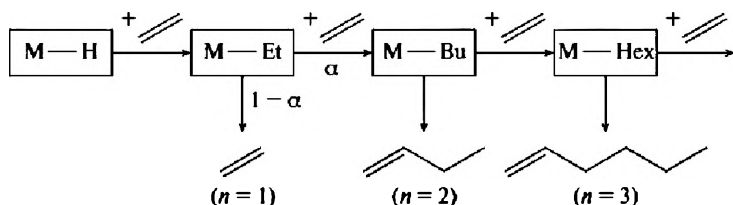


Рис. 11.59. Схема механизма образования олигомеров этилена

металла L_nMH , стадия внедрения алкена по связи $M-H$ или по связи $M-C$ (на второй и последующих стадиях) и стадия β -элиминирования алкена, которая обрывает цепь (рис. 11.59).

Каталитический цикл процесса SHOP, в котором производятся алкены C_8-C_{18} с использованием никелевого комплекса (1), показан на рис. 11.60.

Механизмы реакций, протекающих с участием этой и других интересных металлоорганических систем в катализе, вы будете изучать в курсе металлоорганической химии. Но те, кто интересуется, могут найти много интересного по этой проблеме в двух

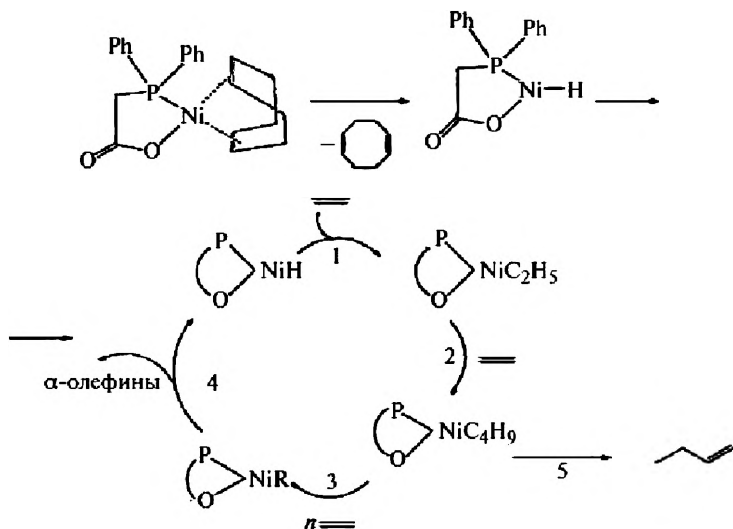


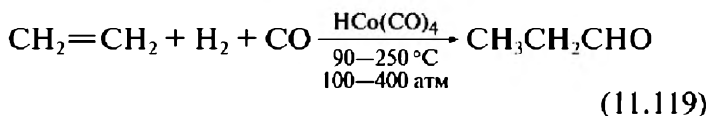
Рис. 11.60. Каталитический цикл процесса SHOP

обзорах: Agapie T. Selective ethylene oligomerization: Recent advances in chromium catalysis and mechanistic investigations // *Coord.Chem. Rev.* **2011**, 255, 861—880; Speiser F., Braunstein P., Saussine L. Catalytic Ethylene Dimerization and Oligomerization: Recent Developments with Nickel Complexes Containing P,N-Chelating Ligands // *Acc. Chem. Res.*, **2005**, 38 (10), 784—793.

Терминальные алкены представляют собой ценные исходные соединения, которые используются далее для гидроформилирования, гидросилилирования, гидроцианирования и других промышленно важных реакций.

11.5.5. Гидроформилирование алкенов

Гидроформилирование олефинов (оксосинтез) — крупнотоннажный гомогенный каталитический процесс с объемами производства оксосоединений и продуктов их последующей переработки около 7 млн т в год. Эта реакция была открыта в конце 30-х гг. прошлого века, когда из этилена и синтез-газа в присутствии гетерогенного кобальтового катализатора был получен пропионовый альдегид (11.119). Катализатором в этой реакции является карбонил-гидридный комплекс кобальта, который образуется путем восстановительного карбонилирования оксида кобальта с H_2 и CO.



Альдегиды C_3-C_{15} сейчас получают из соответствующих олефинов по этой реакции и затем используют в синтезе аминов, карбоновых кислот и первичных спиртов. Наиболее активным в этой реакции является

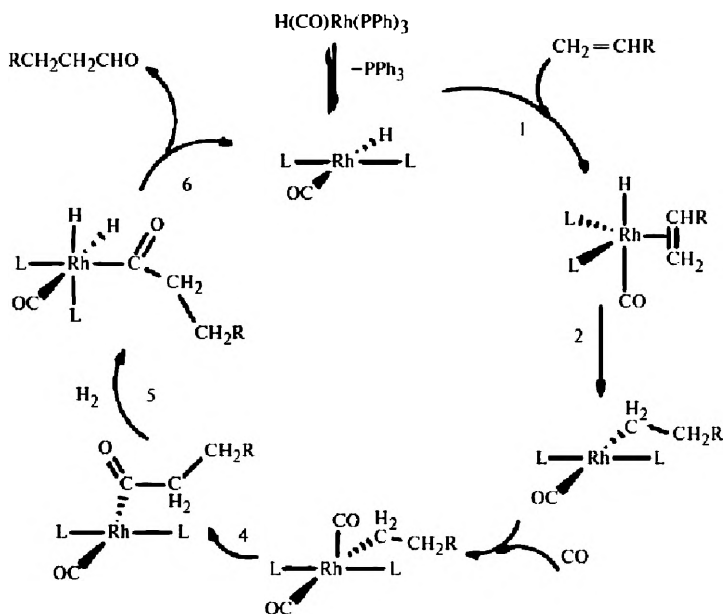


Рис. 11.61. Механизм гидроформилирования алкенов на родиевом катализаторе Уилкинсона

родиевый катализатор, разработанный Уилкинсоном. Реакцию на нем проводят при 100°C и давлении 10–20 атм. Реакция протекает против правила Марковникова. Каталитический цикл гидроформилирования на родиевом катализаторе представлен на рис. 11.61.

Побочными в этом процессе являются реакции гидрирования алкена и образование альдегидов разветвленного строения. Для подавления этих реакций в состав катализатора вводят объемные фосфины. Разработаны также процессы энантиоселективного гидроформилирования с применением хиральных фосфинов. Относительная реакционная способность алкенов в этой реакции закономерно меняется в ряду, показанном на рис. 11.62.

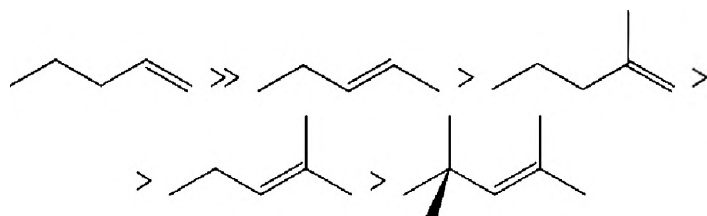
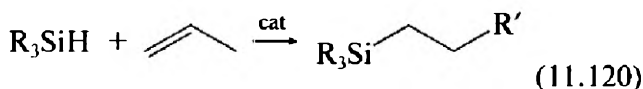


Рис. 11.62. Ряд относительной реакционной способности алкенов в реакции гидроформилирования

11.5.6. Гидросилилирование алкенов

Присоединение органосиланов R_3SiH к алкенам (11.120) — удобный метод синтеза алкилсиланов, которые сами по себе представляют большую синтетическую ценность, так как триалкилсилильная группа может быть далее легко заменена на многие другие функции.



Как катализатор присоединения $Si-H$ к неактивированным двойным связям $C=C$ чаще всего используется гексахлороплатиновая кислота $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ (катализатор Шпейера). Терминальные алкены гидросилируются легче, чем интернальные, и в присутствии этого катализатора иногда происходит изомеризация интернальных олефинов в терминальные. Хиральные силильные группы сохраняют свою конфигурацию. Первоначально силан восстанавливает $Pt(IV)$ до $Pt(0)$, и гидросилирование происходит, по всей видимости, на поверхности коллоидных частиц металлической платины. Каталитический цикл гидросилилирования показан на рис. 11.63.

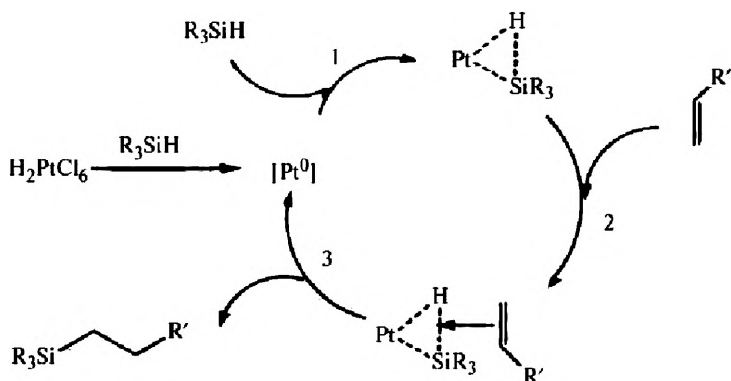
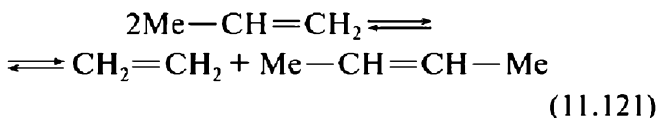


Рис. 11.63. Каталитический цикл гидросилилирования алкенов

Обратите внимание на интересный аспект этого процесса — активация связи $\text{Si}-\text{H}$, индуцированная комплексами Pt , осуществляется путем образования $\eta^2\text{-HSiR}_3$ комплекса. Существование таких комплексов в 1995 г. доказал Грегори Кубас (о неклассических гидридах Кубаса см. лекцию 4).

11.5.7. Метатезис алкенов

Одной из самых интересных и практически важных трансформаций алкенов на металлокомплексных катализаторах бесспорно является реакция метатезиса. Термин «метатезис» происходит от греческого «размещать по-другому или перемещать». В применении к алкенам он означает металл-катализируемый обмен алкилиденовых фрагментов в алкенах. Простой пример — обратимое превращение пропилена в этилен и 2-бутен (11.121):



Реакции этого типа в присутствии комплексов переходных металлов были открыты в середине 60-х гг. прошлого века и быстро нашли применение в лабораторном и промышленном синтезе. В зависимости от природы используемого алкена и условий реакции метатезис может приводить к различным результатам. Основные типы реакций метатезиса представлены на рис. 11.64.

В качестве основных типов катализаторов, на которых осуществляется метатезис алкенов, сейчас ис-

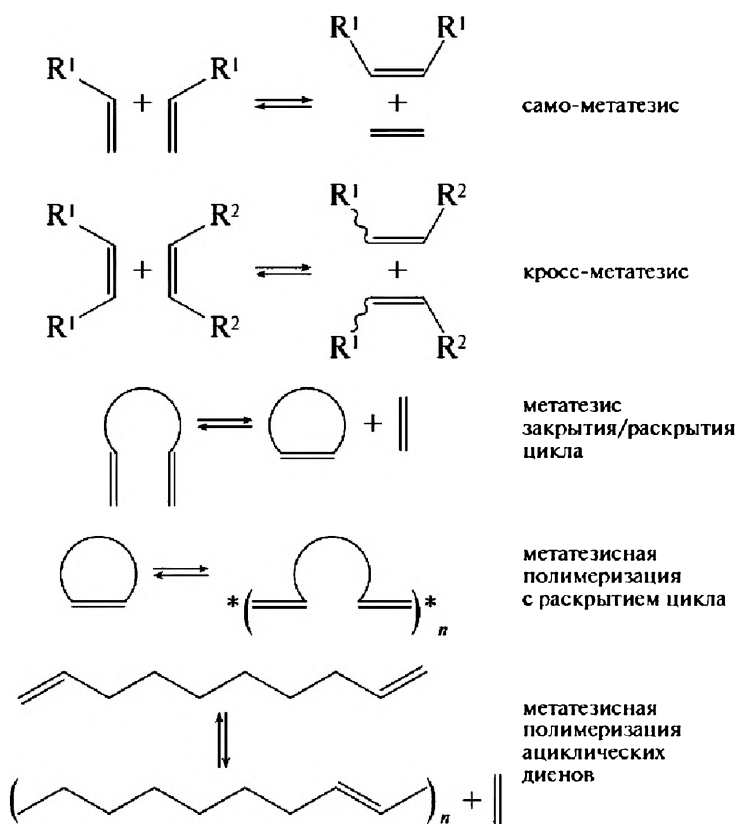


Рис. 11.64. Основные типы реакций метатезиса

пользуются карбеновые комплексы переходных металлов (Mo, W, Ru, Re). Мы уже рассматривали возможность образования таких комплексов в этой лекции, когда шла речь о присоединении карбенов по кратным связям. Выделены и полностью охарактеризованы два типа каталитически активных комплексов — карбены Шрока (1) и карбены Граббса (2), показанные на рис. 11.65.

Синтезированные в 1990 г. Ричардом Шроком карбеновые комплексы молибдена (1) обладают высокой реакционной способностью, а поэтому они не толе-

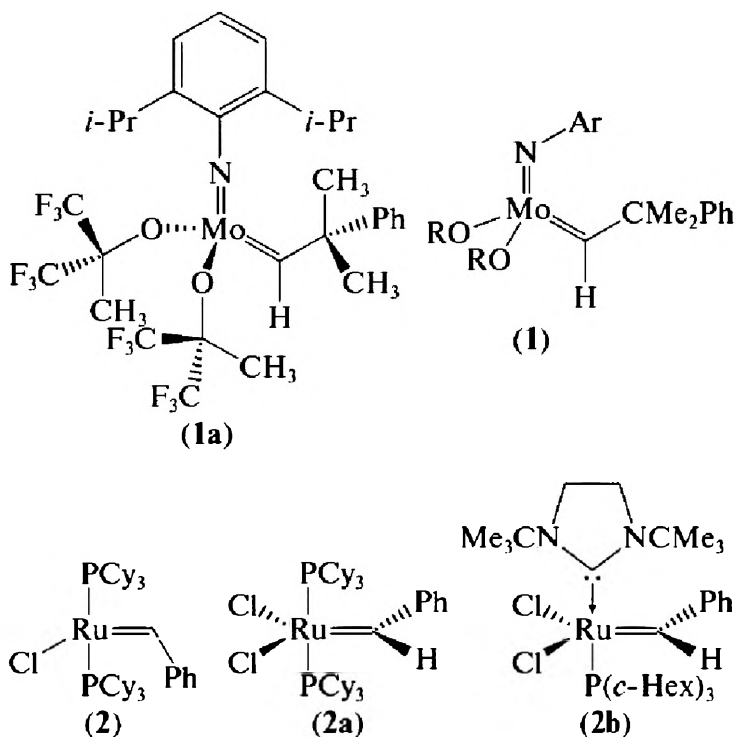


Рис. 11.65. Катализаторы в реакциях метатезиса алкенов — карбены Шрока (1) и карбены Граббса (2)

рантны к присутствию в структурах исходных алкенов функциональных групп. Каталитическая активность их возрастает с ростом электроноакцепторности групп R. Очень активен комплекс (1a) с *трет*-перфторбутоксигруппами. С помощью этих комплексов можно провести метатезис три- и тетразамещенных алкенов.

Карбены Граббса, описанные в 1995 г., напротив, являются гораздо более «мягкими» катализаторами. Они толерантны к таким функциональным группам, как CO, OH, NH₂, и селективно реагируют с относительно стерически незатрудненными и напряженными алкенами. Два конкретных комплекса (2a) и (2b) показаны на этом рисунке. В комплексе (2b) один из фосфиновых лигандов замещен стабильным карбеном Ардуэнго. Три- и тетразамещенные алкены не вовлекаются карбенами Граббса в реакции метатезиса.

Оба типа карбеновых комплексов имеют низкие координационные числа металлов и достаточное пространство для присоединения дополнительных лигандов. Координационное число молибдена в карбенах Широка равно 4. В карбенах Граббса рутений также становится четырехкоординационным после легкого ухода одного из фосфиновых лигандов.

Механизм метатезиса алкенов был и остается предметом интенсивных исследований. На рис. 11.66 представлена схема механизма, предложенная Ивом Шовеном в 1970 г. Вот его основные стадии:

- 1) координация алкена по атому металла;
- 2) замыкание четырехчленного металлацикла;
- 3) перегруппировка в карбеновый комплекс несимметричного алкена;

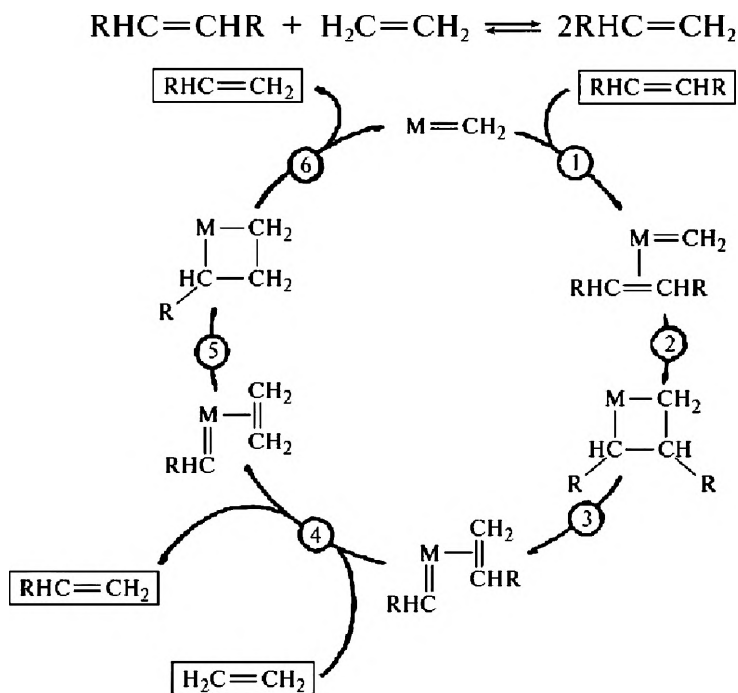
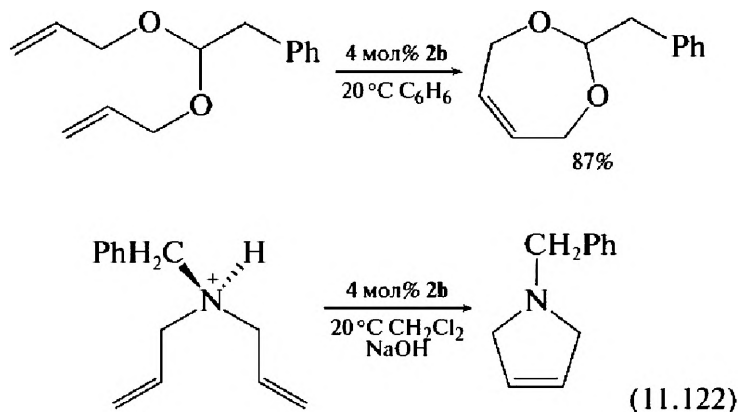


Рис. 11.66. Механизм метатезиса алкенов

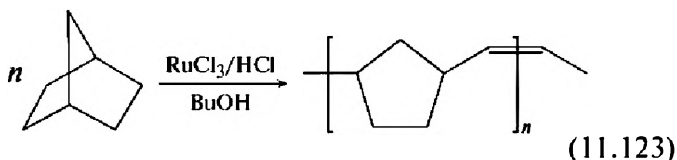
- 4) реакция обмена лигандов. Несимметричный алкен покидает координационную сферу металла, замещаясь на этилен;
- 5) замыкание четырехчленного метallaцикла;
- 6) отщепление второй молекулы несимметричного алкена.

Все стадии в этом цикле обратимы. Метатезис алкенов представляет собой последовательность почти термонейтральных равновесий, и смещения ее в нужном направлении можно достичь, например, путем удаления из реакционной среды летучих компонентов (например, этилена) или изменением соотношений субстратов.

Описано огромное разнообразие реакций метатезиса. Я приведу лишь несколько интересных примеров. Создание циклических систем с числом атомов восемь и более часто представляет собой весьма сложную задачу, для решения которой мы использовали, в частности, реакцию МакМурри. Но она иногда отказывает в присутствии лабильных функциональных групп. Вот два хороших примера метатезиса с замыканием цикла из работ Граббса (11.122):



Метатезис с раскрытием цикла — процесс, обратный метатезису с закрытием цикла. Он применяется как кросс-метатезис в присутствии этилена для получения терминальных диенов. Напряжение цикла благоприятствует его раскрытию, поэтому метатезис с раскрытием цикла очень легко идет для норборненов и циклобутенов. Само-метатезис с раскрытием цикла может быть использован для получения полимеров. Например, в промышленности на гетерогенном катализаторе уже более полувека так получают полинорборнен (11.123):



Ив Шовен, Ричард Шрок и Роберт Граббс были награждены Нобелевской премией по химии в 2005 г. «за разработку метода метатезиса в органическом синтезе».



Ив Шовен
(10.10.1930—27.01.2015)

Перебирая в памяти имена Нобелевских лауреатов, я вспомнил лишь одного, кто не имел академической степени доктора наук в своей карьере. Это Чарльз Педерсен, первооткрыватель краун-эфиров и один из отцов супрамолекулярной химии, разделивший Нобелевскую премию по химии 1987 г. «за разработку и применение молекул, способных к высокоселективным структурно-специфическим взаимодействиям» с Дональдом Крамом и Жаном-Мари Леном. Ив Шовен — еще один представи-

тель этой редкой группы Нобелевских лауреатов.

Он родился в Бельгии, откуда его родители переехали во французский город Тур в 1939 г. В автобиографии он пишет, что химию как область специализации выбрал скорее случайно, чем по призванию, и не был слишком успешным студентом в Лионской Высшей школе физики, химии и электроники, которую окончил в 1954 г. Его не привлекала академическая карьера, и он начал работать в промышленности. «Но я сразу понял, — пишет он, — что разработка новых процессов здесь ведется по принципу копирования и небольшого улучшения уже существующих технологий. Большинство менеджеров не хотят рисковать и не приветствуют каких-либо серьезных новшеств. Это вынудило меня из промышленности уйти». Получив работу во Французском институте нефти в 1960 г., он сразу занялся несколькими

технологиями с применением металлокомплексных катализаторов. Им разрабатывались процессы димеризации алкенов на никелевых катализаторах, в которых он впервые с успехом использовал ионные жидкости в двухфазном катализе. «В своей работе я всегда старался избегать тех областей, которые уже были хорошо разработаны. Меня привлекало новое. Я восхищался работами Натта и Циглера, следил за работами в области координационной химии, которые проводил Чатт. Если хочешь найти что-то новое, то ищи именно новое. Опирайся на знания предшественников, но двигайся дальше с широко открытыми глазами — таков был мой девиз».

Сын фермера из Кентукки, он поступил в университет штата Флорида на сельскохозяйственное отделение, но, случайно попав в химическую лабораторию, увлекся органической химией. «Запахи химической лаборатории привлекали меня больше, чем запах коровника. «Мой первый наставник Мерл Баттист, в лаборатории которого я начал работать, — пишет он, — ввел меня в мир исследований в органической химии. Но однажды он сказал мне, что для того, чтобы стать настоящим самостоятельным ученым, я должен из его группы уйти.

Конечно, для него было бы лучше, чтобы я остался до завершения моей работы над диссертацией. Но он считал, что я должен получить более широкое образование, и настоятельно советовал мне продолжить учебу в Колумбийском университете в Нью-Йорке у Рона Бреслоу, который был руководителем его диссертации». Работа в лаборатории Бреслоу вместе с несколькими талантливыми аспирантами и постдоками создавала исключительно творческую атмосферу. Получив стипендию Национального института здравоохранения в 1968 г., Граббс работал год в Стенфорде с Джимом Коллманом в области металлоорганической химии, что и определило окончательно выбор его собственного направления. Затем девять лет он работал в Мичи-



Роберт Говард Граббс
(род. 27.02.1942)

ганском университете, где начал исследование метатезиса олефинов. В 1979 г. он получил позицию в Калтеке, знаменитом Калифорнийском технологическом институте. На всем протяжении своей научной карьеры он всегда оказывался в окружении блестящих ученых, работавших на самом переднем крае науки. Именно такое окружение, как говорил Герберт Браун, является первым необходимым условием для взращивания Нобелевских лауреатов.



Ричард Ройс Шрок
(род. 4.01.1945)

Сын плотника из Индианы, он в восемь лет увлекся химическими опытами и создал дома настоящую химическую лабораторию, где проводил опыты с кислотами и щелочами, выращивал кристаллы и получал приятно пахнущие эфиры. Когда в 1959 г. семья переехала в Калифорнию, он начал учиться в Калифорнийском университете в Риверсайде. Окончив его, был принят в аспирантуру в Гарварде, где выполнил диссертационную работу под руководством Джона Осборна и получил степень доктора наук в 1971 г. Поскольку ему не удалось получить хорошую работу в США, он принял

предложение сэра Льюиса из Кембриджа в Англии и год работал у него как постдок. Вернувшись в США, Шрок был приглашен Эрлом Мутертисом в работу на фирму «Дюпон», где три года работал на Экспериментальной станции в Уилмингтоне в группе Джорджа Паршелла. Наконец, в 1975 г. ему удалось получить позицию в Массачусетском технологическом институте, где в 1980 г. он стал полным профессором.

Работая на фирме «Дюпон», Шрок синтезировал очень устойчивый пентаметилтантал TaMe_5 взаимодействием Me_3TaCl_3 с MeLi . Пытаясь получить более устойчивое соединение этого типа, он решил заменить метильные группы на неопентильные. При этом неожиданно был получен первый стабильный карбеновый комплекс пентавалентного тантала $[(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2]_3\text{Ta}[\text{CHC}(\text{CH}_3)_3]$.

Развивая свой успех, он показал, что этот комплекс является прямым структурным аналогом карбеновых комплексов молибдена, выступающих в качестве активных катализаторов метатезиса олефинов. Именно Шрок доказал, что металлациклобутановые комплексы являются ключевыми интермедиатами в этом процессе.

Существует много отличных обзоров по реакциям метатезиса. В 2015 г. вышло второе издание трехтомника «Handbook of Metathesis» (Eds. R.H. Grubbs, A.G. Wenzel, D.J. O'Leary, E. Khosravi. Wiley, 2015). В свое время на меня большое впечатление произвел отличный обзор по использованию метатезиса в полном синтезе сложных природных соединений (Metathesis Reactions in Total Synthesis / K.C. Nicolaou, P.G. Bulger, D. Sarlah // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2005, 44, 4490—4527), который я рекомендую прочитать тем, кто специализируется в тонком органическом синтезе.

11.6. Заключение

Жизненные пути трех Нобелевских лауреатов, с которыми мы только что познакомились, совершенно различны. Но при внимательном изучении их связей в ученом мире неожиданно обнаруживается, что в разное время они обсуждали свои результаты с одними и теми же ведущими специалистами, пользовались их советами, совместно работали с ними, участвовали в семинарах в лучших научных центрах в США, Англии, Франции, Германии. Интенсивность этих контактов, скорость обмена информацией показывают, что на переднем фронте химической науки сейчас плодотворно работают только те специалисты, которые включены в незримые научные коллективы экспертов, определяющих главные векторы развития этих областей.

Как войти в такой коллектив и занять в нем постоянное достойное место? Этот вопрос должен задать

себе каждый молодой ученый, стремящийся сделать карьеру в науке. Здесь мало ума, огромной работоспособности, упорства и настойчивости. Необходимо не только получить важный новый результат, но нужно также как можно быстрее и точнее довести его до сведения лидеров, работающих в вашей конкретной области. Публикуйтесь в высокорейтинговых журналах. Добивайтесь, чтобы ваши статьи принимали там даже в том случае, когда рецензенты проявляют к ним явную предвзятость. Не упускайте случая доложить работу на престижной конференции. Используйте любой случай посетить лабораторию лидера и выступить там на семинаре. Тщательно следите за работами конкурентов. Запрашивайте непосредственно у авторов копии интересных для вас работ даже в том случае, когда вы можете легко скачать их через Интернет. Ваше письмо просто покажет, что «вы тоже в деле». Этих принципов я стремился придерживаться в своей работе, и мой личный опыт показывает, что их соблюдение сильно повышает вероятность достижения успеха. И в заключение хочу еще раз вернуться к высказыванию Герберта Брауна о Георге Виттиге, которое я уже приводил: «Главные качества его (а именно их многим выдающимся химикам так не хватает) — острая наблюдательность и исключительно сильно развитая химическая интуиция!» Наблюдательность!!! Будьте предельно внимательны к неожиданным мелочам! Не упустите свой счастливый случай!

ЛЕКЦИЯ 12

АЛКИНЫ — АЦЕТИЛЕНОВЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

Содержание лекции

- 12.1. Введение. Классификация, особенности структуры, физические свойства
- 12.2. Спектральные характеристики алкинов
- 12.3. Методы получения алкинов
 - 12.3.1. Ацетилен
 - 12.3.2. Лабораторные методы синтеза алкинов
 - 12.3.2.1. Дегидрогалогенирование вицинальных ди-галогенидов или галоидалкенов
 - 12.3.2.2. Окисление гидразонов α -дикетонов
 - 12.3.2.3. Алкилирование алкинил-анионов
 - 12.3.2.4. Реакция Кори — Фуча
 - 12.3.2.5. Реакция Соногаширы
- 12.4. Химические свойства алкинов
 - 12.4.1. Терминальные алкины — $\text{C}\equiv\text{CH}$ -кислоты
 - 12.4.2. Реакции электрофильного присоединения
 - 12.4.2.1. Присоединение галогенов
 - 12.4.2.2. Присоединение галоидоводородов
 - 12.4.2.3. Гидратация алкинов
 - 12.4.2.4. Гидроборирование алкинов
 - 12.4.3. Восстановление и гидрирование алкинов
 - 12.4.3.1. Каталитическое гидрирование
 - 12.4.3.2. Восстановление алкинов натрием или литием в жидком аммиаке
 - 12.4.4. Реакция А.Е. Фаворского и ацетилен-алленовая перегруппировка
 - 12.4.5. Окислительное сдвигание терминальных алкинов (реакция Глязера — Эглинтон)
 - 12.4.6. Реакции нуклеофильного присоединения
 - 12.4.7. Ацетиленовая химия Вальтера Реппе
 - 12.4.8. Полиацетилен

12.4.9. Реакции 1,3-дипольного циклоприсоединения и «клик-химия»

12.4.10. Реакции окисления алкинов

12.4.11. Алкиновые комплексы переходных металлов

12.5. Заключительные замечания

Приложение 1. Химические сдвиги (в м.д.) и КССВ (в скобках в Гц) в спектрах ^1H -ЯМР некоторых алкинов

Приложение 2. Химические сдвиги в спектрах ^{13}C -ЯМР некоторых алкинов

Приложение 3. Дальние КССВ $^J_{\text{HH}}$ в спектрах ^1H -ЯМР алкинов

12.1. Введение. Классификация, особенности структуры, физические свойства

Алкины или ацетиленовые углеводороды, образующие гомологический ряд $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$, содержат тройную связь $\text{—C}\equiv\text{C—}$, которая может располагаться на конце углеродной цепочки (*терминальные алкины*) или в ее середине (*интернальные алкины*). Существует значительное число алкинов, содержащих в молекуле несколько тройных связей, в том числе такие, где эти связи находятся в сопряжении друг с другом. Несколько примеров показаны на рис. 12.1.

Молекула каждого алкина должна содержать линейный четырехатомный фрагмент $\text{X—C}\equiv\text{C—Y}$, где атомы X и Y могут быть атомами углерода, водорода или гетероатомами. Без искажения валентных углов такой фрагмент нельзя расположить в малом цикле. Поэтому циклоалкины с числом углеродных атомов менее 7 не существуют в виде стабильных молекул, хотя их возникновение в качестве короткоживущих



Рис. 12.1. Алкины различного строения

интермедиатов предполагается в некоторых химических реакциях. Первым относительно устойчивым циклоалкином является циклооктин. Его структура была изучена методом газовой электронографии. Геометрия тройной связи в этой также очень реакционноспособной молекуле сильно искажена. Валентные углы $-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-$ составляют 154° .

Хотя малые циклоалкины крайне неустойчивы и не выделены в свободном виде, существуют вполне устойчивые их комплексы с поздними переходными металлами, в которых алкин выступает как π -донорный лиганд. Природу химической связи лиганд — металл в таких комплексах мы уже рассмотрели в лекции 3. Я расскажу вам об этих комплексах в конце лекции. С формальной точки зрения к числу алкинов можно отнести и дегидробензол C_6H_4 , который также крайне неустойчив и обладает очень высокой реакционной способностью. О нем речь пойдет в лекции, посвященной нуклеофильному замещению в ароматическом ряду. Этот углеводород удалось генерировать в «молекулярном контейнере» и записать его спектры ЯМР. Для него также описаны комплексы с переходными металлами.

Известно более 2000 природных алкинов и полиинов, содержащих различные функциональные группы и обладающих ярко выраженным физиологическим действием. Среди них действующие начала вежа ядо-

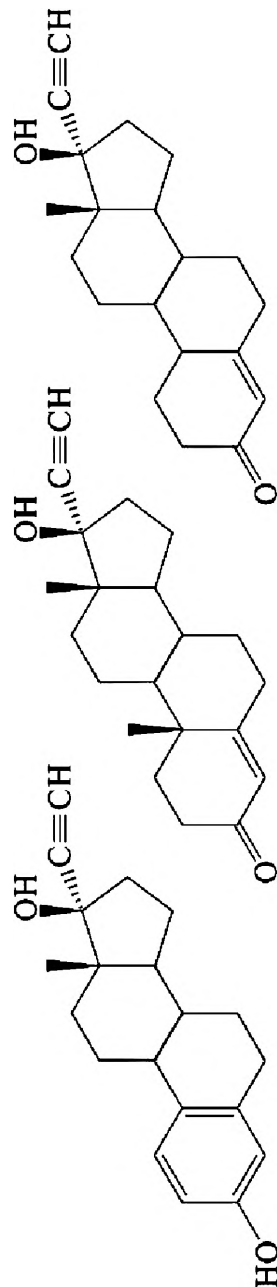


цикутоксин (гептадекатриен-8,10,12-дин-4,6-диол-1,14)



цикутол (гептадекатриен-8,10,12-дин-4,6-ол-1)

Действующие начала корня вежа ядовитого (*Cicuta virosa* L.)

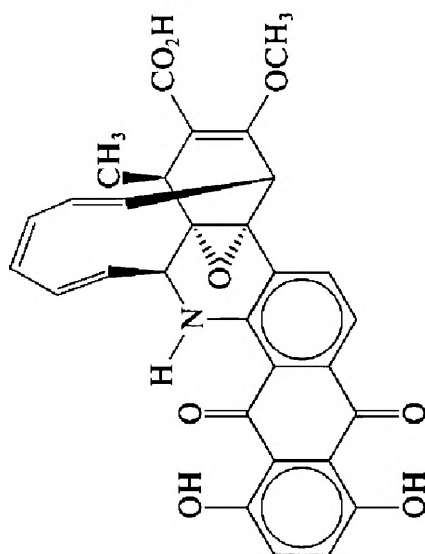


этинилэстрадиол

прегнин

норгестерон

Синтетические аналоги гормона желтого тела (прогестерона) —
лекарственные препараты и контрацептивы



Динемин А — мощный противоопухолевый препарат

Рис. 12.2. Природные и синтетические алкины и полиины, обладающие физиологически активными свойствами

витого (цикуты), одного из самых ядовитых растений Европы. Полагают, что Сократ покончил жизнь, выпив сок этого растения. Некоторые примеры природных алкинов и полиинов даны на рис. 12.2

Родоначалником гомологического ряда является хорошо известный вам из школьного курса химии **ацетилен (этин)**. Модель и карта молекулярного электростатического потенциала этой молекулы показаны на рис. 12.3.

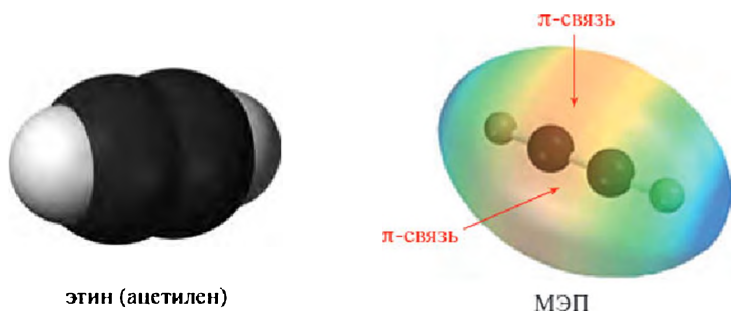


Рис. 12.3. Модель и карта молекулярного электростатического потенциала ацетилена

Напомню вам, что карта МЭП показывает энергии, с которыми пробный положительный заряд взаимодействует с определенными участками поверхности молекулы. По соглашению (см. лекцию 4) в стандартном цветовом коде максимальному связывающему взаимодействию (отрицательная энергия) соответствует красный цвет, а максимальному отталкиванию — синий (рис. 12.4).



Рис. 12.4. Стандартный цветовой код карт МЭП

Рассмотрим карту МЭП ацетилена более внимательно. Ясно видим, что наибольшие положительные

заряды в молекуле сосредоточены на атомах водорода, а область с наибольшей электронной плотностью находится между двумя атомами углерода именно там, где сосредоточены π -электроны кратных связей. По данным квантовохимических расчетов, положительные заряды (рассчитано по Малликену) на атомах водорода в ацетилене (+0,63) существенно больше, чем на атомах водорода в этилене (+0,15). Из этого ясно следует, что электрофилы будут атаковать молекулу ацетилена по центру в направлении, перпендикулярном ее оси, а нуклеофилы и основания — по атомам водорода. Эти представления вполне соответствуют тому, как ведет себя ацетилен и другие алкины в химических реакциях.

Сведения о физических свойствах простых алкинов представлены в таблице 12.1. Сравнивая температуры плавления и кипения алкинов и соответствующих алканов, сразу можем заметить, что алкины кипят и плавятся выше, чем алканы с равным числом углеродных атомов в молекуле. И это вполне понятно. Молекулы алкинов обладают более высокими ди-

Таблица 12.1. Физические свойства алкинов

№	Название	Формула	$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	Плотность, г/см^3 ²⁰
1	Этин	C_2H_2	-81,8	-75	0,565*
2	Пропин	C_3H_4	-101,5	-23	0,670*
3	Бут-1-ин	$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{CH}_3$	-125,9	8,1	0,678*
4	Бут-2-ин	$\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$	-32,3	27,0	0,694
5	Пент-1-ин	$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{C}_3\text{H}_7$	-90,0	39,3	0,695
6	Пент-2-ин	$\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_2\text{H}_5$	-101,0	55,0	0,714
7	3-Метилбут-1-ин	$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_3$	н/д	28,0	0,665
8	Гекс-1-ин	$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{C}_4\text{H}_9$	-132,4	71,4	0,719

* Значения измерены при температуре кипения.

польными моментами и более высокой поляризуемостью, чем алканы, а поэтому все виды межмолекулярных взаимодействий между ними должны быть более сильными (см. лекцию 4). Но с ростом атомной массы эти различия постепенно уменьшаются. Этан плавится на 100 °С и кипит на 23 °С ниже ацетилена, но уже для бут-1-ина и бутана эти разности составляют только 13 °С и 9 °С соответственно.

В таблице 12.2 я снова привожу данные о длинах и энергиях связей углерод-углерод и углерод-водород в простейших алканах, алкенах и алкинах, а также значения потенциалов ионизации и электронного сродства этих молекул и pK_a этих углеводородов.

Таблица 12.2. Некоторые параметры молекул этана, этилена и ацетилена

	Этан	Этилен	Ацетилен
Связь С—С	1,53 Å	1,337 Å	1,203 Å
Связь С—Н	1,112 Å	1,103 Å	1,060 Å
Энергия связи С—С	88 ккал/моль	146 ккал/моль	196 ккал/моль
Энергия связи С—Н	98 ккал/моль	108 ккал/моль	128 ккал/моль
s-Характер С—Н	25%	33%	50%
pK_a	62	45	26
IP (эВ)	12,0	10,5	11,4
EA, эВ		–1,78	–2,60

Обратите внимание на два важных факта. Вот первый. Энергии связей С—Н в ряду этан, этилен и ацетилен при движении от одного члена ряда к другому возрастают на каждом шаге на 10 ккал/моль! Но одновременно очень быстро уменьшаются значения pK_a . Это означает, что связь С—Н в ацетилене должна быть

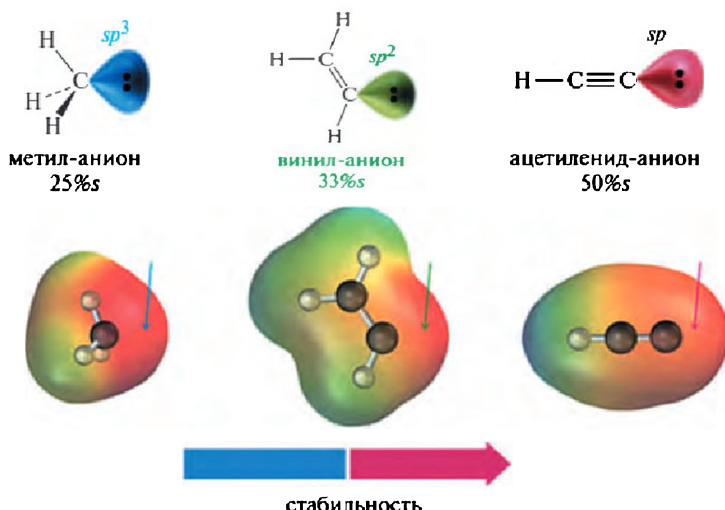
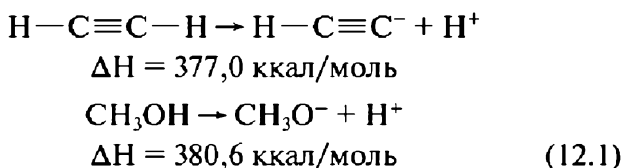


Рис. 12.5. Карты МЭП метильного, винильного и ацетиленильного анионов

весьма инертна по отношению к гомолитическому распаду, но достаточно легко будет разрываться гетеролитически. Ацетилен и другие терминальные алкины — весьма сильные СН-кислоты, что вполне понятно, если принять во внимание высокие значения положительных зарядов на атомах водорода при тройной связи в терминальных ацетиленах, о чем я уже говорил. Значения pK_a коррелируют с s -характером связей С—Н. На рис. 12.5 показаны карты МЭП метильного, винильного и ацетиленидного анионов. Мы можем ясно видеть, что области делокализации отрицательного заряда в них (они фиолетово-красные) увеличиваются при движении по этому ряду. Соответственно возрастает и термодинамическая стабильность анионов.

Действительно, энтальпии депротонирования ацетилена и метанола в газовой фазе (12.1) почти одина-

ковы, значения pK_a в ДМСО для метанола (29,0) и фенилацетилена (28,8) очень близки, а по кислотности в воде ацетилен ($pK_a = 26$) уступает воде ($pK_a = 16$), но превосходит аммиак ($pK_a = 36$).



А вот второй факт. Потенциал ионизации ацетилена на 0,9 эВ выше, чем у этилена. Это означает, что он будет менее активен по отношению к электрофильным атакам, чем этилен.

12.2. Спектральные характеристики алкинов

ИК-спектры терминальных алкинов содержат характеристические полосы валентных колебаний тройной связи $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$ в области 2260—2100 см^{-1} , но интенсивность их обычно невысока. А в спектрах интернальных алкинов эта полоса может быть очень слабой. Она вообще отсутствует в спектрах алкинов симметричного строения, поскольку валентное колебание $\text{C}\equiv\text{C}$ в таких молекулах не связано с изменением дипольного момента. В качестве примера на рис. 12.6 показан ИК-спектр гекс-1-ина. В нем полоса $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$ лежит при 2126 см^{-1} . Однако полосы $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$ всегда проявляются как интенсивные в спектрах КР.

Характерным признаком терминальных алкинов является присутствие в ИК-спектре узкой очень сильной полосы валентных колебаний $\nu_{\text{C}-\text{H}}$ в высокочастотной области спектра 3333—3267 см^{-1} .

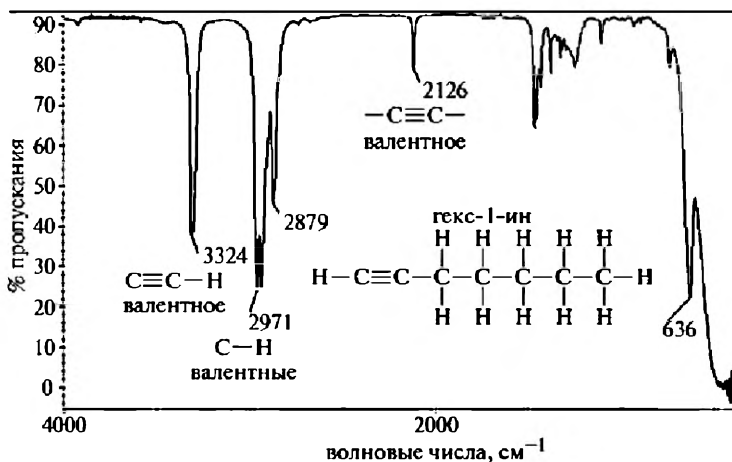


Рис. 12.6. ИК-спектр гекс-1-ина

В спектрах ¹H-ЯМР терминальных алкинов всегда присутствует очень характеристичный сигнал протона при связи C≡C, расположенный в достаточно узкой области 2—3 м.д. Например, в спектре 2,2-диметилбутина-1 (рис. 12.7) он расположен при 2,1 м.д., а в спектре пентина-1 (рис. 12.8) — при 1,94 м.д.

Такое положение этих сигналов кажется, на первый взгляд, необычным. Ведь я уже отмечал, что локальный положительный заряд на атоме водорода при тройной связи (+0,63) значительно выше, чем на атомах водорода в этилене (+0,15), резонансный сигнал которых лежит при 5,25 м.д.

Но мы уже знаем причину такого высокопольного сдвига. Мы обсуждали ее в лекции 3 из вводного курса по спектроскопии ЯМР. Это следствие влияния анизотропии тройной связи. Распределение электронной плотности вокруг нее имеет цилиндрическую симметрию, что и создает дополнительное экранирование ядер, расположенных на оси молекулы (рис. 12.9).

