Р.Моррисон
Р.Бойд

Органическая химия


ИЗДАТЕЛЬСТВО
МИР

Organic Chemistry

Second Edition

ROBERT THORNTON MORRISON
and
ROBERT NEILSON BOYD

Professors of Chemistry
New York University

Allyn and Bacon, Inc.
Boston
1970

Р. Моррисон
Р. Бойд

Органическая химия

Перевод
с английского
канд. хим. наук
В. М. ДЕМЬЯНОВИЧ
и доктора хим. наук
В. А. СМИТА

Под редакцией
профессора
И. К. КОРОБИЦЫНОЙ

Издательство
«МИР»
Москва 1974

ДК 547.1

Книга представляет собой современный курс органической химии. Авторы избрали классический путь построения учебника по органической химии, расположив весь материал по классам органических соединений. В то же время им удалось избежать обычного недостатка традиционных курсов по органической химии — перенасыщения частными фактическими сведениями в ущерб рассмотрению общих вопросов теории. При обсуждении материала авторы постоянно привлекают данные современных физико-химических методов.

Учебник предназначен для студентов, аспирантов и преподавателей химических вузов. Современный уровень подачи материала и большой объем фактических данных делает книгу интересной для всех химиков-органиков.

Редакция литературы по химии

430504 V

Центральная ... Академии наук ... СССР

М 20504-098 / 041(01)-74 98—74 © Перевод на русский язык, «Мир», 1974

Предисловие

Предлагаемый читателю учебник Р. Моррисона и Р. Бойда, несомненно, хорошая, интересная и по-настоящему необходимая книга. Особое достоинство этой книги состоит в том, что авторы приводят такой объем материала, который может быть усвоен студентом при первом чтении. Именно этим данный учебник выгодно отличается от многих других, которые либо близки к монографиям, либо настолько пересыщены фактами, что скорее должны служить справочными изданиями.

Авторы знакомят нас на современном уровне с общими закономерностями и положениями органической химии, с логикой этой науки. Фундамент книги составляет тщательно отобранный фактический материал, обсуждение которого выявляет основные теоретические положения органической химии, проходящие красной нитью через весь учебник.

Уже в самом начале изложения органической химии подробно рассматриваются проблемы стереохимии, что, естественно, позволяет студентам намного глубже и лучше понять строение и реакционную способность органических соединений.

Много внимания уделено спектральным методам исследования, прежде всего ИК- и ПМР-спектроскопии. Студента с первых шагов приучают активно пользоваться этими важнейшими методами установления структуры.

Неотъемлемой частью учебника являются задачи и упражнения. Они необходимы не только для проверки приобретенных знаний, но главным образом для их активного применения—выбора рационального метода синтеза, установления строения. Многие фактические данные, которые в других учебниках даются в основном тексте, приведены здесь в задачах. Большинство задач основано на реальных исследованиях. Показательна в этом отношении последняя задача в гл. 37, в которой на основании известных химических и спектральных данных предлагается установить структуру инсулина.

В учебнике не нашли отражения вопросы исторического развития органической химии, но при современном стремительном росте науки это вряд ли можно поставить авторам в упрек. Некоторое забвение работ русских и советских ученых, столь типичное для большинства западных учебников, мы попытались устранить подстрочными примечаниями.

Обширный список литературы для углубленного изучения органической химии несколько изменен: приведены лишь те английские монографии и обзорные статьи, которые переведены на русский язык. Дополнительно указаны учебники, монографии и обзорные статьи советских авторов, а также некоторые другие переводные издания.

Предлагаемый советскому читателю учебник, отличающийся высоким научным уровнем, строгостью и логичностью изложения, а также педагогичностью, уже выдержал испытание временем и завоевал заслуженную популярность в университетах стран Западной Европы и Америки. Он, безусловно, привлечет внимание самых широких кругов преподавателей и студентов высших учебных заведений нашей страны.

И. Коробицына

Предисловие авторов

Новое издание учебника обычно преследует цель его улучшения. Для этого бывает необходимо его перестроить, переработать излагаемый материал, исправить ошибки (как фактические, так и связанные с интерпретацией фактов) и, что особенно важно, привести его в соответствие с современным уровнем науки. Все это мы попытались сделать. В то же время мы старались придерживаться нашей первоначальной цели: написать учебник для студента, предложить ему в доступной форме такой объем материала, какой он может усвоить при первом чтении.

Мы сохранили основное построение первого издания: по классам с разделением на алифатические и ароматические соединения. Такое построение представляется рациональным, поскольку оно дает возможность студенту познакомиться поочередно с каждым типом структур. Кроме того, оно логично, поскольку зависимость свойств вещества от его строения, а следовательно, от принадлежности к определенному классу, является основой органической химии. Так, при изучении алканов студент естественно знакомится с реакциями свободнорадикального замещения, при изучении алкенов — с реакциями электрофильного и свободнорадикального присоединения, при изучении аренов — с реакциями электрофильного замещения в ароматическом ряду.

Поскольку альдегиды и кетоны рассматриваются здесь раньше, чем в предыдущем издании, то химии карбонильных соединений посвящены две главы: сначала обсуждены синтез и простое нуклеофильное присоединение, а затем — химия карбанионов.

В гл. 13, после того как студент уже начал понемногу ориентироваться в этом непривычном для него мире органической химии, его знакомят с некоторыми методами установления строения органических соединений: масс-, УФ-, ИК-, ЯМР- и ЭПР-спектроскопией. Основное внимание уделено ИК- и ПМР-спектрам, которые являются «рабочими лошадками» в лаборатории органической химии; из этих двух методов более подробно обсуждается метод ПМР. В последующих главах при рассмотрении каждого нового класса соединений приведены характерные для него спектры, которые сопоставляются со спектрами других классов соединений.

В последующих главах учебника студент учится применять знания, полученные в гл. 13, решая задачи. В книге приведено для ознакомления и интерпретации более 100 ПМР- и ИК-спектров; около 70 задач основано на спектральных данных. Студент должен научиться использовать эти спектры не только для непосредственной идентификации неизвестного соединения, но также для обнаружения реакционноспособных интермедиатов, оценки скоростей реакций и положения равновесия и особенно в конформационном

анализе. (Для классов соединений, спектры которых не приведены, предложено больше чисто химических задач.)