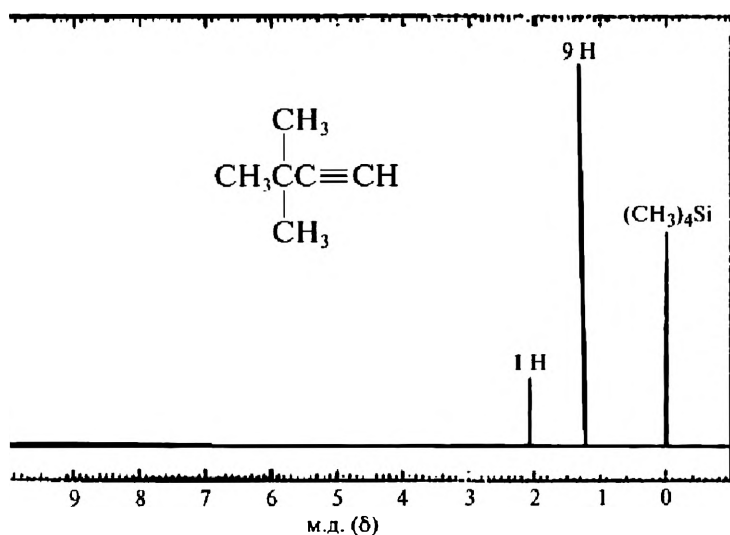


Рис. 12.7. Спектр ¹H-ЯМР 2,2-диметилбутина-1

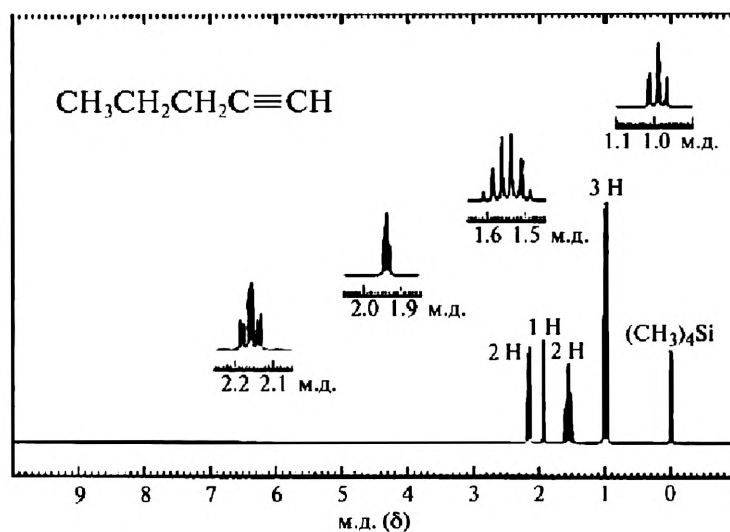


Рис. 12.8. Спектр ¹H-ЯМР пентина-1

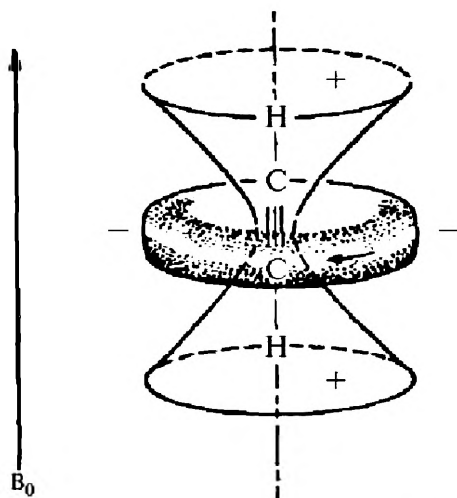


Рис. 12.9. Конус магнитной анизотропии связи $C\equiv C$

Обратившись еще раз к спектру пентина-1 на рис. 12.8, отметим, что сигнал протона при тройной связи (1,94 м.д.) имеет вид триплета за счет спин-спинового взаимодействия с протонами группы CH_2 . Константы спин-спинового взаимодействия $^4J_{HH} \approx 2-3$ Гц всегда проявляются в структурных фрагментах $CH-C\equiv CH$.

В спектрах ^{13}C -ЯМР резонансные сигналы ядер углерода, образующих тройную связь, обычно лежат в диапазоне от 70 до 90 м.д. Они находятся, таким образом, в значительно более сильном поле, чем сигналы олефиновых и ароматических углеродов (110—140 м.д.). Например, сам ацетилен дает сигнал при 71,6 м.д. Однако бывают и исключения. В частности, для ацетиленовых углеродов ярко проявляется «эффект тяжелого атома», и резонансный сигнал углеродов дийодацетилена находится в очень сильном поле — при 0,6 м.д. Очень важной характеристикой спектров ^{13}C -ЯМР терминальных алкинов является величина

прямой константы спин-спинового взаимодействия $^1J_{\text{C-H}}$. В спектре ацетилена она равна 249 Гц! Как вы помните, значения этих констант мы обсуждали в лекции 7 вводного курса по ЯМР. Они коррелируют с s -характером связи C—H и в ряду метан — этилен — ацетилен равны 125, 156 и 249 Гц соответственно. В приложении к этой лекции даны таблицы, в которых собраны данные по ЯМР для представительного набора алкинов.

Алифатические алкины относятся к тому относительно редкому типу органических соединений, которые в масс-спектрах при ионизации электронным ударом дают очень малоинтенсивные пики молекулярных ионов $[M]^+$ или не дают их совсем, но вместо этого всегда дают пики ионов $[M-1]^+$. В качестве примеров на рис. 12.10 приведен масс-спектр гексина-1, а на рис. 12.11 — масс-спектр изомерного ему гексина-3. Молекулярные массы этих изомеров равны 82. Отчетливо видим, что в обоих масс-спектрах пики мо-

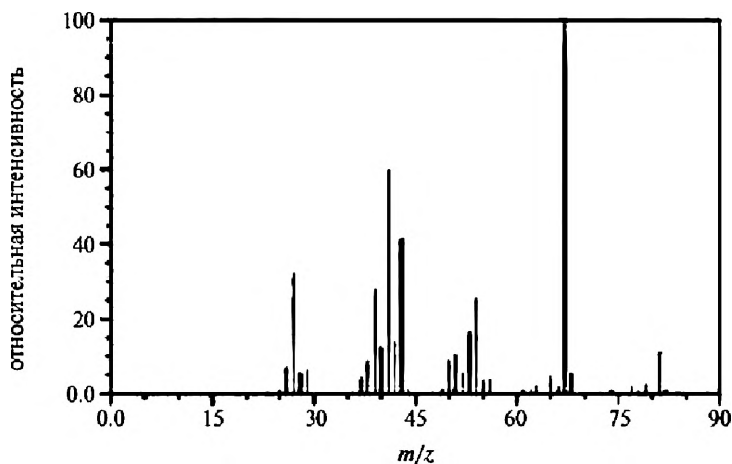


Рис. 12.10. Масс-спектр гексина-1

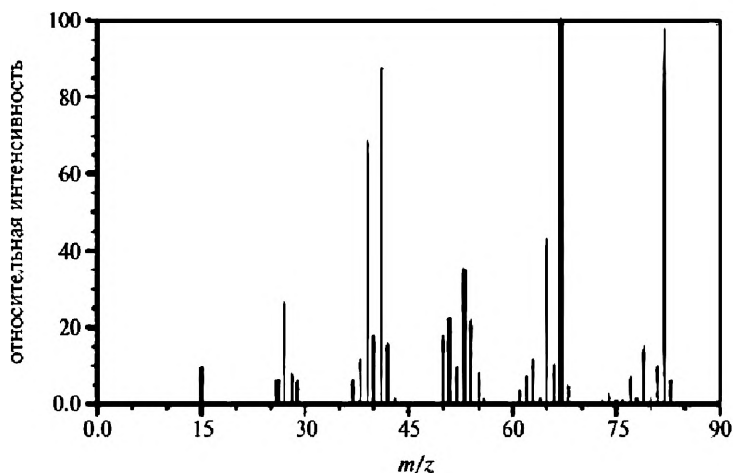


Рис. 12.11. Масс-спектр гексина-3

лекулярных ионов практически отсутствуют, а пики ионов $[M-1]^+$ весьма интенсивны.

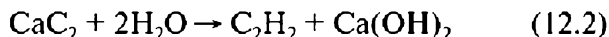
Из приведенных здесь сведений ясно, что совокупность современных физико-химических методов позволяет надежно идентифицировать алкины и устанавливать их структуру

Задача. Фрагментация молекулярных ионов этих соединений протекает с отщеплением атома водорода как нейтральной частицы (гомолитический разрыв связи $C-H$). Опираясь на данные по энергиям связей $C-H$, укажите, по каким связям $C-H$ в молекулах гексина-1 и гексина-3 может протекать такой распад.

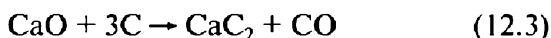
12.3. Методы получения алкинов

12.3.1. Ацетилен

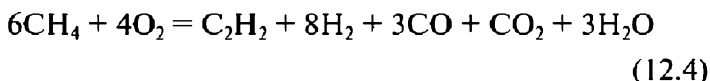
Самый старый метод получения ацетилена, который до сих пор используется в лабораторной практике, состоит во взаимодействии карбида кальция с водой:



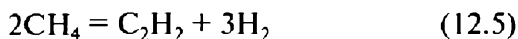
Сам карбид кальция, полученный впервые Фридрихом Велером в 1862 г. нагреванием сплава цинка и кальция с углем, теперь получают прокаливанием в электрических печах при 1900—1950 °С смеси оксида кальция с коксом:



Этот способ связан с большими энергозатратами, и поэтому карбидный метод синтеза ацетилена в промышленности вытеснил термоокислительный крекинг метана, основанный на разложении метана за счет теплоты частичного его сгорания:



Используется также термоллиз метана при 1400 °С и электрокрекинг при пропускании метана через электрическую дугу (1600 °С):



Высокое теплосодержание ацетилена дает возможность широко использовать ацетилен-кислородное пламя для сварки и резки металлов. Температура ацетилен-кислородного пламени при содержании ацетилена 45% достигает 3150 °С! Для этих и других целей используют ацетилен в баллонах (рис. 12.12). Однако это же высокое теплосодержание приводит и к серьезной проблеме. Ацетилен обладает повышенной пожаро- и взрывоопасностью. В частности, особую осторожность необходимо соблюдать при работе с ацетиленом под давлением и при повышенных тем-



Рис. 12.12. Баллоны с ацетиленом

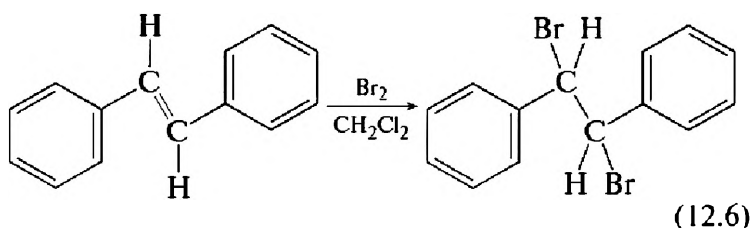
пературах. При высоких давлениях ацетилен неустойчив. Он взрывает. Поэтому для его хранения в баллонах используют особый способ. Ацетиленовый баллон отличается от других газовых баллонов по своему устройству. Баллоны заполнены пористой массой, пропитанной ацетоном. Ацетилен хорошо растворяется в ацетоне: при нормальной температуре и давлении в 1 л ацетона растворяется 23 л ацетилена. Пористая масса (активированный уголь, пемза или волокнистый асбест) повышает безопасность при работе с баллоном, а также позволяет повысить количество ацетилена в баллоне, ускорить процесс его растворения при заполнении баллона и выделении при отборе газа.

12.3.2. Лабораторные методы синтеза алкинов

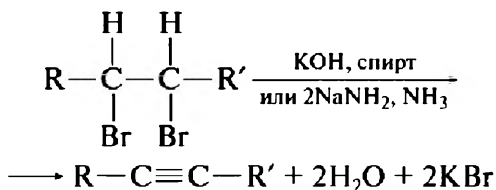
Как и в других случаях, в синтезе алкинов можно использовать два подхода. Первый — создание тройной связи в молекуле без изменения числа атомов углерода в скелете путем трансформации других функциональных групп. Второй — введение фрагмента, уже содержащего тройную связь, в молекулу. В реальной синтетической практике используются оба подхода.

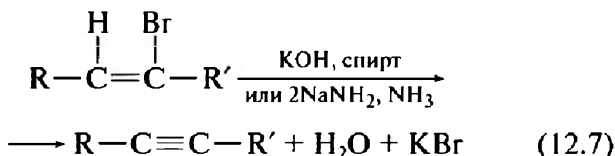
12.3.2.1. Дегидрогалогенирование вицинальных дигалогенидов или галоидалкенов

Этот классический метод состоит в обработке 1,2-дигалогенидов сильными основаниями. 1,2-Дигалогениды (вицинальные галогениды) — удобные предшественники алкинов, поскольку они легко доступны. Их, как вы помните, получают бромированием алкенов. Вот пример (12.6):

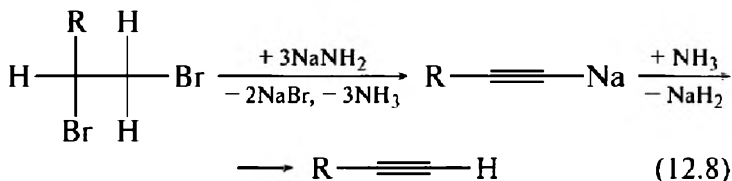


Реакция протекает в две стадии. Элиминирование первой молекулы галоидоводорода протекает легко, быстро и гладко. Но образующийся винилгалогенид обладает гораздо меньшей реакционной способностью, и для отщепления второго моля HNaI необходимо очень сильное основание или жесткие условия. Например, под действием спиртового раствора KOH вторая стадия протекает только при сильном нагревании (12.7). Можно для полного дегидрогалогенирования вицинальных дигалогенидов использовать *трет*-бутилат калия в диметилсульфоксиде.

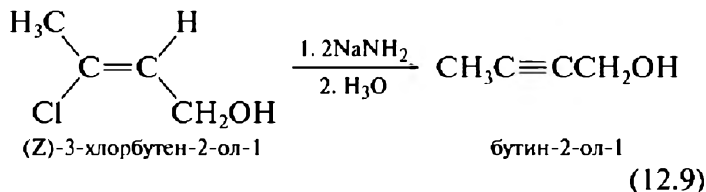




Воздействие высокой температуры и сильного основания выдерживают лишь немногие функциональные группы. Поэтому для получения функционально замещенных алкинов этот метод непригоден. Здесь лучше всего использовать амид натрия или калия в жидком аммиаке (12.8):

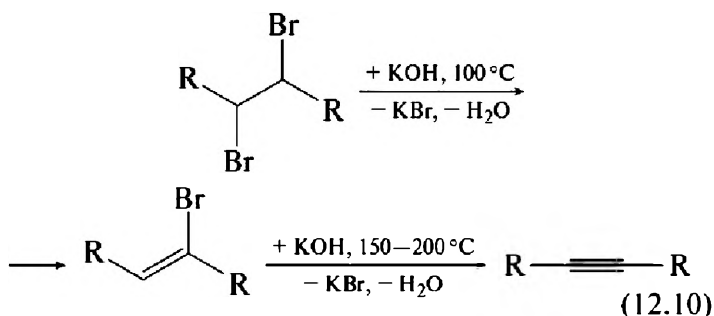


Например, дегидрохлорирование (Z)-3-хлорбутен-2-ола-1 (12.9) в этих условиях протекает легко и с высоким выходом:

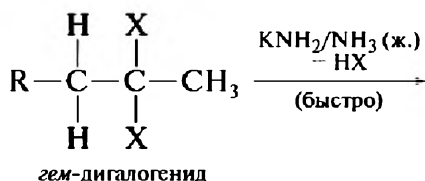
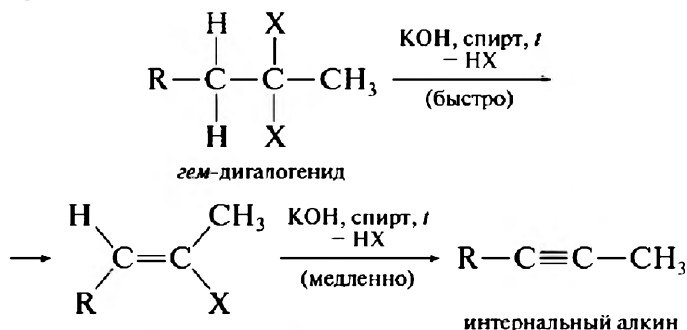


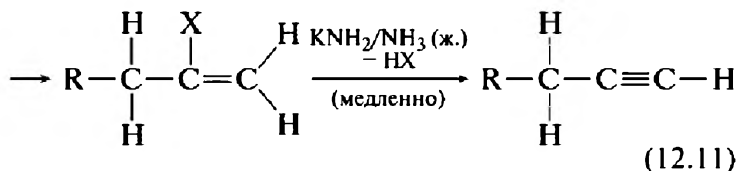
Вопрос. Почему в этой реакции необходимо использовать два эквивалента амида?

Если у вас в руках уже есть винилгалогенид, полученный тем или иным способом, то можно, разумеется, подействовать сильным основанием и на него, но в жестких условиях (12.10):



В принципе для получения алкинов в этой реакции можно исходить и из геминальных дигалогенидов, которые, в свою очередь, получают из кетонов заменой карбонильного кислорода на галоиды в реакциях с пентагалогенидами фосфора. Но если в соседстве с углеродом, несущим два галогена, находятся две группы CH_2 или группа CH_2 и метил, то становятся возможными два направления реакции. Если в молекуле присутствует фрагмент $-\text{CH}_2\text{CX}_2\text{CH}_3$ (X — галоген), то может образоваться как интернальный, так и терминальный алкин (12.11):

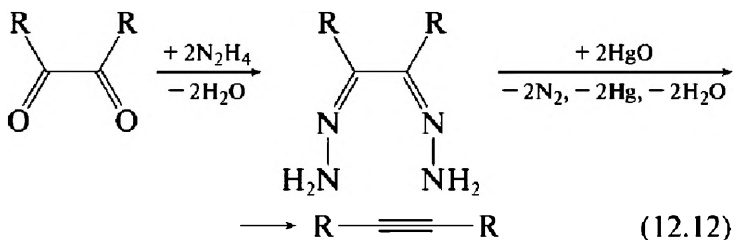




Если использовать спиртовую щелочь при нагревании, образуется преимущественно интернальный алкин. А если действовать на такой геминальный дигалогенид амидом натрия в жидком аммиаке, образуется в основном терминальный алкин. Ясно, что из-за такой неоднозначности применимость геминальных дигалогенидов в синтетической практике ограничена.

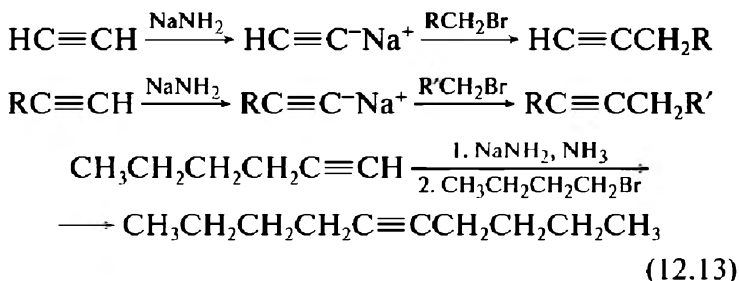
12.3.2.2. Окисление гидразонов α -дикетонов

Окисление гидразонов α -дикетонов оксидом ртути (12.12) также приводит к алкинам, но малая доступность этих исходных веществ ограничивает использование этого метода.

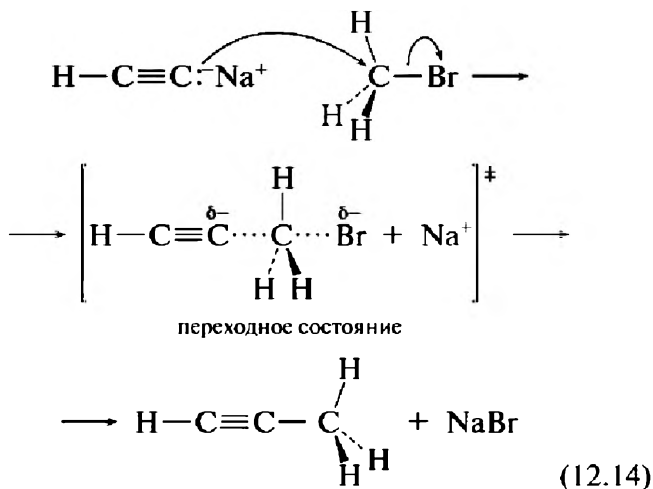


12.3.2.3. Алкилирование алкинил-анионов

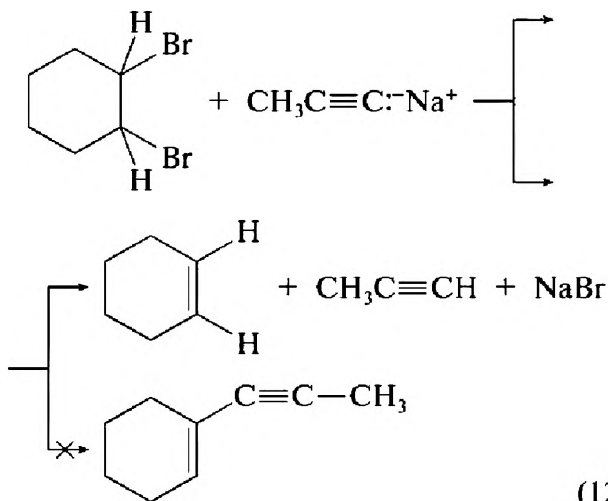
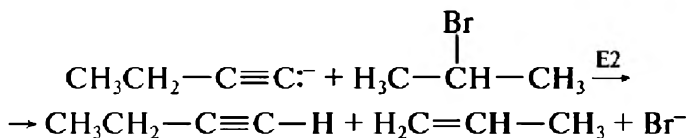
Доступность ацетилена как исходного соединения и высокая кислотность терминальных атомов водорода в нем открывают простой и эффективный путь синтеза алкинов различного строения путем алкилирования алкинил-анионов. Этот метод является наиболее универсальным.



Так, можно легко получать терминальные алкины алкилированием ацетилена и интернальные алкины алкилированием терминальных алкинов первичными алкилгалогенидами. Эта реакция — типичное нуклеофильное замещение, протекающее по механизму S_N2 (12.14), который в дальнейшем мы рассмотрим подробно.



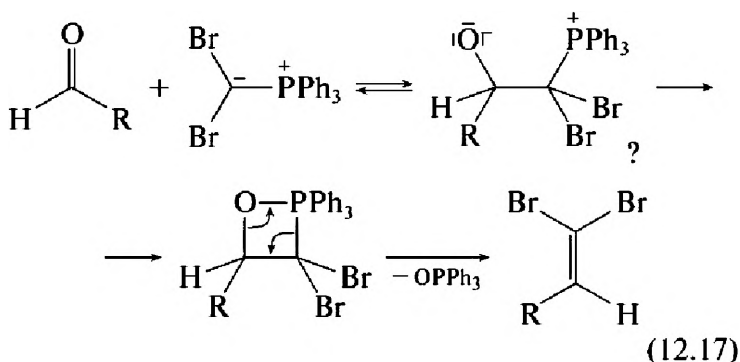
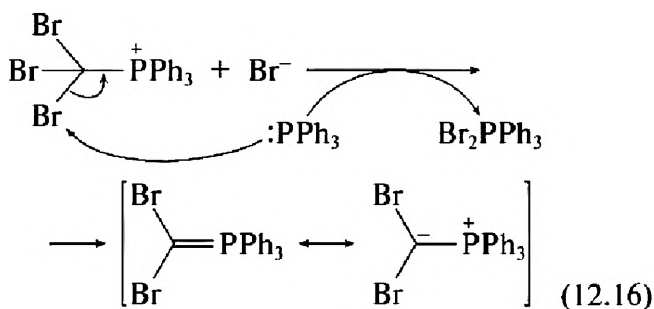
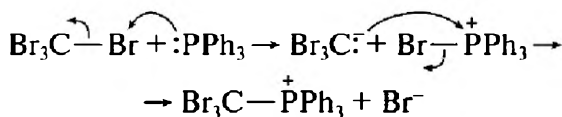
Однако реакция имеет свои ограничения. Алкильный анион может выступать не только как нуклеофил, но также как основание. Поэтому вторичные и третичные галоидные алкилы в условиях этой реакции обычно отщепляют галоидоводород (12.15):



(12.15)

12.3.2.4. Реакция Кори — Фуча

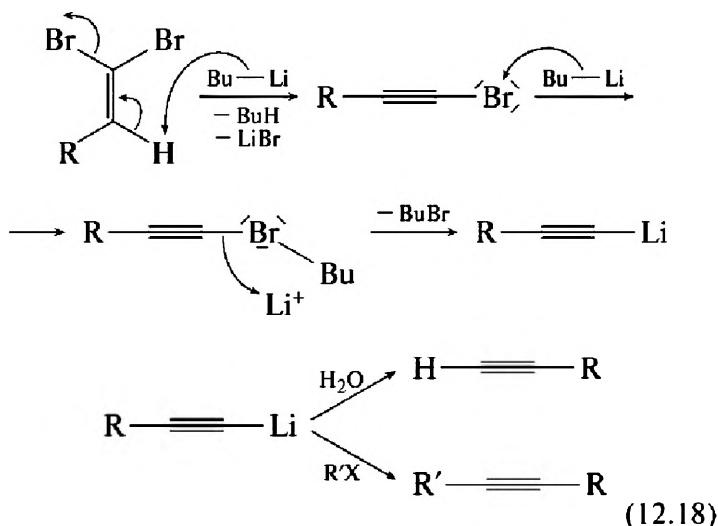
Кетоны можно использовать как предшественники алкинов другими способами. Вот, на мой взгляд, замечательная двухстадийная реакция Кори — Фуча, которая позволяет перейти от альдегида к терминальному алкину с одновременным наращиванием углеродной цепочки на один углеродный атом. Сначала альдегид превращают в дибромалкен, действуя на него трифенилфосфином и тетрабромметаном. Эта стадия по своей сути близка к реакции Виттига. Сначала генерируется фосфорный илид (12.16), который и превращает альдегид в дибромалкен (12.17):



Обратите внимание на то, что в уравнении (12.17) я поставил знак вопроса у структуры бетаина, интермедиата, возникающего на первой стадии взаимодействия фосфорного иллада с альдегидом. Детально механизм реакции Виттига мы рассмотрим в лекции, посвященной химии альдегидов и кетонов. Тогда мы и обсудим эту интересную и важную проблему.

На заключительной стадии первый моль бутиллития дегидробромирует дибромалкен до бромалкина, а второй замещает в нем бром на литий. Если реакционную смесь обработать водой, то получим терминальный алкин, а если добавить в нее еще моль гало-

идного алкила, то образуется интернальный алкин (12.18):



Элиас Джеймс Кори (род. 1928 г.)

Красивая реакция, которую мы только что рассмотрели, — одна из нескольких именных реакций, разработанных Элиасом Джеймсом Кори. Он, безусловно, является одним из самых выдающихся ныне живущих химиков. Каждый химик-органик знает реактив Кори, реакции Кори — Бакши — Шибата, Кори — Винтера, Кори — Кима. В 1990 г. он был награжден Нобелевской премией по химии «за развитие теории и методологии органического синтеза, в частности за разработку метода ретросинтетического анализа». Выходец из семьи ливанских эмигрантов-христиан, он родился в маленьком городке недалеко от Бостона, рано потерял отца, в 16 лет окончил школу и поступил в Массачусетский технологический институт, в 1948 г. получил диплом бакалавра, а в 1951 г. — докторскую степень по органической химии. Необычайная работоспособность, пылливый ум, широкий круг интересов обеспечили ему яркую карьеру. В 27 лет он уже стал полным профессором по органической химии в университете Урбана Шампейн в штате Иллинойс. Решающим событием



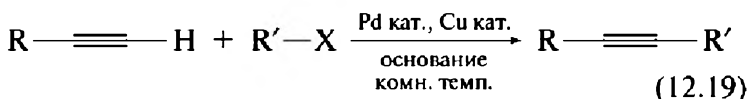
Элиас Кори разговаривает с королевой Сильвией
на Нобелевском банкете 10 декабря 1990 г.

в своей жизни он считает приглашение в Гарвард в 1959 г., где он сразу вошел в элиту американской химии. Поддержка порой его дерзких идей и проектов со стороны великого Роберта Вудворда, атмосфера творческого энтузиазма, столь характерная для Гарварда в те и в наши дни, умение привлечь к работе талантливых студентов и аспирантов дали великолепные результаты. Элиас выполнил блестящие работы по синтезу многих классов природных соединений, в том числе простогландинов и эйкозаноидов, и разработал принципы ретросинтетического анализа, которые стали в наши дни основным стратегическим подходом в органическом синтезе.

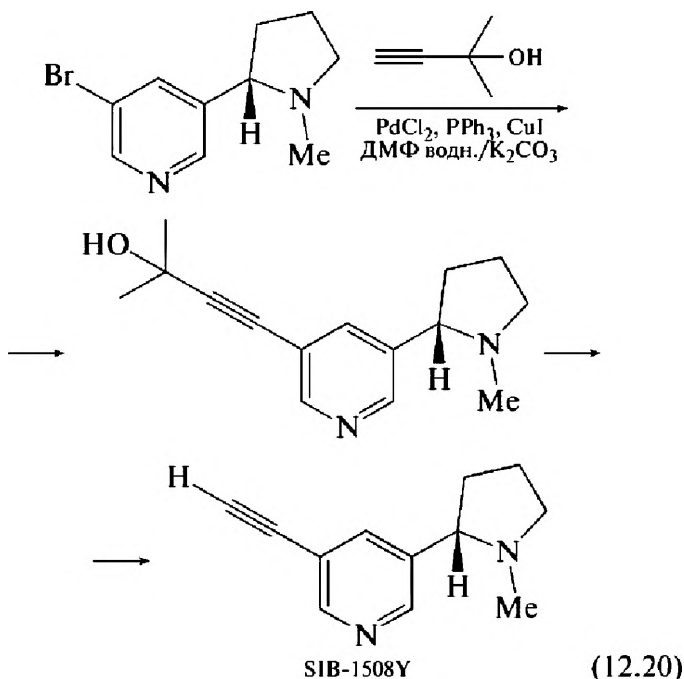
12.3.2.5. Реакция Соногаширы

В последнее десятилетие разработано много новых методов синтеза простых и функционально замещенных алкинов, в том числе основанных на реакциях

кросс-сочетания, катализируемых солями палладия. Они будут рассматриваться в специальном курсе следующего уровня, но об одной из них, о реакции Соногаширы, впервые описанной в 1975 г., я не могу не рассказать, поскольку сейчас это один из самых удобных методов синтеза интернальных алкинов. Она представляет собой кросс-сочетание терминальных алкинов с арил- и винилгалогенидами и их эквивалентами (трифлатами, тозилатами), катализируемое солями палладия и меди (12.19):



Реакция идет в очень мягких условиях (комнатная температура) и с высокими выходами. Подобно другим реакциям кросс-сочетания, реакция Соногаширы толерантна к присутствию многих функциональных групп как в исходном алкине, так и в арил- или винилгалогенидах. Поэтому ее часто используют в синтезах сложных природных соединений и лекарственных препаратов. Вот один из интересных примеров. Препарат *алтиниклин*, известный также как SIB-1508Y, является агонистом того самого никотинового ацетилхолинового рецептора, который отвечает за пагубное пристрастие курильщиков к табачному зелью. Я рассказывал о том, как связывается с ним никотин, в лекции 4. Алтиниклин — эффективное средство лечения паркинсонизма, шизофрении, болезни Альцгеймера и других нарушений работы мозга и нервной системы. На одной из стадий в его синтезе как раз и используется эта реакция (12.20):



Как же протекает эта интересная реакция и какие роли играют в ней компоненты катализатора, соль одновалентной меди и основание? Рассмотрим эти вопросы последовательно.

Главным действующим лицом в катализе здесь, как и в других реакциях кросс-сочетания, выступает комплекс нуль-валентного палладия. Такие комплексы хорошо изучены. Примером может служить $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$. Но с ними работать неудобно, они слишком легко окисляются на воздухе. Поэтому в качестве предшественника обычно выбирают соль Pd^{2+} , например PdCl_2 , и добавляют PPh_3 , который восстанавливает Pd^{2+} до Pd^0 , окисляясь до $\text{O}=\text{PPh}_3$. Роль соли одновалентной меди иная. Координация катиона Cu^+ по тройной связи алкина увеличивает и без того большой

положительный заряд на терминальном атоме водорода. Теперь даже такое слабое основание, как диэтиламин или триэтиламин, способно депротонировать алкин, превращая его в медную соль, алкинид. Вспомним о других, уже разобранных нами реакциях кросс-сочетания. В реакции Стилле в качестве одного из агентов использовалось органическое производное олова, в реакции Негиши — цинкорганическое соединение, в реакции Сузуки — органическое производное бора. Все они выполняли одну и ту же роль — переносили органический радикал, связанный с оло-

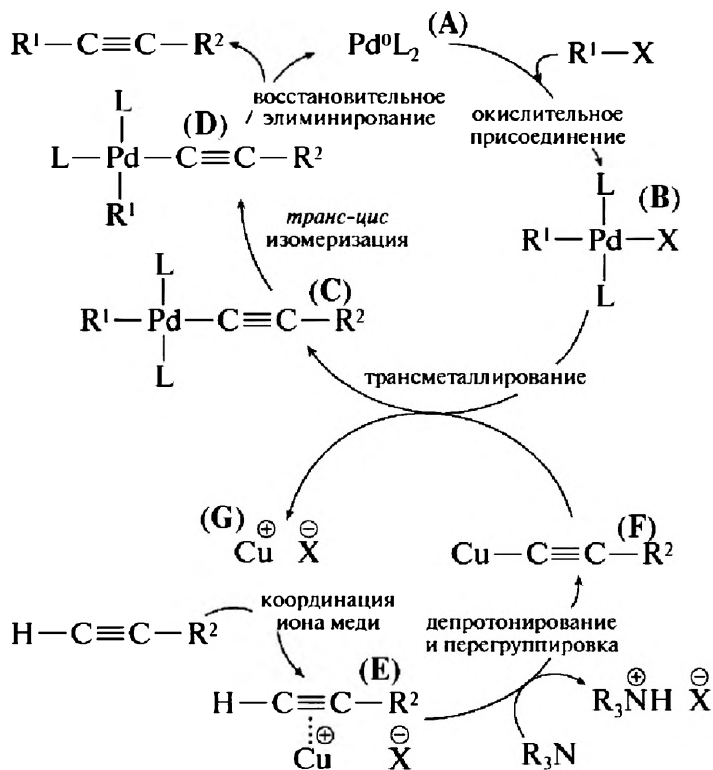


Рис. 12.13. Механизм реакции Соногаширы включает палладиевый и медный циклы

вом, цинком и бором соответственно, на атом палладия. Такой перенос называется реакцией транс-металлирования. Здесь эту роль выполняет генерированное *in situ* органическое производное меди. Таким образом, механизм реакции Соногаширы включает два цикла (рис. 12.13). Палладиевый цикл имеет вполне стандартный вид. С последовательностью реакций $A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow D$ «окислительное присоединение — трансметаллирование — *транс-цис*-изомеризация — восстановительное элиминирование» мы уже знакомы. А в «медном цикле» генерируется необходимое для трансметаллирования медьорганическое соединение.

По своей активности в этой реакции галогениды и их эквиваленты располагаются в следующий ряд (рис. 12.14).

Сейчас разработано несколько разных модификаций этой реакции, в том числе таких, где не используется медный сокатализатор. Если вы войдете в базу данных SciFinder, то на запрос «Sonogashira coupling»

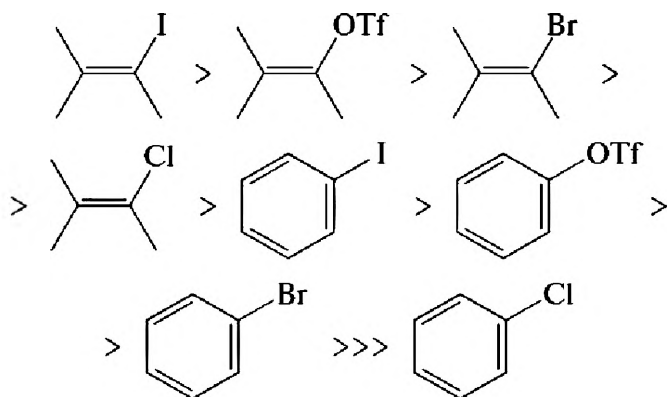


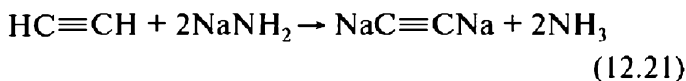
Рис. 12.14. Ряд активности винил- и арилгалогенидов и их эквивалентов в реакции Соногаширы

наверняка получите до 100 работ за последний год. Не все детали механизма для разных модификаций совпадают, и здесь еще много интересных вопросов, которые ждут своего решения.

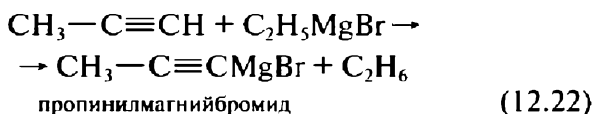
12.4. Химические свойства алкинов

12.4.1. Терминальные алкины — СН-кислоты

Разбирая методы синтеза алкинов, мы уже использовали высокую кислотность терминальных алкинов. Они более сильные кислоты, чем аммиак и алкены, но более слабые, чем спирты. С очень сильными основаниями они образуют соли — алкиниды, о способности которых выступать в качестве нуклеофилов и оснований я уже рассказывал. Депротонирование терминальных алкинов чаще всего проводят амидом натрия в жидком аммиаке (12.21):

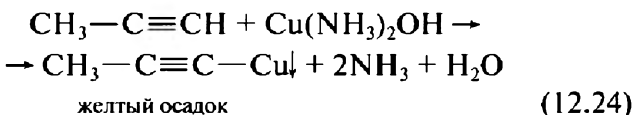
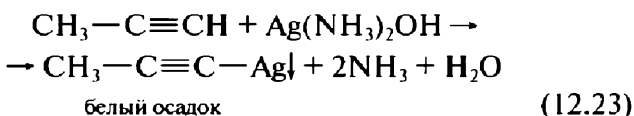


Другие сильные основания также депротонируют алкины. Взаимодействие их с магниорганическими соединениями приводит к получению алкинилмагнигалогенидов (12.22), которые вступают во все типичные реакции, свойственные реактивам Гриньяра:

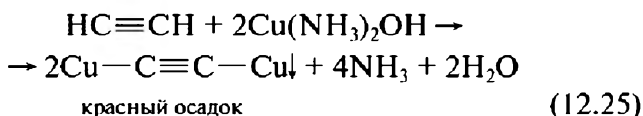


Реакции алкинов с аммиакатами серебра (12.23) или одновалентной меди (12.24) являются качественными пробами на наличие концевой тройной связи.

Алкиниды серебра выпадают в виде белых осадков, а алкиниды меди образуют желтые осадки:



Аммиакат одновалентной меди с ацетиленом образует красный осадок:

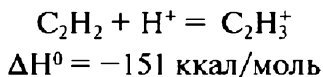


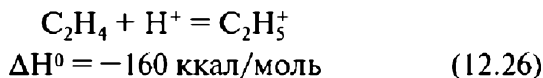
Ацетилениды тяжелых металлов (Cu, Ag, Au, Hg) в сухом виде чрезвычайно взрывоопасны. Ацетиленид меди даже использовался как детонатор.

В современных детонаторах основным веществом является «гремучая ртуть» — фульминат ртути.

12.4.2. Реакции электрофильного присоединения

Простейшая реакция электрофильного присоединения — протонирование. Протонирование ацетилена в газовой фазе протекает экзотермически, но теплота его протонирования существенно меньше, чем теплота протонирования этилена (12.26), что согласуется с энергиями ВЗМО этих двух молекул:

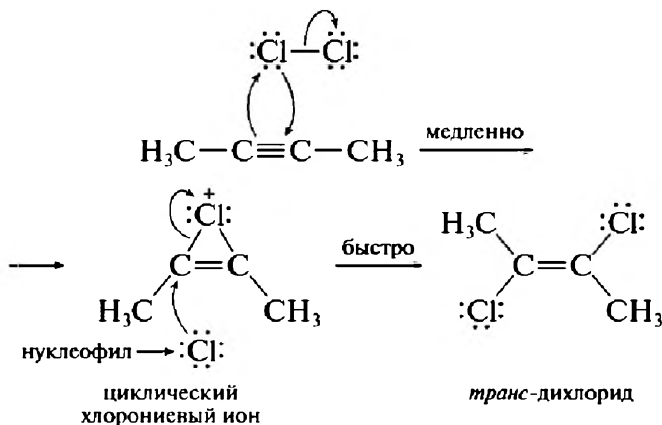


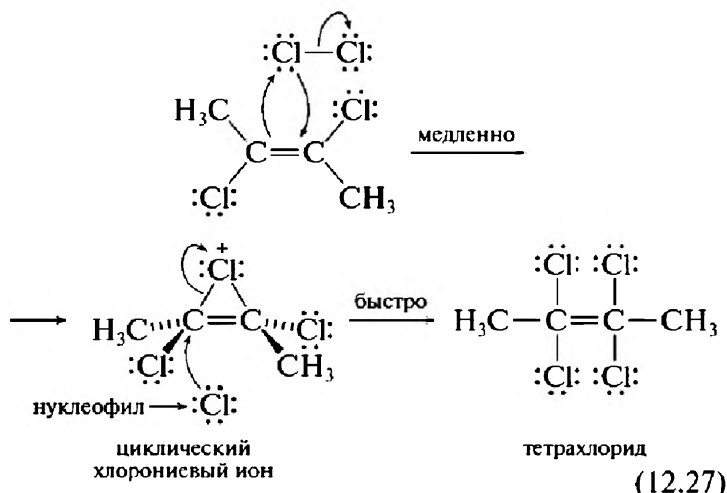


Эта закономерность сохраняется и в растворах. Например, мы знаем, что этилен легко гидратируется в присутствии концентрированной серной кислоты с образованием в качестве интермедиата этилкарбениевого иона. Ацетилен практически не присоединяет воду даже в 100%-ной серной кислоте. Константа скорости его гидратации в этих условиях на два порядка ниже скорости гидратации этилена. И по отношению к другим электрофилам алкины существенно менее реакционноспособны, чем алкены. Поэтому большинство реакций электрофильного присоединения к ацетилену в промышленности проводят в каталитических условиях.

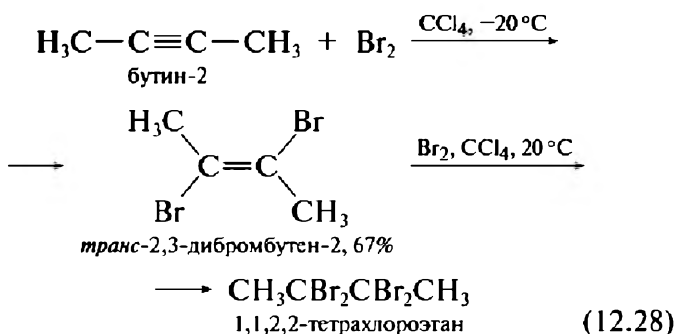
12.4.2.1. Присоединение галогенов

Присоединение галогенов к алкинам идет с образованием в качестве интермедиатов циклических галогониевых ионов в две стадии по правилу Марковникова (12.27):

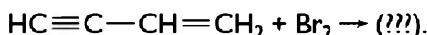




Реакцию трудно остановить на первой стадии. Например, при бромировании бутина-2 для этого нужно использовать строго один эквивалент брома и проводить реакцию при низкой температуре (12.28):



Задача. Зная потенциалы ионизации ацетилена и этилена, предскажите результат реакции:



12.4.2.2. Присоединение галоидоводородов

Присоединение галоидоводородов HX к алкинам (12.29) протекает в более жестких условиях, чем при-

соединение к алкенам. В водных растворах при комнатной температуре лишь HI присоединяется к ацетилену с заметной скоростью. Но алкилацетилены реагируют значительно быстрее.



Реакции идут через образование интермедиатов карбокатионной природы, и поэтому их региохимия определяется относительной стабильностью карбокатионов, которые можно расположить в ряд, представленный на рис. 12.15.

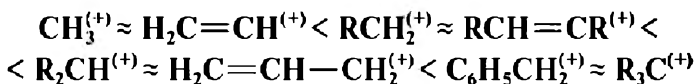


Рис. 12.15. Ряд относительной стабильности карбениевых ионов

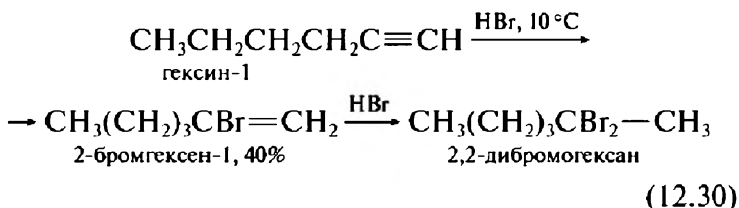
Мы уже встречались с этим рядом, когда обсуждали реакции электрофильного присоединения к алкенам. Но тогда в нем не было винильных карбениевых ионов. Почему же их стабильность оказалась столь низкой, несмотря на наличие в молекуле двойной связи? Это легко понять, взглянув на взаимную ориентацию π -орбитали двойной связи и вакантной $2p$ -АО в винильном катионе (рис. 12.16а). Эти орбитали ортогональны, интеграл перекрывания между ними равен нулю, и, стало быть, π -орбиталь двойной связи в стабилизации вакантной $2p$ -АО винильного карбениевого иона не может участвовать. И это осо-



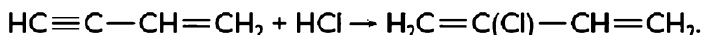
Рис. 12.16. Взаимная пространственная ориентация МО винильного катиона и карта МЭП пропенил-2-карбениевого иона

бенно четко видно на карте МЭП (рис. 12.16б) пропенил-2-карбокатиона.

Реакцию также трудно остановить на первой стадии. Причину этого явления вы легко установите, имея перед глазами две диаграммы энергетических профилей присоединения НХ к алкенам и алкинам (рис. 12.17): активационный барьер присоединения НХ к алкинам существенно выше, чем барьер присоединения к алкенам. Поэтому присоединение НХ к алкинам не может служить препаративным методом получения винилгалогенидов. Даже при охлаждении и использовании 1 моль НХ выход будет низким. Вот пример (12.30):



Задача. При взаимодействии винилацетилена с НСl образуется хлоропрен:



Объясните этот результат. Что образуется при взаимодействии аллилацетилена с 1 моль НСl?