Стереохимические представления вводятся гораздо раньше, чем в первом издании, и в дальнейшем широко используются. Основные положения стереохимии даны в двух небольших главах (гл. 3 и 7). Мы обнаружили, что студент охотно осваивает стереохимические представления на этой стадии изучения органической химии, поскольку они позволяют представить себе молекулы органических соединений и придают более реальный характер всем тем символам, с которыми его учат обращаться.

Широко и на современном уровне обсуждается конформационный анализ. Студенту дано больше возможностей использовать конформационный анализ наряду с другими методами, в частности рассчитать относительные количества конформеров по данным дипольных моментов и на основании ПМР-спектров.

В учебник дополнительно включены некоторые теоретические представления, ряд новых реакций и методик; большее внимание уделено таким вопросам, как постулат Ингольда — Хэммонда и ему подобные концепции, связь между реакционной способностью и селективностью, влияние полярных факторов на свободнорадикальные реакции, применение кинетических методов, изотопные эффекты и использование изотопных меток, химия метиленов и дегидробензола, использование апротонных растворителей, синтетическое использование гидроборирования и реакции Виттига.

Семь лет назад в предисловии к первому изданию нам пришлось доказывать необходимость изложения теоретических представлений органической химии начинающим студентам. То, как была принята эта книга, и характер других учебников, появившихся с тех пор, ясно показали, что большинство преподавателей уже не задается вопросом, надо ли учить теорию, а спрашивает, как лучше ее учить.

Как и в первом издании, теоретические представления вводятся, как только в них появляется необходимость, и затем регулярно используются.

Главный упор мы делаем на задачи (их более 1400), позволяющие студенту лучше усвоить изложенный материал. Например, конформационный анализ, такие понятия, как метилен, изотопная метка, вводятся в гл. 4, ароматичность — в гл. 10, спектральные методы — в гл. 13. В гл. 33 студент использует данные ПМР-спектров для конформационного анализа углеводов. В гл. 35 при помощи дейтериевой метки и ПМР-спектров он определяет ориентацию электрофильного замещения в небензоидном полициклическом углеводороде. В гл. 36 на основании данных масс-, ИК- и ПМР-спектров студент интерпретирует фотохимическое генерирование метилена из полиядерного углеводорода. На этой стадии обучения он уже в состоянии все это делать.

Р. Моррисон
Р. Бойд

1 | Строение и свойства

1.1. Органическая химия

Органическая химия — это химия **соединений углерода.**

Название «органическая» вводит в заблуждение; оно сохранилось с тех дней, когда химические соединения в зависимости от источника их получения делили на два класса — неорганические и органические. К неорганическим соединениям относили вещества, полученные из минералов, а к органическим — соединения растительного и животного происхождения, т. е. вещества, образующиеся в живых организмах. И действительно, вплоть до 1850 г. многие химики не сомневались в том, что органические соединения *могут* образовываться только в живых организмах и, следовательно, их нельзя синтезировать из неорганических веществ.

Соединения, полученные из живых организмов, роднило то, что все они содержали углерод. Даже после того, как выяснилось, что их совсем не обязательно получать из живых организмов, а можно синтезировать в лаборатории, оказалось удобным сохранить название *органические*, чтобы охарактеризовать эти и подобные им соединения. Такое разделение веществ на органические и неорганические сохранилось и до наших дней.

В настоящее время, несмотря на то что многие соединения углерода все еще удобнее выделять из растений или животных, большинство из них получают синтетически. В качестве сырья используют иногда такие неорганические соединения, как карбонаты или цианиды, но чаще органические соединения синтезируют из других органических соединений. Существует два огромных природных источника, из которых можно получить простейшие органические соединения: *нефть* и *уголь*. (Оба источника являются органическими в старом смысле этого слова, поскольку и уголь и нефть представляют собой продукты разложения растительных и животных организмов.) Эти простейшие органические соединения используются как строительный материал при синтезе более сложных соединений. Что же характерно для соединений углерода, что заставляет рассматривать их отдельно от соединений остальных ста с лишним элементов периодической системы? На этот вопрос, вероятно, можно ответить так: число соединений углерода чрезвычайно велико, и их молекулы могут быть очень большими по размеру и сложными по строению.

Число соединений углерода во много раз больше числа соединений, не содержащих углерода. Органические соединения разделены на классы, которые не имеют аналогий среди неорганических соединений.

Известны органические молекулы, содержащие тысячи атомов, но даже в относительно небольших молекулах расположение атомов может быть очень сложным. Одна из основных проблем органической химии — определение расположения атомов в молекулах, т. е. установление строения соединения.

Существует много путей разрушения этих сложных молекул или их перестройки с образованием новых молекул; существует много различных путей присоединения атомов к этим молекулам или замещения одних атомов на другие. Значительная часть органической химии посвящена выяснению вопроса, что это за реакции, как они протекают и как их можно использовать для синтеза требуемых соединений.

Каковы же особенности углерода, позволяющие ему образовывать столь большое число соединений? Атомы углерода могут соединяться друг с другом так, как не могут соединяться атомы никакого другого элемента. Атомы углерода могут образовывать цепи из тысяч атомов или кольца любого размера; цепи и кольца могут иметь разветвления и перекрестные связи. Углеродные атомы, участвующие в образовании этих цепей и колец, могут быть связаны с другими атомами, в основном с водородом, а также с фтором, хлором, бромом, иодом, кислородом, азотом, серой, фосфором и многими другими (в качестве примеров можно привести целлюлозу, стр. 978, хлорофилл, стр. 1015, и окситоцин, стр. 1047).

Определенное расположение атомов соответствует конкретному соединению, и каждое соединение имеет свои характерные химические и физические свойства. В настоящее время известно около миллиона соединений углерода, и каждый год синтезируются еще тысячи новых. Не удивительно, что изучение химии этих соединений составляет специальную область.

Органическая химия имеет огромное значение для технологии; это химия красителей и лекарственных препаратов, бумаги и чернил, красок и пластиков, бензина и резин; это химия продуктов питания и одежды, которую мы носим. Органическая химия лежит в основе медицины и биологии: живые организмы, кроме воды, состоят в основном из органических соединений, и биологические процессы в конечном счете являются предметом органической химии.

1.2. Теория строения

Основой органической химии является **теория строения***. Эта теория позволила объединить и систематизировать миллионы фактов о сотнях тысяч индивидуальных соединений. Именно эта теория лучше всего может объяснить эти факты.

Теория строения представляет ряд положений о том, каким образом атомы образуют молекулы. Она имеет дело с порядком связи атомов друг с другом и с электронами, которые удерживают эти атомы вместе. Она связана с формой и размером молекул, образуемых этими атомами, и с тем, как распределены электроны между ними.

Молекулу обычно изображают при помощи формулы или модели, а иногда несколькими формулами или моделями. Ядра атомов обозначают буквами или деревянными шариками, а связывающие их электроны — линиями или деревянными палочками. Эти грубые картинки или модели полезны только в том случае, если понимать, что они обозначают. Интерпретация таких моделей с точки зрения теории строения дает большую информацию о соединении, молекула которого изображена: как его синтезировать; какие можно ожидать

* Создание теории строения органических соединений связано с именами трех великих химиков второй половины XIX в.: А. С. Купера, Ф. А. Кекуле и А. М. Бутлерова. Решающая роль в создании этой теории принадлежит Александру Михайловичу Бутлерову (1861 г.). Он ввел понятие химического строения (под которым понимал порядок связи атомов в молекуле), установил, что химическое строение вещества определяет его химические и физические свойства, т. е. объяснил явление изомерии и доказал предсказательную силу своей теории. — *Прим. ред.*

физические свойства — температуры плавления и кипения, удельный вес, растворимость и даже окрашено ли оно; какие для него характерны химические свойства — соединения, с которыми оно будет реагировать, образующиеся продукты, будет оно реагировать быстро или медленно. Все это можно узнать о неизвестном соединении только на основании его структурной формулы.

1.3. Представление о химической связи до 1926 г.

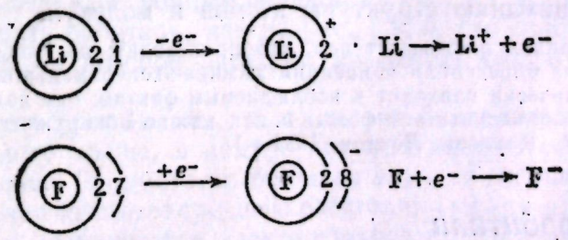
Рассмотрение структуры молекулы всегда следует начинать с описания *химических связей*, т. е. сил, которые удерживают атомы в молекуле.

Сначала будут рассмотрены химические связи с точки зрения теории, имевшейся к 1926 г., а затем современные представления. Появление квантовой механики в 1926 г. привело к резкому изменению представлений о том, как образуются молекулы. Для удобства до сих пор применяют старые, более простые обозначения и изображения, хотя и то и другое дается в современной интерпретации.

В 1916 г. было описано два типа химической связи: *ионная связь* (В. Коссель, Германия) и *ковалентная связь* (Г. Н. Льюис, Калифорнийский университет). И Коссель, и Льюис основывали свои представления на следующей концепции атома.

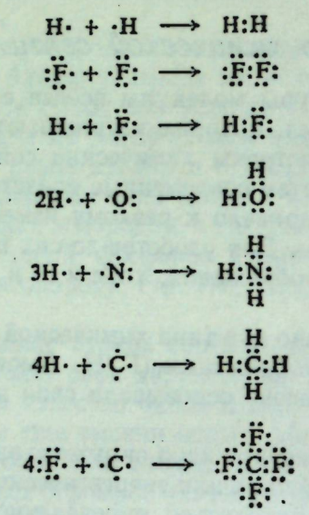
Положительно заряженное ядро окружено электронами, расположенными на концентрических оболочках или энергетических уровнях. На каждом уровне максимально может находиться определенное число электронов: два на первом, восемь на втором, восемь или восемнадцать на третьем и т. д. Наиболее стабильны соединения, в которых внешняя оболочка заполнена, как в инертных газах. И ионная и ковалентная связи возникают вследствие стремления атомов к образованию такой стабильной конфигурации электронов.

Ионная связь возникает в результате переноса электрона, как, например, при образовании фторида лития. Атом лития имеет два электрона на первом уровне и один электрон на внешней, или валентной, оболочке; потеря одного электрона приводит к тому, что у лития остается заполненный внешний слой с двумя электронами. Атом фтора имеет два электрона на первом уровне и семь электронов на внешней, или валентной, оболочке; присоединение одного электрона приводит к образованию у фтора заполненной внешней оболочки из восьми электронов. Фторид лития образуется в результате перехода одного электрона от лития к фтору, вследствие чего литий приобретает положительный заряд, а фтор — отрицательный. Электростатическое притяжение между противоположно заряженными ионами называется ионной связью. Такая ионная связь характерна для солей металлов (электроположительных элементов), находящихся в левой части периодической системы, с неметаллами (электроотрицательные элементы), расположенными в дальней правой части периодической системы.



Ковалентная связь образуется в результате обобществления электронов, как, например, в случае молекулы водорода. Каждый атом водорода имеет один электрон; при обобществлении электронов каждый из водородов может заполнить свою оболочку до двух электронов. Два атома фтора, каждый из ко-

торых имеет семь валентных электронов, может заполнить свою оболочку до октета за счет совместного пользования парой электронов. Аналогично можно представить образование HF, H_2O, NH_3, CH_4 и CF_4. Здесь связующей силой также является электростатическое притяжение, в данном случае между каждым электроном и *двумя* ядрами



Ковалентная связь характерна для соединений углерода; именно эта связь имеет основное значение в химии органических соединений.

1.4. Квантовая механика

В 1926 г. Э. Шредингер (Цюрихский университет) предложил *квантово-механическую теорию* в форме, наиболее пригодной для химиков. Он вывел математические выражения для описания движения электрона в зависимости от его энергии. Эти математические выражения называются *волновыми уравнениями*, поскольку в основе их лежит представление о том, что электрон проявляет свойства не только частицы, но и волны.