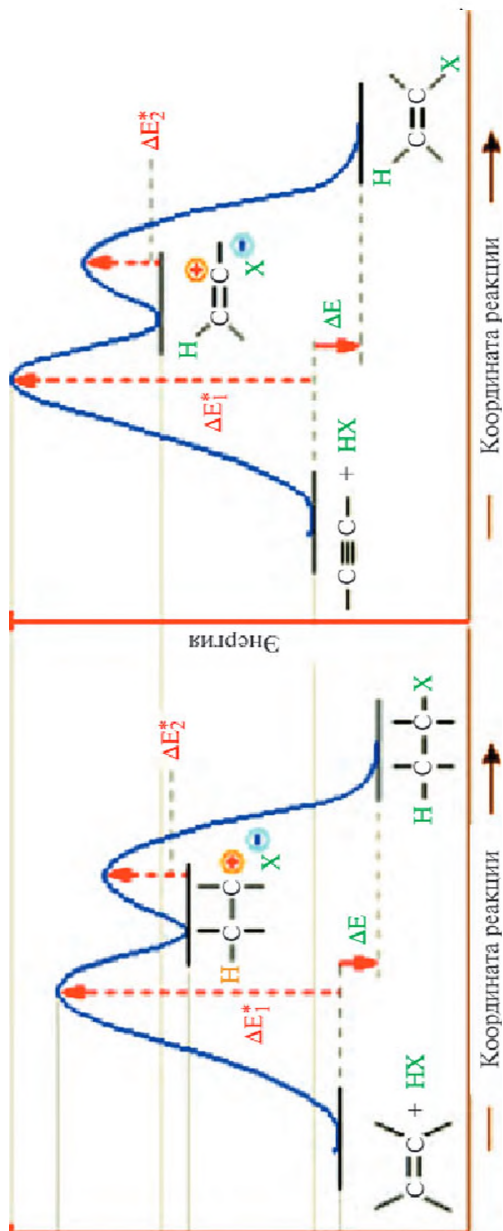


Рис. 12.17. Энергетические профили присоединения HX к алкенам и алкинам

В значительно более мягких условиях галоидоводороды присоединяются к ацетилену и алкинам в присутствии катализаторов — солей ртути и одновалентной меди. Сам ацетилен способен присоединять при катализе солями меди и ртути не только галоидоводороды, но также карбоновые кислоты, HCN и ряд других молекул. Эти реакции были разработаны замечательным немецким химиком Вальтером Реппе. Мы их рассмотрим позднее в отдельном разделе.

12.4.2.3. Гидратация алкинов

Алкины присоединяют воду в кислой среде труднее, чем алкены. Но в присутствии солей двухвалентной ртути присоединение идет легко. Эта реакция открыта в 1881 г. замечательным русским химиком М.Г. Кучеровым и носит его имя. Гидратация ацетилена в этих условиях приводит к ацетальдегиду (12.31). На этой основе был создан промышленный процесс получения ацетальдегида и уксусной кислоты.



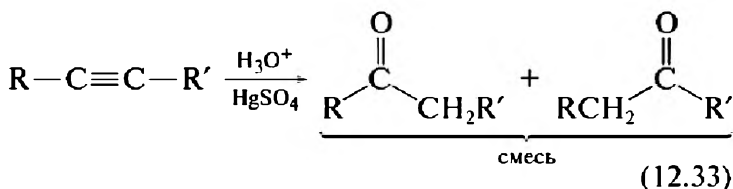
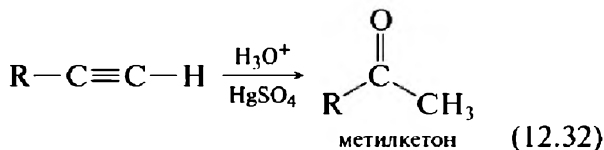
М.Г. Кучеров окончил Петербургский землевладельческий (затем Лесной) институт. С 1902 г. — профессор в нем. Получил дифенил и некоторые его производные. Исследовал условия превращения бромвинила в ацетилен. Открыл реакцию каталити-

ческой гидратации ацетиленовых углеводородов в присутствии солей ртути. Метод гидратации ацетилена был положен в основу промышленного процесса получения ацетальдегида и уксусной кислоты. (Метод сейчас утратил свое значение из-за токсичности солей ртути, попадающей в окружающую среду.) Установил промежуточное образование в этой реакции металлоорганических комплексов. Русское физико-химическое общество в 1915 г. учредило премию имени Кучерова для начинающих исследователей-химиков.



Кучеров
Михаил Григорьевич
(3.06.1850—26.06.1911)

Гидратация по Кучерову терминальных ацетиленов приводит к образованию метилкетонов (12.32). Если гидратируется интернальный алкин симметричного строения, то получается единственный кетон, но если интернальный алкин имеет несимметричное строение, то продуктов будет уже два (12.33). Выходы в таких реакциях составляют 70% и выше.



По аналогии с оксимеркурированием алкенов, полагают, что первой стадией гидратации алкинов по

Кучерову является образование меркуриниевого иона, который далее вода атакует как нуклеофил. Схема механизма гидратации в уксусной кислоте приведена на рис. 12.18.

Мы видим, что в результате реакции должен образоваться енол. Но в кислой среде он немедленно изомеризуется в термодинамически более устойчивый кетон (12.34). Эта изомеризация протекает по межмолекулярному механизму с участием молекул растворителя. Проблему кетоенольной таутомерии мы под-

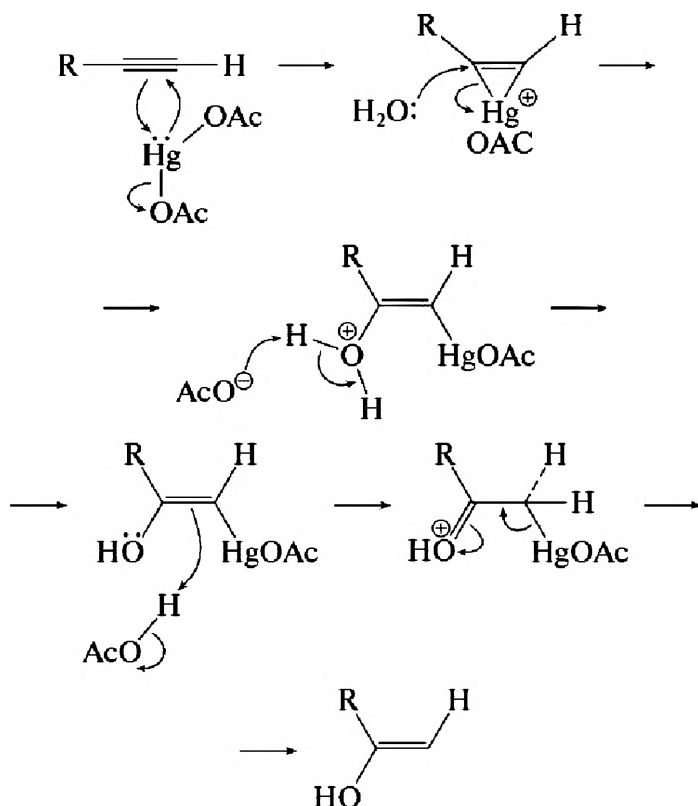


Рис. 12.18. Механизм гидратации алкинов по Кучерову в уксусной кислоте

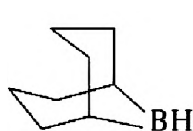
(12.34)

12.4.2.4. Гидроборирование алкинов

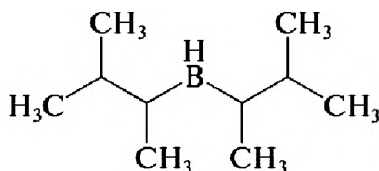
$$6R-C\equiv C-R + B_2H_6 \rightarrow 2(RCH=C(R)-)_3B \quad (12.35)$$

Однако богатые синтетические возможности триалкенилборанов, которые при этом образуются, в полной мере использовать не удастся. Они способны присоединять еще один моль ВН_3 по двойной связи. Чтобы избежать этого, применяют пространственно нагруженные бораны, с которыми мы уже знако-

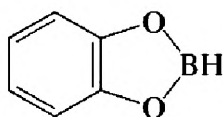
мы. Это — 9-BBN (1) и диамилборан (2), а также катехолборан (3) и пинаколборан (4).



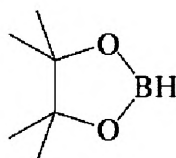
(1)



(2)

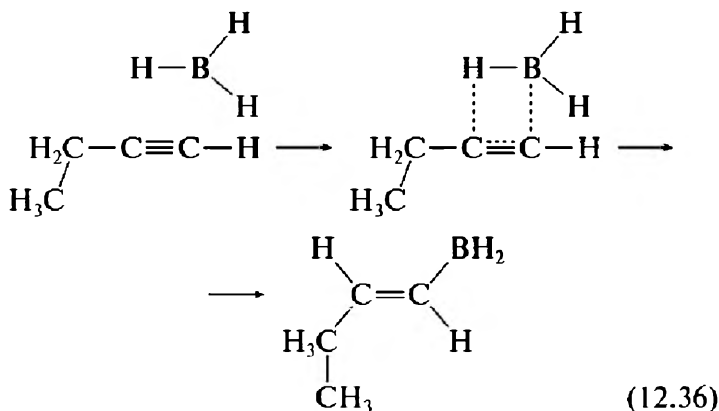


(3)

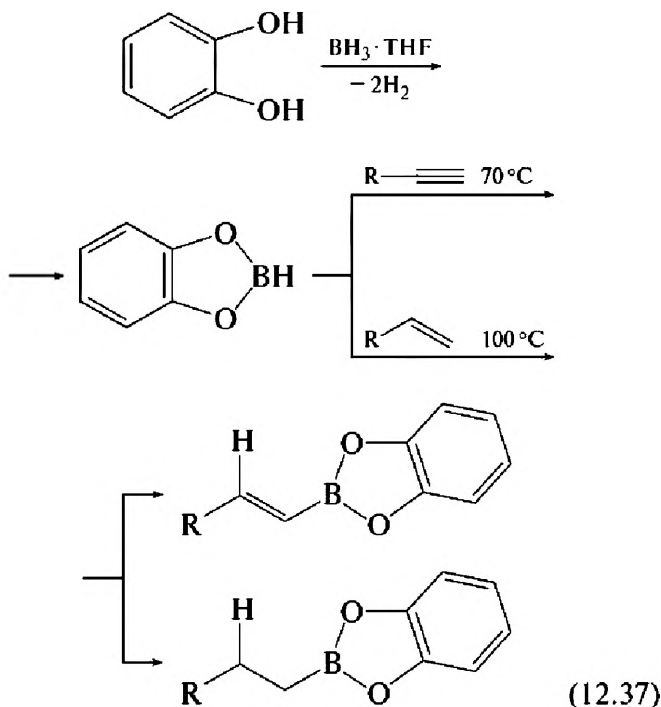


(4)

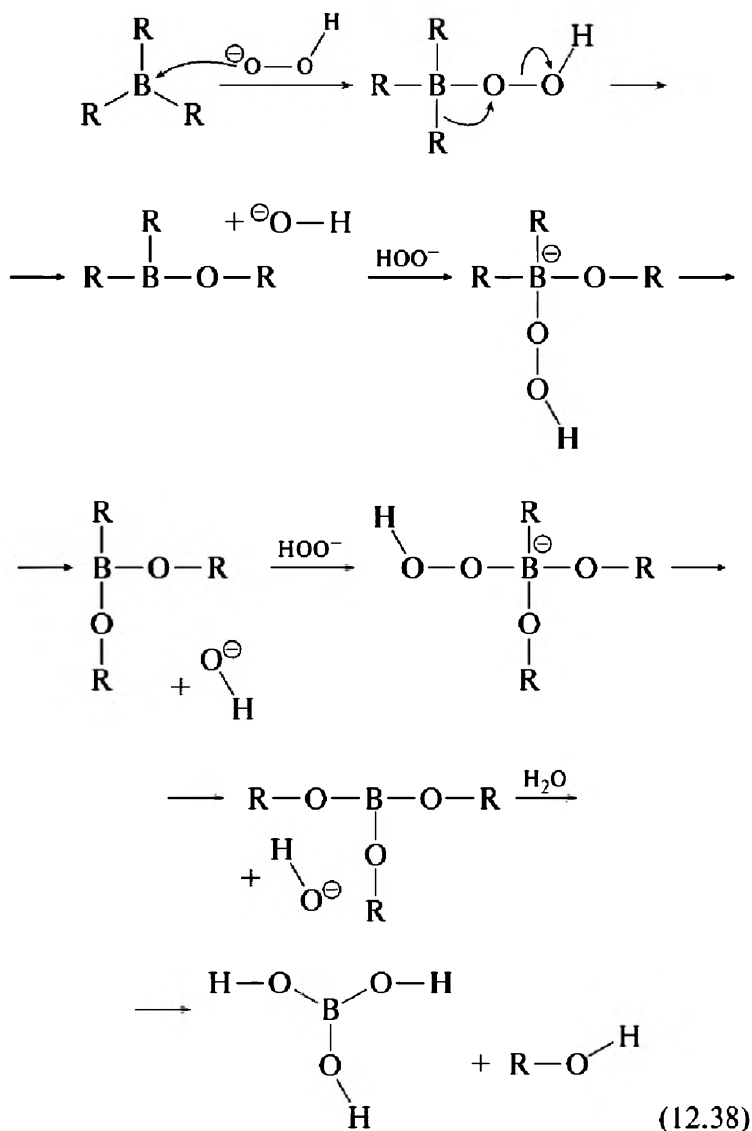
Присоединение всех этих реагентов идет через четырехчленное переходное состояние против правила Марковникова (12.36). При гидроборировании алкинов выходы всегда высоки. Использование катехолборана (3) и пинаколборана (4) (он реагирует в более мягких условиях) особенно удобно, поскольку образующиеся при этом эфиры борных кислот можно далее прямо использовать в реакции Сузуки.



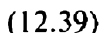
Заметим, что катехолборан более активно присоединяется к алкинам, чем к алкенам (12.37):



Гидроборирование алкинов обычно используют в сочетании с окислительным расщеплением связи C—B под действием пероксида водорода в щелочной среде. Как вы помните, при гидроборировании алкенов эта реакция дает возможность получать спирты из алкенов, формально осуществляя их гидратацию против правила Марковникова. Механизм этого расщепления мы уже рассматривали в лекции, посвященной химии алкенов, но я еще раз привожу здесь его схему (12.38), в которой ключевая стадия — миграция радикала от бора к кислороду:



В результате окислительного расщепления мы получим альдегид, если в качестве исходного был взят терминальный алкин (12.39):

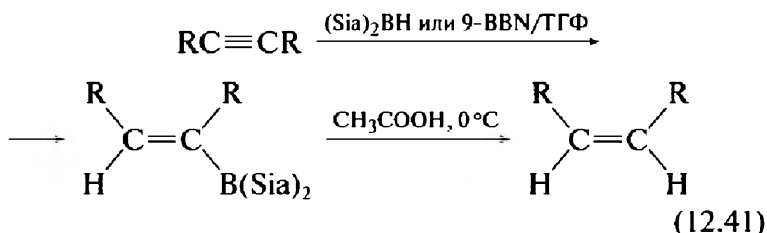


Таким образом, последовательность «гидроборирование — окислительное расщепление пероксидом водорода» приводит нас к *анти*-марковниковскому енолу. Перед вами сравнение результатов двух методов перехода от алкина к карбонильным соединениям (12.40):

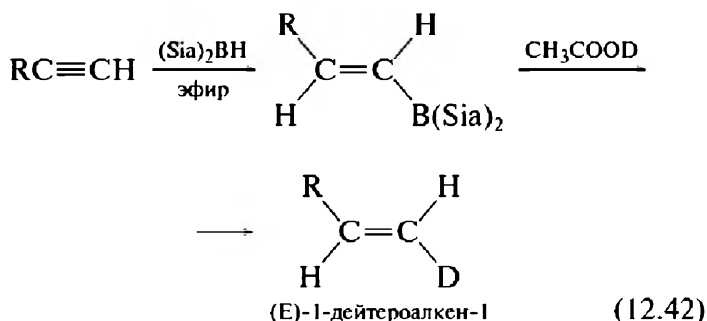


Алкенилбораны, образующиеся при гидроборировании алкинов, можно использовать и в других реакциях. Расщепление уксусной кислотой в мягких условиях приводит к алкенам. Поскольку первая стадия

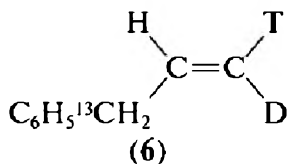
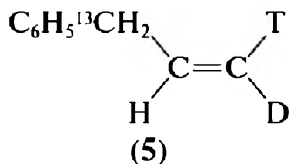
гидроборирования протекает стереоспецифично, такой метод дает в результате (*Z*)-*цис*-алкен (12.41):



Мы уже знаем, что существует много других методов получения (*Z*)-*цис*-алкенов, в том числе более простых. Но этот путь имеет преимущества перед другими, например, тогда, когда нам нужно ввести изотопную метку в строго определенное положение алкена (12.42):



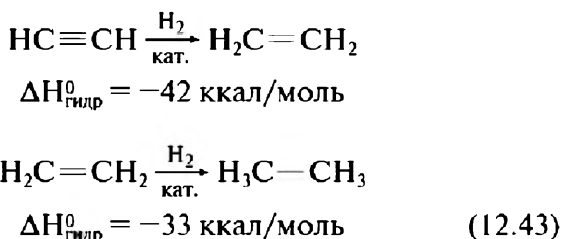
Задание. Для проведения исследований методами мультядерного ЯМР необходимы изотопомеры бензилацетилена (5) и (6). Предложите пути их синтеза. В качестве исходных соединений имеются $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}^*\text{H}_2\text{Cl}$ ($\text{C}^* = {}^{13}\text{C}$), уксусный ангидрид, D_2O (обогащение 99,6%) и T_2O (обогащение 45%).



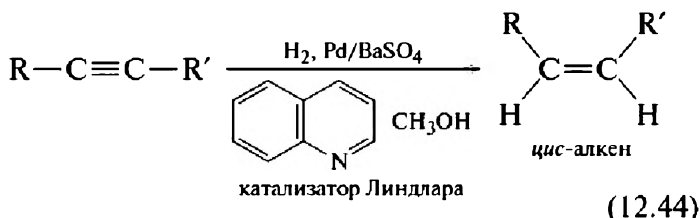
12.4.3. Восстановление и гидрирование алкинов

12.4.3.1. Каталитическое гидрирование

Каталитическое гидрирование алкинов над стандартными катализаторами сразу приводит к алканам (12.43):



Для того чтобы остановить реакцию на стадии алкена, нужно уменьшить активность катализатора. Для этой цели используется катализатор Линдлара — палладий на сульфате бария, активность которого снижают добавкой хинолина. Это хороший метод получения *цис*-алкенов (12.44). Реакция легко протекает в спирте при комнатной температуре.



Тот же результат дает использование катализатора P-2-Ni. Это коллоидный никель, который получают восстановлением диацетата никеля борогидридом натрия в системе этанол-этилендиамин. Этилендиамин препятствует дальнейшему гидрированию двойной связи. Вот пример (12.45):

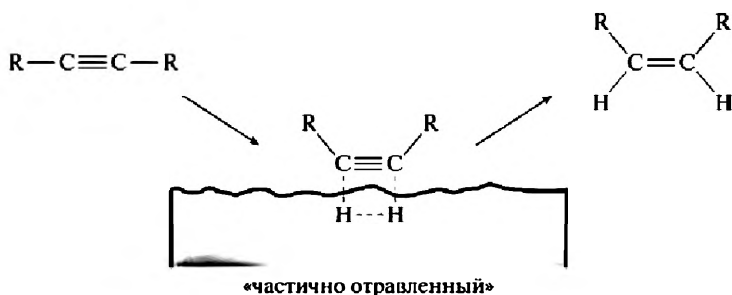
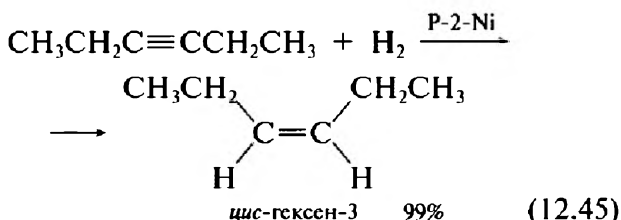


Рис. 12.19. Присоединение атомов водорода к алкину, адсорбированному на поверхности частиц металла



Стереохимический результат обеих реакций объясняется тем, что присоединение атомов водорода к алкину, адсорбированному на поверхности частиц металла, происходит за счет миграции атомов водорода, также связанных с поверхностью катализатора (рис. 12.19).

12.4.3.2. Восстановление алкинов натрием или литием в жидком аммиаке

Эта реакция приводит к (E)-*транс*-алкенам. Она протекает в несколько стадий. Присоединение первого электрона на НСМО алкина приводит к образованию анион-радикала, который сразу же присоединяет протон из растворителя. Вслед за этим к возникшему радикалу присоединяется второй электрон, и возникший анион протонируется с образованием термоди-

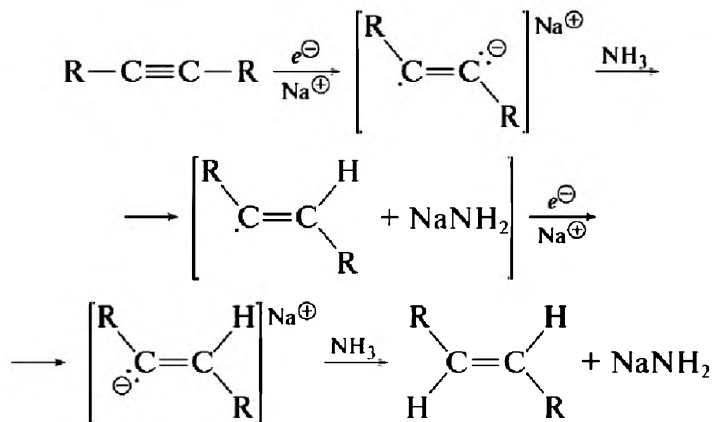


Рис. 12.20. Механизм восстановления алкинов натрием в жидком аммиаке

наимически наиболее стабильного (Е)-*транс*-алкена (рис. 12.20).

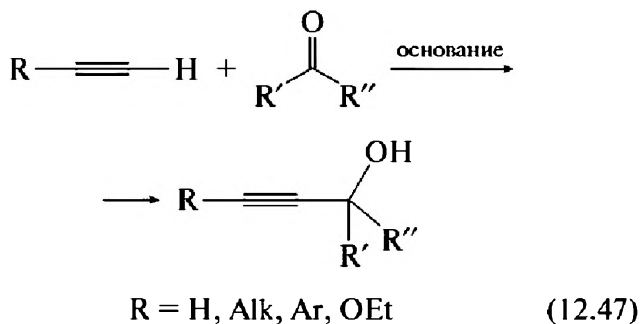
Вот конкретный пример (12.46):



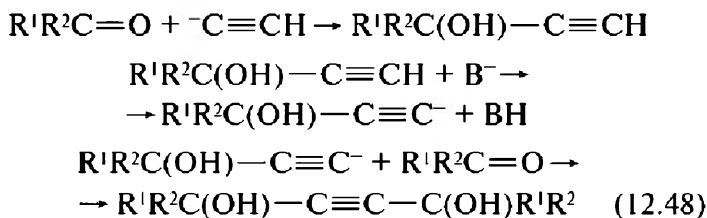
12.4.4. Реакция А.Е. Фаворского и ацетилен-алленовая перегруппировка

Мы уже рассмотрели возможности использования алкинильных анионов для синтеза различных алкинов в реакциях их алкилирования по механизму $\text{S}_{\text{N}}2$. Их можно использовать для введения этинильных групп и во многих других реакциях. При этом вовсе не обязательно получать соли этих анионов и выделять их.

Достаточно депротонировать терминальный алкин *in situ* действием сильного основания. Одной из самых полезных и хорошо изученных реакций такого типа является реакция, открытая А.Е. Фаворским в 1905 г. Это метод синтеза 1-замещенных пропаргиловых спиртов присоединением терминальных алкинов к карбонильной группе (12.47).



Реакцию обычно проводят в апротонном растворителе (эфир, бензол, диметилформамид) с суспензиями гидроксида калия или амида натрия при температурах от -70 до $+40$ °С. При использовании легкокипящих соединений или ацетилена необходимо проводить ее под давлением 0,4—0,9 МПа. Выходы составляют 40—60%. В реакцию вступают кетоны и некоторые альдегиды, а в качестве алкинового компонента используются как замещенные терминальные алкины (в том числе гетерозамещенные, например этоксиацетилен), так и сам ацетилен. В этом случае вследствие депротонирования образующихся 1,1-замещенных пропаргиловых спиртов и их взаимодействия со вторым молекулой карбонильного соединения могут образовываться и бис-аддукты — ацетиленовые 1,4-диола (12.48):



При использовании алифатических альдегидов реакция осложняется побочным процессом — альдольной конденсацией. Но он подавляется, если использовать в качестве соразтворителя гидроксида калия гексаметилфосфотриамид. В этом случае выходы 1-монозамещенных пропаргиловых спиртов достигают 70%. Сейчас уже разработаны модификации реакции Фаворского, позволяющие провести энантиоселективное присоединение алкинов к альдегидам. О них вы узнаете, когда будете слушать спецкурс по органическому синтезу.

Работая под руководством А.М. Бутлерова в 1888 г. открыл изомеризацию ацетиленовых углеводов под влиянием спиртового раствора щелочи (ацетилен-алленовая перегруппировка). Он получал бутин-1 дегидрогалогенированием 2,2-дихлорбутана действием спиртового раствора КОН в запаянной ампуле. Оказалось, что при 140 °С образуется бутин-1, но при 170 °С неожиданно вместо бутина-1 был получен бутин-2. Обнаружил (1895) превращение α-галогенкетонов в карбоновые кислоты, положив начало синтезу

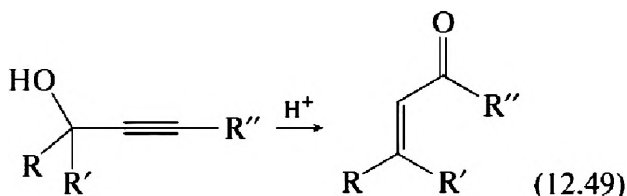
кислот акрилового ряда. Открыл (1905) реакцию получения третичных ацетиленовых спиртов конденсацией ацетиленовых углеводов с карбонильными соединениями в присутствии



Алексей Евграфович
Фаворский
(3.03.1860—8.08.1945)

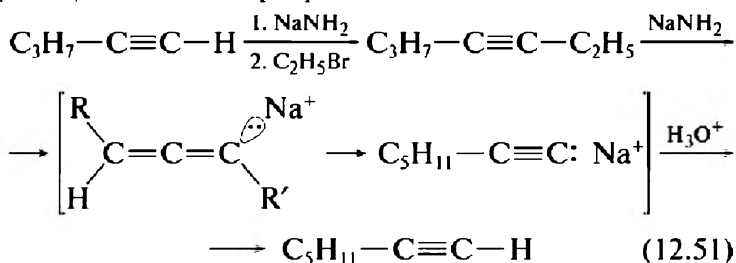
безводного порошкообразного гидроксида калия (реакция Фаворского). Предложил (1939) метод синтеза изопрена на основе синтеза α -карбинолов ацетиленового ряда из кетонов, а также виниловых эфиров из ацетилена и спиртов.

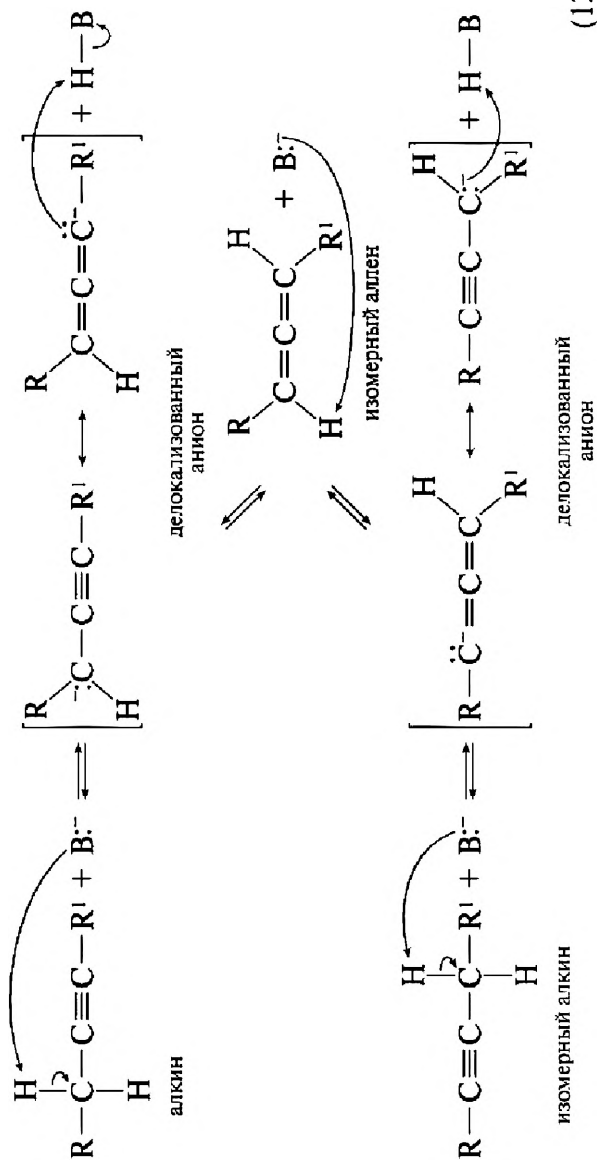
Ацетиленовые спирты используются как исходные соединения во многих реакциях. Одна из самых полезных в синтетической практике — изомеризация в α,β -непредельные карбонильные соединения под действием кислот (12.49):



Еще одна важная реакция, открытая А.Е. Фаворским, — это взаимопревращения алкинов и алленов под действием сильных оснований (KNH_2 , $\text{KHNCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, алкоголяты). Они осуществляются через стадию образования делокализованных анионов (12.50, см. с. 363).

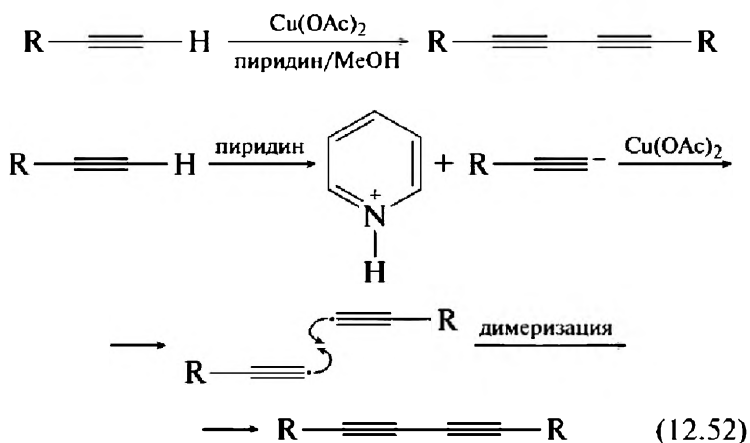
Если алкин не имеет разветвлений, то двойная связь смещается в концевое положение, поскольку конечным продуктом перегруппировки тогда является Na- или K-соли терминального алкина, что делает процесс необратимым. Вот реальный синтетический пример (12.51). Пентин-1 превращен в гептин-1 в две стадии:





12.4.5. Окислительное сдвайвание терминальных алкинов (реакция Глязера — Эглинтон)

Эта замечательная реакция (12.52) также протекает через промежуточное образование алкинил-аниона. Терминальный алкин обрабатывают небольшим избытком ацетата двухвалентной меди в пиридине.



Пиридин — слабое основание, но он способен в равновесном процессе создать очень малую концентрацию алкинильного аниона. Ацетат двухвалентной меди здесь выступает как слабый одноэлектронный окислитель. Образовавшиеся алкинильные радикалы сдвайваются. Эта реакция была использована для синтеза нескольких антибиотиков. Интереснейшая история связана с синтезом и исследованием [18]-аннулена, которые осуществил Ф. Зондхаймер. Схема этого синтеза показана на рис. 12.21. Я уже рассказывал о ней в лекции 7 вводного курса по ЯМР. Стоит еще раз вспомнить ее основные моменты. В качестве исходного соединения в реакцию был введен гексадин-1,5. Конечно, в этой реакции нельзя было ожидать

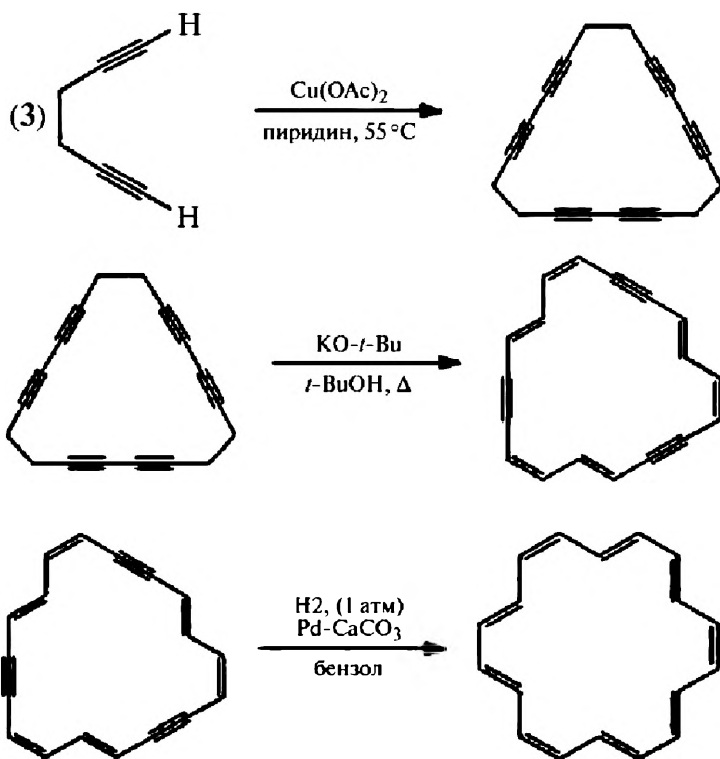


Рис. 12.21. Синтез [18]-аннулена

образования циклического тримера с высоким выходом, но это целевое вещество из смеси продуктов все же удалось выделить с выходом около 3% тщательным хроматографированием. Вещество сначала было подвергнуто изомеризации при действии *трет*-бутилата калия в *трет*-бутиловом спирте, а затем три оставшиеся тройные связи в нем были прогидрированы над катализатором Линдлара в бензоле.

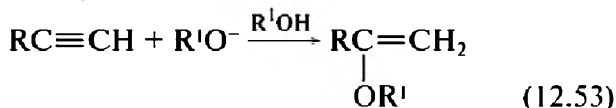
Темнокрасные кристаллы были растворены в ТГФ- d_8 , но при попытке записать спектр ^1H -ЯМР при комнатной температуре не было обнаружено сиг-

налов растворенного вещества. Лишь через два года было найдено объяснение этому загадочному явлению. Молекула [18]-аннулена оказалась «стереохимически нежесткой». Макроцикл легко и с большой скоростью при комнатной температуре «выворачивался наизнанку». При этом атомы водорода, находящиеся внутри цикла, обмениваются положениями с атомами, которые находятся вне его. Получить спектр, соответствующий «жесткой структуре», т.е. замедлить скорость этого динамического процесса, удалось лишь при охлаждении образца до -60°C . Температурная зависимость спектра показана на рис. 12.22.

Задание. Самостоятельно составьте и разберите схему изомеризации, протекающей на второй стадии этого синтеза.

12.4.6. Реакции нуклеофильного присоединения

В отличие от алкенов алкины способны вступать в реакции присоединения с сильными нуклеофилами. Экспериментально установлено, что при нагревании в запаянных ампулах до $200\text{--}250^{\circ}\text{C}$ раствора спиртовой щелочи с ацетиленом происходит образование виниловых эфиров, представляющих собой очень ценные мономеры (12.53):



Для самого ацетилена эта реакция, которую в этом случае приходится проводить под давлением $1,0\text{--}4,5$ МПа, была детально разработана и реализована в промышленном масштабе М.Ф. Шостаковским. Еще легче винилирование спиртов протекает в суперосновных средах, таких как система $\text{KOH} - \text{DMCO}$.

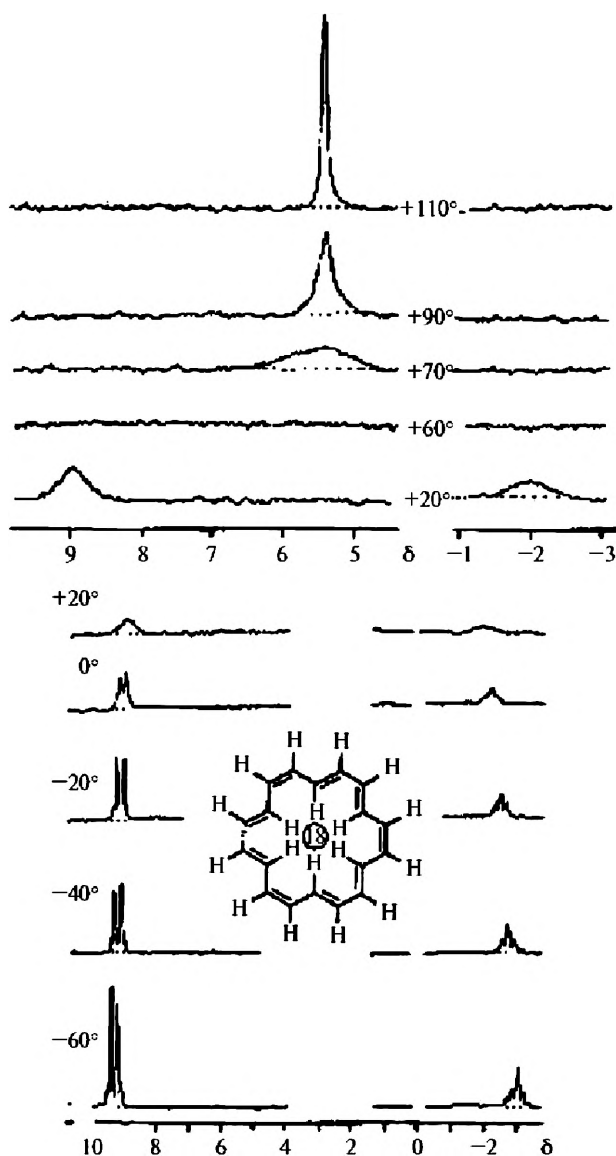
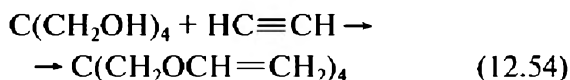


Рис. 12.22. Температурная зависимость спектра ^1H -ЯМР [18]-аннулена

О них я рассказывал вам в лекции о кислотах и основаниях. Например, пентаэритрит, четырехосновный спирт $\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_4$, с которым мы еще не раз встретимся, в этой системе винилируется ацетиленом при 100°C и обычном давлении с количественным выходом (12.54):



На самом деле тот факт, что алкины присоединяют нуклеофилы, а алкены — нет, не может не показаться нам удивительным, ведь он противоречит всем принципам теории граничных орбиталей. На рис. 12.23 я еще раз представляю вам диаграммы π -МО для этилена и ацетилена. Мы ясно видим, что ВЗМО ацетилена лежит на 1,0 эВ ниже по энергии, чем ВЗМО этилена. И в полном соответствии с этим алкины, как мы видели на многих примерах, труднее присоединяют

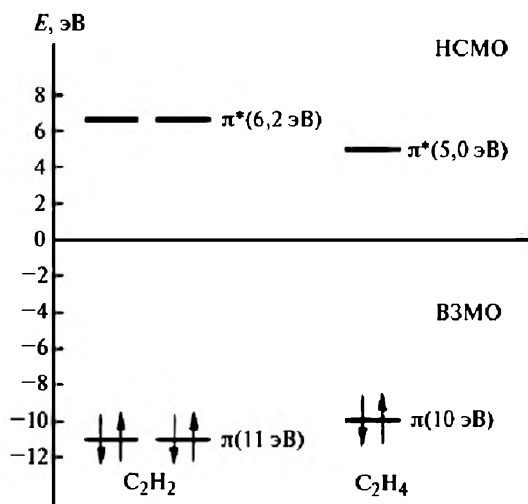


Рис. 12.23. Диаграмма π -МО этилена и ацетилена

электрофилы. Но в то же время дважды вырожденная НСМО ацетилена (это π^* -МО) лежит на 1,2 эВ выше НСМО этилена. И из этого с необходимостью следует, что атаки нуклеофилов, которые осуществляются по этим π^* -МО, должны протекать труднее для ацетилена, чем для этилена.

Причину этого «вопиющего отклонения от правил» выяснил профессор Р. Хоук, который провел серию неэмпирических квантовохимических расчетов ППЭ для простейших модельных систем присоединения гидрид-иона к этилену и ацетилену. При этом оказалось, что линейная молекула ацетилена при сближении с гидрид-ионом, в отличие от молекулы этилена, легко меняет свою геометрию. Происходит ее *транс*-изгиб примерно на 30°. Разумеется, потеря симметрии приводит к тому, что снимается вырождение с π -МО и π^* -МО. Одна из π^* -МО сильно смещается по энергии вниз, в результате чего перенос электронной плотности от нуклеофила на эту вакантную орбиталь становится очень выгодным! Ацетилен превращается из слабого электрофила, каким он был в основном состоянии, в весьма сильный электрофил, и присоединение нуклеофила происходит! Из анализа этого случая мы должны сделать важный вывод на будущее.

Применяя основные положения теории граничных орбиталей, не следует забывать о том, что молекулы представляют собой динамические системы. Искажение геометрии высокосимметричной молекулы может существенно изменить симметрию и энергии ее граничных орбиталей, и это обязательно нужно учитывать при рассмотрении реакционной способности.

К алкинам в условиях катализа сильными основаниями также присоединяются меркаптаны и амины. Таким образом, в разных условиях можно осуще-

ствить винилирование разных классов органических молекул. Совокупность наиболее изученных реакций приведена на рис. 12.24.

Акриламид, винилацетат, простые виниловые эфиры, винилированные амиды — очень ценные мономеры. Полибутилвиниловый эфир, получивший название «бальзам Шостаковского», оказался прекрасным средством для заживления ран, а поли(N-винил)пирролидон использовался и используется как заменитель плазмы крови.

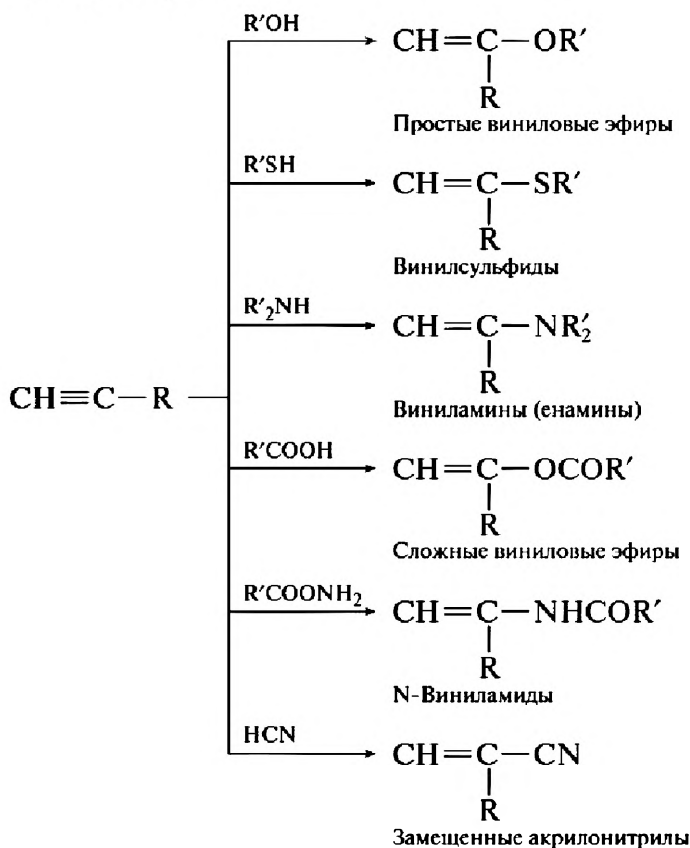


Рис. 12.24. Реакции винилирования органических молекул

12.4.7. Ацетиленовая химия Вальтера Реппе

Из того, что я уже рассказал вам о химии алкинов, видно, как много замечательных химиков внесли свой важный вклад в развитие этой исключительно интересной области. Но среди них все же нельзя не выделить особо выдающегося немецкого ученого и инженера Вальтера Реппе. О необычном жизненном пути его я хочу вам рассказать более подробно.

Сын школьного учителя, он родился в Герингене (Тюрингия), окончил школу в Веймаре, изучал химию в Йенском, а затем в Мюнхенском университете, был мобилизован во время Первой мировой войны, воевал в артиллерии, был трижды ранен и демобилизован в 1917 г. в чине лейтенанта. Он вернулся в Мюнхенский университет, где и защитил докторскую диссертацию в 1920 г. под руководством известного химика профессора Курта Майера. Майер в это время был приглашен на фирму

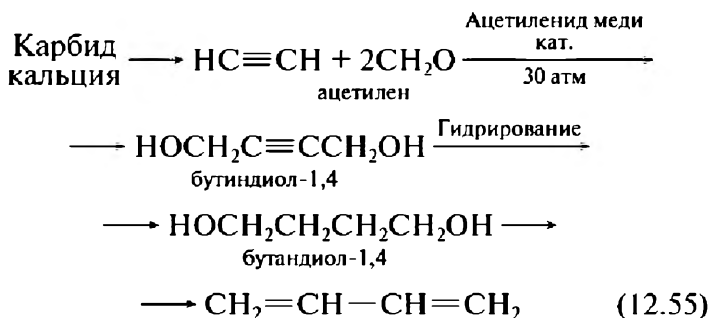


Вальтер Реппе
(29.07.1892—26.07.1969)

BASF, одну из ведущих немецких химических компаний, где возглавил главную исследовательскую лабораторию. Молодой амбициозный ученый, каким уже в университете проявил себя Вальтер, последовал за своим университетским наставником и сразу же проявил себя не только как талантливый химик, но также как блестящий инженер. Германия после Первой мировой войны была полностью отрезана от источников сырья для химической промышленности. Единственным доступным ресурсом был каменный и бурый уголь, который можно было превратить в карбид кальция и ацетилен. Неудивительно, что химия ацетилена в это время стала одним из главных направлений немецкой химии. Реппе удалось решить несколько сложных задач. В одном из первых крупных проектов он разработал метод синтеза бутанола. Ацетальдегид, который в то время получался из ацетилена

по реакции Кучерова, подвергался альдольной конденсации, и образовавшийся альдоль каталитически восстанавливался. Реппе предложил вполне разумный способ понизить взрывоопасность работы с ацетиленом под высоким давлением. Для этого он разбавлял его инертными газами. Добавка 20% азота многократно снижала опасность взрыва. Работа под давлением привела к открытию целой серии реакций винилирования, которые представлены на рис. 12.24. Пожалуй, самым важным достижением в его работе стало создание метода получения бутадиена-1,3 в третьей стадии (12.55), который открыл Германии возможность начать производство собственного синтетического каучука во время Второй мировой войны.

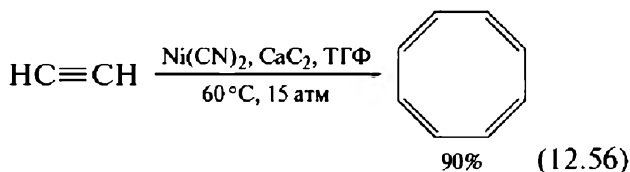
(Это производство было запущено в Людвигсхафене в 1943 г. Как катализатор в реакции был использован ацетиленид меди. За два года здесь было синтезировано 30 000 т бутиндиола.)



Поручив своим сотрудникам и коллегам дальнейшее совершенствование этого процесса, Реппе начал заниматься реакцией карбонилирования этилена и ацетилена. Он первым понял, что использование комплексов переходных металлов открывает новые возможности в органическом катализе. Оксид углерода и водород были доступными исходными веществами, поскольку синтез-газ, смесь водорода и CO, получался в больших количествах при паровой конверсии каменного угля на первой стадии процесса Фишера — Тропша, с которым мы познакомились в лекции по химии алканов. Реппе разработал метод получения пропионовой кислоты из этилена и синтез-газа с использованием в качестве катализатора солей никеля.

В одном из опытов в декабре 1940 г. сотрудник Реппе Тим Терель пытался синтезировать гексин-3-диол-1,6, присоединяя

этиленоксид к ацетилену в присутствии цианида никеля. Неожиданно вместо целевого продукта была получена смесь углеводов, основным продуктом в которой оказался циклооктатерен (12.56):



Этот простой и элегантный метод открыл «широкую дорогу в новую неизведанную область — в химию ЦОТ», как впоследствии написал об этом Роберт Вудворд.

За период с 1930 по 1945 г.г. Реппе с сотрудниками накопил огромный объем данных по химии ацетилена, который был почти неизвестен сообществу химиков, хотя уже стал основой десятков патентов. Война закончилась разгромом фашистской Германии. В мае 1945 г. Реппе был захвачен американскими военными и помещен вместе с 1600 ведущими немецкими учеными и инженерами (среди них был и Вернер фон Браун, создатель ракет ФАУ) в лагерь недалеко от Франкфурта (рис. 12.25). Каждый из заключенных, в том числе Реппе, подвергался многочасовым допросам. Американцы тщательно изучали все достижения немецких ученых и инженеров. Лабораторные журналы, патенты и другие документы были изъяты из лаборатории Реппе. Но он наотрез отказался сотрудничать с офицерами ФБР, которые его допрашивали: «Я не буду говорить о высшей математике с неучами, которые не освоили школьной программы по арифметике», и объявил голодовку. «Для освежения мозгов» его сразу отправили «на самую интеллектуальную работу» — чистить туалеты. Одновременно в Американское химическое общество был отправлен запрос «о ценности этого немца и захваченных документов». Короткий ответ последовал очень быстро: «Big Fish!»

В октябре 1945 г. в лагерь был прислан профессиональный военный химик полковник Морис Бигелоу (Maurice Bigelow), который уже много знал о работах Реппе, а также о его страстной привязанности к хорошим сигарам. Реппе получил сигары и ква-



Рис. 12.25. Лагерь Дастбин, где содержались немецкие ученые и инженеры

лифицированного коллегу-собеседника. Его поселили под надзором Бигелоу под Франкфуртом, и следующие пять месяцев он по несколько часов в день работал над подробным отчетом о своих исследованиях. Этот отчет «New Developments in the Field of Chemistry of Acetylene and Carbon Monooxide» за его авторством был опубликован американским правительством в США в 1949 г. Пораженный огромным объемом работы и тщательностью проведения экспериментов, американец спрашивал: «А сколько же с вами работало помощников? Ведь их было, наверное, не меньше сотни?» Реппе поднимал руки и отвечал: «Вот они все — это мои руки!»

Большинство узников концлагеря Дастбин быстро согласились переехать на работу в США, прельщенные обещанным жизненным комфортом и прекрасными условиями для работы. Несмотря на все уговоры и щедрые обещания, Реппе переехать в США категорически отказался. Его вернули в лагерь, угрожая послать на земляные работы вместе с бывшими нацистами, но Реппе был непреклонен. Его продержали в лагере до сентября 1947 г. В конце 1947 г. он занял пост директора исследователь-

ской лаборатории своей возрожденной фирмы BASF, где успешно продолжал работу по созданию химических производств на основе своих разработок.

Вальтер Реппе внес огромный вклад в развитие одной из сложнейших и интереснейших областей органической химии. Он не получил Нобелевской премии, которой был достоин, только по политическим мотивам. Но имя его навсегда вошло в историю химической науки.

В заключение этой части разберем механизм синтеза циклооктатетраена по Реппе. Было установлено, что при добавлении в систему 1 моль трифенилфосфина, который прочно координируется на атоме никеля и занимает в его координационной сфере первое место, происходит тримеризация ацетиленов в бензол. Если же в систему добавить 1 моль фенантролина, который занимает два соседних координационных места как бидентатный лиганд, реакция полностью прекращается. Эти факты послужили Шраузеру основой для красивой и наглядной гипотезы, которую до сих пор можно найти в учебниках (рис. 12.26). А гипотеза такова: цианид никеля последовательно координирует четыре молекулы ацетиленов, которые дополняют координацию металла до октаэдрической, а потом внутри координационной сферы замыкаются четыре новые C—C-связи, и ЦОТ снимается с атома никеля как башмак с болванки. Если одно из координационных мест занято трифенилфосфином, то в координационной сфере металла остается место лишь для трех молекул ацетиленов. Они замыкаются в бензол. А если два соседних места занимает фенантролин, то две молекулы ацетиленов в координационной сфере металла оказываются в *транс*-положениях, и замыкание связей не может происходить.

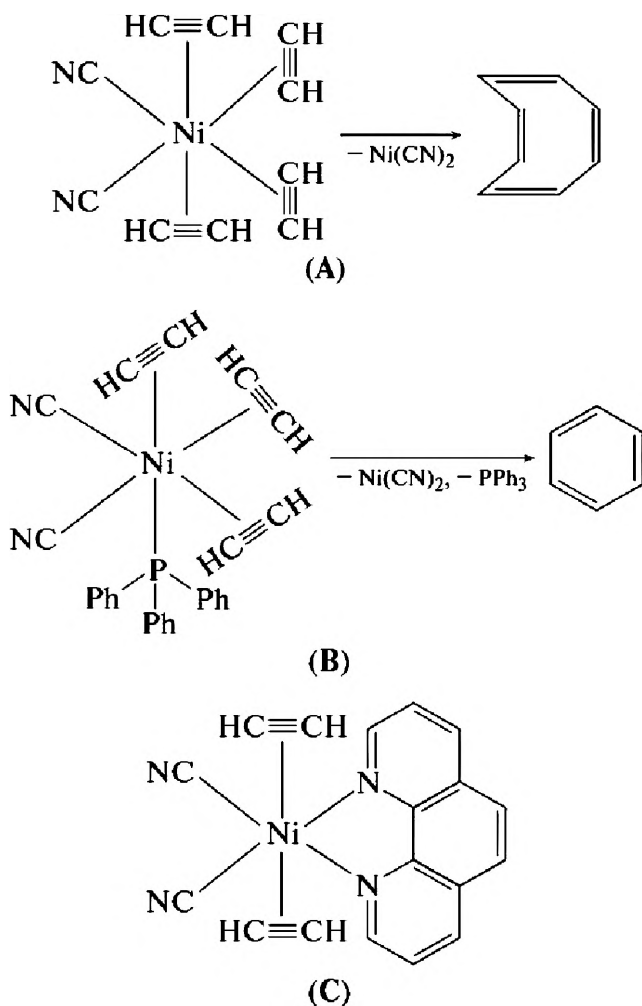


Рис. 12.26. Четыре молекулы ацетилена дополняют координацию никеля до октаэдрической и замыкаются в циклоокта-тетраен (А). Если одно место занять трифенилфосфи- ном, то образуется бензол (В), но если два соседних координационных места заняты, взаимодействие меж- ду удаленными молекулами ацетилена не происхо- дит (С)

Я предоставляю вам возможность самостоятельно проанализировать состоятельность этой гипотезы с термодинамической точки зрения. При этом примите во внимание, что координация молекул ацетилена на атоме металла должна протекать как последовательность обратимых процессов, а положение каждого из равновесий определяется величинами $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$.

Механизм синтеза ЦОТ был для химиков всего мира загадкой, на разгадку которой ушло почти полстолетия. В элегантных экспериментах с ацетиленом, меченым ^{13}C , было установлено, что связи $\text{C}\equiv\text{C}$ в ходе тетрамеризации не разрываются. Вилке доказал, что истинными каталитически активными частицами в этой реакции являются комплексы нульвалентного никеля. В опытах с замещенными алкинами удалось установить структуру еще ряда интермедиатов. Наконец, в 2004 г. Штрауб выполнил полный квантовохимический анализ механизма методом функционала плотности. В качестве модельной каталитической частицы в этой работе рассматривался комплекс $\text{Ni}(\text{HC}\equiv\text{CH})_2$. Я не буду здесь детально разбирать все стадии каталитического цикла (рис. 12.27), поскольку это выходит за рамки нашей программы. Те, кому это интересно, могут обратиться к оригинальной работе (Chem. Eur. J., 2004, 10, 3081–3090).

Вопросы фундаментальной науки, касающиеся строения и свойств ЦОТ, безусловно, заслуживают внимания и вызывают большой интерес. Однако не менее интересными оказались и практические применения. Циклооктатераен и его производные стали важными исходными соединениями для синтеза полиацетилена.

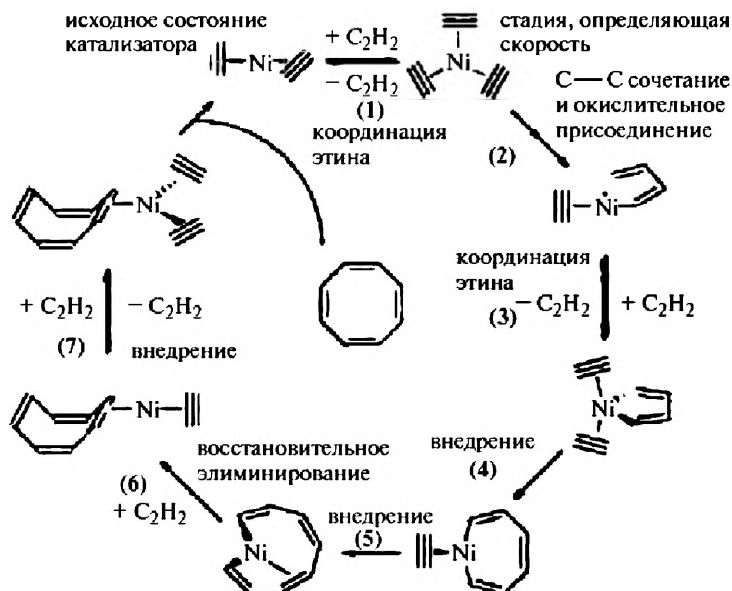


Рис. 12.27. Механизм образования ЦОТ по данным моделирования методом функционала плотности

12.4.8. Полиацетилен

Этот полимер, состоящий из чередующихся звеньев $-(\text{CH}=\text{CH})-$, разделенных простыми связями, образуется при полимеризации ацетилена на катализаторах Циглера — Натта (рис. 12.28). Джулио Натта впервые получил его в 1958 г., проводя полимеризацию с использованием системы $\text{Et}_3\text{Al} + \text{Ti}(\text{OBu})_4$ в толуоле. Полученный кристаллический полимер обладал высокой молекулярной массой и, по данным РСА, имел *транс*-структуру. Механизм полимеризации в целом сходен с механизмом полимеризации алкенов. Ключевые стадии в нем: координация молекулы ацетилена на атоме титана, внедрение его по свя-

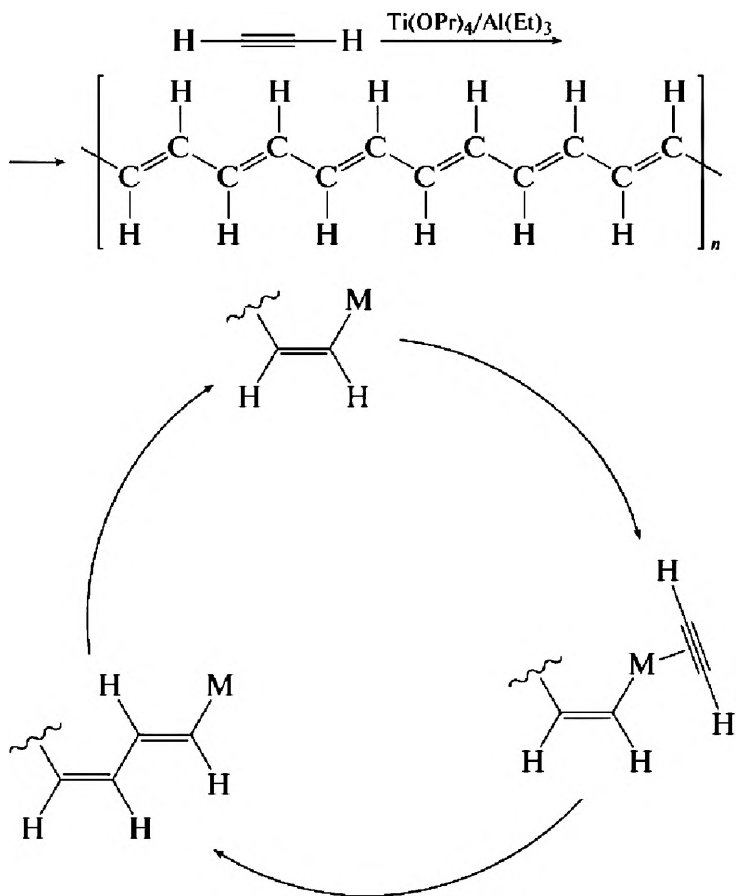


Рис. 12.28. Полимеризация ацетилена на катализаторе Циглера — Натта

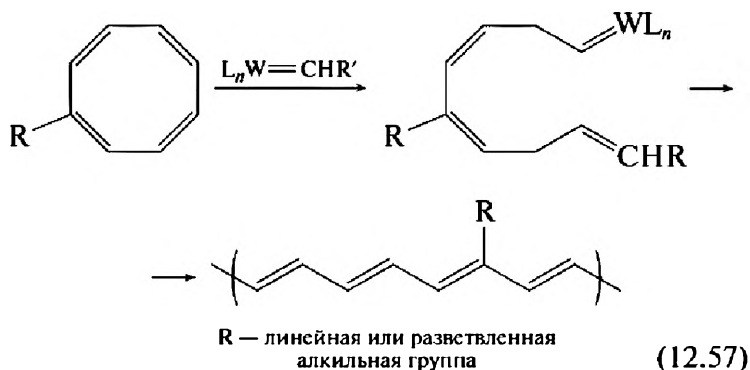
зи Ti—H с образованием винильного производного и далее последовательное внедрение молекул ацетилена по связи Ti—C , обеспечивающее рост цепи.

Создание полиацетилена открыло новую эру в разработке проводящих органических полимеров. Сам полиацетилен обладает весьма низкой проводимостью ($4,4 \times 10^{-5} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$), но при допировании йодом

она возрастает до $38 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$. Рост проводимости обусловлен образованием комплекса с переносом заряда.

За пионерские работы в области проводящих полимеров Нобелевская премия по химии в 2000 г. была присуждена трем выдающимся химикам — американцам Алану Хигеру, Алану МакДиармиду и японцу Хидеки Ширакава.

Однако трудно работать с газообразным ацетиленом. Его полимеризация требует тщательной очистки газа и строгого соблюдения условий. Более удобный метод получения *транс*-полиацетилена и его производных основан на метатезисной полимеризации ЦОТ с раскрытием цикла (ROMP) на катализаторе Граббса (12.57):

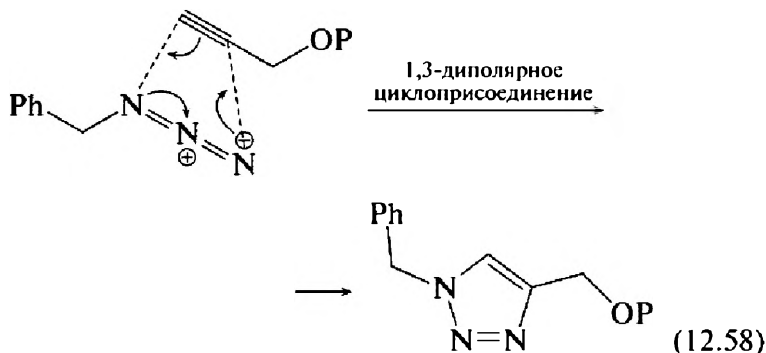


Этим методом можно получить электропроводящие полимеры, растворимые в органических растворителях.

12.4.9. Реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения и «клик-химия»

С реакциями этого типа мы уже встречались в лекции, посвященной химии алкенов. Как вы помните, они

представляют собой взаимодействие 1,3-дипольных молекул с «диполярофилами», приводящее к получению пятичленных гетероциклов. Впервые такую реакцию наблюдал в 1960 г. Рольф Хьюзген, который изучал взаимодействие фенилпропаргилового эфира с бензилацетиленом (12.58):

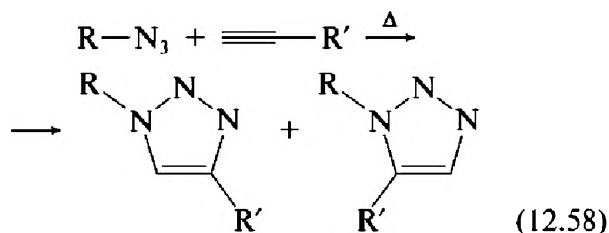


В качестве 1,3-диполей могут выступать разнообразные угловые или линейные молекулы, представленные на рис. 12.29а—в. Часть из них обладает очень высокой реакционной способностью, они не стабильны, и их генерируют *in situ* непосредственно в реакционной среде.

В качестве диполярофилов могут выступать алкены, алкины, а также некоторые соединения с двойной связью углерод — гетероатом, в том числе имины и карбонильные соединения. Реакция протекает как разрешенное по симметрии согласованное $\pi 4_s + \pi 2_s$ циклоприсоединение через жесткое $\delta\pi$ -электронное переходное состояние (рис. 12.30).

Алкины как диполярофилы более реакционноспособны, чем алкены. Но и они часто реагируют в довольно жестких условиях. Например, присоединение

азидов протекает к ним при высокой температуре и не региоселективно (12.58):



Изомерные 1,2,3-триазолы в этой реакции образуются в соотношении примерно 1 : 1.



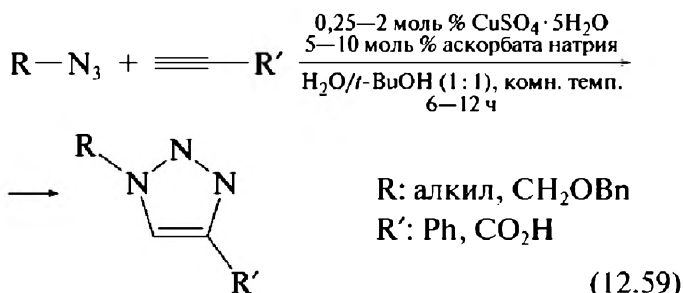
Рис. 12.29а. Различные типы 1,3-диполярных молекул

Эта реакция обрела совершенно новый облик в 2001 г., когда лауреат Нобелевской премии Барри Шарплесс (он получил Нобелевскую премию по химии 2001 г. «за работы по хиральным каталитическим реакциям окисления» и разделил ее с Уильямом Нолсом и Риоджи Нойори) вместе со своим учеником и сотрудником Валерием Фокиным (оба они работают в Исследовательском институте Скриббса в Калифорнии) начали работы в этой области. Они предложили использовать в реакции в качестве катализаторов соли меди и рутения. При катализе солями меди (12.59) реакция ускоряется приблизительно в 10^8 раз и протека-

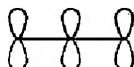


Рис. 12.296. Различные типы 1,3-диполярных молекул

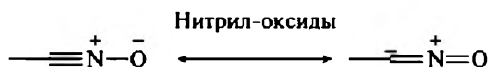
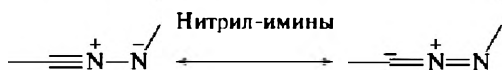
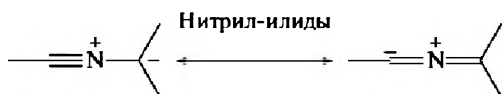
ет с количественными выходами. Она становится нечувствительной к pH (4—12), и толерантной к различным функциональным группам. Продукт выделяется простым фильтрованием или экстракцией без хроматографии.



Пропаргил-аленильный тип



Нитрильные бетаины



Диазониевые бетаины

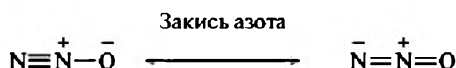
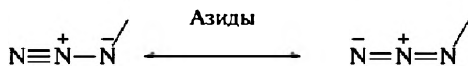
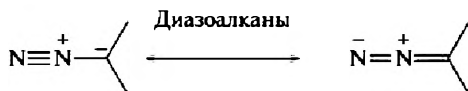


Рис. 12.29в. Различные типы 1,3-диполярных молекул

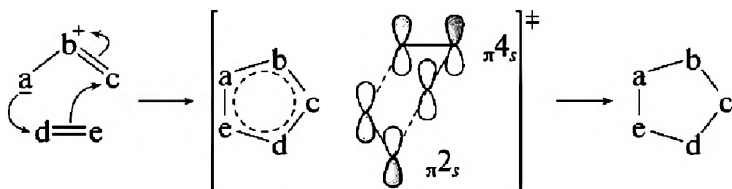


Рис. 12.30. Механизм 1,3-диполярного присоединения

Каталитический цикл представлен на рис. 12.31. Натриевая соль аскорбиновой кислоты добавляется для того, чтобы мягко перевести медь в одновалентное состояние.

Ими же были разработаны и две другие модификации реакции, в которых как катализаторы используются комплексы рутения, которые расширяют область ее применения (12.60 и 12.61). Вторая реакция применима к интернальным алкинам.

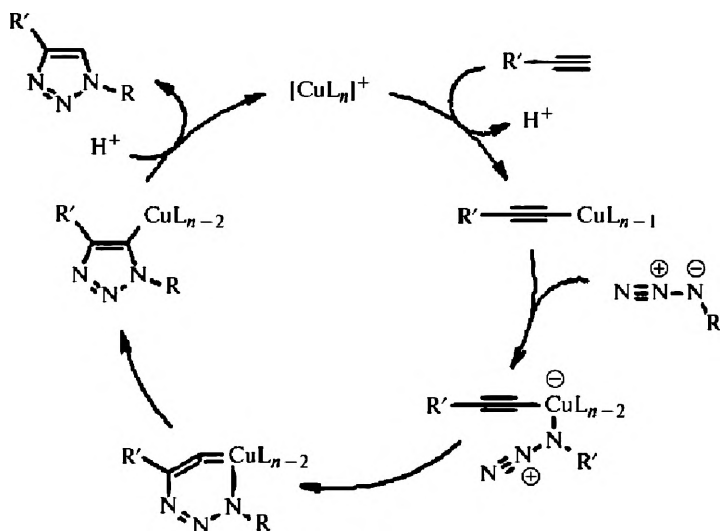
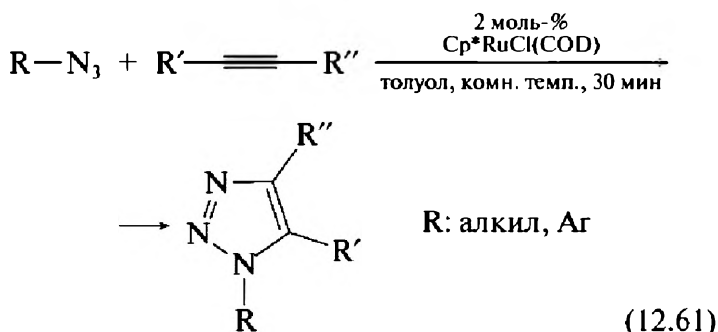


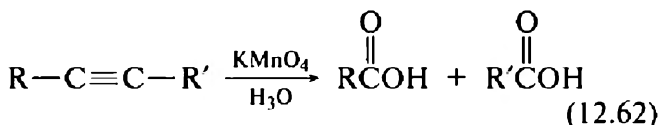
Рис. 12.31. Каталитический цикл 1,3-диполярного присоединения азидов к алкинам в присутствии солей Cu(I)



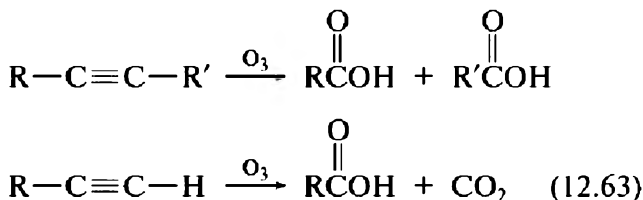
Разработка таких реакций осуществляется этими авторами, а также учеными многих других научных коллективов в рамках общей концепции, которая фигурирует теперь в литературе под термином «клик-химия» («Click chemistry»), о чем я уже рассказывал в лекции 9. Новое направление клик-химия развивается необычайно быстро, и его лидеры наверняка будут удостоены самых высоких научных наград.

12.4.10. Реакции окисления алкинов

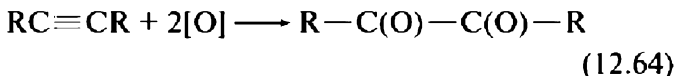
Тройная связь в алкинах достаточно легко подвергается атакам сильных окислителей. Окисление алкинов перманганатом калия в кислой среде приводит к образованию карбоновых кислот (12.62):



Озонолиз приводит к тому же результату (12.63):



Но более мягкое окисление в диоксане или CH_2Cl_2 приводит к α -дикетонам (12.64):

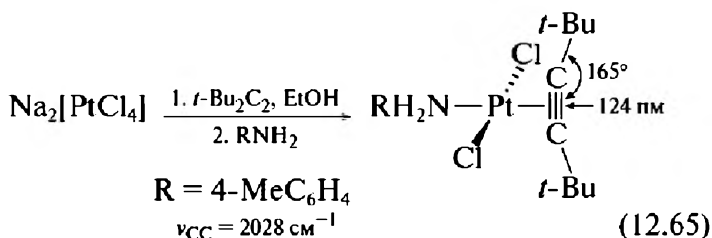


Задание. Предложите схему протекания озонолиза алкинов с учетом того, что первая стадия такая же, как при озонолизе алкенов. Какие продукты (кроме кислот) могут быть получены при озонолизе алкинов?

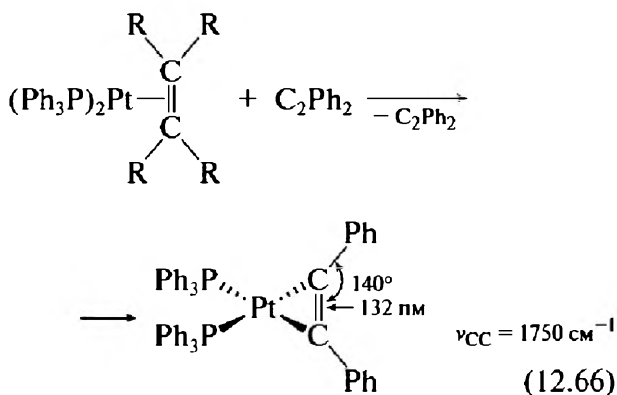
12.4.11. Алкиновые комплексы переходных металлов

В ходе нашей лекции мы встретились с большим количеством реакций алкинов, катализируемых комплексами переходных металлов. Многие комплексы, в которых тройная связь алкина координирует переходный металл, выделены и полностью охарактеризованы. Химия таких π -комплексов очень интересна и разнообразна. Двухвалентная платина образует с алкинами η^2 -комплексы, по своей природе и строению сходные с уже хорошо известной нам солью Цейзе. Вот характерный пример — комплекс $\text{Pt}(\text{II})$

с ди(*трет*-бутил)ацетиленом, полученный и детально исследованный Чаттом (12.65):

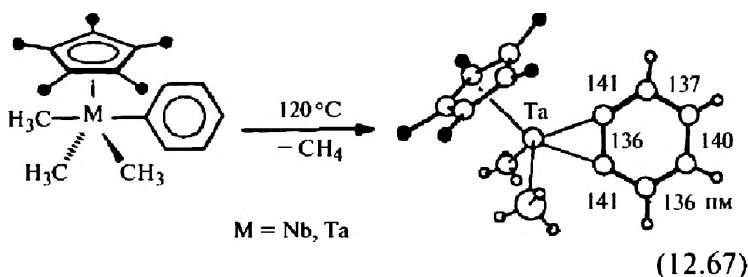


Как и следовало ожидать, при координации произошло удлинение связи $\text{C}\equiv\text{C}$, что отразилось и на частоте валентных колебаний, а также отклонение обоих заместителей в сторону от атома металла. Существенно иное строение имеет комплекс дифенил-ацетилена с $\text{Pt}(0)$, полученный Гримом (12.66):

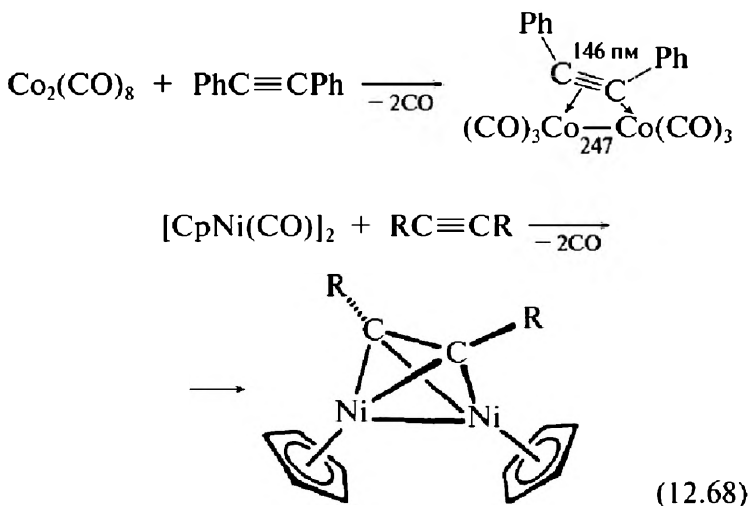


В нем связь углерод-углерод по длине уже приближается к двойной. Частота валентных колебаний и валентные углы ясно свидетельствуют о том, что в этом случае мы имеем дело с металлациклопропеном. Трехчленный метallocycle ясно идентифицируется и в комплексах дегидробензола с ниобием и танталом,

которые образуются при нагревании их σ -метильных комплексов (12.67):



Обе пары π -электронов тройной связи алкина могут быть использованы для координации. Поэтому существует большое число биядерных мостиковых комплексов, в которых алкин выступает как мостиковый лиганд. Вот два примера (12.68):



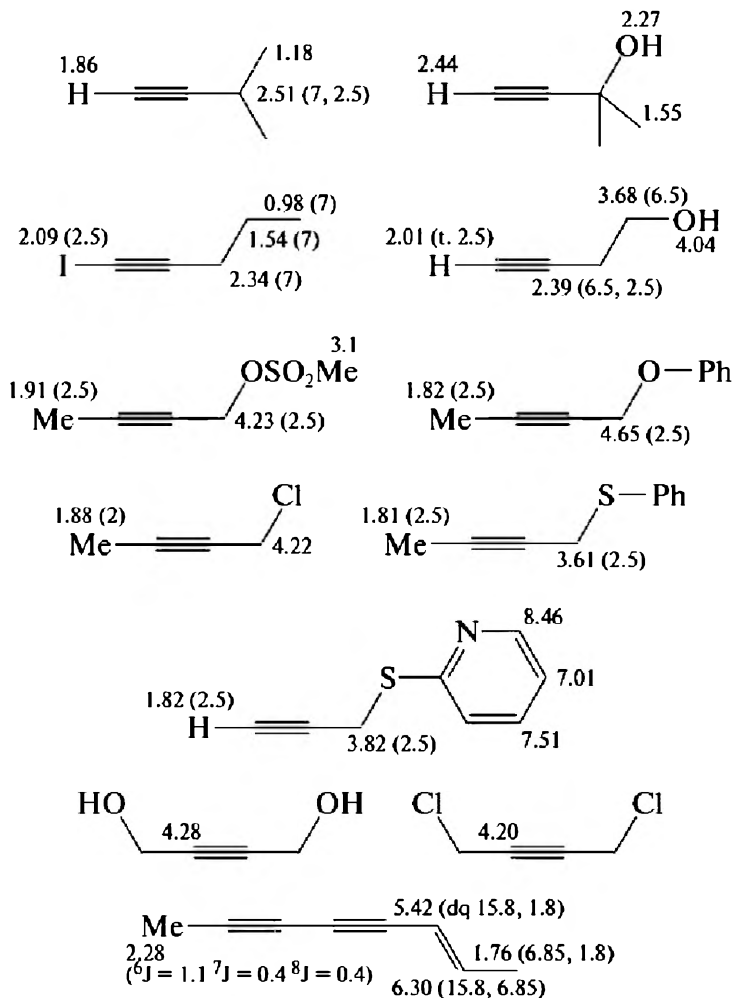
Более детально со структурой и свойствами комплексов алкинов с переходными металлами вы познакомитесь в специальном курсе лекций по металлоорганической химии.

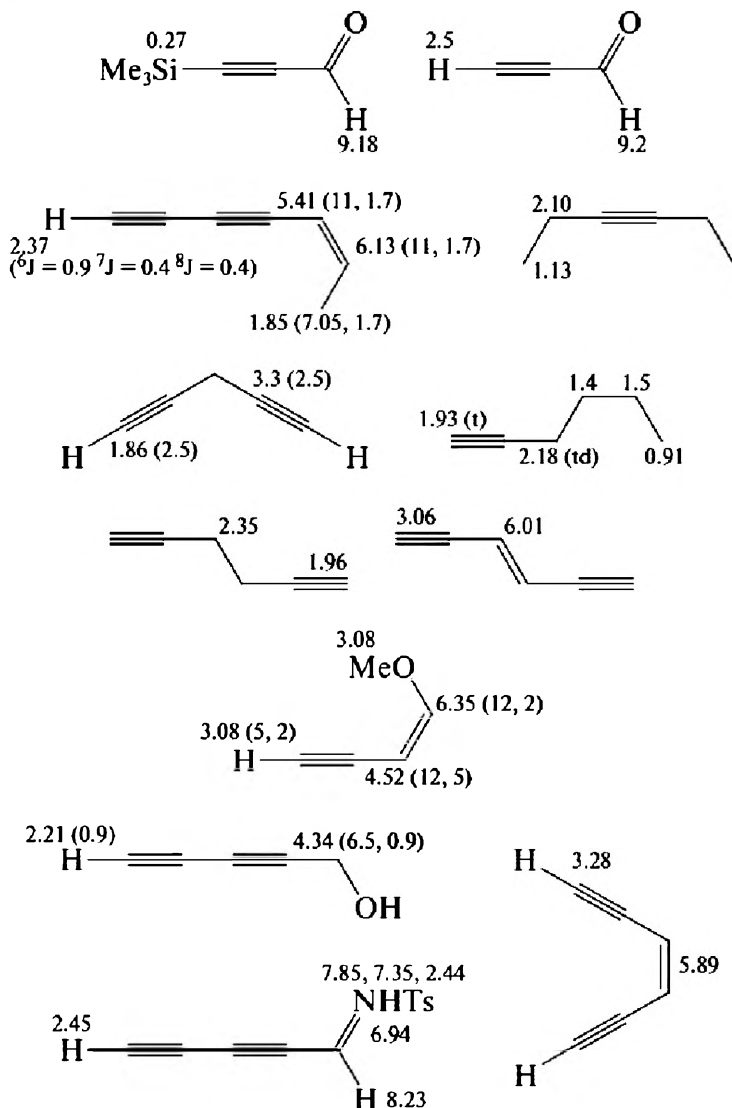
12.5. Заключительные замечания

Конечно, в этой лекции я смог познакомить вас лишь с малой долей того огромного моря данных, которые сейчас накопились в химии алкинов. Но я надеюсь, что полученные вами знания станут хорошим фундаментом для дальнейшего изучения этой области. Те из вас, кто внимательно следил за ходом изложения, несомненно, заметили, что развитие химии алкинов на протяжении последнего столетия протекало очень неравномерно. В начале прошлого века оно шло очень быстро. В 20—30-х гг. объем исследований достиг максимума, поскольку именно тогда значительная часть промышленных химических технологий базировалась на ацетилене как исходном сырье. В середине 50-х гг. наметился явный спад интереса к химии алкинов, поскольку ацетилен как исходное соединение и технологии на его основе были вытеснены более экономичными и экологически более приемлемыми технологиями на основе углеводородов нефти. Однако, как я полагаю, этот спад является временным. Истощение запасов нефти и рост расходов на ее добычу в труднодоступных районах, а также на переработку тяжелых нефтяных фракций, по всей видимости, в ближайшее десятилетие вновь сделает многие ацетиленовые технологии конкурентноспособными. Я не сомневаюсь в том, что химия алкинов еще подарит нам много удивительных открытий.

Приложение 1

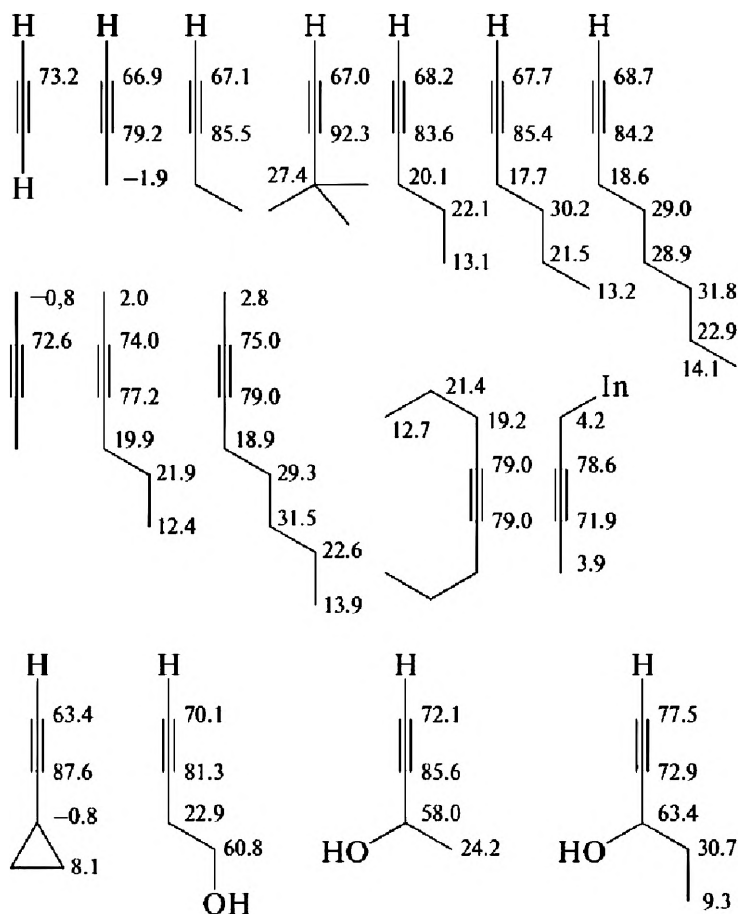
Химические сдвиги (в м.д.)
и КССВ (в скобках в Гц)
в спектрах ^1H -ЯМР некоторых алкинов

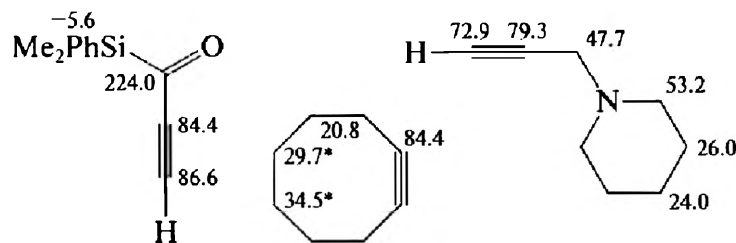
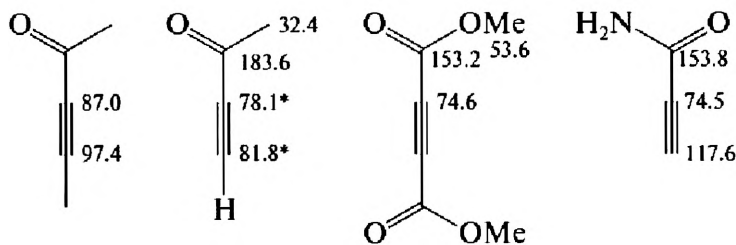
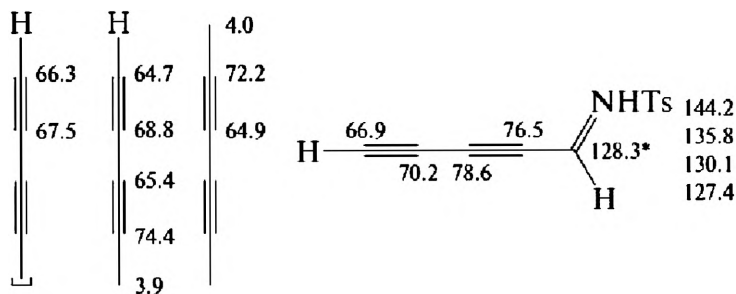




Приложение 2

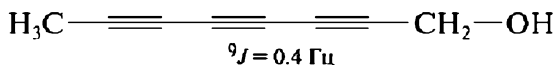
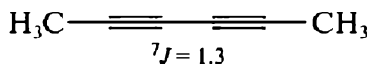
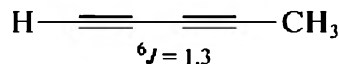
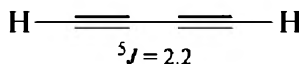
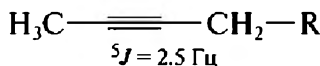
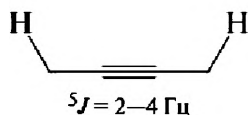
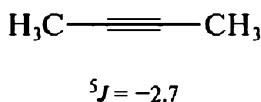
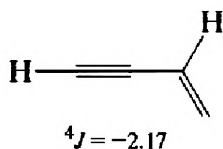
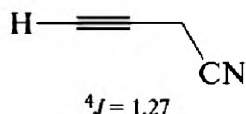
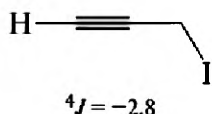
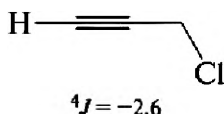
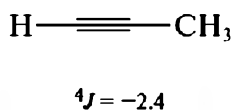
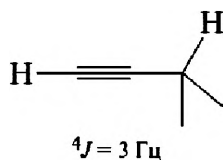
Химические сдвиги в спектрах ^{13}C -ЯМР некоторых алкинов





Приложение 3

Дальние КССВ ${}^nJ_{\text{HH}}$ в спектрах ${}^1\text{H}$ -ЯМР алкинов



ЛЕКЦИЯ 13

ХИМИЯ ДИЕНОВ И ПОЛИЕНОВ (часть I)

Содержание лекции

- 13.1. Введение. Классификация, структура и физические свойства диенов и полиенов
- 13.2. Спектральные характеристики диенов
 - 13.2.1. ИК-спектроскопия
 - 13.2.2. Спектроскопия в УФ и видимой области
 - 13.2.3. Спектроскопия ^1H -ЯМР
 - 13.2.4. Спектроскопия ^{13}C -ЯМР
 - 13.2.5. Масс-спектрометрия
 - 13.2.6. Потенциалы ионизации и электронное сродство диенов
- 13.3. Методы получения диенов в промышленности
- 13.4. Лабораторные методы получения диенов
 - 13.4.1. Синтез алленов
 - 13.4.2. Реакции кросс-сочетания в синтезах сопряженных диенов
- 13.5. Химические свойства сопряженных диенов
 - 13.5.1. Реакции электрофильного присоединения
 - 13.5.2. Реакция Дильса — Альдера
 - 13.5.2.1. Классическая реакция диенового синтеза. Основные закономерности
 - 13.5.2.2. Немного истории
 - 13.5.2.3. Стереохимия реакции диенового синтеза
 - 13.5.2.4. Катализ кислотами Льюиса
 - 13.5.2.5. Механизм реакции в рамках концепции граничных орбиталей
 - 13.5.2.6. Реакция диенового синтеза с обращенной полярностью реагентов
 - 13.5.2.7. Обратимые реакции диенового синтеза и ретродиеновый распад
 - 13.5.2.8. Карбонильные соединения как диенофилы в диеновом синтезе
 - 13.5.3. Реакции $[2+2]$ -циклоприсоединения в ряду диенов

13.1. Введение. Классификация, структура и физические свойства диенов и полиенов

Диены — углеводороды общей формулы C_nH_{2n-2} , содержащие две двойные связи в молекуле. С ними мы познакомились в лекции 3 и уже несколько раз встречались в других лекциях. В дополнение ко всем типам изомерии, которые свойственны алканам (структурная изомерия, оптическая изомерия) и алкенам (*цис-транс*-изомерия относительно двойной связи), для диенов характерен еще один тип изомеров, отличающихся взаимным расположением двойных связей в цепочке. По этому признаку мы можем выделить три типа структур: *кумулены*, *сопряженные диены* и *несопряженные диены* с изолированными двойными связями.

Кумулены, простейшим представителем которых является аллен $CH_2=C=CH_2$ (пропадиен (1), рис. 13.1), содержат двойные связи в соседних положениях. Аллен — легко воспламеняющийся газ с температурой кипения $-34^\circ C$ и температурой плавления $-136^\circ C$. Длина связей $C=C$ в нем составляет $1,31 \text{ \AA}$.

Для сравнения:	$T_{пл}, ^\circ C$	$T_{кип}, ^\circ C$
пропан	$-189,7$	$-42,1$
пропилен	$-187,3$	$-47,7$
аллен	-136	-34

Если число атомов, связанных двойными связями в кумулене, нечетное, то заместители при концевых атомах углерода лежат в перпендикулярных плоскостях. Тогда, если оба концевых атома углерода в них

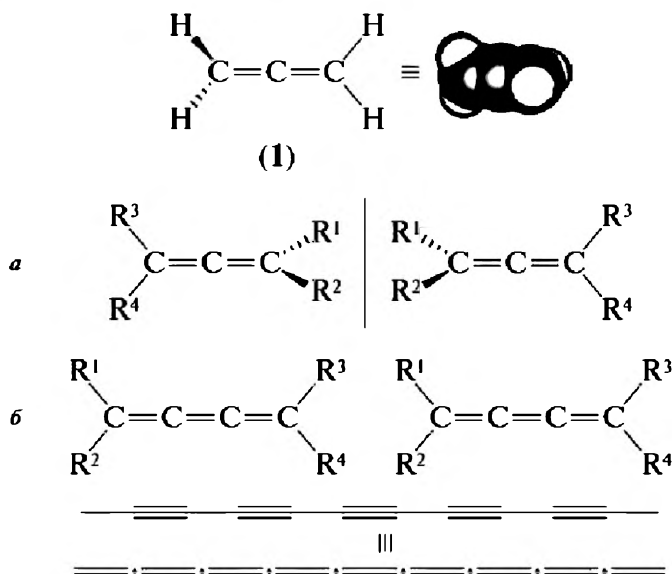


Рис. 13.1. Кумулены (объяснение в тексте)

замещены несимметрично, появляется хиральная ось, и возникает пара энантиомеров (рис. 13.1*a*, см. также лекцию 7). Если же число атомов, связанных двойными связями в кумулуне, четное, то заместители при концевых атомах углерода лежат в одной плоскости (рис. 13.1*б*). Предельный случай кумулена — уже знакомый нам карбин (рис. 13.1*в*).

Тем, кто интересуется химией кумуленов, я рекомендую прочитать отличный обзор: Januszewski J.A., Tykwinski R.R., Synthesis and properties of long [n]cumulenes ($n > 5$) // Chem. Soc. Rev., 2014, 43, 3184—3203.