Эти волновые уравнения настолько сложны, что их нельзя точно решить. Поэтому необходимо было разработать методы получения приближенных решений, называемых *волновыми функциями*. Природа уравнений такова, что, чем ниже величина энергии, даваемая волновой функцией, тем более правильной будет волновая функция. Несмотря на приблизительный характер этих решений, квантовая механика дает ответы, настолько хорошо соответствующие фактам, что в настоящее время она принята как наиболее плодотворный подход к пониманию структуры атомов и молекул.

«Волновая механика показывает нам, что́ происходит; на наиболее глубоком возможном уровне... она определила концепции химика-экспериментатора — образное восприятие тех, кто творчески подходит к наблюдаемым фактам; она показала, как объединить и единообразно объяснить эти факты и как можно обнаружить их скрытую связь друг с другом» (К. А. Коулсон, Лондон, 1951 г.).

1.5. Атомные орбитали

Волновое уравнение не может точно ответить на вопрос о нахождении электрона в любой определенный момент времени или о скорости его движения; оно не позволяет нарисовать точную орбиту около ядра. Вместо

этого оно дает *вероятность* нахождения электрона в любой определенной точке.

Элемент пространства, в котором наиболее вероятно нахождение электрона, называется **орбиталью**. Существуют различные типы орбиталей, имеющих различные размеры и формы и расположенных определенным образом около ядер атомов. Тип орбитали, занимаемой электроном, зависит от его энергии. Именно формы этих орбиталей и их расположение относительно друг друга представляют особый интерес, поскольку они определяют (или, более точно, удобно *считать*, что они определяют) пространственное расположение атомов в молекуле и даже помогают установить ее химические свойства.

Удобно изображать электрон размазанным в виде облака. Можно рассматривать это облако как неясную фотографию быстро движущегося электрона. Форма облака — это форма орбитали. Облако неоднородно, и плотность его

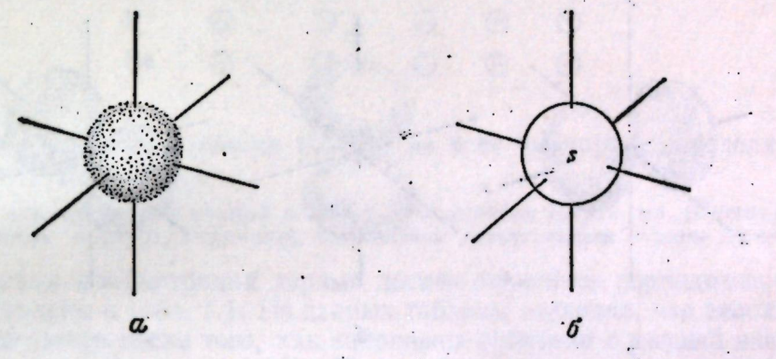


Рис. 1.1. Атомная *s*-орбиталь (ядро находится в центре).

наибольшая в тех областях, где наиболее вероятно нахождение электрона т. е. в тех областях, где средний отрицательный заряд, или *электронная плотность*, наибольшие. Такое электронное облако показывает *распределение заряда*.

Рассмотрим формы некоторых атомных орбиталей. Орбиталь с наиболее низким энергетическим уровнем называется 1*s*-орбиталью. Она представляет собой сферу, в центре которой находится ядро атома (рис. 1.1). Орбиталь не имеет определенной границы, поскольку существует, хотя и очень малая, вероятность найти электрон на значительном расстоянии от ядра или даже у другого атома! Однако вероятность очень быстро уменьшается за пределами определенного расстояния от ядра, так что распределение заряда достаточно хорошо представлено электронным облаком на рис. 1.1, *а*. Для простоты можно даже представить орбиталь, как на рис. 1.1, *б*, где сплошные линии ограничивают область, в которой электрон находится бо́льшую часть времени (95%).

Затем следует 2*s*-орбиталь, обладающая более высокой энергией. Она также имеет форму сферы, в центре которой находится ядро атома. Она, *естественно*, больше 1*s*-орбитали: бо́льшая энергия (меньшая стабильность) является следствием большего среднего расстояния между электроном и ядром, в результате чего уменьшается электростатическое притяжение. (Рассматривается работа, которую следует затратить, чтобы оторвать электрон от противоположно заряженного ядра.)

Далее следуют три орбитали с равной энергией, которые называются 2*p*-орбиталями (рис. 1.2). Каждая 2*p*-орбиталь имеет форму гантели. Она

состоит из двух частей, между которыми расположено атомное ядро. Ось каждой $2p$-орбитали перпендикулярна осям двух других p-орбиталей. Эти орбитали называются $2p_x$, $2p_y$ и $2p_z$, где x, y и z — соответствующие оси.