π -Орбитали двух двойных связей в аллене ортогональны (рис. 13.2). Вращение вокруг связей $\text{C}=\text{C}$ без разрыва π -связей невозможно. Центральный атом углерода имеет sp -гибридизацию, а концевые — sp^2 -гибридизацию.

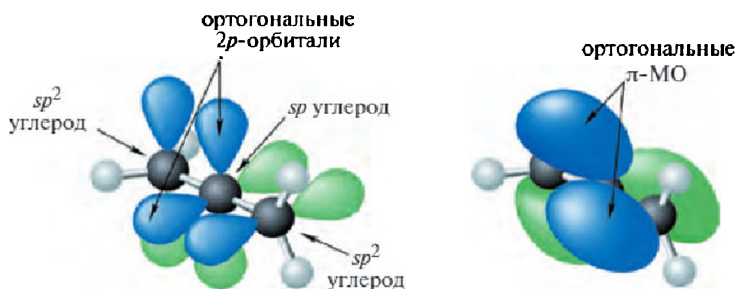
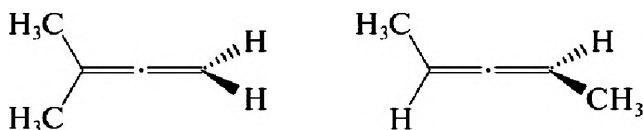


Рис.13.2. Центральный атом в аллене имеет sp -гибридизацию, а концевые — sp^2 -гибридизацию. π -Орбитали двух двойных связей ортогональны

Задание. Какой из представленных ниже изомерных алленов хирален?



Наиболее важным классом диенов являются *сопряженные диены*, или *диены-1,3*, в которых две двойные связи разделены одной формально простой углерод-углеродной связью. Две двойные связи в сопряженных диенах, как мы уже знаем из школьного курса химии, реагируют как единая система. Простейший представитель ряда сопряженных диенов — бутадиен-1,3 (**2**) (рис. 13.3). Это газ с температурой кипения $-4,4^\circ\text{C}$ и температурой плавления $-108,9^\circ\text{C}$.

Для сравнения:	$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$
бутан	$-138,3$	$-0,5$
бутен-1	$-185,3$	$-6,3$
бутадиен-1,3	$-108,9$	$-4,4$

Изопрен (**3**) — исключительно важный сопряженный диен, из структурных фрагментов которого по-

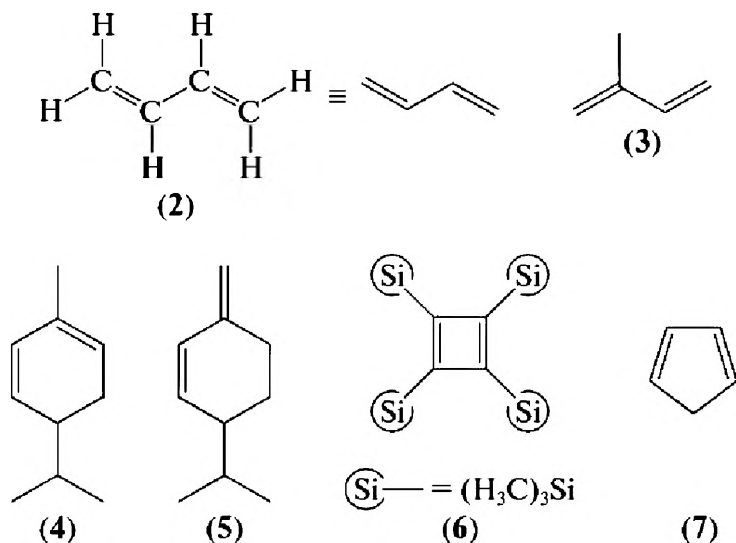


Рис. 13.3. Некоторые сопряженные диены

строены терпены, каротиноиды и стероиды. Большое число сопряженных циклических диенов встречается среди терпенов, многие из них обладают приятным запахом. Например, α -фелландрен (4) и β -фелландрен (5) содержатся в эфирном масле эвкалипта. С химией терпенов мы подробно познакомимся в последующих частях курса.

Две двойные связи можно разместить уже в четырехчленном цикле. Я говорил вам в лекции 2, что незамещенный циклобутadiен удалось получить и идентифицировать лишь в криогенной аргоновой матрице при очень низких температурах. Однако синтезировано и полностью охарактеризовано значительное число вполне устойчивых замещенных циклобутadiенов, в том числе *тетракис*-(триметилсилил)циклобутadiен (6), стабильный вплоть до температур 200 °C. Мы вернемся к обсуждению строения и свойств циклобу-

тадиена и его производных, когда будем рассматривать проблему ароматичности. Простейшим устойчивым циклическим диеном является циклопентадиен (7).

Конформации сопряженных диенов мы уже рассматривали в лекции 8. В их молекулах барьеры вращения вокруг двойных связей (изменение конфигураций) очень высоки. Но вращение вокруг центральной связи C—C, которая с формальной точки зрения является простой σ -связью, протекает достаточно легко с барьером около 4 ккал/моль. Для бутадиена-1,3 существуют две устойчивые конформации. Наиболее стабилен плоский развернутый *s-транс*-конформер. Свернутый *s-цис*-конформер из-за пространственного перекрывания водородов при двойных связях оказывается не плоским с торсионным углом около 20° (рис. 13.4). Разность энергий двух этих конформеров составляет около 2,5 ккал/моль, и в равновесии при комнатной температуре находится только около 2% *s-цис*-конформера. Это весьма важное обстоятельство мы должны всегда иметь в виду. Реакции диенового синтеза ([4+2]-циклоприсоединение), один из самых важных типов реакций сопряженных диенов, возможны только для *s-цис*-конформеров. Поэтому скорости их протекания критическим образом зависят от положения конформационного равновесия.

Число структурных изомеров для сопряженных диенов увеличивается за счет того, что заместители при обеих двойных связях могут находиться как в *цис*-, так и в *транс*-положениях по отношению друг к другу (*Z,E*-изомерия). Четыре изомера 1-хлоргептадиена-2,4 показаны на рис. 13.5.

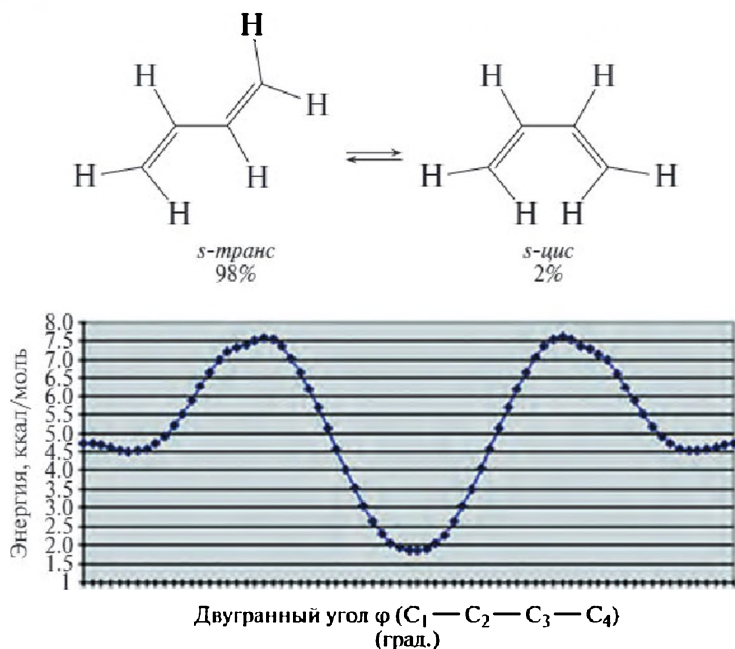


Рис. 13.4. Конформационное равновесие для бутадиена-1,3 и кривая зависимости энергии от двугранного угла

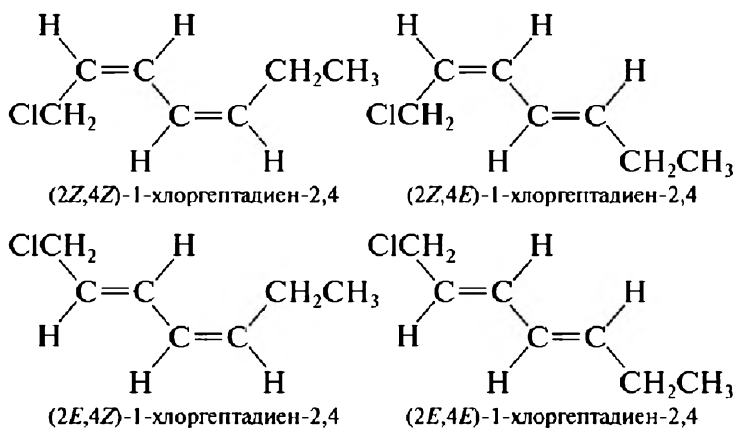


Рис. 13.5. Заместители в сопряженных диенах при обеих двойных связях могут находиться как в *цис*-, так и в *транс*-положениях по отношению друг к другу

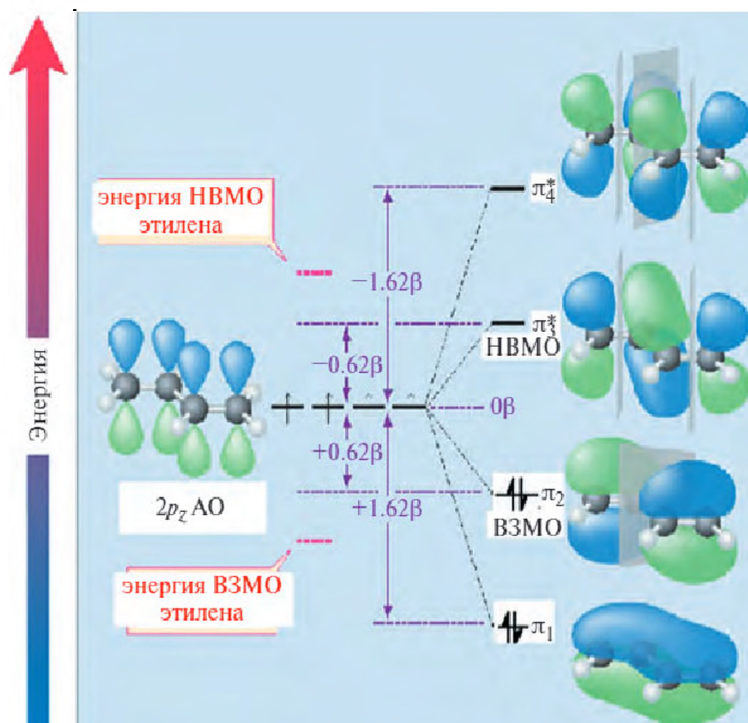


Рис. 13.6. Диаграмма π -МО бутадиена-1,3

Руководствуясь уже известными нам принципами (см. лекцию 3), мы легко построим π -МО бутадиена-1,3 из МО двух этиленовых фрагментов или из $2p_z$ АО четырех углеродов. Две нижние по энергии МО будут заняты двумя парами электронов, а две верхние останутся вакантными. Энергетическая диаграмма представлена на рис. 13.6. Разности энергий энергетических уровней на ней приведены в величинах резонансных интегралов β , рассчитанных в рамках простой теории Хюккеля ($\beta = 76,5$ кДж/моль). Из этого рисунка ясно следует, что ВЗМО бутадиена лежит существенно выше, а HВМО — существенно ниже, чем

соответствующие МО этилена. Эти два факта оказывают решающее влияние как на структурные параметры, так и на все свойства диенов. Мы будем много раз возвращаться к этой диаграмме при рассмотрении спектральных характеристик и химических свойств диенов.

Диены, в молекулах которых двойные связи разделены одним или большим числом атомов углерода, называются *несопряженными диенами*. С ними мы тоже уже неоднократно встречались. Несколько примеров представлено на рис. 13.7. Взаимное влияние двойных связей в таких молекулах резко уменьшается. 1,4-Диены, простейшими из которых являются пентадиен-1,4 (8), а также гексадиен-1,5 (9), в котором две двойные связи разделены двумя одинарными связями, обладают определенными химическими особенностями, которые мы рассмотрим в свое время. Но в гептадиене-1,6 (10) каждая из двойных связей ведет себя как полностью изолированная.

Однако в циклических системах, например в уже известном нам циклооктадиене-1,5 (COD, 11), двой-

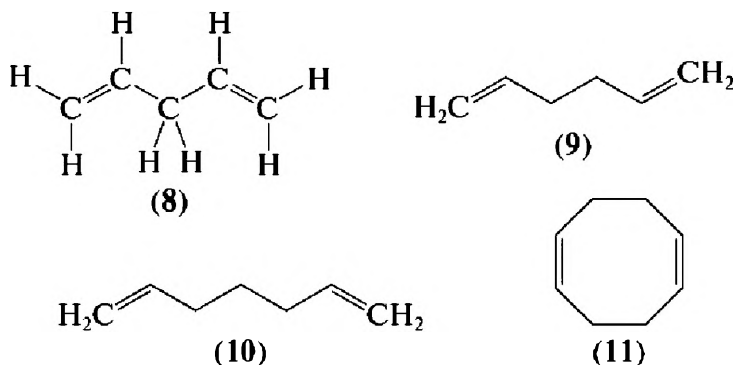


Рис. 13.7. Несопряженные диены

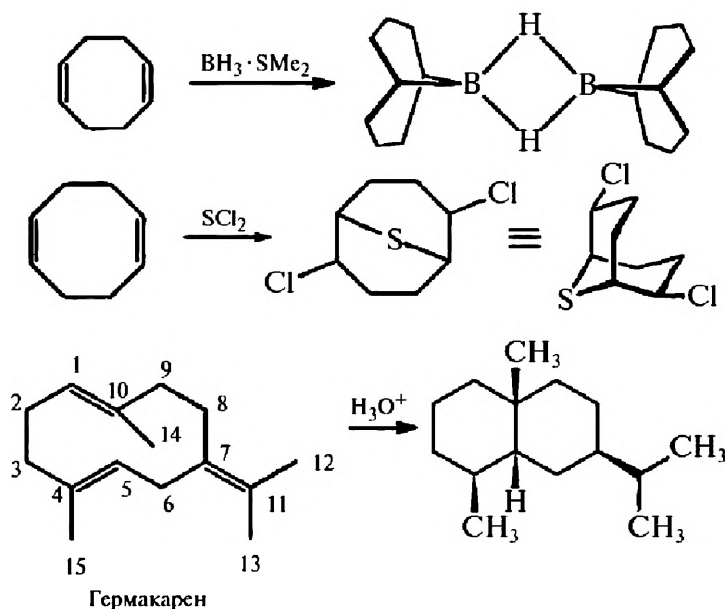


Рис. 13.8. *Транс*-аннулярные реакции циклических несопряженных диенов

ные связи, разделенные двумя углеродами, оказываются пространственно сближенными. Вследствие этого в таких системах часто протекают *транс*-аннулярные реакции. Три примера таких реакций даны на рис. 13.8.

Мы обсуждали значения длин связей углерод-углерод в лекции 4. Там отмечалось, что в разных структурных фрагментах реальных молекул межатомные расстояния углерод-углерод, обозначаемые в структурных формулах как одинарные связи $\text{C}-\text{C}$, могут существенно отличаться от средних значений. В таблице 13.1 я собрал данные по длинам таких связей в молекулах с кратными связями.

Мы знаем причину этих отличий: ковалентные радиусы углерода существенно зависят от того, в какой

Таблица 13.1. Длины связей С—С в молекулах с кратными связями

Соединение	Гибрилизация углеродов	Длина связи, Å
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$	sp^3-sp^3	1,54
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}=\text{CH}_2 \end{array}$	sp^3-sp^2	1,50
$\begin{array}{cc} \text{H} & \text{H} \\ & \\ \text{H}_2\text{C}=\text{C} & -\text{C}=\text{CH}_2 \end{array}$	sp^2-sp^2	1,47
$\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{CH}$	sp^3-sp	1,46
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}_2\text{C}=\text{C}-\text{C}\equiv\text{CH} \end{array}$	sp^2-sp	1,43
$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CH}$	$sp-sp$	1,37

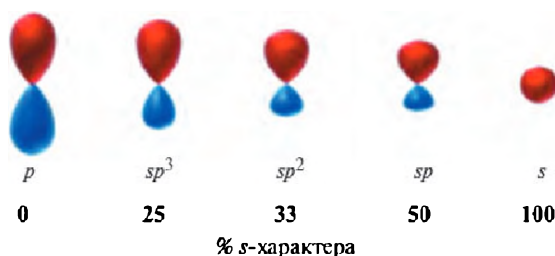


Рис. 13.9. Размер гибридной АО определяется ее s -характером

гибридизации этот атом находится, ведь геометрические размеры $2s$ -АО и $2p$ -АО углерода существенно различаются (рис. 13.9). Чем больше s -характер гибридной АО, тем меньше ее размер.

Вопрос об относительной термодинамической стабильности изомерных диенов весьма важен. Воспользуемся для ее оценки теплотами гидрирования трех изомерных пентадиенов (рис. 13.10). Энтальпия гидрирования изолированной двойной связи в терми-

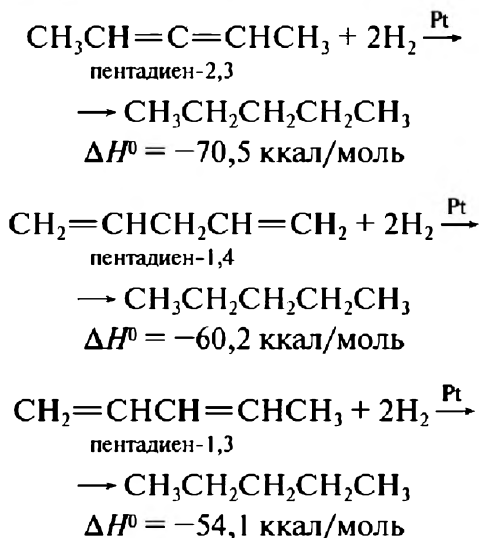


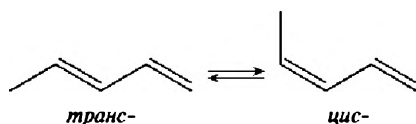
Рис. 13.10. Энтальпии каталитического гидрирования изомерных пентадиенов

нальных алкенах, например в бутене-1, составляет, как мы помним (см. лекцию 11), 30,4 ккал/моль (127 кДж/моль). Для кумулена (пентадиен-2,3) она оказывается в расчете на одну двойную связь почти на 10 ккал/моль больше, а для несопряженного диена (пентадиен-1,4) — точно такой же, но на 3 ккал/моль более низкой для сопряженного пентадиена-1,3. Из этих данных ясно следует, что относительная термодинамическая стабильность изомерных диенов падает в следующем порядке:

*сопряженный диен > несопряженный диен >
> кумулен.*

Как и в ряду алкенов, *транс*-изомеры стабильнее *цис*-изомеров. Например, при исследовании взаимопревращений *транс*-пентадиена-1,3 и *цис*-пентадие-

на-1,3 (13.1) было установлено, что первый стабильнее второго примерно на 1 ккал/моль.



$$\Delta H^0 = 4,23 \pm 0,75 \text{ кДж/моль} \quad (13.1)$$

13.2. Спектральные характеристики диенов

13.2.1. ИК-спектроскопия

ИК-спектры диенов во многом схожи с ИК-спектрами алкенов. В них всегда наблюдаются полосы валентных колебаний одинарных связей ν_{CH} и ν_{CC} . Полосы валентных колебаний ν_{CH} атомов водорода при двойной связи смещены в сторону более высоких частот по сравнению с положением тех же полос для атомов водорода при sp^3 -гибридных атомах углерода. Эти полосы средней или высокой интенсивности обычно лежат в области от 3000 до 3100 см^{-1} . Такую полосу (она помечена красной стрелкой) мы видим в ИК-спектре *транс*-пентадиена-1,3 (рис. 13.11). Две полосы валентных колебаний двойных связей $\text{C}=\text{C}$ $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ (помечены синими стрелками) лежат в области 1650 и 1600 см^{-1} .

В ИК-спектрах алленов сильная полоса антисимметричных валентных колебаний $\nu_{\text{C}=\text{C}=\text{C}}$ лежит в области 1930—1960 см^{-1} . Для несимметричных алленов $\text{X}-\text{CH}=\text{C}=\text{CH}_2$, если X — не алкильный заместитель, в этой области появляются две полосы. Полоса симметричных валентных колебаний $\nu_{\text{C}=\text{C}=\text{C}}$ в области 1060—1075 см^{-1} малоинтенсивна или не проявляется вовсе.

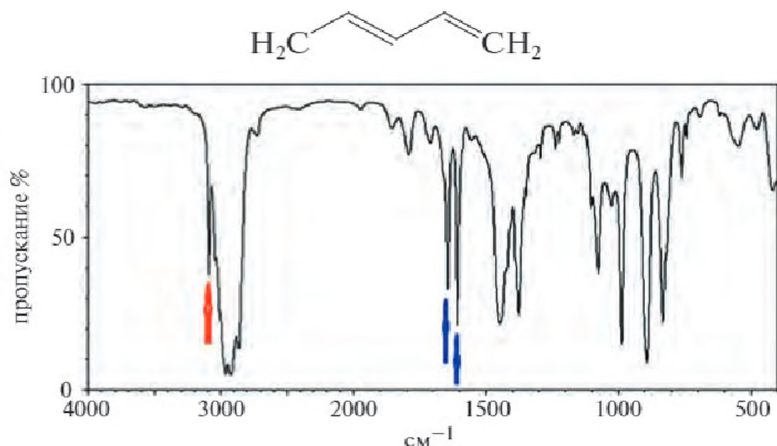
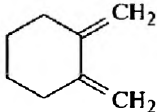



Рис. 13.11. ИК-спектр пентадиена-1,3 (чистая жидкость)

13.2.2. Спектроскопия в УФ и видимой области

В спектрах диенов в УФ и видимой области полоса $\pi \rightarrow \pi^*$ -перехода, которая в спектре этилена лежит в области вакуумного ультрафиолета (162 нм), появляется в более длинноволновой области и отчетливо наблюдается. Как ясно видно из диаграммы МО, показанной на рис. 13.6, щель между граничными МО в бутадиене-1,3 резко уменьшается. Поэтому полоса $\pi \rightarrow \pi^*$ -перехода смещается в длинноволновую область, и ее максимум лежит при 218 нм. Введение алкильных заместителей к двойным связям и увеличение длины цепи сопряжения приводят не только к дополнительному bathochromic сдвигу максимума полос поглощения, но также и к росту интенсивности полос (табл. 13.2). Измерения спектров сопряженных диенов и других ненасыщенных соединений обычно проводят в таких растворителях, как циклогексан или этанол, которые прозрачны в УФ-области. В качестве

Таблица 13.2. Положения и интенсивности полос $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходов в оптических спектрах диенов и полиенов

Соединение	$\lambda_{\text{макс}}$ нм	ϵ , л/моль · см	Растворитель
Диены			
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	218	23 000	циклогексан
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	223	25 000	этанол
$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	242	26 000	этанол
	220	10 000	изооктан
	259	10 000	этанол
$\text{CH}_3(\text{CH}=\text{CH})_2\text{CH}_3$	227	24 000	циклогексан
Полиены			
$\text{CH}_3(\text{CH}=\text{CH})_3\text{CH}_3$	263	45 000	гексан
$\text{CH}_3(\text{CH}=\text{CH})_4\text{CH}_3$	326	125 000	гексан

примера на рис. 13.12 показан УФ-спектр циклопентадиена.

Положения максимумов поглощения $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходов в оптических спектрах сопряженных диенов можно рассчитать с помощью эмпирических правил Вудворда — Физера, представляющих собой аддитивную схему, в которой каждому структурному фрагменту приписан соответствующий инкремент.

Существует большое количество сопряженных полиенов, в которых чередуются двойные и простые связи углерод-углерод. Такие полиены выполняют очень важные биологические функции в живых организмах. Мы уже встречались с некоторыми из них в лекции 2. На рис. 13.13 приведены четыре таких углеводорода, построенных из изопреновых звеньев.

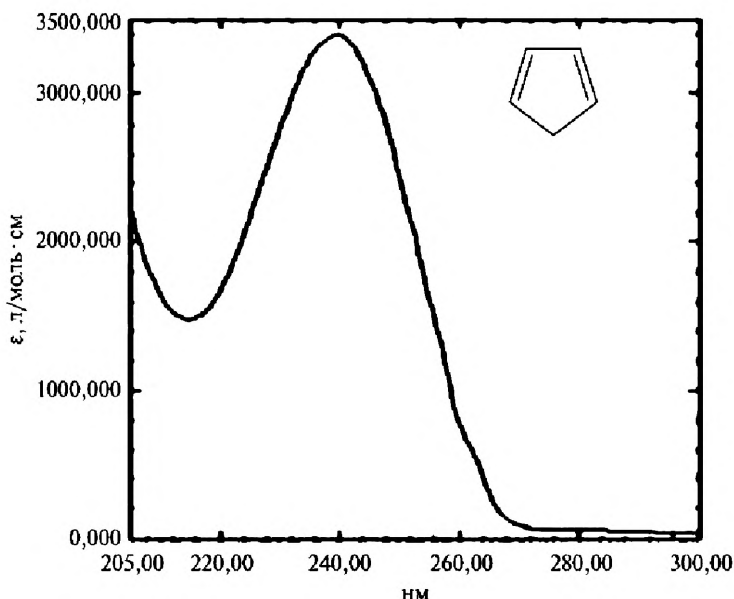


Рис. 13.12. УФ-спектр цикlopentadiена

Они поглощают уже в видимой области спектра. Ликопин (11) и каротины (12, 13) придают цвет томатам и моркови. Со скваленом (14), предшественником всех стероидов, мы встречались в лекции 9, где я рассказывал вам о замечательной каскадной реакции его трансформации в ланостерин. Каротин окисляется ферментами печени в ретинол и ретиналь, ответственный за наше зрение.

13.2.3. Спектроскопия ^1H -ЯМР

Спектры протонного магнитного резонанса диенов всегда содержат сигналы атомов водорода при двойных связях, которые обычно находятся в области 5—6,5 м.д. и имеют сложную мультиплетную структуру. Резонансные сигналы протонов при двойных свя-

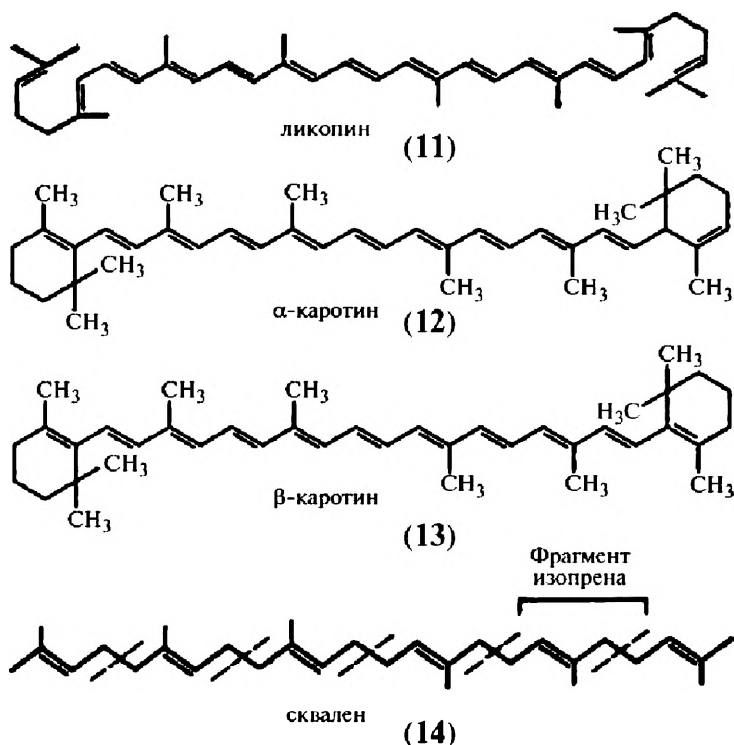


Рис. 13.13. Ликопин и каротины придают цвет томатам и моркови, а скавален является предшественником всех стероидов

зях в кумуленовых системах лежат в области 4,4—4,9 м.д. В качестве примера на рис. 13.14 показан спектр ^1H -ЯМР *транс*-пентадиена-1,3, записанный на приборе с резонансной частотой 400 МГц. Химические сдвиги сигналов и отнесение приведены на врезке. Видно, что, кроме обычно легко различаемых констант вицинального спин-спинового взаимодействия $^3J_{\text{HH}}$, в спектре проявляются и дальние КССВ.

На рис. 13.15 приведены значения химических сдвигов в спектрах ^1H -ЯМР нескольких диенов, а на

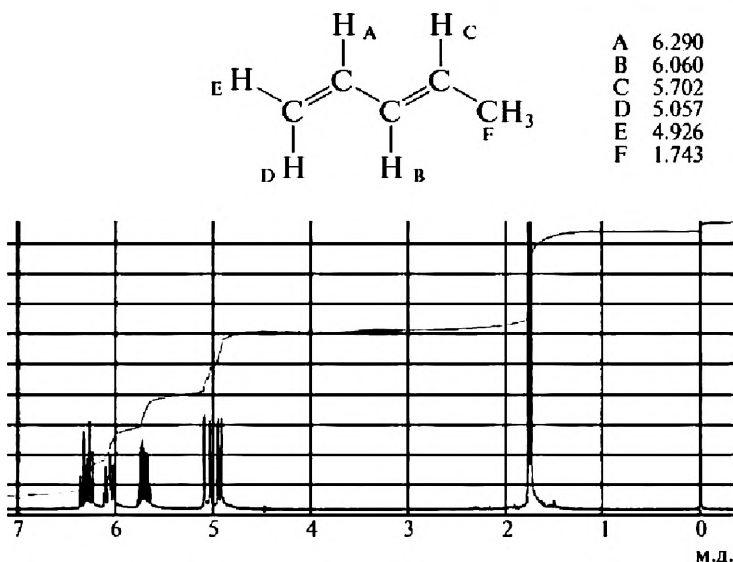
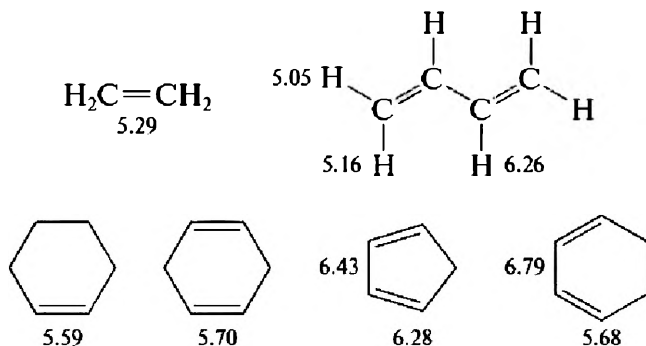
Рис. 13.14. Спектр ^1H -ЯМР *транс*-пентадиена-1,3

рис. 13.16 — значения КССВ J_{HH} в спектре бутадиена.

Обратите внимание на то, что и для диенов строго выполняется соотношение $^3J_{\text{HH}}(\text{транс}) > ^3J_{\text{HH}}(\text{цис})$. Анализ спектров ^1H -ЯМР диенов и полиенов и отне-

Рис. 13.15. Химические сдвиги в спектрах ^1H -ЯМР некоторых алкенов и диенов

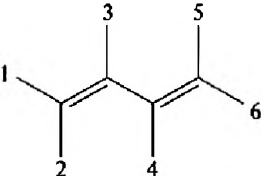
	$J(1,2)$	$J(1,3)$	$J(1,4)$	$J(1,5)$	$J(1,6)$
	1.74	10.17	-0.86	0.60	1.30
	$J(2,3)$	$J(2,4)$	$J(2,5)$		$J(3,4)$
	17.05	-0.83	0.60		10.41

Рис. 13.16. Значения КССВ J_{HH} в спектре бутадиена

сение сигналов в них часто представляют собой весьма трудоемкую процедуру. Иногда для отнесений приходится использовать критерий знаков дальних КССВ. Но в целом этот вид спектроскопии всегда позволяет определить структуру соединения.

13.2.4. Спектроскопия ^{13}C -ЯМР

Спектроскопия ^{13}C -ЯМР — наиболее надежный и информативный метод структурной идентификации диенов всех видов. В спектрах всегда отчетливо проявляются сигналы олефиновых атомов углерода в области от 110 до 160 м.д. Например, в спектре ^{13}C -ЯМР бутадиена сигналы $\text{C}_{1,4}$ лежат при 117,5 м.д., а сигналы $\text{C}_{2,3}$ — при 138,1 м.д. В спектрах алленов сигнал центрального sp -гибридного углерода лежит в области 200—220 м.д., а сигналы концевых sp^2 -гибридных углеродов — в области от 73 до 120 м.д.

Существуют аддитивные схемы, которые позволяют рассчитать химические сдвиги по инкрементам заместителей, а также более сложные программы для их предсказания. Базы спектральных данных содержат спектры десятков тысяч органических молекул, и химик всегда может сравнить спектр своего соединения с имеющимися в них, что часто позволяет сразу определить структуру. В качестве примера на рис. 13.17 показан спектр ^{13}C -ЯМР *транс*-пентадиена-1,3.



Рис. 13.17. Спектр ^{13}C -ЯМР *транс*-пентадиена-1,3 на частоте 25 МГц

Еще раз напоминаю вам, что в спектрах, которые записываются в режиме полного двойного резонанса с протонами, интенсивности сигналов в большинстве случаев нельзя использовать для количественных определений, поскольку они зависят не только от числа атомов углерода, но искажены вследствие различных времен релаксации и эффектов Оверхаузера. Это отчетливо видно в спектре изопрена (рис. 13.18). Сигнал «четвертичного углерода» C_2 в нем существенно занижен по интенсивности по сравнению с другими.

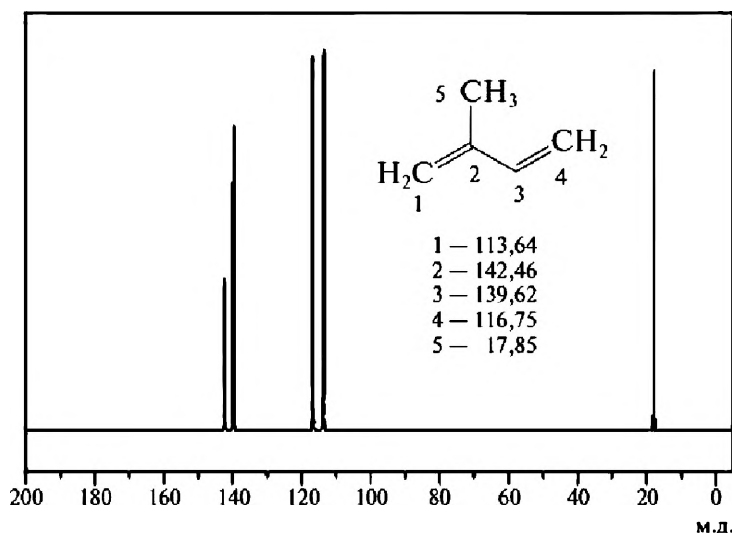


Рис. 13.18. Спектр ^{13}C -ЯМР изопрена на частоте 25 МГц

13.2.5. Масс-спектрометрия

В масс-спектрах диеновых углеводородов обычно присутствуют достаточно интенсивные пики молекулярных ионов $M^{+\cdot}$. По масс-спектру можно определить молекулярную массу, а по интенсивности пика $(M + 1)^{+}$ и число присутствующих в молекуле атомов водорода. Но по масс-спектрам не удастся определить взаимное расположение двойных связей, а также распознать *цис*- и *транс*-изомеры. Основное направление фрагментации $M^{+\cdot}$ — разрыв связей $C-C$ и $C-H$ в аллильном положении. Поэтому, как и в спектрах алкенов, появляется алкеновая серия дочерних ионов $(C_nH_{2n-3})^{+}$.

В качестве примеров на рис. 13.19 и 13.20 показаны масс-спектры двух изомерных диенов C_5H_8 — изопрена и пентадиена-2,3. В масс-спектре изопрена пик иона $(M - 1)^{+}$, возникшего за счет расщепления связи $C-H$ в аллильном положении, даже более интен-

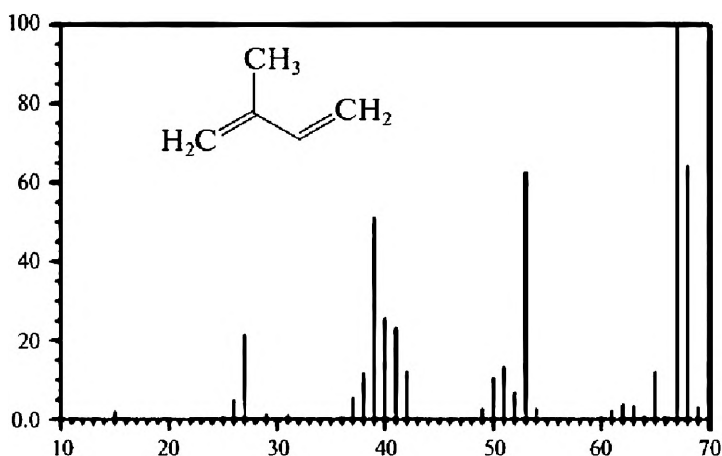


Рис. 13.19. Масс-спектр изопрена (электронный удар)

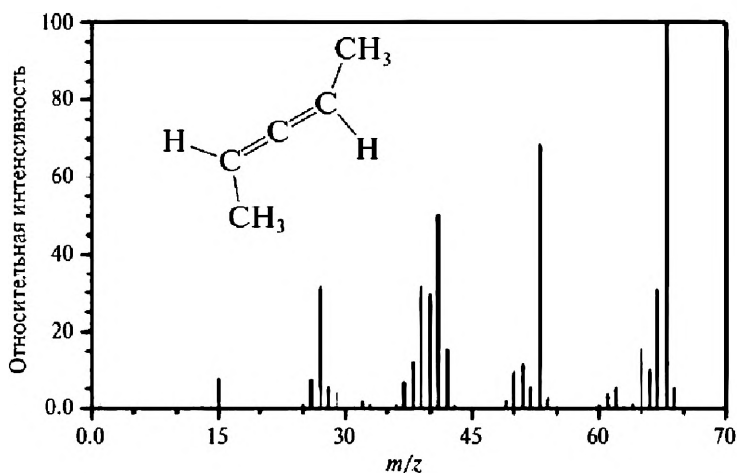
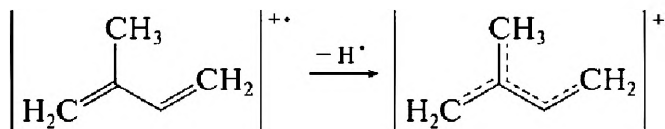


Рис. 13.20. Масс-спектр пентадиена-2,3 (электронный удар)

вен, чем пик $(M)^{+•}$. В этом случае образуется полностью делокализованный катион $(C_5H_7)^+$ (15):



В спектре аллена — пентадиена-2,3 — пик $(M-1)^+$ присутствует, но значительно менее интенсивен. Найдите сами объяснение этому факту.

13.2.5. Потенциалы ионизации и электронное сродство диенов

Значения потенциалов ионизации, электронного и протонного сродства для диенов начала ряда представлены в таблице 13.3. Ряд закономерностей в изменениях этих величин проявляется очень отчетливо. Появление двойной связи и увеличение длины цепочки сопряжения в ряду этан — этилен — бутадии-

Таблица 13.3. Значения потенциалов ионизации (ПИ), электронного сродства (ЕА) и сродства к протону диенов (ПА)

Соединение	ПИ, эВ	ЕА, эВ	ПА, кДж/моль
Этан	11,65	–2,05	
Этилен	10,51	–1,78	680,5
Аллен	10,19		775,3
Бутадиен-1,2	9,20		778,9
Бутадиен-1,3	9,07	–0,846	783,4
Изопрен	8,85	–0,795	826,4
2,3-Диметилбутадиен	8,72		
Циклопентадиен	8,58		821,6
Циклогексадиен-1,3	8,40		837
Гексатриен-1,3,5	8,26		
Октатетраен-1,3,5,7	7,8		
Циклооктатетраен	8,63	0,60	

ен-1,3 — гексатриен-1,3,5 — октатетраен-1,3,5,7 приводит к ожидаемому уменьшению потенциалов ионизации. Введение донорных алкильных заместителей приводит к дополнительному уменьшению ПИ. Обратите внимание на весьма интересный факт. При переходе от октатетраена-1,3,5,7 к циклооктатетраену (ЦОТ) ПИ растет на 0,8 эВ! Мы легко находим этому объяснение — в неплоской молекуле ЦОТ нарушается сопряжение между двойными связями.

Количество данных по величинам электронного сродства диенов ограничено. Анион-радикал бутадиена метастабилен, как и анион-радикалы этана и этилена. Однако отчетливо видно, что ЕА при переходе от алкенов к сопряженным диенам существенно увеличивается. Уменьшается энергетическая щель между граничными орбиталями и существенно понижается энергия НВМО, на которую присоединяется допол-

нительный электрон (см. диаграмму МО на рис. 13.6). Аномально выглядит значение E_A ЦОТ, но к этому вопросу мы вернемся в одной из лекций, когда будем рассматривать проблему ароматичности дианиона ЦОТ. Протонное сродство в газовой фазе, как и следовало ожидать, растет с увеличением цепи сопряжения. Полагаю, что вы легко самостоятельно найдете объяснение различию ПА изомерных бутадиена-1,2 и бутадиена-1,3.

Данные таблицы 13.3 дают нам основание предполагать, что диены должны значительно более активно вступать во взаимодействие как с электрофилами, так и с нуклеофилами.

13.3. Методы получения диенов в промышленности

Бутадиен-1,3 и изопрен относятся к числу важнейших мономеров, которые производятся химической промышленностью. Объем производства бутадиена-1,3 в 2016 г. превысил 12 млн т, а объем производства изопрена приближается к 1 млн т. Темп прироста производства обоих мономеров составляет около 3% в год. Бутадиен — основной мономер для получения синтетических каучуков. Из него производится большинство каучуков общего назначения (стереорегулярные 1,4-*цис*-бутадиеновые, бутадиен-стирольные), а также каучуки специального назначения — бутадиен-акрилонитрильные, бутадиен-метилвинилпиридиновые. Он используется также для производства синтетических смол и некоторых пластмасс (АБС-пластики).

АБС-пластик — сополимер акрилонитрила с бутадиеном и стиролом, пропорции которых могут изменяться в широких

пределах (15—35% акрилонитрила, 5—30% бутадиена и 40—60% стирола). — ударопрочная техническая термопластическая смола.

Бутадиен является также промежуточным продуктом в производстве адиподинитрила, хлоропрена, бутиленгликоля, циклододекатриена и 1,4-гексадиена. Мировое потребление бутадиен-стирольных каучуков в 2014 г. превысило 5 млн т, потребление бутадиеновых каучуков — 3,1 млн т, а потребление АБС-пластиков составило 6,9 млн т. Полиизопреновые каучуки имеют ту же структуру, что и натуральный каучук, и по своим свойствам наиболее близки к нему.

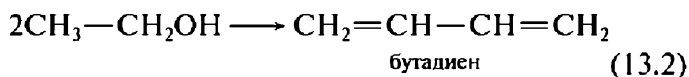
Каучуконосы лучше всего произрастают не далее 10° на север и на юг от экватора. Поэтому эта полоса шириной 1300 км по обе стороны от экватора известна как «каучуковый пояс». Основным каучуконосом является гевея бразильская, в соке которой содержится до 35% латекса. Каждое дерево, кору которого надрезают, дает около 200 г латекса в день (рис. 13.21). На плантациях во Вьетнаме, Таиланде и Индии, которые сейчас являются крупнейшими производителями и поставщиками натурального каучука, фермеры получают до 1800 кг латекса с 1 га в год. Мировое производство натурального каучука в 2016 г. превысило 11 млн т.

После того как был открыт процесс вулканизации (Чарлз Гудьир, 1844 г.), позволивший превращать натуральный каучук в резину, начался стремительный рост потребности в нем. В начале прошлого века во всех странах развернулись исследования, направленные на получение синтетического каучука. В 20—40-х гг. прошлого столетия было разработано несколько промышленных процессов получения бутадиена и бутадиеновых каучуков из него. Выдающимся достижением на этом пути, бесспорно, является синтез бутадиена из этанола, разработанный С.В. Лебедевым. По



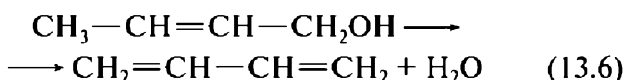
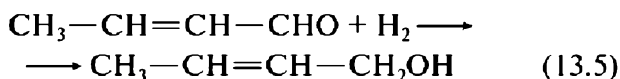
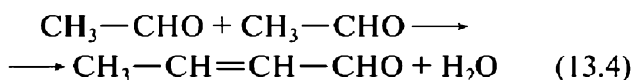
Рис. 13.21. Сбор латекса

методу С.В. Лебедева спирт непосредственно в одну стадию превращается в бутадиен при пропускании его паров при 400—500 °С над катализатором (Al_2O_3 , ZnO), обладающим одновременно дегидрирующим и дегидратирующим действием. Суммарно процесс выражается уравнением (13.2):



Механизм этой реакции включает стадию дегидрирования этанола в ацетальдегид (13.3), стадию кротоновой конденсации двух молекул ацетальдегида (13.4), стадию гидрирования кротонового альдегида

(13.5) и последнюю стадию дегидратации непредельного спирта (13.6):

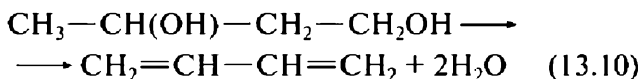
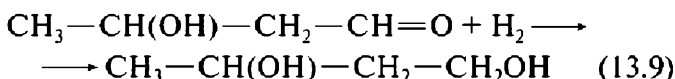
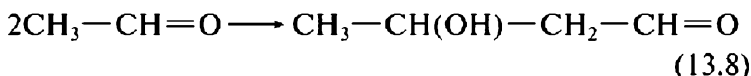


**Сергей Васильевич
Лебедев**
(25.07.1874—2.05.1934)

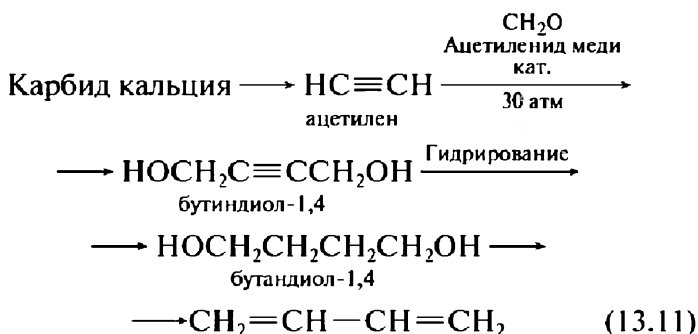
Он родился в польском городе Люблин в семье учителя русской словесности и рано лишился отца. Окончил гимназию в Варшаве и уже в ранние годы решил стать химиком. Поступив на физико-математический факультет Петербургского университета, он окончил его в 1900 г. с дипломом первой степени. После окончания давал уроки физики в средних учебных заведениях и работал в лаборатории на мыловаренном заводе братьев Жуковых. В 1902 г. был приглашен в Петербургский университет лаборантом отделения технической и аналитической химии. В 1906 г. в Париже работал в Сорбонне у профессора Виктора Анри. Весной 1911 г. сдал магистерский экзамен, а в 1913 г. защитил диссертацию, за которую получил премию и золотую медаль Российской академии наук. В 1913 г. был избран приват-доцентом Петербургского университета. Работая в лаборатории А.Е. Фаворского, он исследовал кинетику и механизм термической полимеризации бутадиена-1,3 и аллена, впервые (1910 г.) получил образец синтетического каучука. В 1917 г. был избран заведующим кафедрой в Военно-медицинской академии.

В 1926 г. ВСНХ СССР объявил международный конкурс по разработке промышленного способа синтеза каучука из отечественного сырья. К 1 января 1928 г. в жюри нужно было представить описание способа, схему промышленного получения продукта и 2 кг каучука. Победителем конкурса стала группа исследователей, которую возглавлял С.В. Лебедев. Исходным соединением для синтеза бутадиена был взят этиловый спирт. В качестве катализатора полимеризации 1,3-бутадиена Лебедев выбрал металлический натрий, впервые примененный для полимеризации непредельных углеводородов русским химиком А.А. Кракау. В 1930 г. под руководством Лебедева было начато строительство опытного завода и исследовательской лаборатории. С 1932 г. на заводе началось промышленное производство отечественного синтетического каучука.

В Германии в 40-х гг. и в годы Второй мировой войны бутадиен-1,3 в промышленности получали из ацетилену двумя способами. В четырехстадийном процессе ацетилен сначала гидратировали в ацетальдегид по Кучерову (13.7), затем проводилась альдольная конденсация ацетальдегида в щелочной среде (13.8), альдоль восстанавливали в 1,3-бутиленгликоль (13.9) и его дегидратация над кислым фосфатным катализатором приводила к конечному продукту (13.10). Таким образом, немецкие химики в четыре отдельные стадии осуществили тот же процесс, который у С.В. Лебедева проходил в одну.



О втором способе, который предложил Вальтер Реппе, я уже рассказывал в предыдущей лекции. Бутадиен-1,3 получали в три стадии (13.11):



Производство по этой схеме было запущено в Людвигсхафене в 1943 г. Как катализатор в реакции был использован ацетиленид одновалентной меди. За два года здесь было синтезировано 30 000 т бутиндиола.

Основным методом получения бутадиена в промышленности сейчас стало каталитическое дегидрирование бутан-бутиленовой фракции нефтепереработки. По одной из схем бутан сначала дегидрируют в бутены в «кипящем» слое алюмохромового катализатора при 560—600 °С, и бутены выделяют экстрактивной ректификацией с водным ацетоном или ДМФА. На второй стадии бутены разбавляют перегретым паром и дегидрируют в бутадиен на хромкальцийникельфосфатном катализаторе в адиабатическом реакторе при 600—660 °С. Бутадиен выделяют экстрактивной ректификацией с безводным ацетонитрилом или ДМФА. Бутадиен получают также из фракции C₄ пиролиза жидких и газообразных нефтепродуктов, получаемой при производстве этилена. Выделение проводят при помощи экстрактивной ректификации диметилформамидом.

При экстрактивной ректификации к разделяемым веществам добавляют высококипящий растворитель с температурой кипения, на 50°C и более превышающей температуры кипения компонентов (N-метилпирролидон, диметилформамид, N-формилморфолин и др.) и не образующий с ними азеотропов. Это резко увеличивает селективность и эффективность разделения. Метод широко применяется в промышленности для выделения и очистки алкенов, алкадиенов (бутадиена, изопрена), а также для выделения бензола и его гомологов, стирола из продуктов пиролиза и каталитического риформинга нефтяных фракций.

13.4. Лабораторные методы получения диенов

Для синтеза диенов в лаборатории широко используются те же стратегические подходы и те же методы, которые применяются в синтезе алкенов. Для того чтобы получить целевой диен с максимальным выходом при минимальных загрязнениях побочными продуктами, в качестве исходных соединений используют функциональные производные алифатического ряда.

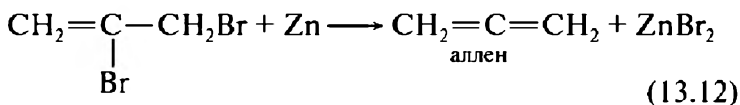
Группа методов, в которых сохраняется число углеродных атомов в соединении, включает реакции дегидрогалогенирования и дегалогенирования галоидалканов и галоидалкенов, дегидратацию спиртов, гидрирование алкинов и некоторые другие реакции. В этом случае одна или две двойные связи $\text{C}=\text{C}$ образуются внутри скелета исходной молекулы.

Вторая группа методов, которая широко используется в органическом синтезе сейчас, включает образование новой двойной связи $\text{C}=\text{C}$ между фрагментами двух исходных веществ, в одном из которых уже присутствует двойная связь в нужном положении. В эту группу входят реакция Виттига и родственные ей про-

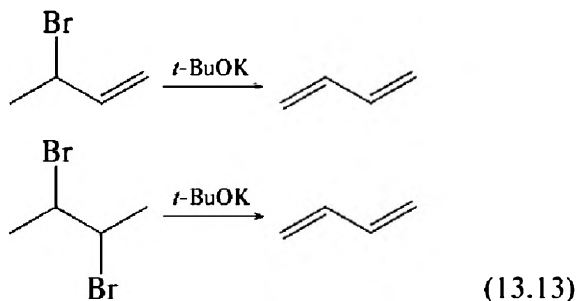
цессы, которые мы рассматривали в лекции по алкенам.

К третьей группе относятся реакции, в которых σ -связью соединяются фрагменты с изначально присутствующей двойной связью. Таковы реакции кросс-сочетания, которые мы также детально рассмотрели в лекции по химии алкенов.

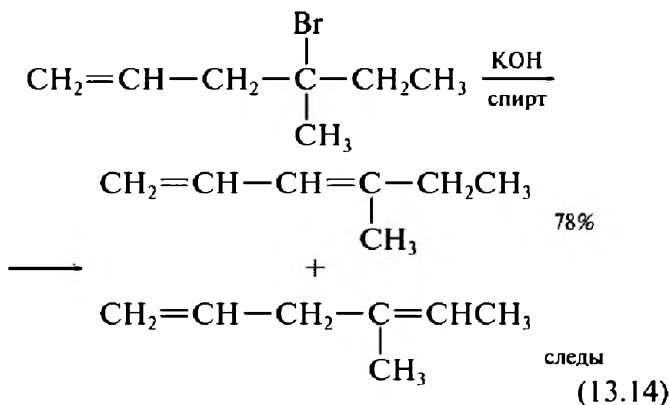
Входящие в число методов первой группы классические реакции дегидрогалогенирования и дегалогенирования галоидалканов и галоидалкенов протекают под действием тех же реагентов, которые использовались в синтезах алкенов. Дегалогенирование вицинальных дигалоидопроизводных, уже содержащих двойную связь, можно осуществить металлическим цинком (13.12):



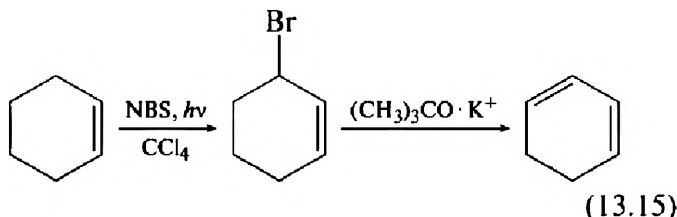
При дегидрогалогенировании действием сильных оснований необходимо использовать пространственно объемные основания, для того чтобы избежать побочных реакций нуклеофильного замещения (13.13):



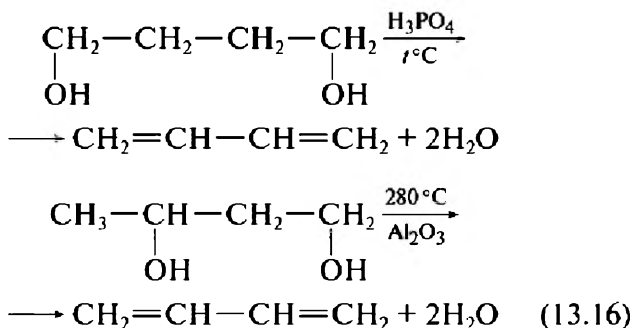
В реакциях дегидрогалогенирования всегда образуются термодинамически наиболее устойчивые сопряженные диены. Вот пример (13.14):



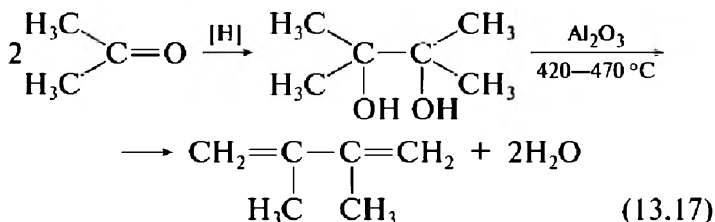
Один из часто используемых в лабораторной практике путей перехода от алкенов к сопряженным диенам — сочетание радикального бромирования по Циглеру с последующим дегидрогалогенированием (13.15):



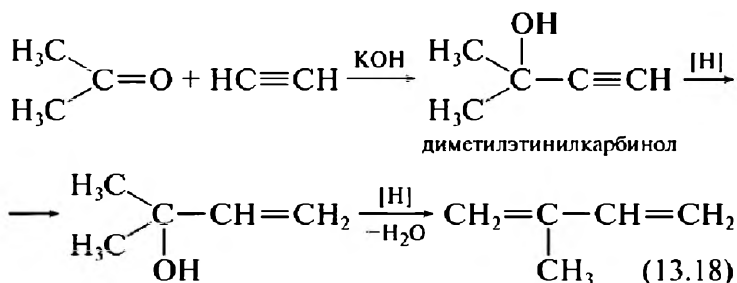
Дегидратацию 1,3- и 1,4-диолов осуществляют их нагреванием с минеральными кислотами или пропусканием паров над катализаторами кислой природы (13.16):



2,3-Диметилбутадиен-1,3 получают дегидратацией пинакона, который образуется при одноэлектронном восстановлении ацетона (13.17):

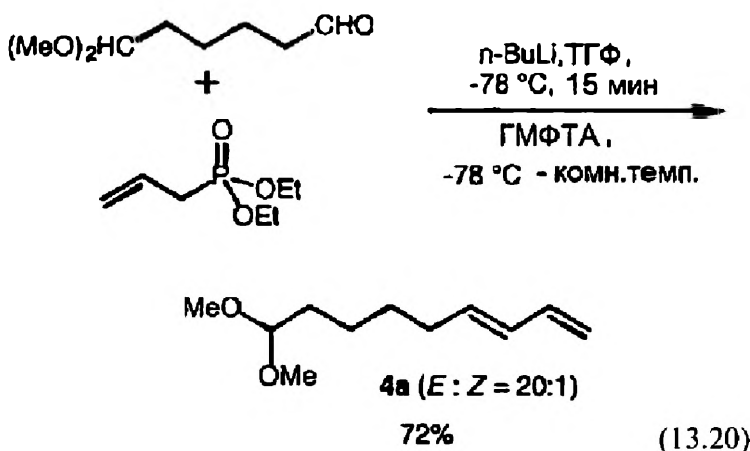
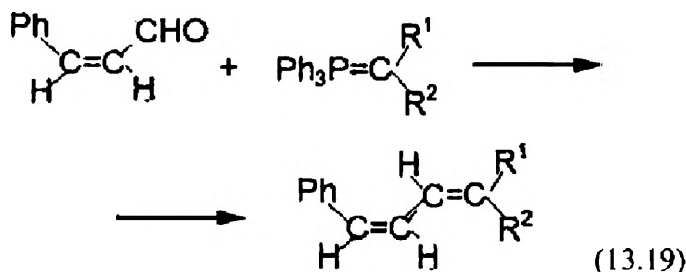


Ацетон является также исходным соединением и в синтезе изопрена, разработанном А.Е. Фаворским (13.18):



Эти классические реакции требуют довольно жестких условий, которые не могут быть использованы для синтеза многих функционально замещенных диенов разных типов. А именно такие диены представляют наибольший интерес в современном тонком органическом синтезе. Реакцию Виттига, которая свободна от этих недостатков, можно использовать для синтеза сопряженных диенов в двух вариантах. Чаще всего исходят из легко доступных α,β -непредельных альдегидов или кетонов (13.19). Но используется и второй вариант, когда двойная связь присутствует в фосфорном илиде или в фосфонате, если применяется вариант реакции Хорнера — Уодсворта — Эм-

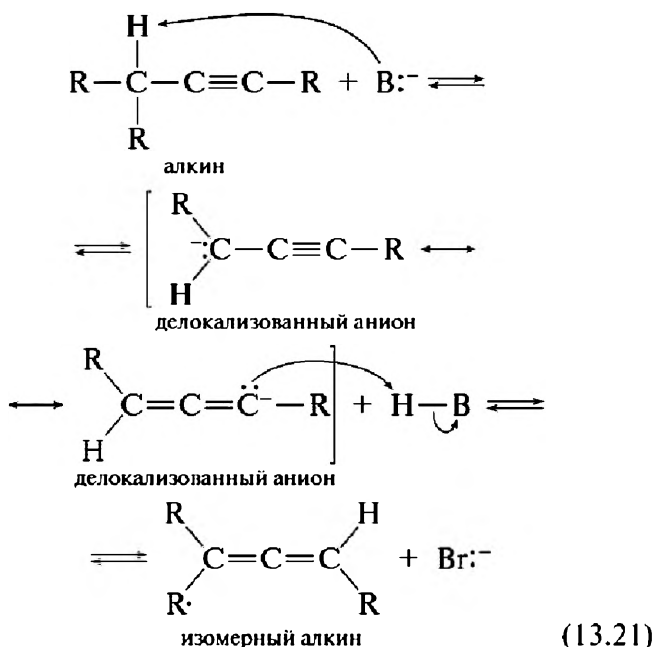
монса. Ниже представлен один из современных примеров его применения (13.20).



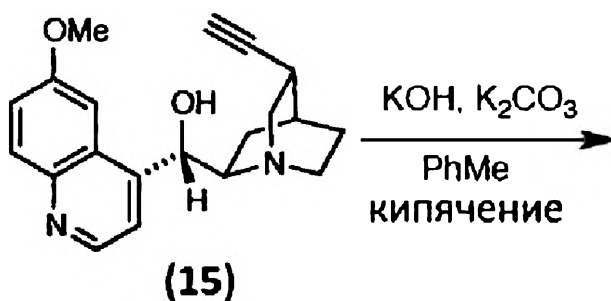
Особые методы используются в синтезе алленов, которые мы сейчас и рассмотрим.

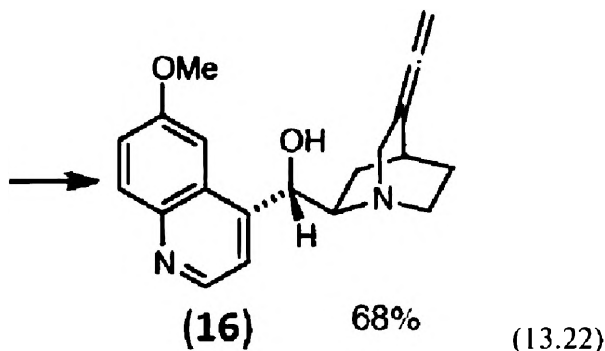
13.4.1. Синтез алленов

Один из методов синтеза алленов мы уже разобрали в предыдущей лекции — это открытая А.Е. Фаворским ацетилен-алленовая перегруппировка алкинов и алленов под действием сильных оснований (KNH_2 , $\text{KHNCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, алкоголяты), протекающая через стадию образования делокализованного аниона (13.21):

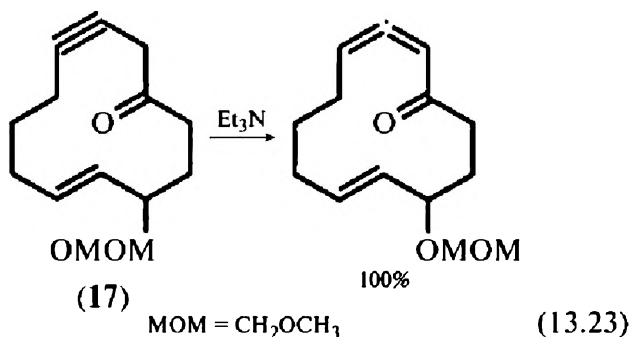


Препаративная ценность этой реакции ограничивается такими алкинами, в которых радикалы R не содержат атомов водорода в α-положениях к кратным связям, а поэтому невозможна дальнейшая изомеризация. Например, алкинильное производное алкалоида ряда хинина (15) перегруппировывается в аллен (16) с выходом 68% (13.22):





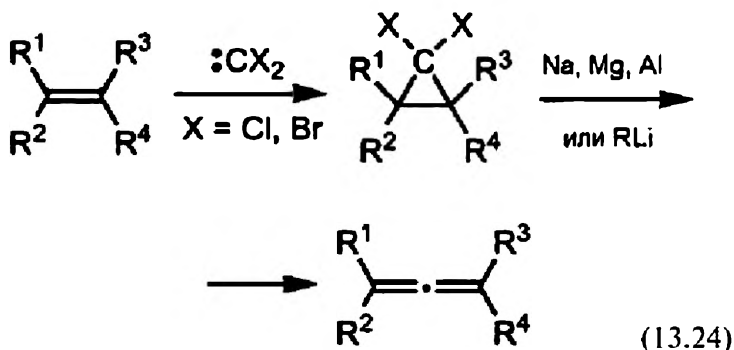
Но еще более интересна изомеризация макроциклического кетона с интернальной тройной связью в 12-членном цикле (17) (13.23):



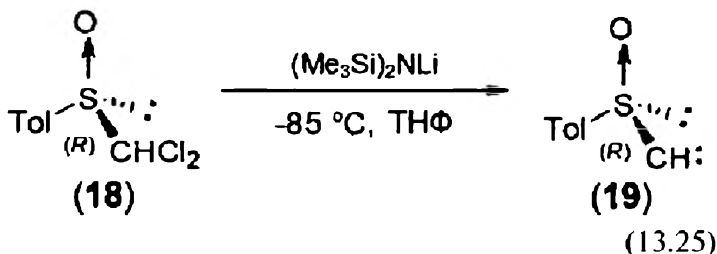
В этом случае депротонирование CH_2 -группы, находящейся между тройной связью и карбонилем, легко протекает даже под действием такого слабого основания, как триэтиламин. В образовавшемся макроциклическом аллене уже нет групп CH_2 с такой высокой кислотностью, а поэтому не происходит и дальнейшей изомеризации.

Гем-дигалоциклопропаны, как мы уже знаем, легко можно получать при взаимодействии дигалокарбенов с алкенами (см. лекцию 11). В 1958 г. Деринг и ЛаФламм показали, что при действии сильных восстановителей,

таких как магний, алюминий или натрий, в эфирных растворителях или литийорганических соединений в мягких условиях происходит раскрытие трехчленного цикла с образованием алленов (13.24):



В дальнейшем было предложено несколько модификаций этого метода. Одна из наиболее интересных такова. В качестве предшественника карбена вместо галоформа используется хиральный толил(дихлорметил)сульфоксид (18). Как вам уже известно, сульфоксиды с двумя разными органическими радикалами при атоме серы хиральны (см. лекцию 7). При действии гексаметилдисилазида лития в ТГФ при низкой температуре толил(дихлорметил)сульфоксид легко образует хиральный карбен (19) (13.25).



Он, в свою очередь, с высоким выходом присоединяется к алкенам, в том числе к функционально заме-

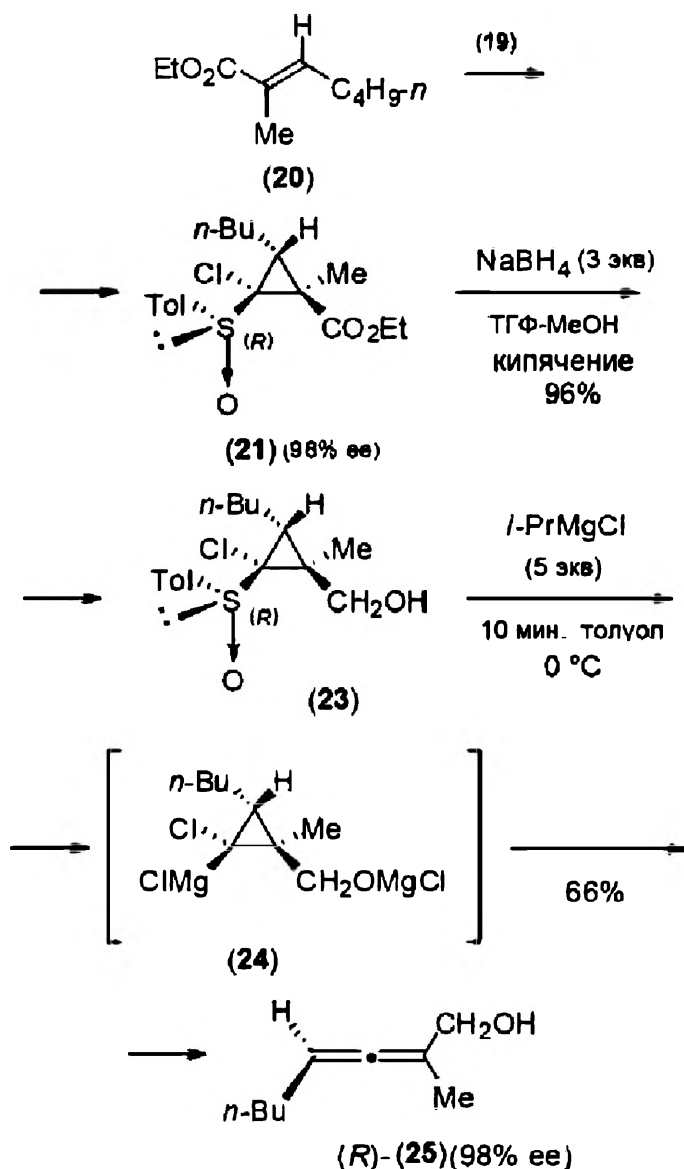


Рис. 13.22. Синтез хирального аллена (25)

шенным. α,β -Непредельные карбонильные соединения очень широко используются в органическом синтезе и служат предшественниками многих интересных структур. На рис. 13.22 показана схема синтеза хирального аллена (25), который осуществил профессор Сато. Первые две его стадии не требуют особых разъяснений. Карбен (19) присоединяется к эфиру непредельной кислоты, который далее восстанавливается борогидридом натрия до спирта.

Интересна следующая стадия. Обработка спирта (23) изопропилмагнийхлоридом приводит к расщеплению связи C—S и образованию «магниевого карбеноида». Вспомните, с такого типа соединениями мы встречались, анализируя механизм реакции Симмонса — Смита в лекции 11. Именно он далее и перегруппировывается в хиральный аллен (25). Суммарный выход в 66% в четырехстадийном синтезе можно считать очень хорошим.

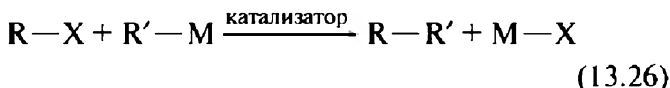
Области синтетического использования алленов непрерывно расширяются, и в связи с этим появляются все новые методы синтеза соединений этого класса.

13.4.2. Реакции кросс-сочетания в синтезах сопряженных диенов

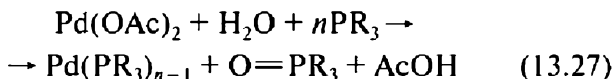
В лекции 11, посвященной химии алкенов, мы уже познакомились с двумя реакциями этого типа, которые стали, по существу, основными методами построения сложных органических структур, прежде всего соединений с сопряженными кратными связями. Их бесспорными преимуществами в сравнении с классическими методами являются универсальность, мягкие

условия проведения процессов, толерантность к наличию в субстратах функциональных групп. Исключительная и все возрастающая важность этих методов синтеза оправдывает мое желание еще раз привлечь ваше внимание к ним.

Итак, общее для всех реакций кросс-сочетания уравнение выглядит так (13.26):

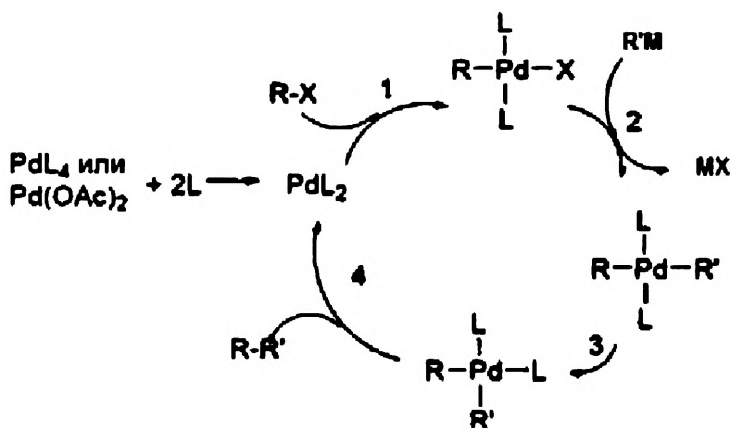


Во всех этих реакциях в качестве катализаторов выступают комплексы нульвалентного палладия или даже наночастицы металла. Катализатор, как правило, генерируется *in situ*. В качестве его предшественника используются соли Pd(II), а в качестве восстановителя часто выступает триарилфосфин, который в протонных средах сам окисляется до фосфиноксида, например (13.27):



В качестве субстратов RX в реакциях кросс-сочетания используются соединения с высокополярными связями C—X: галоидопроизводные алкильного, арильного и винильного типов и их аналоги, например трифлаты.

В качестве элементоорганических производных R'M используются производные бора (реакция Сузуки, см. лекцию 11), производные олова (реакция Стилле), производные цинка (реакция Негиши). Могут быть использованы также производные алюминия и циркония.



R' = алкил, алкенил, арил

Рис. 13.23. Обобщенный каталитический цикл реакций Сузуки, Стилле и Негиши

Все три названные реакции протекают по сходным механизмам. Каталитический цикл для них сходен с каталитическим циклом реакции Сузуки, который мы уже рассматривали. В обобщенном виде он еще раз представлен на рис. 13.23.

Общие наиболее важные стадии в этом цикле — окислительное присоединение (1), трансметаллирование (2), *транс-цис*-изомеризация (3) и восстановительное элиминирование (4). В зависимости от того, какое из элементоорганических соединений R'M применяется, в весьма широких пределах меняется область применимости этих реакций, что и обеспечивает им столь высокую популярность.

Особое место в этом ряду занимает реакция Хека, которая с формальной точки зрения представляет собой замещение водорода при двойной связи в алкене радикалом R. В каталитическом цикле этой реакции, который на рис. 13.24 представлен на примере синтеза

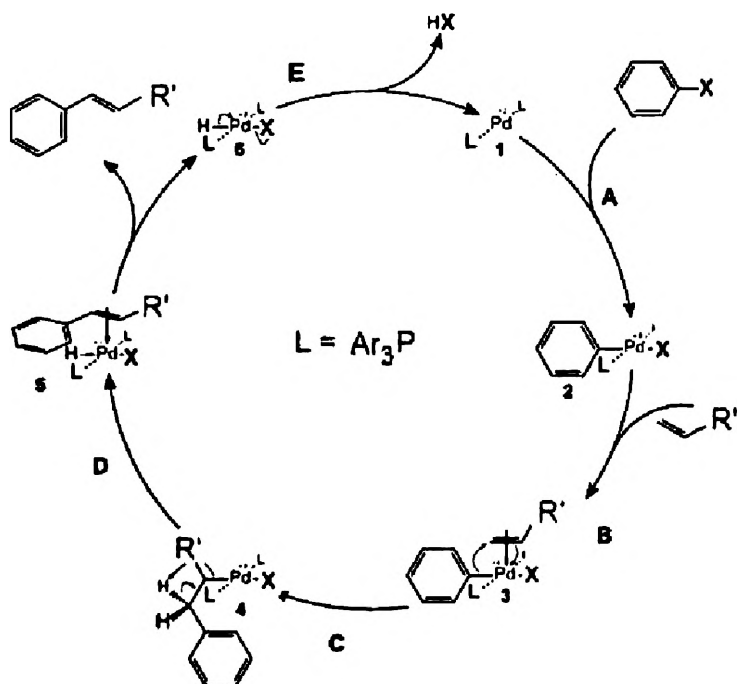


Рис. 13.24. Каталитический цикл реакции Хека

стиролов из галоидбензолов, вслед за стадией окислительного присоединения (А) появляются важные новые стадии — стадия координации алкена (В) на металле, за ней происходит внутрисферная миграция арильной группы от металла к концевому углероду алкена (С) и стадия миграции атома водорода к атому палладия (D), приводящая к гидридному комплексу. Таким образом, механизм реакции Хека существенно отличается от механизмов других трех реакций кросс-сочетания и, соответственно, существенно отлична и область применения этой реакции.

Рассмотрим несколько конкретных примеров использования реакций кросс-сочетания в синтезе со-

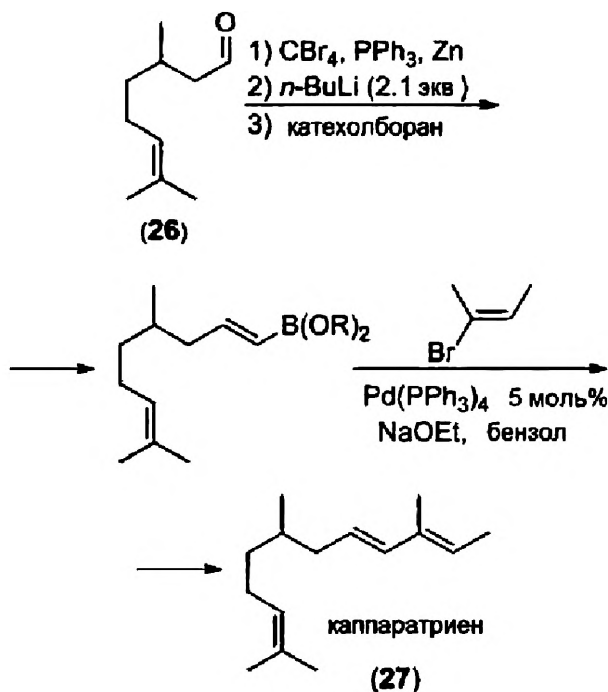
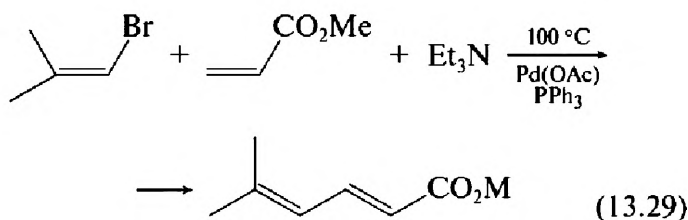
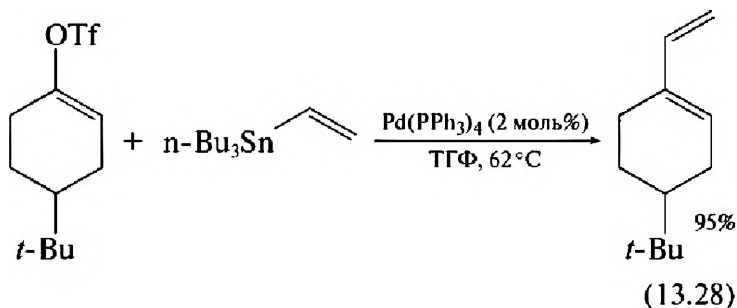


Рис. 13.25. Синтез каппаратриена

пряженных диенов. На рис. 13.25 показана схема синтеза каппаратриена (27), мощного средства против лейкемии, из легко доступного альдегида терпенового ряда цитронеллала (26), с использованием реакции Сузуки.

Я не привел здесь уравнения первых трех стадий синтеза, которые предлагаю вам разобрать самостоятельно.

А вот перед вами пример использования реакции Стилле в синтезе диенов из трифлатов из оригинальной работы Стилле 1986 г. (13.28) и пример синтеза диеновой системы с помощью реакции Хека (13.29).



Завершая рассмотрение методов синтеза диенов, мы можем с уверенностью утверждать, что эта область уже очень хорошо разработана. Сейчас в ней относительно редко возникают задачи, в которых целевым синтетическим продуктом является углеводород, не содержащий функциональных групп, хотя несколько таких примеров я вам привел. Чаше всего исследователю приходится «строить» все более сложные полифункциональные хиральные структуры, где создание диеновой системы на определенном этапе выступает лишь в качестве одной из промежуточных задач. Я напомним вам слова «чародея органического синтеза» Роберта Вудворда, сказанные им в одной из лекций в 1976 г.: «Химия достигла того уровня „золотой зрелости“, когда молекулярная структура любого уровня сложности может быть собрана квалифицированным химиком-синтетиком с помощью уже имеющихся в его распоряжении методов и средств!» Вудворд и его

последователи неоднократно доказывали справедливость этих слов. Но следует иметь в виду, что все возрастающее значение в наши дни при решении синтетических задач приобретает «вопрос цены». Необходимо решить задачу с минимальными затратами времени и труда в условиях, обеспечивающих полную безопасность проведения всех реакций, и так, чтобы при этом возникало минимальное количество отходов. Совершенствованию методов тонкого органического синтеза нет предела, и работы в этом направлении всегда будут актуальны.

13.5. Химические свойства сопряженных диенов

Диены обладают всеми свойствами алкенов. Рассматривая их химические свойства, мы сосредоточим свое внимание на особенностях их химического поведения по сравнению с алкенами в основных типах химических реакций.

Каких же особенностей нам следует ожидать на основе тех знаний, которые мы уже получили? Вернемся еще раз к диаграмме МО бутадиена на рис. 13.6. Обсуждая ее, мы констатировали, что в сопряженных диенах уменьшилась энергетическая щель между граничными МО по сравнению с этиленом. Повысился уровень ВЗМО, и, соответственно, уменьшился потенциал ионизации. Понизился уровень НСМО, и, соответственно, возросло электронное сродство. Следовательно, сопряженные диены должны быть значительно более активны как в реакциях с электрофилами, так и в реакциях с нуклеофилами. Образование делокализованной π -электронной системы дает осно-

вание полагать, что двойные связи в сопряженных диенах могут реагировать как единое целое. Наконец, необходимо также иметь в виду, что сопряженные диены алифатического ряда существуют как равновесные смеси *s-транс*- и *s-цис*-конформеров (см. рис. 13.4), которые относительно легко переходят друг в друга (барьер около 4 ккал/моль) за счет вращения вокруг центральной связи С—С частично двойного характера. Таким образом, именно сопряженные диены должны наиболее сильно отличаться от алкенов в своем реакционном поведении. Рассмотрим конкретные примеры.

13.5.1. Реакции электрофильного присоединения

На рис. 13.26 показаны карты молекулярного электростатического потенциала для бутадиена и аллена.

Ясно видна единая область высокой π -электронной плотности над плоскостью диеновой системы бутадиена-1,3 и две такие области вдоль взаимно перпендикулярных осей в молекуле аллена.

Присоединение галоидоводородов к сопряженным диенам, так же как и присоединение галоидоводоро-



Рис. 13.26. Карты МЭП бутадиена-1,3 и аллена

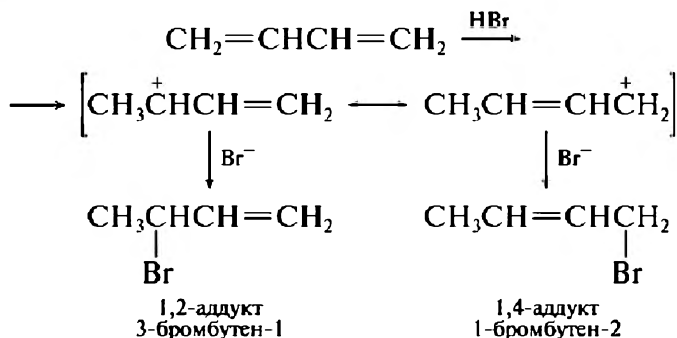


Рис. 13.27. Присоединение HBr к бутадиену-1,3

дов (в нашем случае это молекула HBr) к алкенам (см. лекции 9 и 11), протекает в две последовательные стадии (рис. 13.27).

Атака протона по одному из концевых углеродов бутадиена-1,3 приводит к образованию делокализованного карбениевого иона аллильного типа, карта МЭП которого показана на рис. 13.28. В нем, как легко видеть, на двух концевых атомах аллильной системы электронная плотность существенно понижена. По этим двум положениям и будет направлена атака нуклеофила, в качестве которого выступает бромид-анион.

две точки возможной атаки нуклеофила

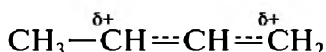
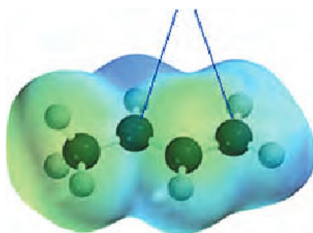


Рис. 13.28. Карта МЭП карбениевого иона аллильного типа

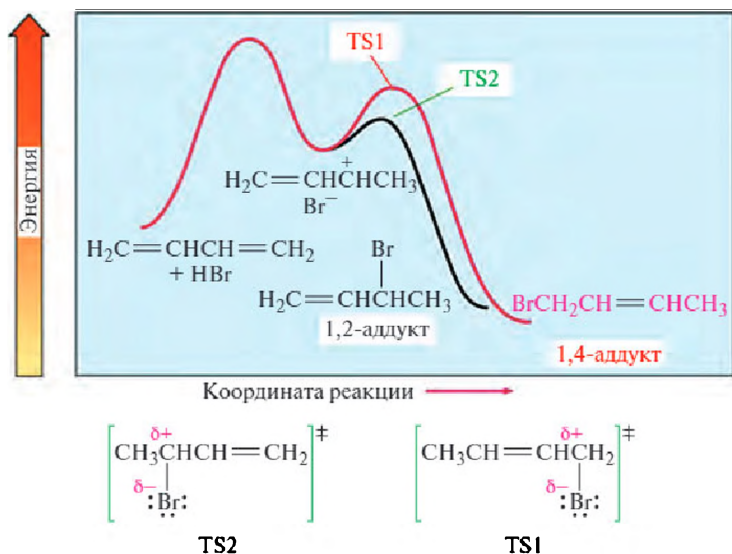


Рис. 13.29. Изменение энергии системы вдоль реакционного пути при присоединении HBr к бутadiену-1,3

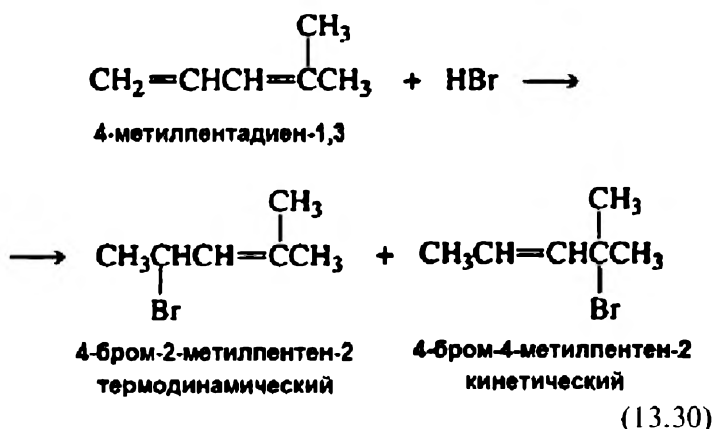
Изменение энергии системы вдоль реакционного пути показано на рис. 13.29. Образование 1,4-аддукта протекает через переходное состояние TS1, которое лежит выше по энергии, чем переходное состояние TS2, ведущее к 1,2-аддукту. Здесь мы вновь встречаемся с проблемой кинетического и термодинамического контроля. Очевидно, что быстрее должен образовываться 1,2-аддукт. Соотношение образующихся аддуктов будет определяться условиями проведения реакции. Доля термодинамически более стабильного 1,4-аддукта быстро растет при повышении температуры (табл. 13.4), чего и следовало ожидать.

Однако из этого не следует, что всегда 1,4-аддукт термодинамически более устойчив. В случае 4-метил-

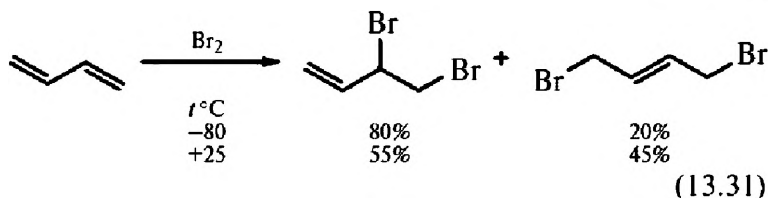
Таблица 13.4. Соотношение аддуктов 1,2- и 1,4-присоединения HBr к бутадиену-1,3 при различных температурах

$t, ^\circ\text{C}$	1,2-аддукт	1,4-аддукт
-80	81%	19%
0	71%	29%
+25	44%	56%
+40	15%	85%

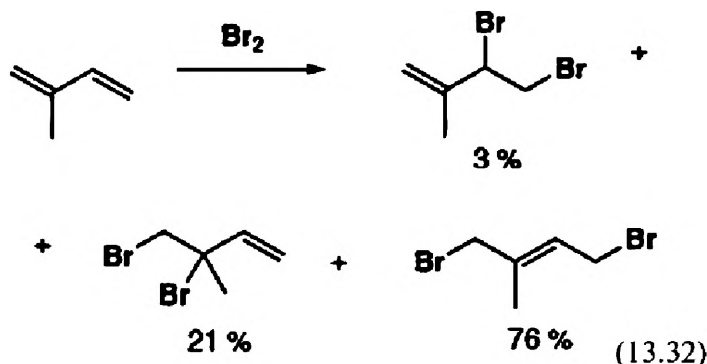
пентадиена-1,3 термодинамически более стабилен 1,2-аддукт (13.30):



В других реакциях электрофильного присоединения наблюдаются примерно те же закономерности. Например, электрофильное присоединение одной молекулы брома к бутадиену-1,3 также дает два продукта (13.31). Температурные эксперименты показывают, что в этом случае 1,2-аддукт является кинетически контролируемым, а 1,4-аддукт — термодинамически контролируемым продуктом.



Соотношение региоизомеров в реакциях других сопряженных диенов в существенной степени зависит от заместителей при двойных связях (13.32):



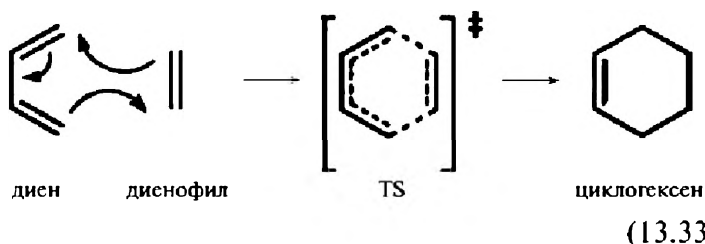
13.5.2. Реакция Дильса — Альдера

13.5.2.1. Классическая реакция диенового синтеза.

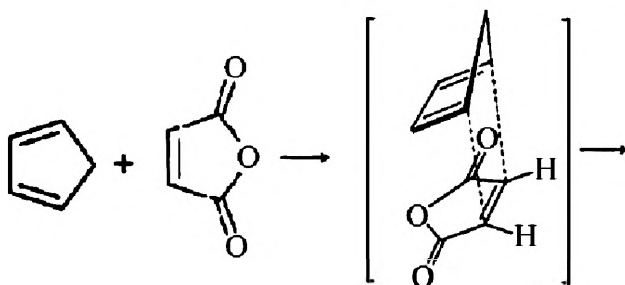
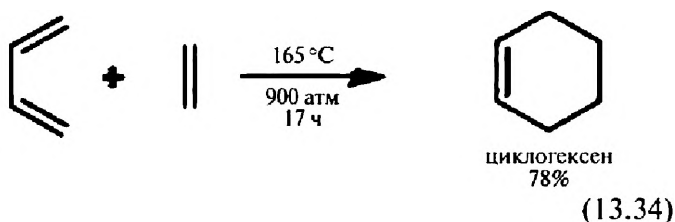
Основные закономерности

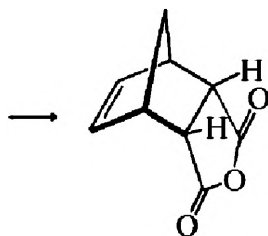
Реакция [4+2]-циклоприсоединения диенов к диенофилам, или *реакция диенового синтеза* (13.33), — наиболее яркий пример процессов, в которых две двойные связи $\text{C}=\text{C}$ сопряженных диенов проявляют себя как единая электронная система. В этом процессе в одну стадию (синхронно, *концертно*) без образования интермедиатов происходит замыкание двух новых σ -связей $\text{C}-\text{C}$ с одновременным разрывом двух π -связей. Это, как мы уже знаем (см. лекцию 9), один

из типов *перициклических реакций*. Реакция носит общий характер, протекает через циклическое переходное состояние (TS) и приводит к образованию шестичленного цикла.



Взаимодействие бутадиена-1,3 с этиленом (13.34) можно осуществить только в очень жестких условиях. Длительное нагревание в автоклаве при давлении 900 атм дает циклогексен с выходом 78%. Однако введение акцепторных заместителей в диенофил и донорных заместителей в диен кардинально меняет ситуацию. Например, реакция циклопентадиена с малеиновым ангидридом (13.35) легко и количественно протекает при комнатной температуре.





(13.35)

Диены, вступающие в реакцию диенового синтеза, обязательно должны находиться в *s*-*цис*-конформации. Вследствие этого среди соединений, показанных на рис. 13.30, наиболее активны циклические диены — цикlopентадиен (28) и циклогексадиен-1,3 (29), в которых такая конформация закреплена. Ароматический бензол, в котором все π -электроны занимают низколежащие МО, не вступает в реакцию диенового синтеза при обычных условиях. Но 9,10-диметилантрацен (30) вступает в диеновый синтез при нагревании. Образование аддукта по положениям 9 и 10 в этом случае нарушает ароматический характер только одного центрального цикла. Фуран (31) также вступает в диеновый синтез достаточно легко.

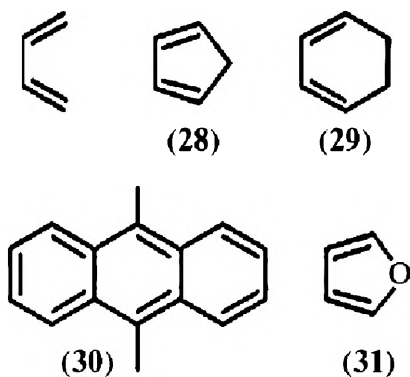


Рис. 13.30. В реакции диенового синтеза особенно активны циклические диены

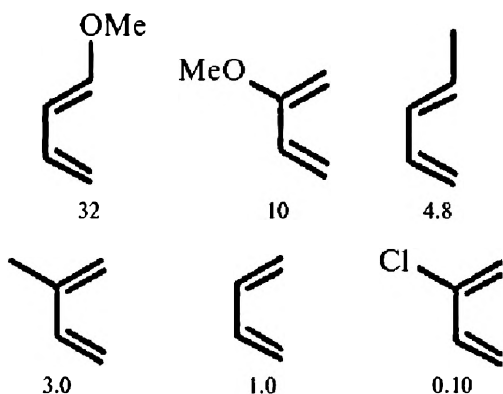


Рис. 13.31. Относительные скорости реакций замещенных бутадиенов с малеиновым ангидридом

На рис. 13.31 приведены относительные скорости реакций замещенных бутадиенов с малеиновым ангидридом при комнатной температуре. Донорные заместители при кратных связях, как видно из этих данных, заметно увеличивают скорость реакции.