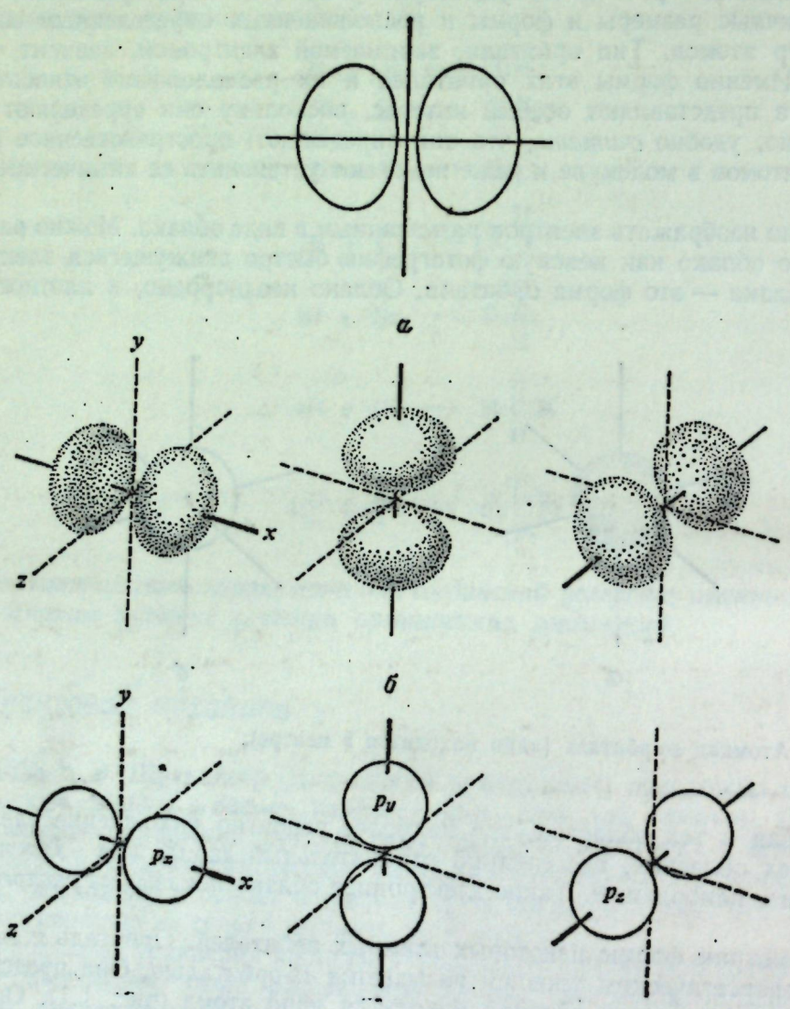


Рис. 1.2. Атомные p-орбитали. Оси взаимно перпендикулярны.
а — поперечный разрез двух частей одной орбитали; *б* — приблизительная форма орбитали в виде пары искаженных эллипсоидов; *в* — изображение в виде пары несоприкасающихся сфер.

1.6. Электронная конфигурация. Принцип запрета Паули

Существует ряд правил, определяющих распределение электронов в атоме, т. е. *электронную конфигурацию* атома.

Наиболее важным из этих правил является **принцип Паули (принцип исключения или запрета)**: *данную электронную орбиталь могут занимать только два электрона и только при условии, что они обладают* **противоположными** *спинами.* Такие электроны с противоположно направленными спинами называются *спаренными. Электроны* с **одинаково** *направленными спинами стремятся удалиться друг от друга на максимально возможное расстояние.*

Таблица 1.1

Электронные конфигурации

	1s	2s	2p		
H	⊙				
He	⊙⊙				
Li	⊙⊙	⊙	○	○	○
Be	⊙⊙	⊙⊙	○	○	○
B	⊙⊙	⊙⊙	⊙	○	○
C	⊙⊙	⊙⊙	⊙	⊙	○
N	⊙⊙	⊙⊙	⊙	⊙	⊙
O	⊙⊙	⊙⊙	⊙⊙	⊙	⊙
F	⊙⊙	⊙⊙	⊙⊙	⊙⊙	⊙
Ne	⊙⊙	⊙⊙	⊙⊙	⊙⊙	⊙⊙

Эта тенденция является наиболее важной из всех факторов, определяющих формы и свойства молекул.

Принцип запрета, предложенный в 1925 г. Вольфгангом Паули, мл. (Институт теоретической физики, Гамбург, Германия), был назван краеугольным камнем химии.

Электронные конфигурации первых десяти элементов периодической системы представлены в табл. 1.1. Из данных таблицы очевидно, что заполнение орбитали начинается после того, как заполнены орбитали с низшей энергией (например, $2s$ после $1s$, $2p$ после $2s$). Пара электронов не занимает орбитали до тех пор, пока орбитали равной энергии не будут заняты каждая одним электроном (например, $2p$-орбитали). $1s$-Электроны образуют первый двухэлектронный уровень, а $2s$- и $2p$-электроны — второй восьмиэлектронный уровень. Для последующих элементов существует третий уровень, содержащий $3s$-орбитали, $3p$-орбитали и т. д.

Задача 1.1. а) Напишите электронные конфигурации восьми элементов третьего периода периодической системы. б) Какая связь между электронной конфигурацией и положением элемента в периодической системе? в) Какая связь между электронной конфигурацией и химическими свойствами элементов?

1.7. Молекулярные орбитали

В молекулах, так же как и в изолированных атомах, электроны занимают орбитали в соответствии почти с теми же правилами. Считают, что эти *молекулярные орбитали* имеют в центре несколько ядер, причем, возможно, они охватывают всю молекулу; распределение ядер и электронов является обычным распределением, возникающим в наиболее устойчивой молекуле.

Чтобы можно было использовать довольно сложные математические уравнения для расчетов, обычно делают два упрощающих допущения: а) каждая пара электронов в основном локализована около двух ядер, и б) форма этих локализованных орбиталей и их расположение относительно друг друга связаны простой зависимостью с формами и расположением атомных орбиталей составляющих атомов.

Идею локализованных молекулярных орбиталей (их можно также называть *орбиталями связи*) нельзя назвать плохой, поскольку математически этот метод приближения удобен для большинства (хотя и *не для всех*) молекул. Кроме того, эта идея находится в соответствии с классической химической концепцией связи как силы, действующей между двумя атомами и достаточно независимой от остальной части молекулы; вряд ли может быть случайностью, что эта концепция удивительно хорошо работала в течение сотни лет. Важно и то, что для некоторых молекул (например, бензола, гл. 10), для которых неприменимы классические формулы, также непригоден и метод локализованных молекулярных орбиталей. (Даже эти случаи можно рассмотреть с помощью довольно простых изменений классических формул —изменений, которые аналогичны методу математического приближения.)

В следующем разделе показано, что второе допущение о взаимозависимости между атомными и молекулярными орбиталями особенно важно. Оно оказалось настолько удобным, что в ряде случаев, чтобы сохранить это допущение, *были предложены* атомные орбитали различных типов.

1.8. Ковалентная связь

Теперь рассмотрим образование молекулы. Для удобства можно представить этот процесс как соединение отдельных атомов, хотя в действительности большинство молекул образуется иным путем. Модели молекул обычно делают из деревянных или пластмассовых шариков, которые обозначают различные атомы; положение отверстий или зажимов показывает, как их соединять. Таким же образом можно представить *воображаемые* модели молекул из воображаемых атомов; положение атомных орбиталей — некоторые из них воображаемые — покажет, как соединить их вместе.