Диены с закрепленной *s-транс*-конформацией, например бициклический диен (32) и подобные ему, в диеновый синтез не вступают. Конформационное равновесие (2*Z*,4*Z*)-гексадиена-2,4 (33) полностью смещено в сторону *s-транс*-конформера из-за сильного перекрывания двух метильных групп в *s-цис*-конформере. Поэтому он тоже в обычных условиях не вступает в диеновый синтез (рис. 13.32).

Влияние пространственных затруднений при переходе к *s-цис*-конформерам для конформационно лабильных сопряженных диенов отчетливо проявляется также в различии скоростей реакции изомерных пипериленов (пентадиенов-1,3) с малеиновым ангидридом (рис. 13.33).

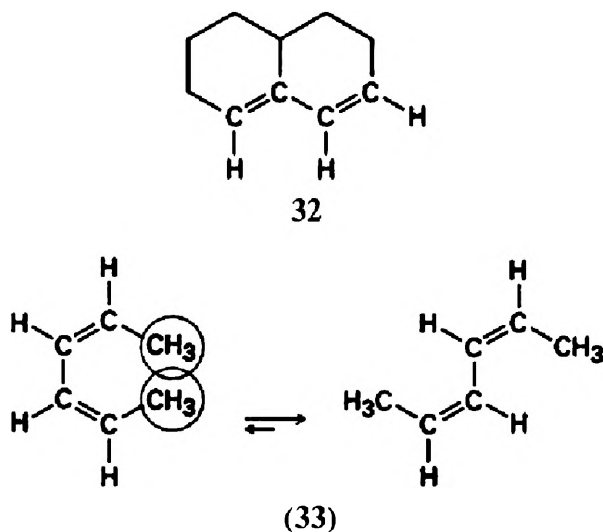


Рис. 13.32. Диены с закрепленной *s-транс*-конформацией не вступают в диеновый синтез

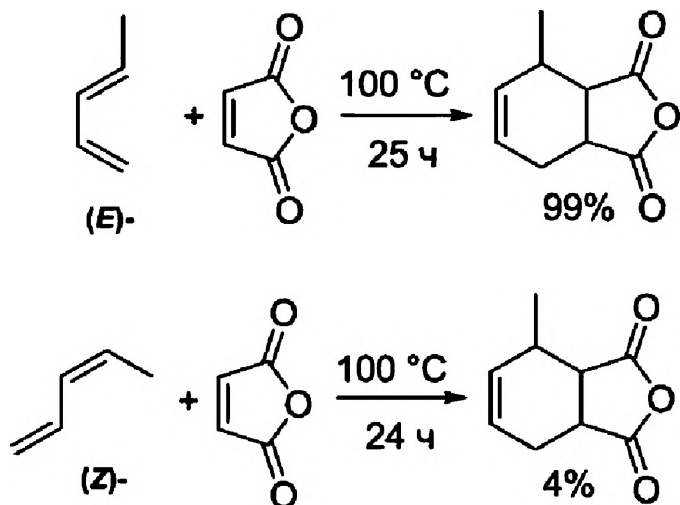


Рис. 13.33. Скорости реакций изомерных пипериленов с малеиновым ангидридом резко различны

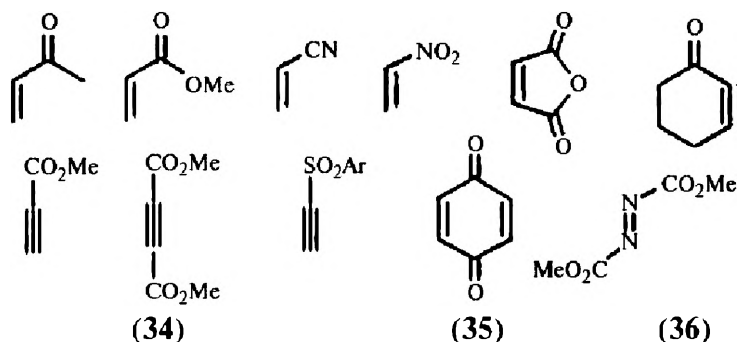


Рис. 13.34. Активные диенофилы содержат электроноакцепторные группы при двойной или тройной связи

Несколько типичных высокоактивных диенофилов представлены на рис. 13.34. Все они содержат электроноакцепторные группы при двойной или тройной связи.

Самым широко используемым диенофилом является малеиновый ангидрид. Среди приведенных диенофилов особо отметим ацетилендикарбонный эфир (34). Как и два других диенофила с тройными связями, он реагирует с диенами с образованием несопряженных циклогексадиенов. Бензохинон (35) способен выступать в качестве диена дважды по каждой из двойных связей. Я покажу вам пару примеров эффективного использования этой его особенности в синтезе каркасных структур немного позже. Как диенофил может быть также использован и азодикарбонный эфир (36). Относительные скорости в реакции серии диенофилов с цикlopентадиеном при комнатной температуре представлены на рис. 13.35.

Влияние количества электроноакцепторных групп при двойной связи в диенофиле особенно отчетливо

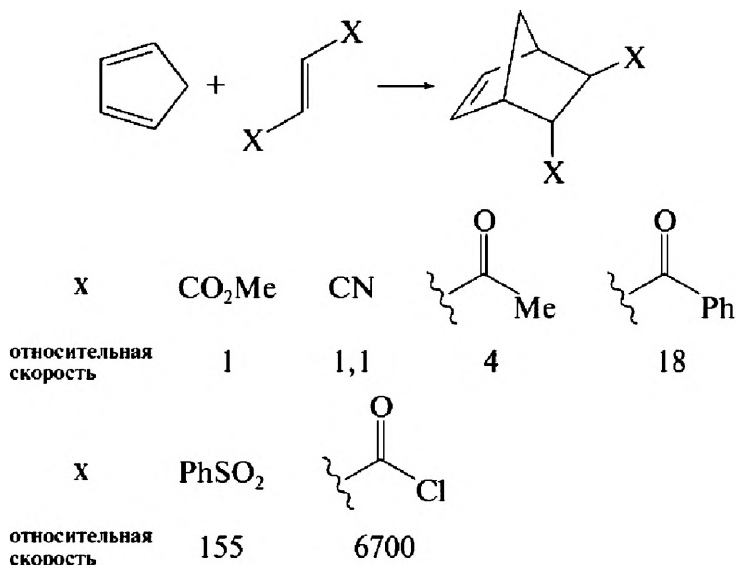


Рис. 13.35. Относительные скорости реакции диенового синтеза диенофилов с цикlopentadiеном

проявляется в ряду цианоэтиленов при их взаимодействии с цикlopentadiеном (рис. 13.36).

Различие в скоростях диенового синтеза цикlopentadiена с акрилонитрилом и с тетрацианоэтиленом превышает семь порядков!

В особых условиях в качестве диенофилов могут выступать также карбонильные соединения. При этом циклоприсоединение происходит с участием связи C=O и приводит к образованию кислородсодержащих гетероциклов дигидропиранов. Мы отдельно рассмотрим эту реакцию в этой лекции несколько позже.

Цикlopentadiен (29) занимает в ряду сопряженных диенов особое положение, и его специфические свойства мы будем обсуждать еще не раз. Этот углеводород ($T_{\text{кип}} = 40^\circ\text{C}$), как мы уже знаем, является до-

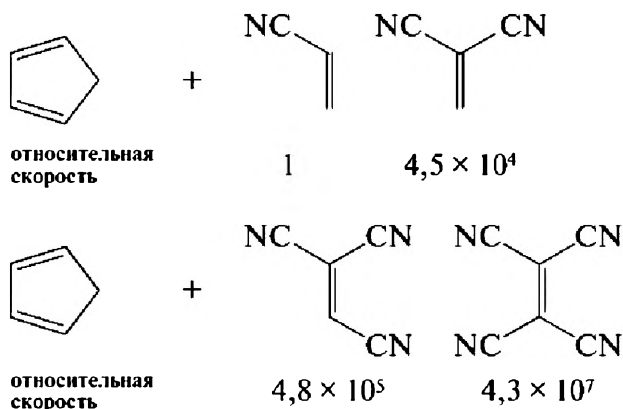
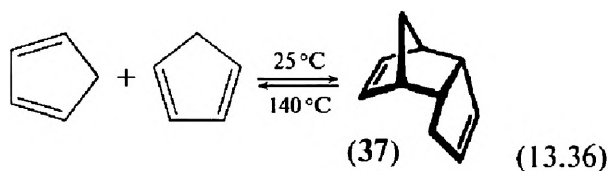


Рис. 13.36. Относительные скорости реакции диенового синтеза цианоэтиленов с цикlopentadiеном

волью сильной СН-кислотой (см. лекцию 6). Он легко димеризуется по типу реакции диенового синтеза при комнатной температуре с образованием высококипящего димера (37) ($T_{\text{кип}} = 170^\circ\text{C}$). Но димер распадается при нагревании выше 140°C на два мономера (13.36).



Цикlopentadiен является исходным соединением для получения многих сэндвичевых комплексов переходных металлов, самым широко известным из которых является ферроцен $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}$, который находит множество практических применений. Химией ферроцена я занимался в начале своей научной карьеры в лаборатории академика А.Н. Несмеянова, где мне приходилось получать ферроцен сотнями граммов. Осенью 1960 г. заместитель директора одного из прикладных институтов позвонил мне и сказал, что А.Н. Несмеянов рекомендовал меня как эксперта в синтезе ферроцена. В его институте сотрудникам

уже месяц никак не удавалось воспроизвести этот синтез. Я был приглашен для консультаций на неделю. Было обещано неплохое вознаграждение. Прямо скажем, что я, тогда аспирант МГУ второго года, отправился в номерной институт с некоторым волнением. Получение ферроцена проводилось по относительно простой методике. Сначала готовился раствор этилмагнийбромида в эфире, к которому при небольшом охлаждении добавлялся по каплям эфирный раствор цикlopентадиена. А затем к образовавшемуся цикlopентадиенилмагнийбромиду добавлялось при охлаждении и перемешивании безводное хлорное железо. Ферроцен выделяли после разложения реакционной смеси раствором хлористого аммония перегонкой с паром. Лаборатория, в которую я пришел, преодолев три пункта строгой проверки документов, была оборудована по последнему слову техники. Вместе с двумя сотрудниками, кандидатами технических наук, мы легко получили этилмагнийбромид в эфире. «Теперь нам нужен цикlopентадиен», — сказал я. Одна из сотрудниц тут же отреагировала: «Об этом мы уже позаботились. Позавчера мы его получили. Вон он на полочке стоит в темной бутылке с притертой пробкой». Я подробно рассказал своим новым коллегам о коварной способности цикlopентадиена к димеризации. Свежеприготовленный мономер был получен на следующее утро и сразу же введен в реакцию. Ферроцен был получен с первого раза с очень хорошим выходом, а через неделю мы уже имели необходимое количество его для технологических испытаний. Мне тут же предложили поступить на работу в этот институт. Но, несмотря на прекрасные финансовые условия и даже предоставляемую квартиру, поразмышляв неделю, я от предложения отказался. А.Н. Несмеянов, узнав об этом, строго сказал, что в академической науке таких денег и условий я не получу даже через 10 лет успешной работы. Но он почему-то широко улыбался и крепче обычного пожал мою руку, когда я сказал ему, что мое решение окончательное.

Повысить реакционную способность диенофила можно не только путем введения электроноакцепторных групп к двойной связи, но также включив его двойную связь в малый цикл. На рис. 13.37 представ-

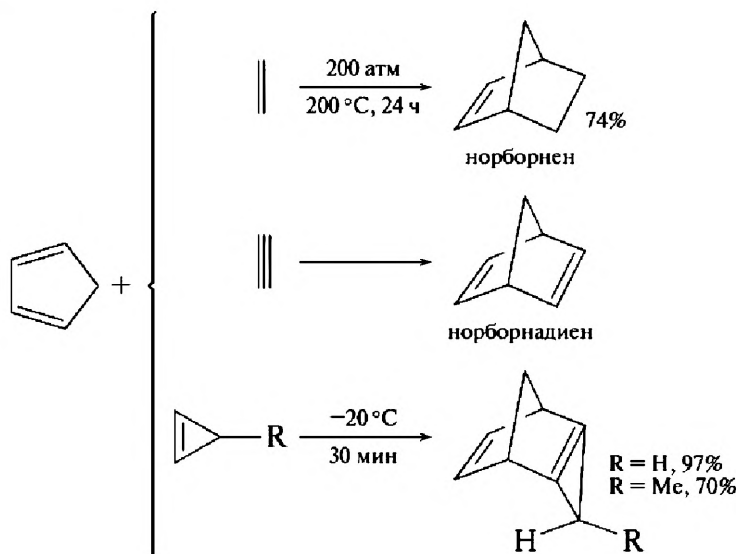


Рис. 13.37. Условия реакций диенового синтеза цикlopentadiена с этиленом, ацетиленом и циклопропенами

лены условия, в которых протекают реакции цикlopentadiена с этиленом, ацетиленом и двумя циклопропенами. Проанализируем эти данные более внимательно. Обращают на себя внимание существенно более мягкие условия, при которых вступает в диеновый синтез с этиленом цикlopentadiен, по сравнению с бутadiеном-1,3 (см. уравнение 13.34). Причина нам вполне понятна — закрепление *s-цис*-конформации в цикlopentadiене. Циклопропен, о котором мы уже знаем (см. лекцию 2), что этот крайне неустойчивый газообразный углеводород в чистом виде быстро полимеризуется при температурах выше его точки кипения (-36°C) вследствие огромного углового напряжения в его молекуле, реагирует с цикlopentadiеном в растворе при обычном давлении и уже при -20°C !

Еще более активным диенофилом является дегидробензол. Об этом в высшей степени неустойчивом соединении, которое возникает в качестве интермедиата в некоторых реакциях и было изолировано лишь в особых условиях в специальном «молекулярном контейнере», речь пойдет в одной из следующих лекций. Георг Виттиг для того, чтобы доказать его существование, использовал именно реакцию диенового синтеза, генерируя дегидробензол разными способами в присутствии в качестве ловушек таких диенов, как циклопентадиен, фуран и даже антрацен. Два примера представлены на рис. 13.38.

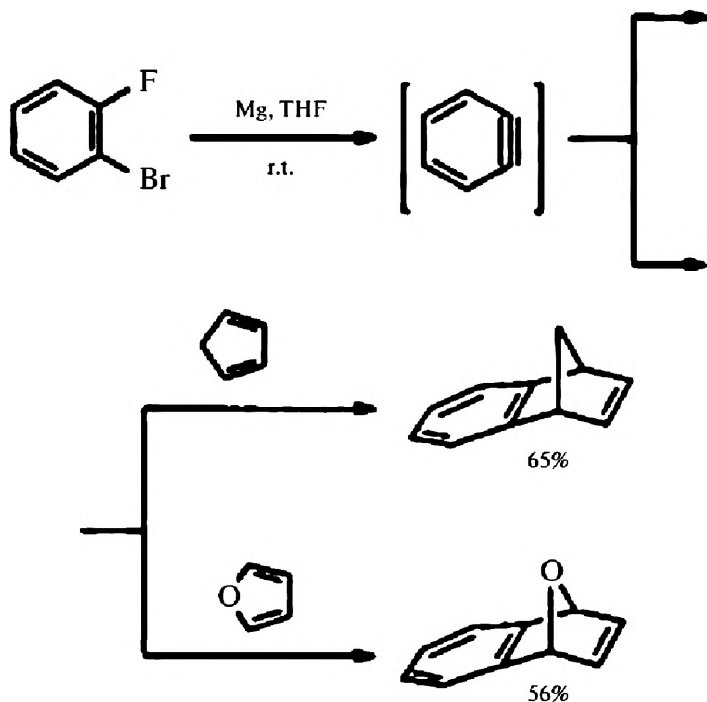
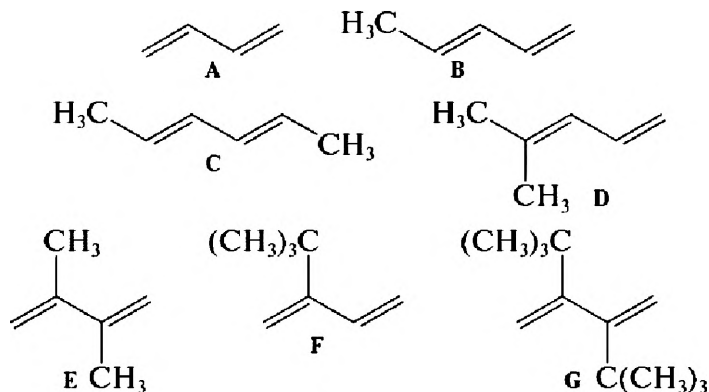


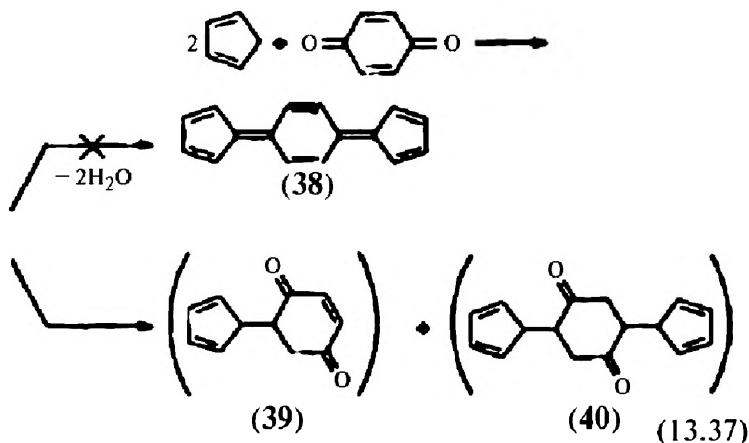
Рис. 13.38. Реакции диенового синтеза с участием дегидробензола

Задание. Расположите следующие диены в порядке убывания их активности в реакции диенового синтеза.

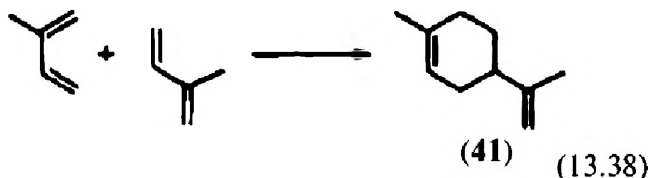


13.5.2.2. Немного истории

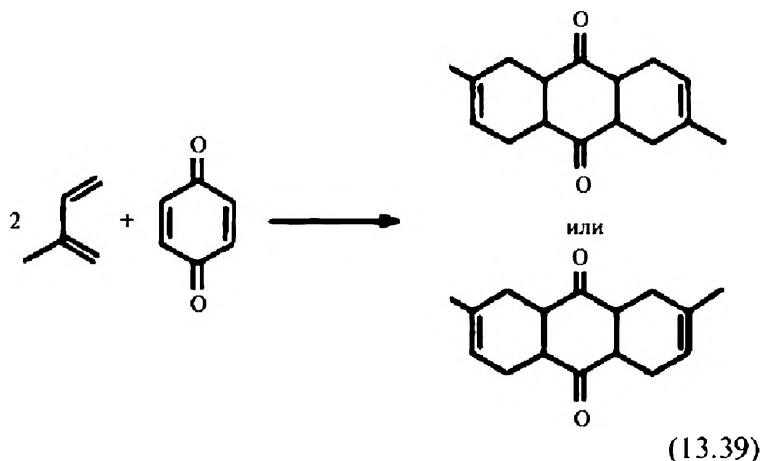
История открытия реакции диенового синтеза весьма интересна и поучительна. В 1902 г. Тиле и Альбрехт исследовали реакцию цикlopentadiена с бензохиноном в надежде получить сопряженный полиен (38) по аналогии с реакцией цикlopentadiена с кетонами, приводящей к синтезу фульвенов (13.37). Но вместо ожидаемого продукта были получены два дикетона, строение которых авторам установить не удалось. Им были приписаны ошибочно структуры (39) и (40).



С.В. Лебедев в 1910 г. установил, что при нагревании изопрена в запаянной ампуле образуется лимонен (41) (13.38). Таким образом, именно он первым провел реакцию циклодимеризации сопряженных диенов и правильно установил структуру образующегося продукта.



В 1920 г. Г. фон Эйлер и Джозефсон изучили реакцию изопрена с бензофеноном (13.39) и установили строение образовавшегося аддукта: 2 : 1.



Однако ни Лебедев, ни фон Эйлер с Джозефсоном не продолжили исследований найденных ими новых реакций, не доказали их общность. В 1928 г. в немецком журнале *Justus Liebigs Annalen der Chemie* появилась статья Отто Дильса и Курта Альдера, в которой были изложены результаты систематического исследования реакций сопряженных диенов с α,β -непредельными кетонами (рис. 13.39). В ней авторы ясно, в отличие от предшественников, указали на новизну и общность реакции и на богатые перспективы ее синтетического использования. В последую-

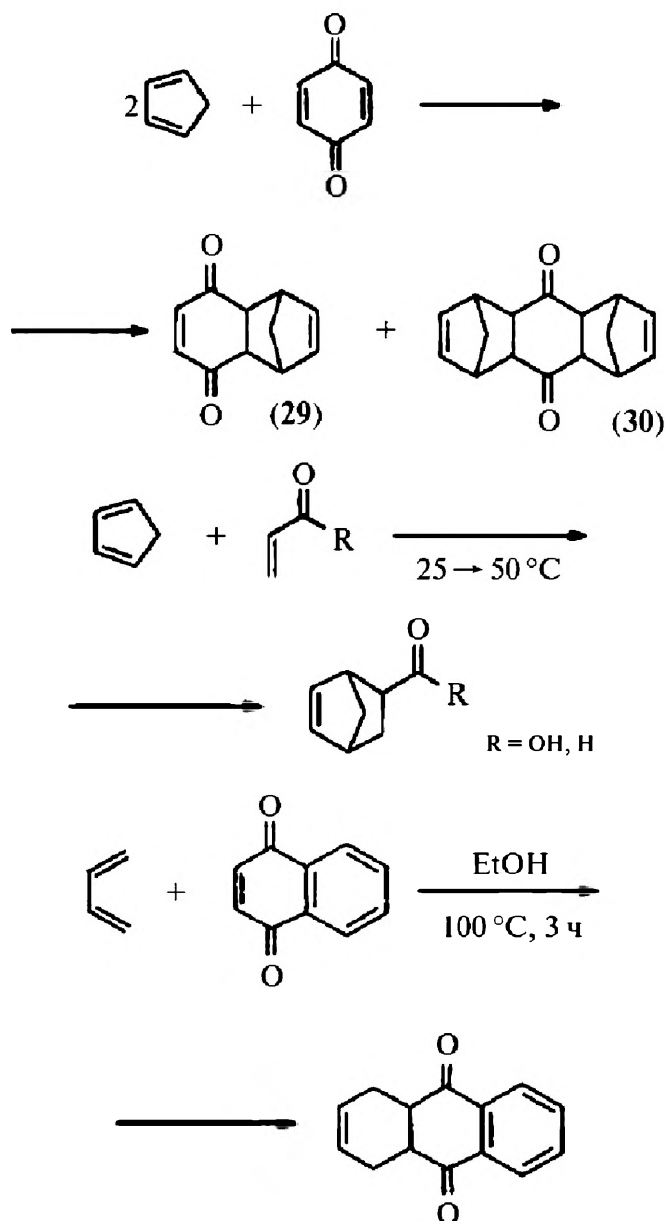


Рис. 13.39. Реакции диенового синтеза, описанные в первой работе Дильса и Альдера

щие годы (1928—1936) они выполнили большую серию работ (около 100 публикаций!), в которых эта реакция была подробно изучена на многих примерах. Нобелевская премия по химии 1950 г. была справедливо присуждена этим двум ученым. Реакция диенового синтеза вошла в золотой арсенал синтетической химии как реакция Дильса — Альдера.

Интересен тот факт, что Дильс и Альдер попытались закрепить за собой право единолично развивать исследования найденной ими реакции, заявив в конце своей первой статьи: «Мы со всей определенностью оставляем за собой права на использование открытой нами реакции для решения синтетических задач». Но эта претензия была отвергнута всем научным сообществом. К изучению диенового синтеза подключились десятки научных групп. В одной из публикаций американских химиков отмечалось: «Научный результат, представленный сообществу коллег-профессионалов в открытой публикации, с момента ее появления является общим достоянием. Каждый из членов сообщества с полным правом может воспользоваться новыми представленными знаниями в своих исследованиях. Это не умаляет заслуг первооткрывателей, если последователь ссылается на их работу. Таков основополагающий принцип развития науки».

Третий сын в семье немецкого лингвиста и исследователя религий Германа Александра Дильса, он был одним из лучших учеников лауреата Нобелевской премии Эмиля Фишера, под руководством которого в 1900 г. блестяще защитил докторскую диссертацию в Берлинском университете и стал работать ассистентом. Он открыл «недоокисль углерода» C_3O_2 , провел исследование структуры холестерина и открыл способ дегидрирования органических соединений с помощью селена, открыл и подробно изучил реакцию диенового синтеза. В период своей



Отто Пауль Герман
Дильс
(23.01.1876—7.03.1954)

научной деятельности он занимал посты руководителя в нескольких университетах и всегда пользовался всеобщим уважением за прямоту и строгость суждений, тонкое чувство юмора и выдержку. В молодости он увлекался альпинизмом, в свободное время занимался живописью.



Курт Альдер
(10.07.1902—20.06.1958)

Сын школьного учителя, он родился в Верхней Силезии, в той ее части, которая после Первой мировой войны отошла к Польше. Чтобы сохранить свое немецкое гражданство, семья переехала в Киль. Курт окончил школу в Берлине и в 1922 г. поступил в Берлинский университет. Он изучал химию сначала в Берлине, а затем в Киле под руководством Отто Дильса, который в то время в Кильском университете был профессором органической химии. В 1926 г. защитил диссертацию на степень доктора наук по теме

«О причинах реакций азозфиров». В серии совместных работ с Дильсом, выполненных в 1927—1929 гг., им была описана реакция диенового синтеза. Именно Альдер определил правильные структуры продуктов реакции циклопентадиена с безофеноном (29) и (30), которые были получены ранее Тиле и Альбрехтом. Альдер успешно продолжал работу в этой области под руководством Дильса, будучи его ассистентом (1930 г.), а затем самостоятельно. В 1936 г. Альдер стал директором по исследованиям компании «Байер» в Леверкузене, где развивал методы промышленного получения синтетического каучука на основе бутадиена и стирола («Буна С»). После окончания Второй мировой войны Альдер вернулся в университет и продолжал работу по диеновому синтезу, изучая возможности его использования в промышленности. В 1955 г. вместе с 17 другими Нобелевскими лауреатами он подписал декларацию, в которой призывал все страны осудить войну как инструмент внешней политики.

13.5.2.3. Стереохимия реакции диенового синтеза

Реакция диенового синтеза протекает строго стереоспецифично с сохранением конфигурации двойной связи диенофила (рис. 13.40).

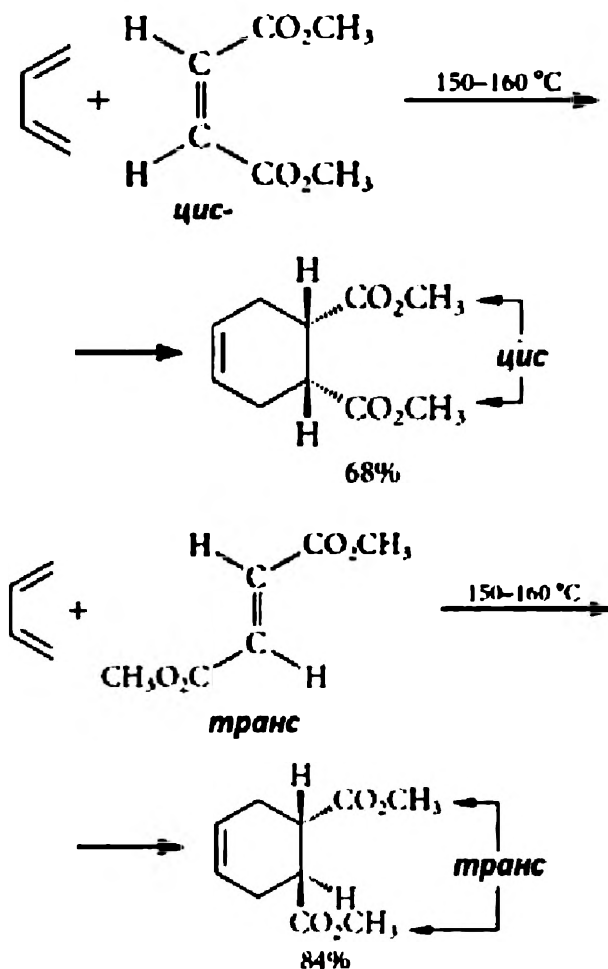


Рис. 13.40. Реакция диенового синтеза протекает строго стереоспецифично

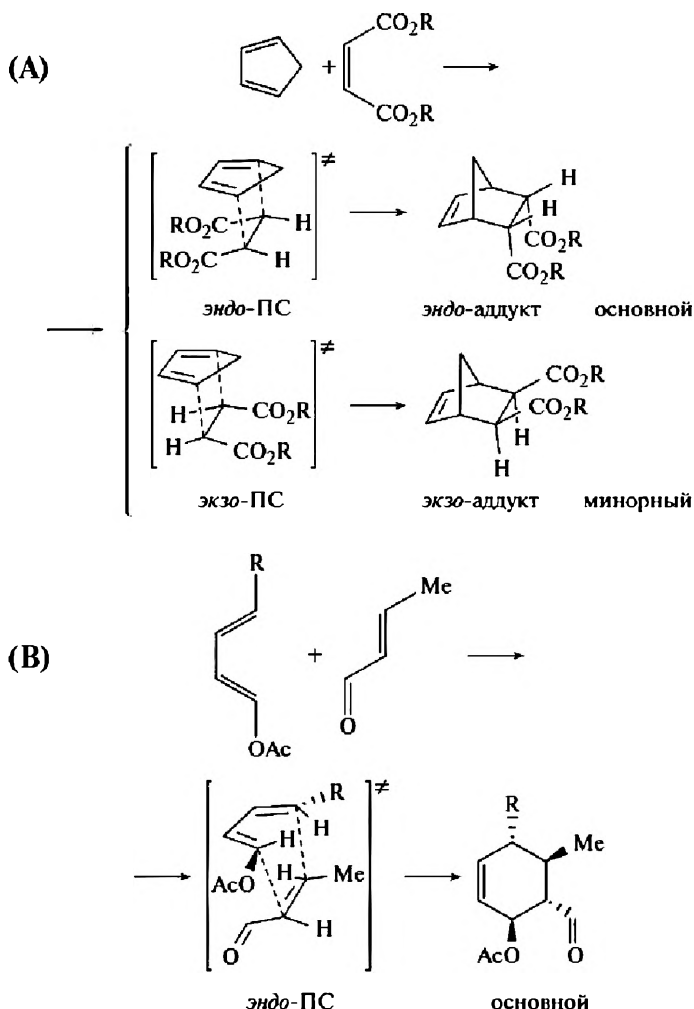


Рис. 13.41. В реакции диенового синтеза образуются преимущественно *эндо*-аддукты

В реакциях диенового синтеза обычно наблюдается преимущественное образование одного из двух возможных диастереоизомеров. Возьмем в качестве примера реакцию эфира малеиновой кислоты с цикlopентадиеном (рис. 13.41a).

Это следствие того, что энергия переходного состояния (*эндо*-ПС) в данном случае несколько ниже, чем энергия (*экзо*-ПС). В этом переходном состоянии электроноакцепторные группы диенофила сближены с диеновой системой диена. Таким образом, это еще один случай кинетического контроля в реакции. Эта

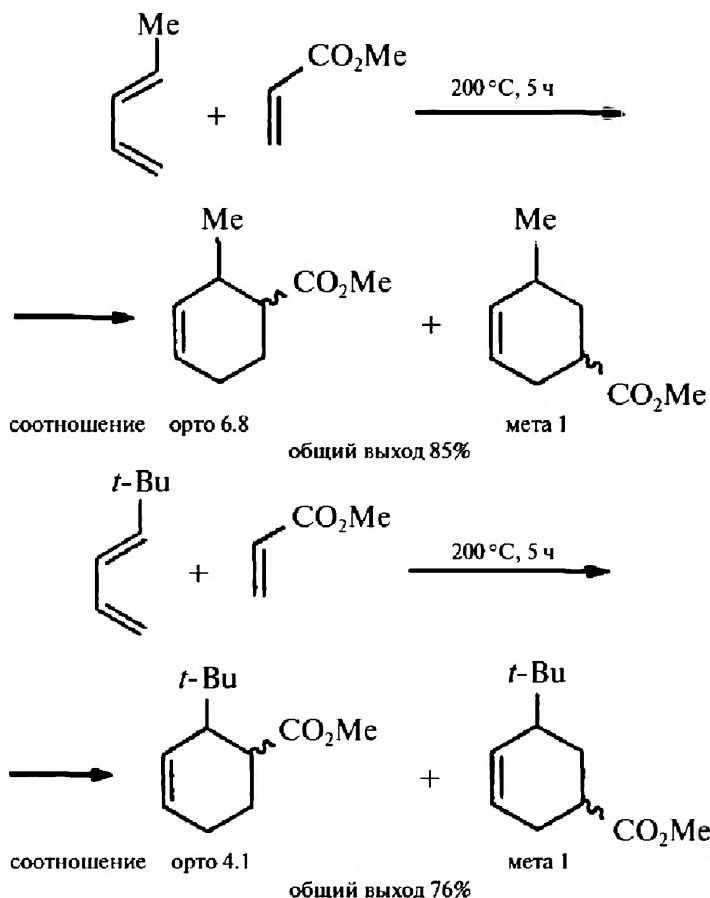


Рис. 13.42. В реакциях 1-замещенных диенов с диенофилами несимметричного строения преимущественно образуются циклоаддукты с вицинальным расположением заместителей

закономерность получила название *эндо*-правила Альдера. Оно выполняется также и в реакциях ациклических диенов (рис. 13.41В), хотя соотношение *эндо*- и *экзо*-изомеров может изменяться в весьма широких пределах от 3 : 2 до 20 : 1.

Если в реакцию вводятся 1-замещенные диены с диенофилами несимметричного строения, то преимущественно образуются циклоаддукты с *вицинальным* расположением заместителей (рис. 13.42).

Эта закономерность на качественном уровне может быть объяснена как результат взаимодействия двух полярных молекул, обладающих дипольными моментами. Тогда, в соответствии с правилами, которые мы разбирали в лекции 5, их взаимодействие приведет к сближению противоположных зарядов двух диполей, как это представлено на рис. 13.43. А для 2-замещенных диенов правило обращается. В этом случае образуются преимущественно *мета*-изомеры.

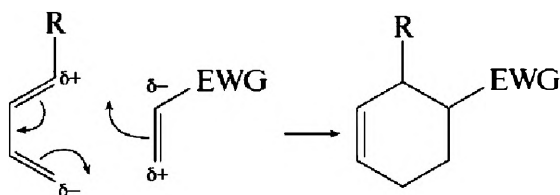


Рис. 13.43. Взаимодействие двух молекул с дипольными моментами

13.5.2.4. Катализ кислотами Льюиса

В течение 30 лет считалось, что катализаторы не оказывают существенного влияния на реакцию диенового синтеза. Однако в начале 60-х гг. было неожиданно обнаружено, что она резко ускоряется в присутствии

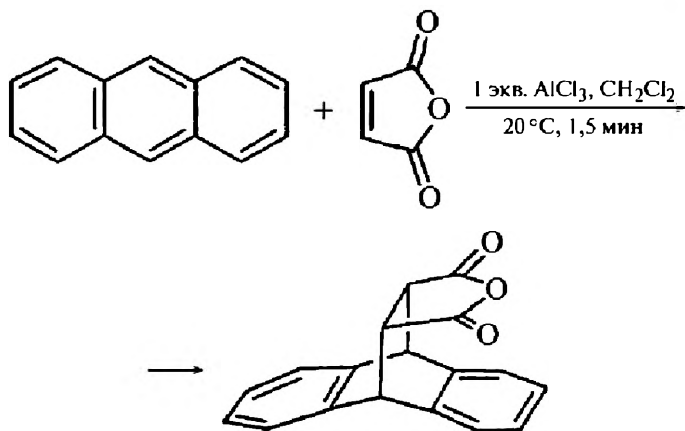


Рис. 13.44. Реакция антрацена с малеиновым ангидридом в присутствии AlCl_3 протекает очень быстро

кислот Льюиса. Например, антрацен, который, как мы знаем, является малоактивным диеном, взаимодействует с малеиновым ангидридом в присутствии AlCl_3 при комнатной температуре практически мгновенно (рис. 13.44), в то время как для проведения этой реакции без катализатора необходимо нагревание в ксилоле в течение 72 ч. Скорость реакции при катализе возрастает почти на пять порядков! Этот эффект связан с тем, что диенофилы образуют комплексы за счет координации кислот Льюиса по атомам кислорода электроноакцепторных групп, что резко увеличивает электроноакцепторные свойства заместителей при кратной связи.

Катализ реакций диенового синтеза кислотами Льюиса очень широко используется в современной синтетической практике. Новые очень широкие возможности здесь открылись после того, когда в качестве катализаторов стали применяться хиральные кислоты Льюиса. Вот совершенно замечательный

пример. Хиральный алкилдихлорид бора (42, оба хиральных центра помечены звездочками) образует с метиловыми эфирами акриловой, кротоновой и fumarовой кислот прочные комплексы состава 1:1, в которых нафталиновый фрагмент эффективно закрывает одну из сторон двойной связи. Строение этих комплексов было установлено в кристалле методом

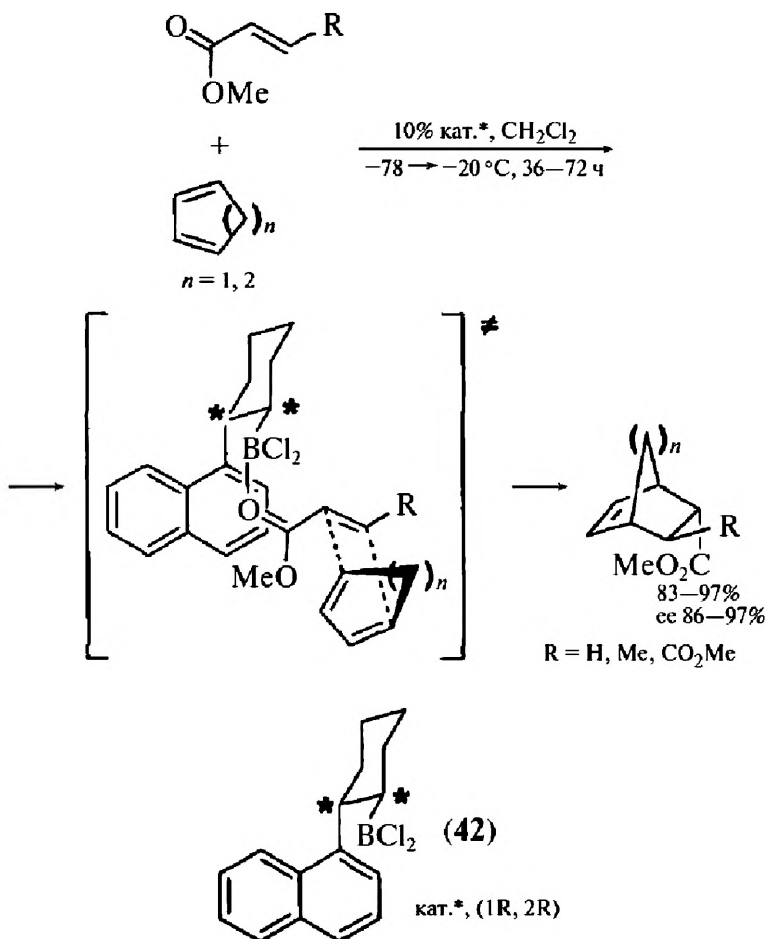


Рис. 13.45. Энантиоселективная реакция диенового синтеза

РСА и в растворе методом ЯМР. Эти комплексы реагируют с цикlopentадиеном и циклогексадиеном-1,3 с высокой энантиоселективностью (рис. 13.45).

Сейчас разработаны и другие эффективные хиральные катализаторы диенового синтеза. Например, в качестве такого можно использовать комплекс уже знакомого нам R-бинола (43, см. лекцию 7) с изопропилом титана (рис. 13.46).

С последними достижениями в этой быстро развивающейся области вы познакомитесь в специальном курсе энантиоселективного катализа.

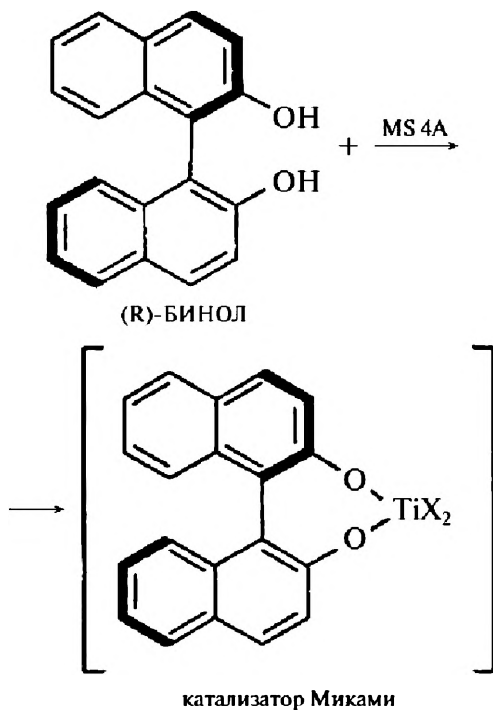


Рис. 13.46. Эффективный катализатор для энантиоселективного диенового синтеза

Два хороших обзора по энантиоселективному катализу в реакции Дильса-Альдера: Kagan H.B., Riant O. Catalytic Asymmetric Diels-Alder Reactions // Chem. Rev. 1992. 92, 1007—1019; Corey E.J. Catalytic Enantioselective Diels — Alder Reactions: Methods, Mechanistic Fundamentals, Pathways, and Applications // Angew. Chem. Int. Ed. 2002. 41, 1650—1667.

13.5.2.5. Механизм реакции в рамках концепции граничных орбиталей

Механизм реакции диенового синтеза обстоятельно исследован теоретически с применением методов квантовой химии разных уровней сложности. Здесь мы ограничимся его анализом в рамках качественной концепции МО, которую рассматривали в лекциях 2 и 3. Связывающие взаимодействия между двумя молекулами возникают в том случае, если происходит перекрывание их граничных орбиталей соответствующей симметрии. Мы уже неоднократно рассматривали диаграммы МО алкенов, а диаграмма МО бутадиена-1,3 показана на рис. 13.6. На рис. 13.47 я совместил диаграмму МО бутадиена-1,3 в *s-цис*-конформации и диаграмму МО условного типичного диенофила.

При сближении диена и диенофила возникают связывающие взаимодействия двух типов. С одной стороны, ВЗМО диена может передавать свою пару электронов на НВМО диенофила (красная линия), а с другой — НВМО диена может принять электронную пару с ВЗМО диенофила (зеленая линия). Выигрыш в энергии при взаимодействии занятой и вакантной орбиталей обратно пропорционален разности их энергий ΔE и пропорционален квадрату интеграла перекрывания между ними S_{ij} :

$$\Delta E \approx S_{ij}^2 (E_i - E_j)^{-1}.$$

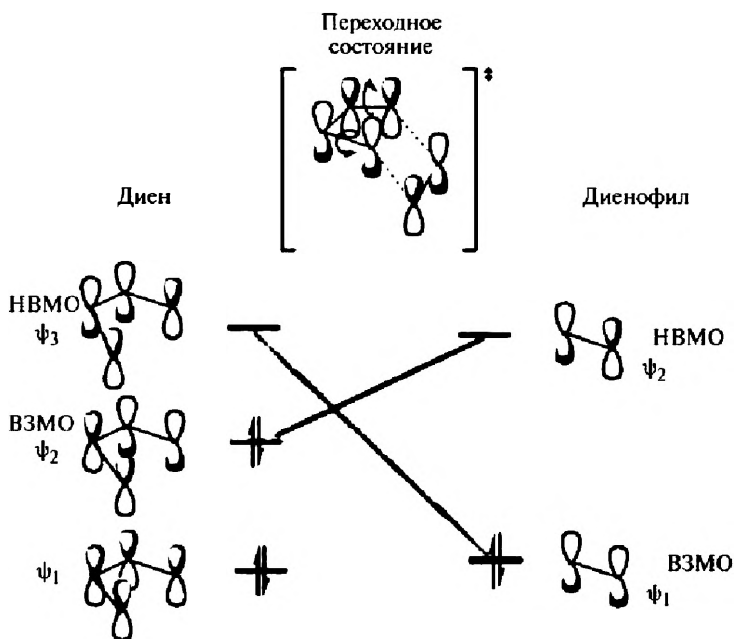


Рис. 13.47. Диаграмма взаимодействия граничных орбиталей в реакции диенового синтеза

На этой диаграмме мы видим, что разность энергий между орбиталями, связанными красной линией, существенно меньше, чем разность энергий орбиталей, связанных зеленой линией. Поэтому в реакции диенового синтеза обычно доминирует первый тип связывания. Взаимодействие МО в переходном состоянии показано в верхней части рисунка. Если увеличить электроноакцепторность заместителя при двойной связи в диенофиле или увеличить число электроноакцепторных групп в нем, то энергия его НВМО понизится. В результате щель между ВЗМО диена и НВМО диенофила уменьшится, возрастет выигрыш в энергии взаимодействия ΔE , упадет энергия актива-

ции процесса и возрастет его скорость. Именно это и наблюдается в экспериментах, которые мы только что рассмотрели. К тому же эффекту приведет введение доноров в диен. Энергия его ВЗМО возрастет, а это также приведет к уменьшению щели между ВЗМО диена и НВМО диенофила.

Рассмотрим теперь другой вариант. Будем вводить сильные электроноакцепторы в диен и сильные доноры в диенофил. При этом, естественно, энергия ВЗМО диена понижается, а энергия НВМО диенофила повышается. Связывающее взаимодействие первого типа ослабевает, но нарастает вклад взаимодействия второго типа. В пределе мы можем создать пару «диен — диенофил с обращенной полярностью». В ней как основной тип связывающего взаимодействия будет наблюдаться перенос электронной плотности с ВЗМО диенофила на НВМО диена.