Для образования ковалентной связи необходимо, чтобы орбиталь одного атома *перекрывалась* с орбиталью другого; каждая орбиталь должна иметь один электрон. При этом происходит объединение двух атомных орбиталей с образованием одной *орбитали связи*, которая занята обоими электронами. Два электрона, занимающие орбиталь связи, должны иметь противоположные спины, т. е. должны быть спаренными. Каждый электрон находится на общей орбитали, и его можно рассматривать как принадлежащий обоим атомным ядрам.

Такое расположение электронов и ядер обладает наименьшей энергией, т. е. более устойчиво, чем расположение в изолированных атомах; в результате образование связи происходит с выделением энергии. Количество энергии (на 1 моль), выделяющееся при образовании связи (или необходимое для разрушения связи), называется *энергией диссоциации связи*. Для данной пары атомов, чем больше перекрывание атомных орбиталей, тем прочнее связь.

Чем же определяется прочность ковалентной связи? Увеличением электростатического притяжения. У изолированных атомов каждый электрон притягивается (и притягивает) одно положительно заряженное ядро; в молекуле каждый электрон притягивается *двумя* положительными ядрами.

Именно концепция «перекрывания» дает нам воображаемый мост между атомными орбиталями и орбиталями связи. Перекрывание атомных орбиталей означает, что орбиталь связи занимает то же самое пространство, какое занимали *обе* атомные орбитали. Следовательно, электрон от одного атома может в какой-то степени остаться на своей собственной орбитали, благоприятной по отношению к «своему» ядру, и в то же время занять аналогичное благоприятное положение по отношению ко второму ядру; то же самое, конечно, справедливо и для другого электрона.

Принцип *максимального перекрывания*, впервые высказанный Лайнусом Полингом в 1931 г. (Калифорнийский технологический институт), по своему значению для понимания структуры молекул мало уступает принципу запрета Паули.

В качестве первого примера рассмотрим образование молекулы водорода H_2 из атомов водорода. Каждый водородный атом имеет один электрон, который занимает 1*s*-орбиталь. Как уже говорилось, эта 1*s*-орбиталь имеет форму шара с атомным ядром в центре. Для образования связи два ядра должны быть сближены настолько, чтобы могло произойти перекрывание атомных орбиталей (рис. 1.3). Для водорода система наиболее стабильна в том случае, когда расстояние между ядрами составляет 0,74 Å ($7{,}4 \cdot 10^{-2}$ нм); это расстояние называется **длиной связи**. При этом расстоянии стабилизующий эффект перекрывания точно уравновешен отталкиванием между одинаково заряженными ядрами. Образовавшаяся молекула водорода на 104 ккал/моль ($434{,}83 \cdot 10^3$ Дж/моль) беднее энергией, чем оба водородных атома, из которых она образовалась. Длина водород-водородной связи равна 0,74 Å ($7{,}4 \cdot 10^{-2}$ нм), и ее прочность составляет 104 ккал ($434{,}83 \cdot 10^3$ Дж).

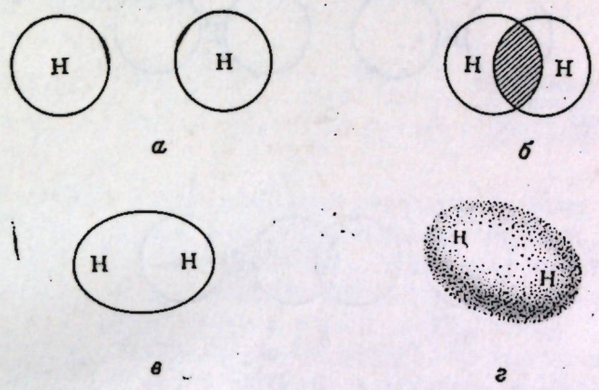


Рис. 1.3. Образование связи в молекуле водорода H_2.
а — отдельные *s*-орбитали; *б* — перекрывание *s*-орбиталей; *в* и *г* — орбитали σ-связи.

Форма этой орбитали связи приблизительно такая, которую следует ожидать в результате слияния двух *s*-орбиталей. Как показано на рис. 1.3, она имеет форму сосиски с длинной осью вдоль линии, соединяющей ядра. Орбиталь обладает цилиндрической симметрией относительно этой оси, т. е. поперечное сечение имеет форму круга. Такие орбитали связи называются *σ-орбиталями*, а сами связи — *σ-связями*. Можно рассматривать молекулу водорода как два ядра, находящиеся в одном сосискообразном электронном облаке. Облако обладает наибольшей плотностью в области между ядрами, где притяжение отрицательного заряда двумя положительно заряженными ядрами наибольшее.

Размер молекулы водорода, т. е. ее объем с вероятностью 95%, значительно *меньше* размера одного атома водорода. На первый взгляд это удивительно, хотя в действительности следовало ожидать такого сжатия электронного облака. Сильное притяжение электронов *двумя* ядрами придает молекуле бо́льшую устойчивость по сравнению с изолированными атомами водорода; это должно означать, что электроны расположены теснее, *ближе*, чем в атомах.

Теперь рассмотрим образование молекулы фтора F_2 из двух атомов фтора. Как видно из табл. 1.1 электронных конфигураций, атом фтора имеет два электрона на 1*s*-орбитали, два электрона на 2*s*-орбитали и по два электрона на каждой из двух 2*p*-орбиталей. На третьей 2*p*-орбитали находится единст-

Центральная научная библиотека Академии наук Кирг. ССР
430504

венный неспаренный электрон, который может участвовать в образовании связи. Перекрывание этой *p*-орбитали с аналогичной *p*-орбиталью другого атома фтора приводит к спариванию электронов и образованию связи (рис. 1.4). Заряд электрона сконцентрирован между двумя ядрами, так что часть каждой из перекрывающихся орбиталей, находящаяся за плоскостью рисунка, сжимается до сравнительно небольшого объема. Хотя связь фтор — фтор образуется в результате перекрывания атомных орбиталей другого типа, она имеет такую же форму, как и связь водород — водород, и обладает цилиндрической симметрией относительно линии, связывающей ядра; ее также обозначают как σ-связь. Длина связи фтор — фтор равна 1,42 Å ($14{,}2 \cdot 10^{-2}$ нм) и прочность составляет около 37 ккал ($154{,}91 \cdot 10^3$ Дж).

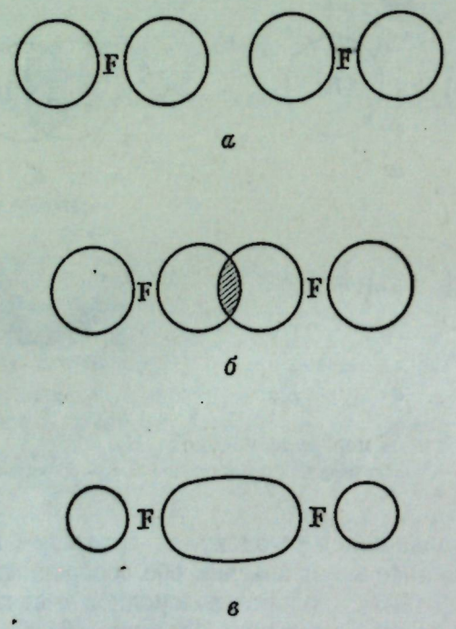


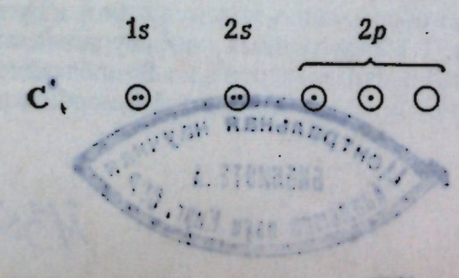
Рис. 1.4. Образование связи в молекуле фтора F_2.
а — отдельные *p*-орбитали; *б* — перекрывание *p*-орбиталей; *в* — орбитали σ-связи.

Из приведенных примеров видно, что ковалентная связь образуется в результате перекрывания двух атомных орбиталей с образованием орбитали связи, занимаемой парой электронов. *Каждая ковалентная связь, характеризуется своей длиной и прочностью.*

1.9. Ковалентная связь; угол связи. Гибридные орбитали

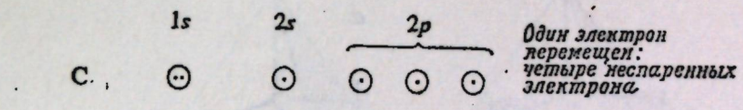
Рассмотрим одну из простейших органических молекул — молекулу *метана* CH_4.

Углерод (табл. 1.1) имеет неспаренный электрон на каждой из двух *p*-орбиталей



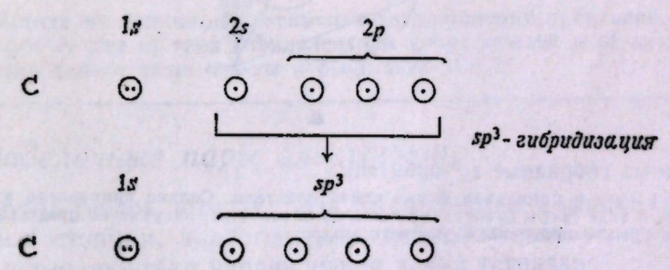
На основании этого следовало бы ожидать, что он будет образовывать с двумя атомами водорода соединение CH_2. Но в метане углерод соединен с *четырьмя* атомами водорода. Образование связи представляет собой энергетически выгодный процесс, и имеется тенденция к образованию максимально возможного числа связей — даже если это приводит к орбиталям связей, мало похожим на атомные орбитали, о которых говорилось выше. Если применять наш метод мысленного построения молекул к соединениям углерода, то предварительно его следует изменить. Необходимо придумать воображаемый тип атома углерода, который связан с четырьмя водородными атомами. Про такой атом углерода говорят, что он находится в определенном *валентном состоянии*.

Чтобы получить такой четырехвалентный атом углерода, следует мысленно проделать следующее. Сначала «перемещают» один из двух 2*s*-электронов на свободную *p*-орбиталь



В результате образуется четыре неспаренных электрона, которые необходимы для образования связей с четырьмя атомами водорода. Теперь можно ожидать, что углерод образует три связи одного типа, используя *p*-орбитали, и одну связь другого типа, используя *s*-орбиталь. Это опять противоречит фактам: известно, что четыре связи в метане эквивалентны.

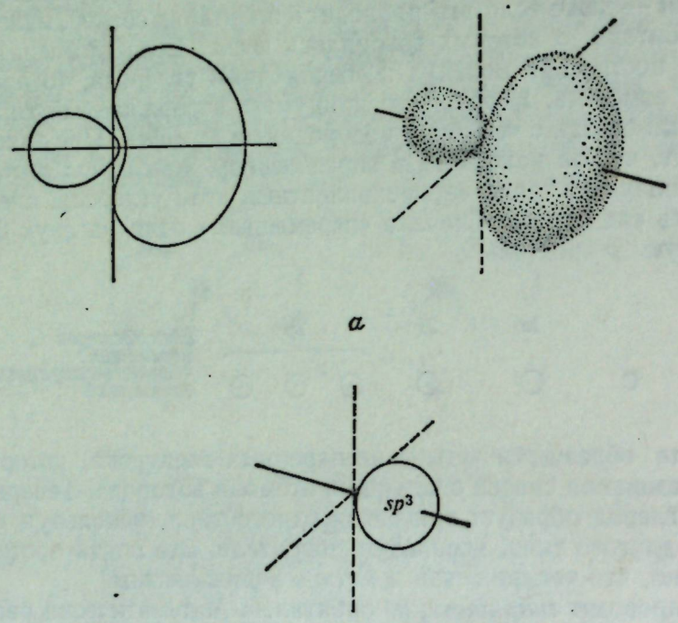
Далее проводят *гибридизацию* орбиталей. Математически рассчитаны различные комбинации *s*- и *p*-орбиталей, и найдены смешанные (*гибридные*) орбитали с наибольшей степенью *направленности*. Чем больше атомная орбиталь сконцентрирована в направлении связи, тем больше перекрывание и тем прочнее связь, которую она может образовать. Расчеты приводят к трем очень важным результатам: а) «лучшая» гибридная орбиталь имеет значительно более направленный характер, чем *s*- или *p*-орбиталь; б) четыре лучшие орбитали точно эквивалентны друг другу; в) эти орбитали направлены к углам правильного тетраэдра — *расположение, при котором орбитали максимально удалены друг от друга* (вспомните принцип запрета Паули). Угол между двумя орбиталями тетраэдрический и равен 109,5° (1,911 рад) (рис. 1.5).