13.5.2.6. Реакция диенового синтеза с обращенной полярностью реагентов

Замечательный пример реакции диенового синтеза (рис. 13.48) я взял из работы моего коллеги, отличного химика Андрея Чепракова (*Filatov M.A., Cheprakov A.V. // Tetrahedron, 2011, 67, 3559—3566*). В качестве диена в этой работе был использован электронодефицитный диен — 2,3,4,5-тетрахлортиофен-1,1-диоксид (**43**), а в качестве диенофила — производное 4,7-дигидроиндола (**44**), изолированная двойная связь которого находится в шестичленном цикле. Реакция между ними протекает с хорошим выходом в относительно мягких условиях. Продукт этого диенового синтеза с обращенной полярностью реагентов оказал-

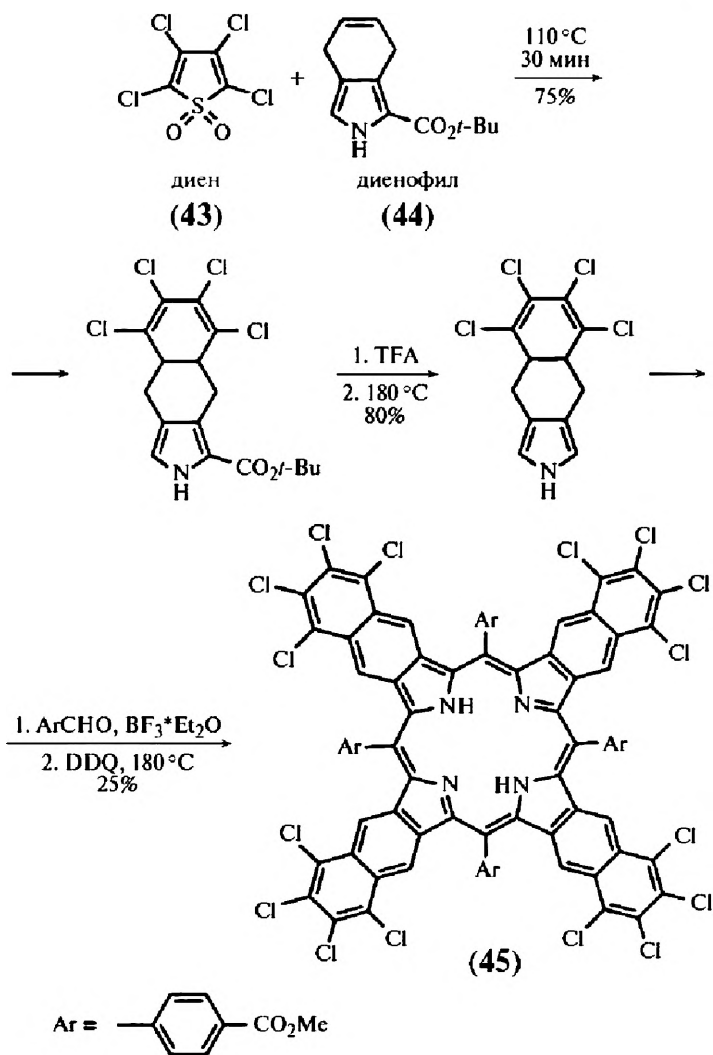


Рис. 13.48. Пример реакции диенового синтеза с обращенной полярностью реагентов

ся очень ценным предшественником для получения тетрафенопорфирина (45), в котором бензольные кольца полностью хлорированы. Такое соединение

оказалось гораздо более устойчивым к фотоокислению, не склонным к агрегации и более растворимым, чем нехлорированные тетраафтопорфирины. Я не буду здесь комментировать две последние стадии синтеза (45). Те, кому это интересно, могут прочитать о них в цитированной работе.

Очень часто реакции диенового синтеза с обращенной полярностью реагентов протекают с участием гетероатомных диенов и диенофилов. Вот еще один пример (рис. 13.49). Акролеин (46) всегда фигурирует в списке очень активных диенофилов. В его диеновой системе присутствует мощный электроноакцептор — карбонильный атом кислорода. Вследствие этого энергия его ВЗМО резко понижена по сравнению с энергией ВЗМО бутадиена-1,3 (табл. 13.5).

Таблица 13.5. Энергии граничных орбиталей бутадиена-1,3, акролеина и этилвинилового эфира

Соединение	$E_{\text{ВЗМО}}, \text{эВ}$	$E_{\text{НВМО}}, \text{эВ}$
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	-10,346	1,879
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{O}$	-14,5	2,5
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{OC}_2\text{H}_5$	-9,006	5,33

Но вместе с тем при благоприятных условиях акролеин может вступать в реакцию диенового синтеза и как диен. Для этого в качестве диенофила должен выступать очень нуклеофильный алкен. Виниловый эфир — подходящий партнер. В таблице 13.5 приведены значения энергий граничных орбиталей для бутадиена, акролеина и этилвинилового эфира. По этим данным вы легко вычислите разности энергий граничных орбиталей, участвующих в построении переходных состояний, для стандартной реак-

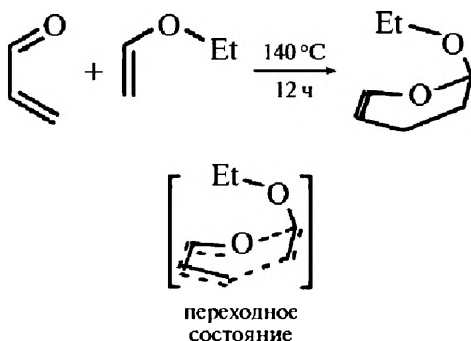


Рис. 13.49. Реакция этилвинилового эфира с акролеином

ции диенового синтеза «бутадиен + акролеин» (12,846 эВ) и для реакции с обращенной полярностью «акролеин + этилвиниловый эфир» (11,506 эВ). Вторая меньше первой, и реакция, представленная на рис. 13.49, протекает с хорошим выходом при 140 °С за 12 ч. Другие виниловые эфиры реагируют с α,β -непредельными карбонильными соединениями по той же схеме.

Очень интересными и своеобразными электронодефицитными диенами являются 1,2,4,5-тетразины (46), которые в мягких условиях легко вступают в реакцию диенового синтеза с алкенами и алкинами (рис. 13.50). Особенность этой реакции состоит в том, что первоначально образующиеся аддукты (47) и (48) быстро распадаются с выбросом единственного побочного продукта — молекулярного азота. Обычно целевыми продуктами этих превращений являются пиридазины (49), ценные промежуточные продукты в синтезе биологически активных соединений. Селективность реакции столь высока, а область применения столь широка, что она включена в перечень реакций «клик-химии» (см. лекцию 9).

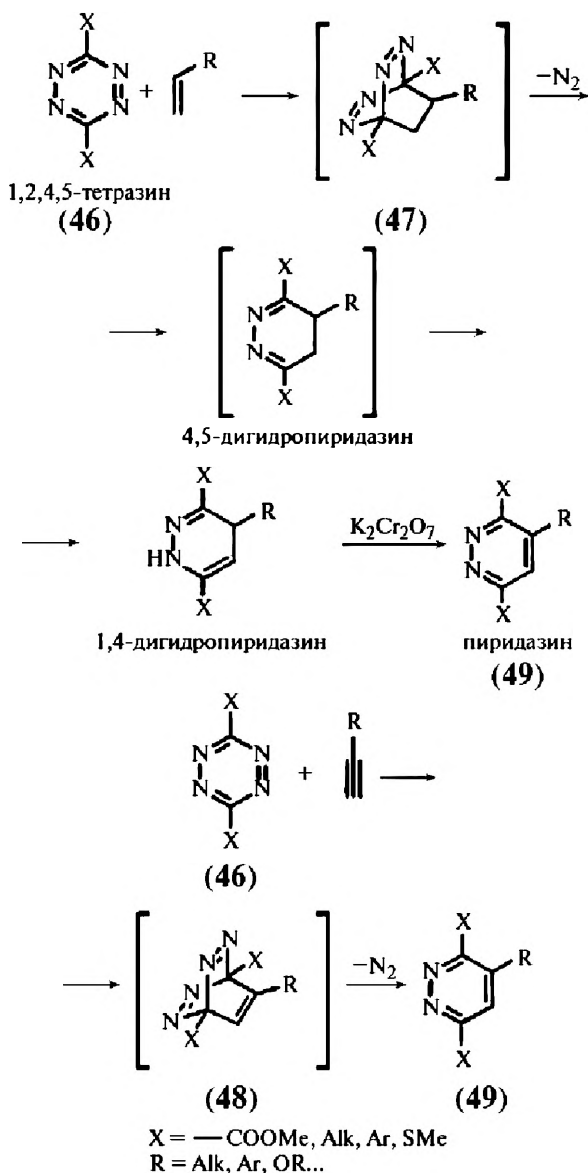


Рис. 13.50. Реакции Дильса — Альдера с участием электронодефицитных 1,2,4,5-тетразинов

Области использования реакции диенового синтеза с обращенной полярностью компонентов непрерывно расширяются. В качестве электронодефицитных диенов в ней используются и другие азадиены.

13.5.2.7. Обратимые реакции диенового синтеза и ретродиеновый распад

С обратимой реакцией Дильса — Альдера мы впервые в этой лекции встретились, обсуждая димеризацию циклопентадиена, которая легко протекает при комнатной температуре, и термический распад его димера при температурах выше 140°C (уравнение 13.36). В реакциях Дильса — Альдера две π -связи преобразуются в две σ -связи, что термодинамически выгодно, и поэтому равновесие обычно смещено в сторону продуктов. Однако известно несколько примеров реакций, когда образуется равновесная смесь исходных продуктов и аддукта, способных к быстрому взаимопревращению в мягких условиях. На рис. 13.51 показан один из таких примеров. Это обратимая внутримолекулярная циклизация производного фурана (50) в трициклический аддукт (51). В качестве катализатора, ускоряющего установления равновесия, здесь выступает кислота Льюиса — дихлорид метилалюминия, который способен координироваться по карбонильным группам как исходного соединения, так и аддукта.

Несколько иной процесс мы наблюдаем при распаде аддуктов (47) и (48), который мы только что рассмотрели. Помимо распада на исходные компоненты (а это термодинамически невыгодно), в этом случае возможен и другой путь с выбросом высокостабильной молекулы азота. Система выбирает именно этот

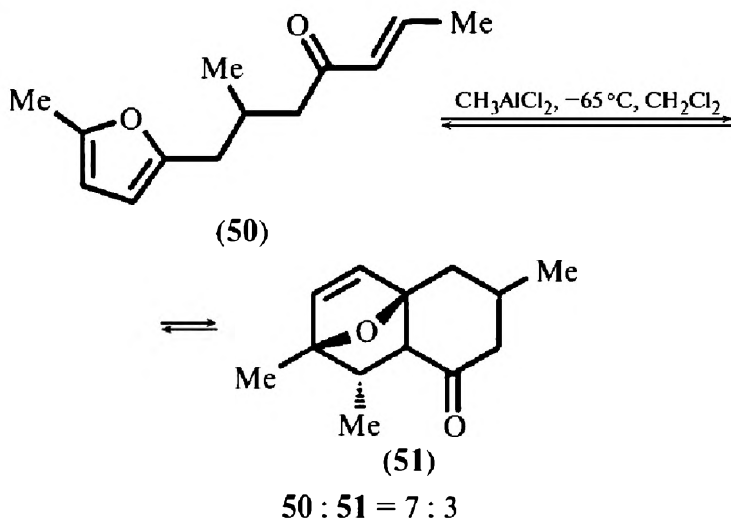
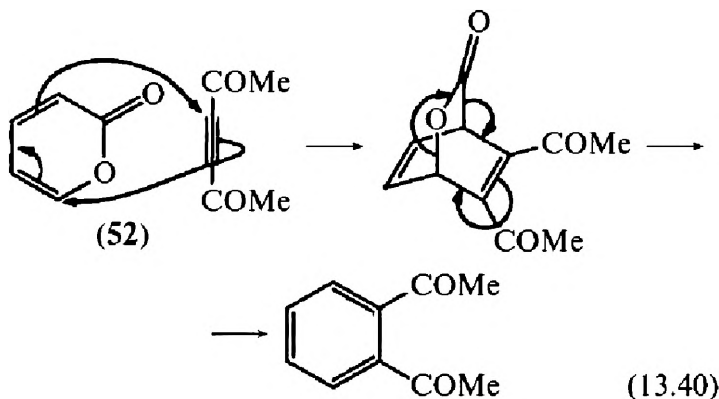


Рис. 13.51. Обратимая внутримолекулярная реакция Дильса — Альдера

термодинамически выгодный путь. Такой процесс называют *ретродиеновым распадом*, и в англоязычной литературе вы часто увидите над стрелкой такой реакции надпись «retro-D.A.». Сочетание реакций диенового синтеза и ретродиенового распада — очень эффективная синтетическая связка при построении каркасных и полициклических систем. Разберем несколько примеров.

α -Пирон (52) достаточно легко вступает в реакции диенового синтеза с такими электронодефицитными диенофилами, как ацетилендикарбоновый эфир. Образующийся при этом аддукт легко претерпевает ретродиеновый распад с выбросом стабильной молекулы CO_2 (13.40). Конечно, главной движущей силой этого процесса является образование высокостабильного замещенного бензола. Это диметилловый эфир фталевой кислоты.



Еще более интересный синтез с использованием α -пирона — получение бицикло[2,2,2]окта-2,5,7-триена («баррелена») (53) — несопряженного триена, структура которого напоминает бочонок. Схема этого синтеза, который впервые осуществил в 1969 г. Циммерман, показана на рис. 13.52.

Для нас в этом синтезе особенно интересны первые стадии. Вступая в диеновый синтез с метилвинилкетон, α -пирон образует аддукт (54a), который в условиях проведения этой реакции немедленно претерпевает ретродиеновый распад с отщеплением молекулы CO_2 , точно так же, как в реакции с ацетилендикарбоновым эфиром, которую мы только что рассмотрели. Образовавшийся сопряженный диен (54b) тут же реагирует со второй молекулой метилвинилкетона, образуя аддукт (55). На этой стадии скелет баррелена уже собран, и далее следует серия вполне понятных трансформаций — перевод дикетона в диоксим (56), превращение диоксима в диамин с использованием одного из вариантов перегруппировки Бекмана, исчепывающее метилирование и двойной распад по Гоффману. Предложено также несколько других более эффективных схем синтеза заме-

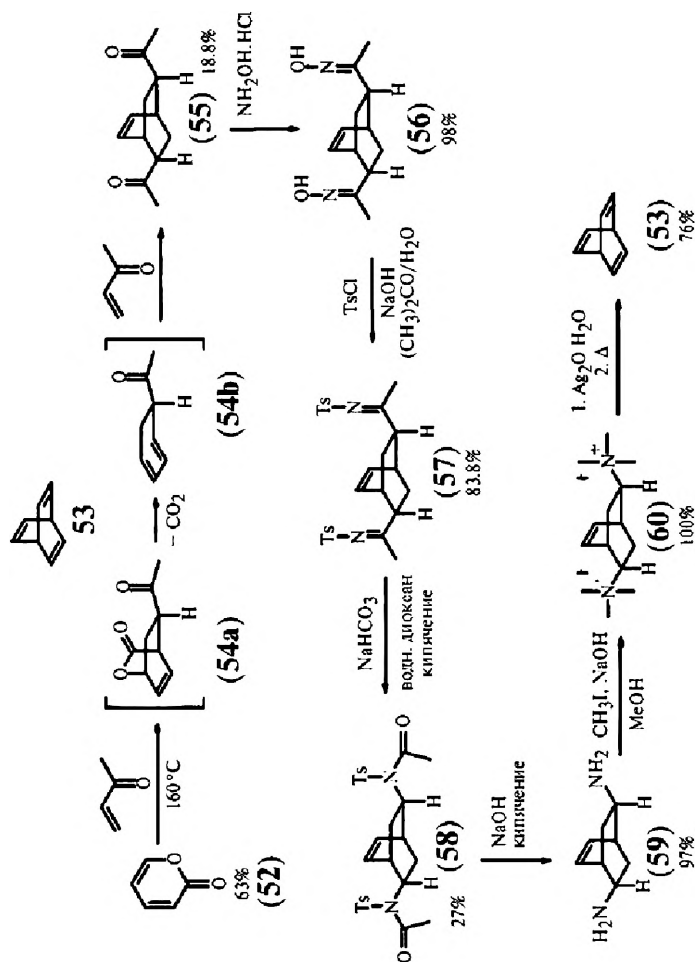


Рис. 13.52. Синтез баррелена (53)

шенных барреленов, в которых в реакциях диенового синтеза исходят из производных циклогексадиена-1,3.

А чем же интересен баррелен, который одно время привлекал внимание теоретиков? Обратите внимание на то, что в нем 6π -электронов, как и в бензоле, а двойные связи расположены так близко, что возможно существенное перекрывание $2p_z$ -орбиталей. Однако детальное исследование свойств показало, что никаких признаков ароматичности этот углеводород не проявляет. Он легко гидрируется при обычном давлении над платиной, присоединяет бром подобно

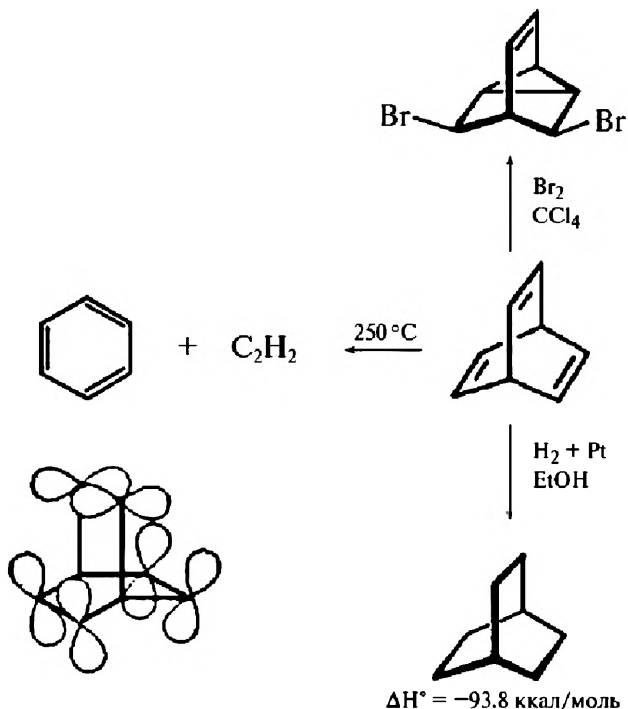
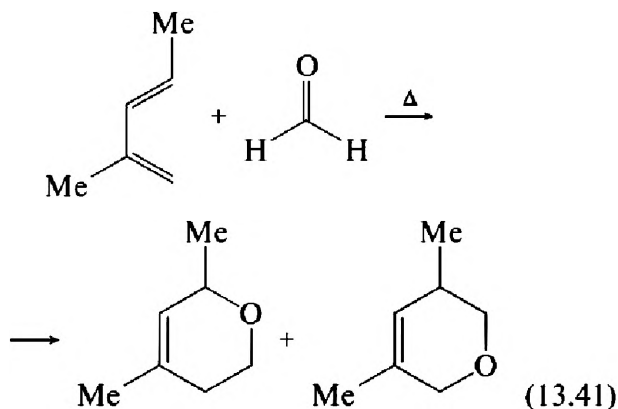


Рис. 13.53. Химические свойства и тип перекрывания $2p_z$ -АО углеводородов в баррелене указывают на отсутствие ароматичности

норборнадиену с замыканием *транс*-аннулярной связи и претерпевает ретродиеновый распад на ацетилен и бензол при пиролизе (рис. 13.53). И это неудивительно, ведь в плоской молекуле бензола все $2p_z$ -АО углеродов перекрываются в фазе, в то время как в барелене такое перекрывание невозможно.

13.5.2.8. Карбонильные соединения как диенофилы в диеновом синтезе

Формально нет никаких причин ограничивать круг диенофилов в реакции Дильса — Альдера только соединениями, в которых кратная связь в диенофиле — это двойная связь $C=C$, и я уже называл вам азодикарбоновый эфир (36) в числе активных диенофилов (см. рис. 13.34). Попытки использовать π -связь $C=O$ в этой реакции начались почти сразу после открытия реакции диенового синтеза, но лишь в 1949 г. Грэшему и Сидману удалось осуществить эту идею. Они показали, что при нагревании 2-метилпентадиена-1,3 с полиформальдегидом в стальном автоклаве до $185^\circ C$ происходит образование смеси изомерных диметилдигидропиранов с выходом более 60% (13.41):



Несколько исследовательских групп подключились к работе, и быстро было установлено, что введение донорных групп в диен приводит к заметному росту реакционной способности и региоселективности. В присутствии каталитических количеств кислот Льюиса ($\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$, ZnCl_2 , $\text{Eu}(\text{fod})_3$) такие реакции протекают при комнатной температуре с хорошими выходами. Примеры приведены на рис. 13.54.

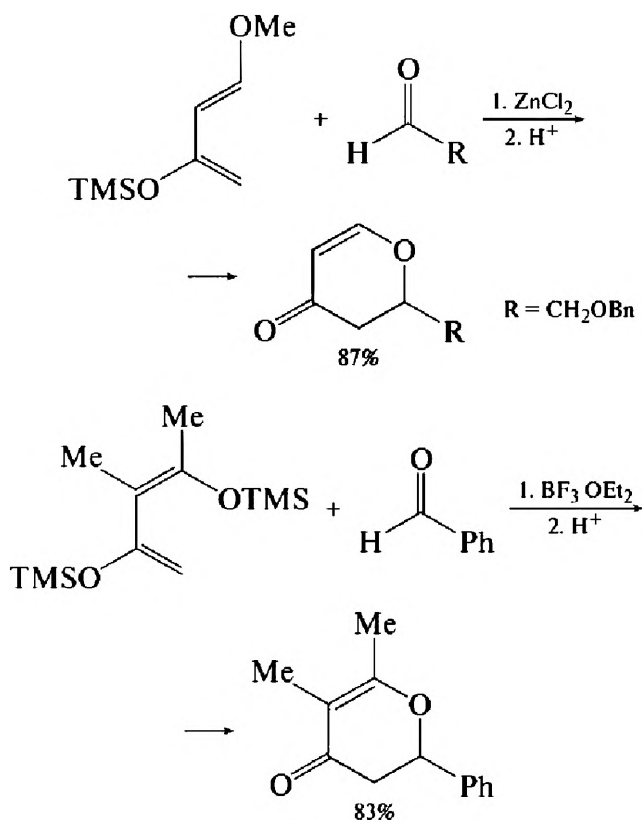


Рис. 13.54. Примеры синтетического использования реакции Дильса — Альдера с участием альдегидов как диенофилов

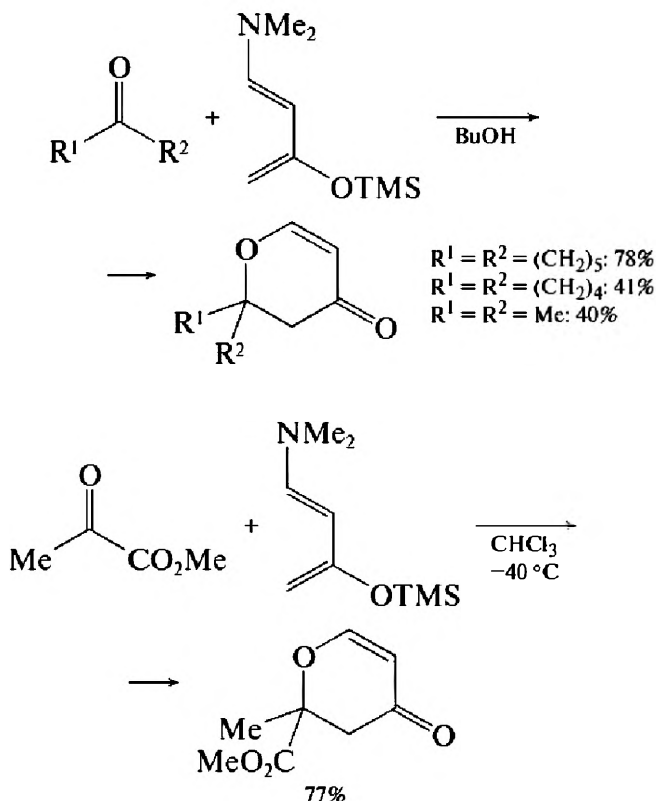


Рис. 13.55. Кетоны и сложные эфиры как диенофилы также можно использовать в реакции Дильса — Альдера

Кетоны и сложные эфиры в реакции Дильса — Альдера в качестве диенофилов менее активны, но и для них найдены условия, позволяющие получать целевые продукты с хорошими выходами (рис. 13.55).

Хороший обзор по использованию кетонов как диенофилов в диеновом синтезе: Joergensen K.A. Hetero-Diels-Alder reactions of ketones—challenge for chemists // Eur. J. Org. Chem., 2004, 2093—2102.

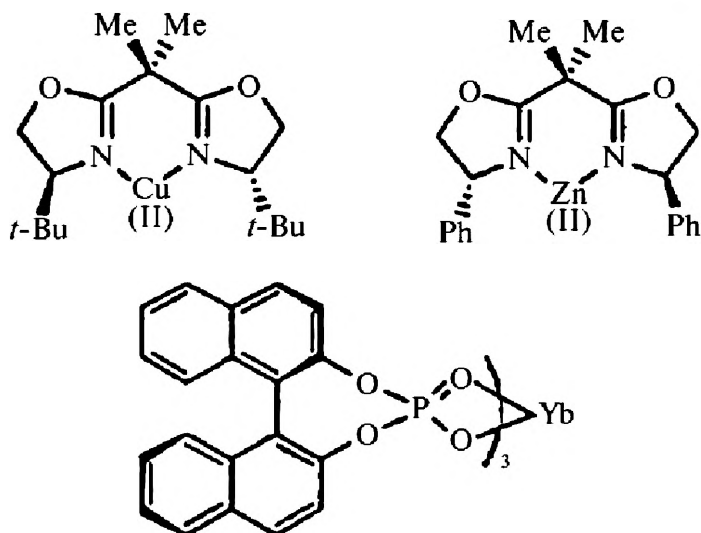


Рис. 13.56. Структуры хиральных комплексов, которые в качестве кислот Льюиса активно используются в энантиоселективных синтезах Дильса — Альдера карбонильных соединений

Однако основные усилия исследователей в последние два десятилетия в этой области были направлены на создание методов энантиоселективных синтезов. Применение хиральных кислот Льюиса в реакциях карбонильных соединений с активированными диенами оказалось очень эффективным. На рис. 13.56 я собрал структуры хиральных комплексов, которые в этом качестве сейчас применяются с большим успехом, в том числе в полных синтезах биологически важных соединений.

Отличный обзор по энантиоселективным реакциям Дильса — Альдера с использованием карбонильных соединений: Pellissier H. Asymmetric hetero-Diels–Alder reactions of carbonyl compounds // *Tetrahedron*, 2009, 65, 2839—2877.

13.5.3. Реакции [2+2]-циклоприсоединения в ряду диенов

Реакции [2+2]-циклоприсоединения в ряду алкенов и диенов как синхронные процессы не могут протекать. Мы легко можем убедиться в этом, построив диаграмму МО для взаимодействия двух молекул этилена (рис. 13.57). Видно, что перекрывание граничных орбиталей этих молекул в основном состоянии не приводит к связыванию в плоском переходном состо-

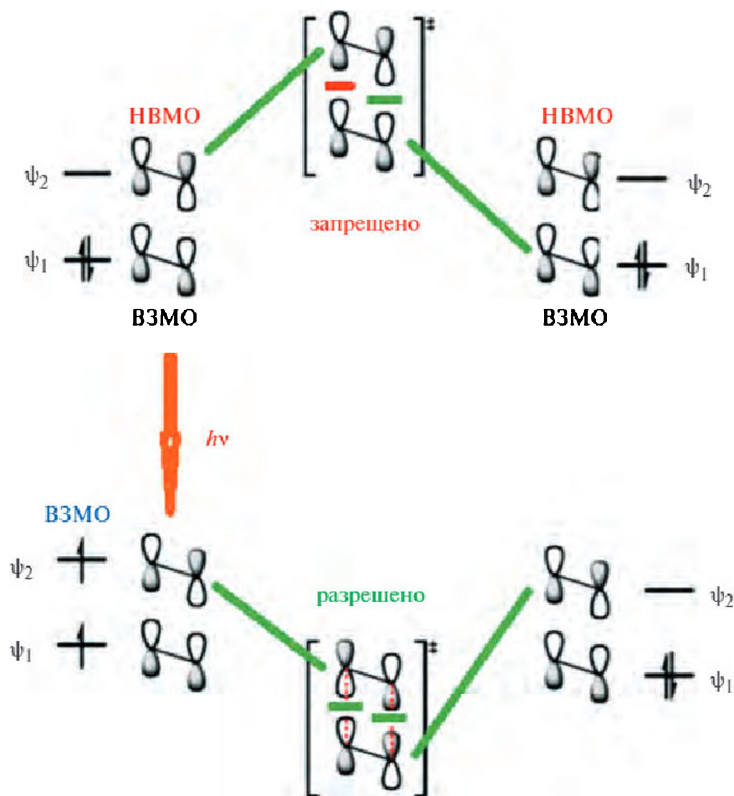


Рис. 13.57. Взаимодействие граничных орбиталей двух молекул этилена в основном и первом возбужденном состояниях

янии — эти орбитали различаются по симметрии. Но если перевести одну из молекул в первое возбужденное состояние, облучив систему УФ-светом с длиной волны, соответствующей ее максимуму поглощения в УФ-спектре, то один из электронов переместится на π^* -орбиталь. Теперь ВЗМО первого возбужденного состояния имеет ту же симметрию, что и НВМО второй молекулы. Связывающее взаимодействие возникает, и фотохимический процесс замыкания четырехчленного цикла становится возможным.

На рис. 13.58 представлены две красивые реакции [2+2]-циклоприсоединения в ряду несопряженных диенов — замыкание норборнадиена (61) в квадрициклан (62), которое осуществил впервые Даубен в 1961 г. (а), и получение гексаметилпризмана (64) из Дьюаровского гексаметилбензола (63) (б) (Шефер, 1967 г.). Первая из этих реакций привлекала одно время внимание в связи с проблемой использования солнечной энергии. Эта реакция обратима. При на-

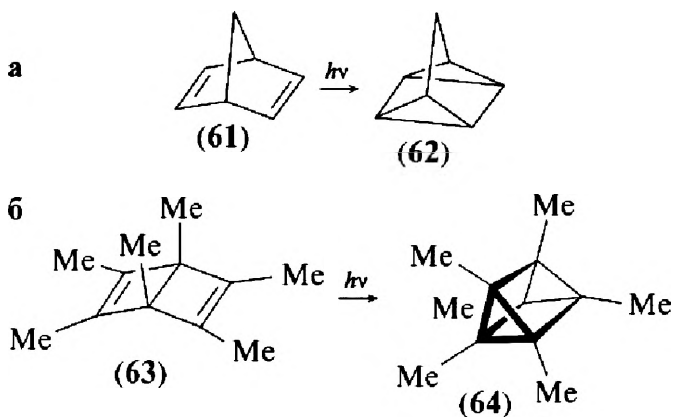


Рис. 13.58. Две реакции [2+2]-циклоприсоединения в ряду несопряженных диенов

гревании квадрициклан снова превращается в норборнадиен со значительным выделением энергии. Поэтому представлялось весьма привлекательным осуществить такой цикл: норборнадиен при облучении солнечным светом с поглощением энергии превращается в квадрициклан, который при нагревании эту энергию отдает. Слишком быстрая гибель норборнадиена в побочных реакциях не позволила осуществить эту идею.

Однако, вспомнив о том, как выглядят оптические спектры диенов в видимой и УФ-области, мы будем вынуждены констатировать, что для использования идеи фотохимического синтеза циклобутанов с помощью [2+2]-циклоприсоединения нам придется использовать ближний ультрафиолет и работать в кварце. Это крайне неудобно. Выход был найден путем использования фотосенсибилизаторов, в качестве которых могут выступать карбонильные соединения ароматического ряда. Поглощая УФ-излучение с длиной волны выше 300 нм, они легко переходят в первое синглетное возбужденное состояние, время жизни которого мало. Быстро происходит синглет-триплетный переход — превращение синглетного возбужденного состояния в более стабильное триплетное состояние. В этом состоянии фотосенсибилизатор способен образовывать комплексы (эксиплексы) с непредельными соединениями, которые также переходят в триплетное состояние, в котором и происходит замыкание σ -связей. Характер протекающих процессов кардинально меняется. На рис. 13.59 показан состав продуктов димеризации бутадиена-1,3 в термических условиях и при его облучении в растворе

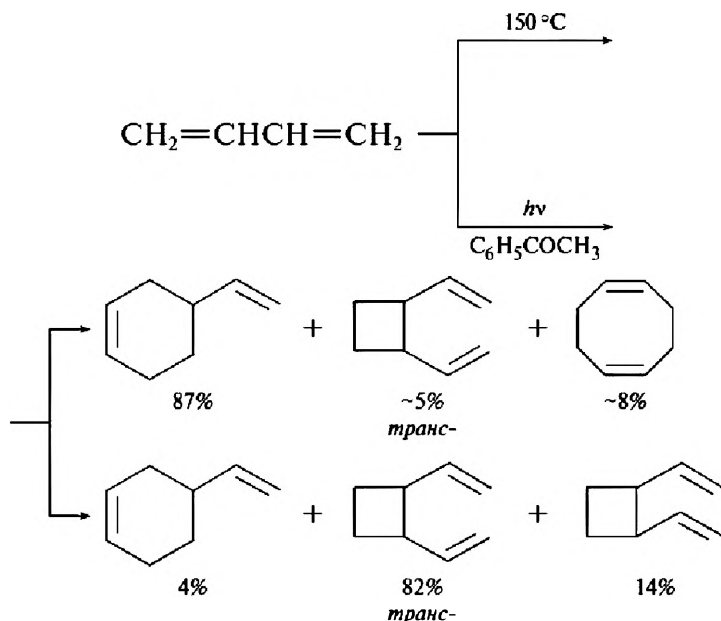


Рис. 13.59. Продукты димеризации бутадиена-1,3 в термических условиях и при фотооблучении

ацетофенона, который служит и растворителем, и фотосенсибилизатором.

Термическая димеризация протекает по той же схеме, что и исследованная С.В. Лебедевым димеризация изопрена. Это типичная реакция Дильса Альдера. Фотохимический процесс, напротив, идет по схеме [2+2]-циклоприсоединения. Широкое синтетическое применение для синтеза производных циклобутана нашли реакции циклогексенонов с алкенами и диенами, которые идут по схеме, представленной на рис. 13.60.

В курсе лекций по органической фотохимии вы узнаете много интересного о свойствах эксиплексов и о сигнлет-триплетных трансформациях.

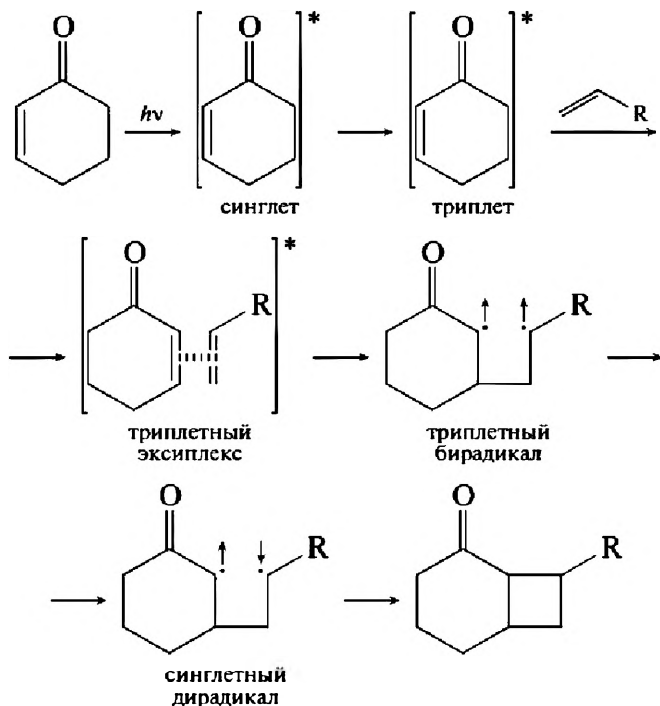


Рис. 13.60. Механизм [2+2]-фотохимической реакции циклогексенонов с алкенами

В заключение нашей лекции я хочу представить вам схему одного из синтезов кубана C_8H_8 (65) — углеводорода со скелетом правильного куба, относящегося к числу пяти Платоновых тел (тетраэдр, куб, октаэдр, икосаэдр и додекаэдр). Я уже упоминал об этом в лекции 2. Филип Итон первым синтезировал кубан в 15 стадий в 1964 г. Два года спустя Роланд Петит существенно сократил число стадий в этом синтезе за счет эффективного использования реакций циклоприсоединения. Петит первым синтезировал стабильный комплекс циклобутadiена с карбонилем железа из дихлорциклобутена, который, в свою оче-

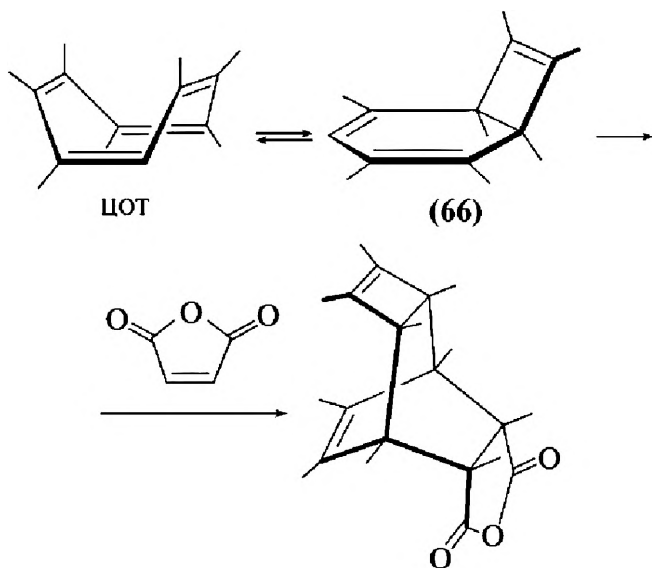


Рис. 13.61. Валентная таутомерия циклооктатетраена

редь, был получен в реакции ретродиенового распада (рис. 13.62). Предыстория этой работы удивительна. Исследуя реакции диенового синтеза циклооктатетраена с малеиновым ангидридом и другими диенофилами, Рольф Хьюзген неожиданно обнаружил, что в них образуются аддукты, соответствующие бициклическому изомеру ЦОТ (66) (рис. 13.61).

Тщательно выполненное им кинетическое исследование подтвердило существование очень быстрого таутомерного равновесия, показанного на рис. 13.61, сильно смещенного в сторону ЦОТ. Содержание валентного таутомера (66) при температуре 100 °С в нем не превышало 0,01%, но скорость реакций этого таутомера с диенофилами в тысячи раз превышала скорость реакции с ними самого ЦОТ. Вот вам еще один пример использования реакции Дильса — Альдера

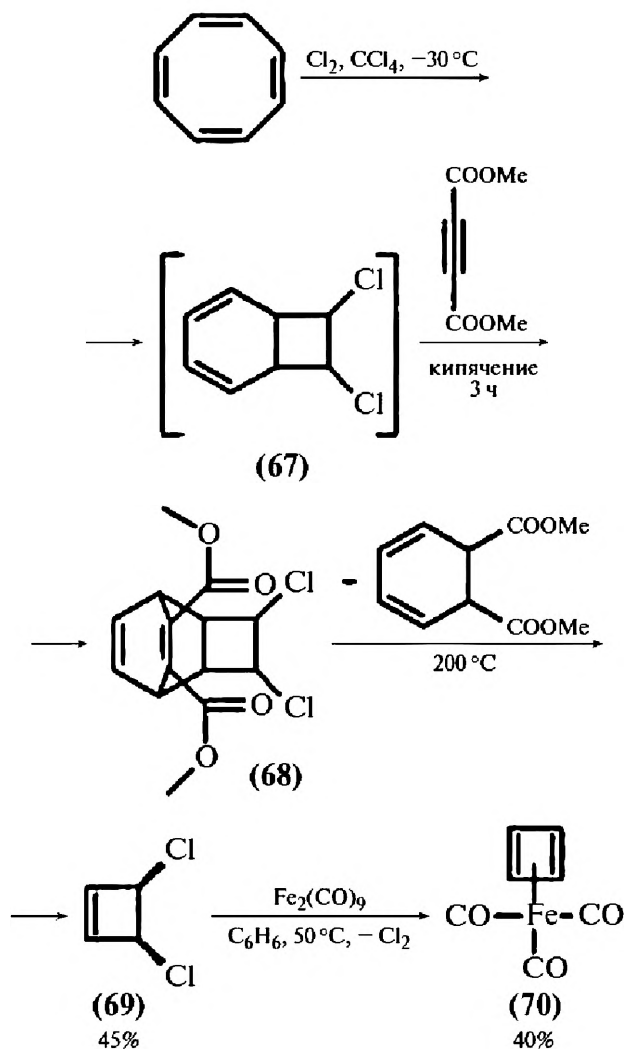


Рис. 13.62. Синтез железотрикарбонильного комплекса циклобу-
тадиена

для обнаружения малой концентрации очень актив-
ного компонента. (Первый пример — перехват дегид-
робензола, о чем я уже рассказывал (рис. 13.38)).

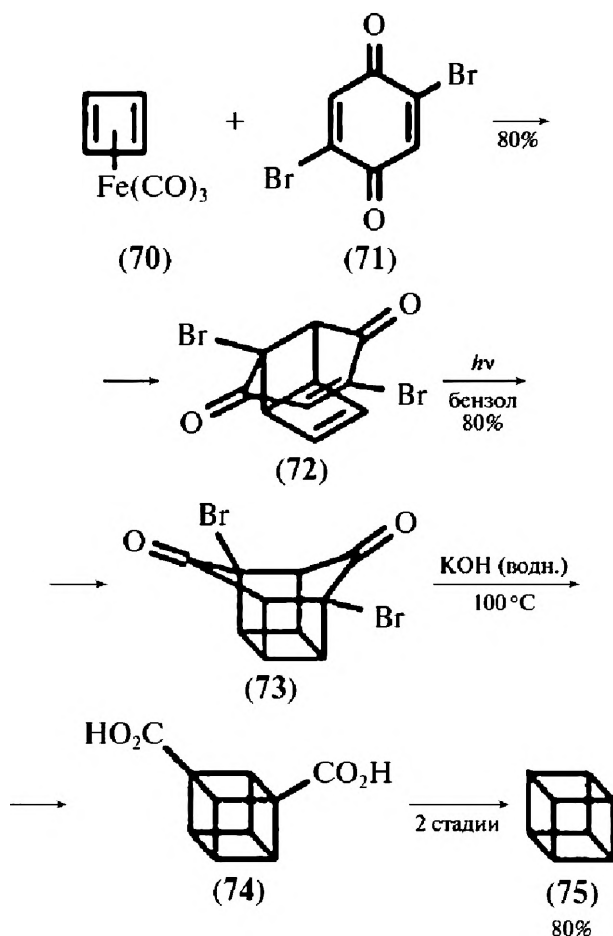


Рис. 13.63. Синтез кубана, осуществленный группой Р. Петита в 1966 г.

Петит воспользовался этим результатом Хьюзгена. Он провел хлорирование ЦОТ при низкой температуре и получил бициклический дихлорид (67). Присоединение, как и следовало ожидать, прошло по двойной связи напряженного четырехчленного цикла. Диеновый синтез с ацетилендикарбоновым эфиром

привел к аддукту (68), в результате ретродиенового распада которого при 200 °С был получен дихлорциклобутен (69), превращенный далее в железотрикарбонильный комплекс циклобутадиена (70).

Комплекс (70) окисляется солями четырехвалентного церия. При этом образуется очень высоко-реакционноспособный циклобутадиен, для которого в качестве ловушки в диеновом синтезе Петит использовал 2,5-дибромхинон (71). В полученном трициклическом аддукте (72) две двойные связи очень удобно расположены для замыкания четырехчленного цикла, что и было осуществлено фотохимически при облучении светом ртутной лампы. А затем дибромдикетон (73) был подвергнут обработке щелочью. Произошла стандартная перегруппировка Фаворского, в результате которой была получена кубандикарбоновая кислота (74). Потребовалось еще две стадии, чтобы провести декарбоксилирование и получить сам кубан (75).

Заканчивая рассмотрение реакций циклоприсоединения, я должен сказать, что эта огромная область органической химии продолжает быстро развиваться и расширяться. Эти реакции представляют собой мощный универсальный метод построения шестичленных карбо- и гетероциклов и каркасных структур при строгом стереохимическом контроле. Ежегодно публикуются сотни работ, в которых используются их богатейшие синтетические возможности. Выполнен детальный теоретический анализ многих процессов этого типа с помощью методов квантовой химии высокого уровня. Я стремился представить вам лишь основные закономерности и главные на-



правления развития области. Хотя здесь вы познакомились лишь с «первым срезом» этой области, я надеюсь, что полученные начальные сведения позволят вам лучше ориентироваться в ней и будут особенно полезны тем, кто столкнется далее в своей практике с реакциями этого типа.

Об авторе предисловия



Профессор кафедры органической химии химического факультета МГУ, академик РАН Ирина Петровна Белецкая — автор нескольких монографий и более 1000 научных работ. Она самый высокоцитируемый химик нашей страны (более 16 500 тыс. цитирований в научной литературе). Она и ее со-

трудники, составляющие крупную научную школу, выполнили масштабные исследования в теоретической органической химии, в химии металлоорганических соединений, в области механизмов реакций электрофильного и нуклеофильного замещения и присоединения, в области химии карбанионов и амбидентных ионов, в разработке основ металлокомплексного катализа и его использовании в органическом синтезе, а также в создании новых каталитических систем.

Полученные фундаментальные результаты принесли Ирине Петровне Белецкой широкое международное признание. Она удостоена многих престижных российских и международных научных наград, является лауреатом премии имени М.В. Ломоносова (1971), премии Д.И. Менделеева (1985), премии А.Н. Несмеянова (1991), премии Демидова (2003), премии А.Е. Арбузова, премии Королевского научно-

го общества Великобритании имени П.Л. Капицы (1993) и премии «Женщины в науке» (Швеция). Она лауреат Государственной премии РФ в области науки и техники (2003) и лауреат Национальной премии общественного признания достижений женщин России «ОЛИМПИА» за 2003 г. И.П. Белецкая — академик Королевской академии Испании (2016), почетный академик Академии наук Республики Башкортостан (1991), почетный профессор университета Alicante (2015), почетный доктор наук Королевского технологического института (Швеция), заслуженный профессор Московского государственного университета (1999) и Санкт-Петербургского химико-технологического университета (1999), почетный профессор Национального университета Кордовы (Аргентина). Она главный редактор «Журнала органической химии», входит в редколлегии многих российских и зарубежных журналов (Известия академии наук, серия химическая, Mendeleev Communications, Chemistry A European Journal, The Journal of Organometallic Chemistry, Chemistry Letters, Journal of Molecular Catalysis).