Эти гибридные орбитали называют sp^3-орбиталями, поскольку они возникают при гибридизации *одной* *s*- и *трех* *p*-орбиталей. Они имеют форму, представленную на рис. 1.5, *а*; для удобства незначительная часть, находящаяся за плоскостью рисунка, не приведена, а часть перед плоскостью рисунка представлена в виде шара.

Используя *тетраэдрический атом углерода* (или *sp^3-гибридизованный углерод*), построим молекулу метана. Здесь возникает особенно важный вопрос об угле связи. Для максимального перекрывания sp^3-орбиталей углерода и *s*-орбиталей водородов четыре водородных ядра должны лежать на осях sp^3-

орбиталей, т. е. они должны находиться в углах тетраэдра (рис. 1.6). Следовательно, угол между двумя любыми связями углерод — водород должен быть тетраэдрическим, равным 109,5° (1,911 рад).



а *б* *в*

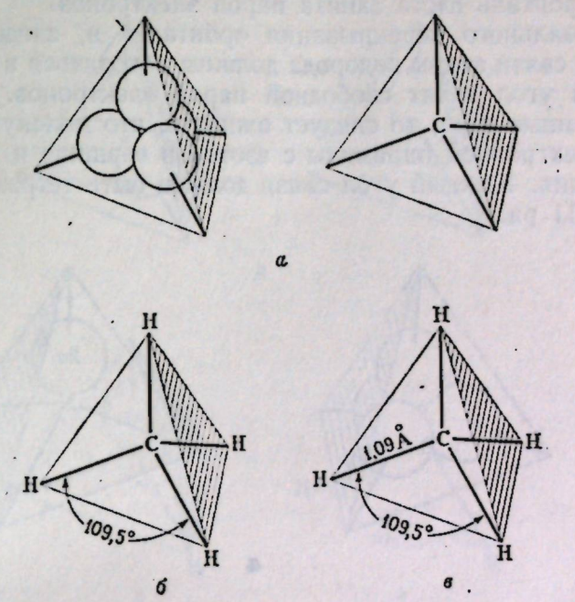
Рис. 1.5. Атомные гибридные sp^3-орбитали.

а — поперечный разрез и примерная форма одной орбитали. Сильно направлена вдоль одной оси; *б* — изображение в виде сферы (маленькая часть за плоскостью рисунка не представлена); *в* — четыре орбитали, оси которых направлены к углам тетраэдра.

Экспериментальные данные подтверждают расчет: метан имеет тетраэдрическую структуру. Все связи углерод — водород имеют одинаковую длину 1,09 Å ($10{,}9 \cdot 10^{-2}$ нм); угол между двумя любыми связями тетраэдрический и равен 109,5° (1,911 рад). Для разрыва одной из связей метана требуется 102 ккал/моль ($417{,}05 \cdot 10^3$ Дж/моль).

Таким образом, ковалентные связи могут быть охарактеризованы не только длиной связи и энергией диссоциации, но также и *углом между связями*. Эти углы связей могут быть соответствующим образом связаны с расположением атомных орбиталей (включая и гибридные орбитали), участвующих в

образовании связи; они подчиняются принципу запрета Паули, и при этом наблюдается тенденция к максимально возможному удалению неспаренных электронов друг от друга.



а *б* *в*

Рис. 1.6. Образование связи в молекуле метана CH_4.

а — тетраэдрические sp^3-орбитали; *б* — предполагаемая форма: ядра H расположены так, что возможно максимальное перекрывание; *в* — форма и размеры.

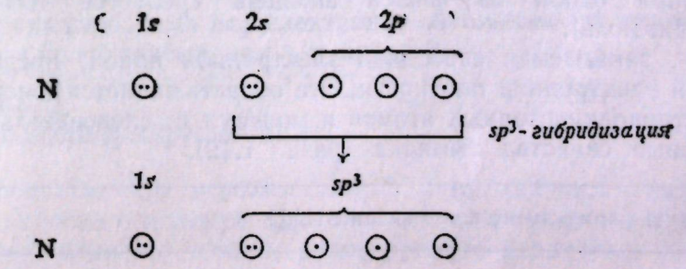
В отличие от ионной связи, прочность которой одинакова по всем направлениям, *ковалентная связь является направленной*. На основании этого становится понятным, почему химия ковалентной связи в столь значительной степени связана с размерами и формой молекулы.

Ниже будет приведено построение других гибридных орбиталей. Имеется три типа воображаемых углеродных атомов: *тетраэдрический* (sp^3-гибридизованный), *тригональный* (sp^2-гибридизованный) и *дигональный* (*sp*-гибридизованный).

Задача 1.2. Исходя из принципа максимального разделения орбиталей, предложите геометрическую форму для а) трех эквивалентных sp^2-орбиталей и б) двух эквивалентных *sp*-орбиталей (проверьте ваши ответы в разд. 2.23 и 8.2).

1.10. Неподеленные пары электронов

Рассмотрим теперь аммиак NH_3. В молекуле аммиака азот находится в валентном состоянии, аналогичном описанному для углерода: четыре sp^3-гибридизованные орбитали направлены к углам тетраэдра.



Но азот (табл. 1.1) имеет только три неспаренных электрона; каждый из них занимает одну sp^3-орбиталь. Перекрывание каждой из этих орбиталей с s-орбиталью водорода приводит к образованию молекулы аммиака (рис. 1.7). Четвертая sp^3-орбиталь азота занята парой электронов.

Для максимального перекрывания орбиталей и, следовательно, максимально прочной связи атомы водорода должны находиться в трех углах тетраэдра; четвертый угол занят свободной парой электронов. Если рассматривать только атомные ядра, то следует ожидать, что молекула аммиака будет иметь форму трехгранной пирамиды с азотом в вершине и атомами водорода в углах основания. Каждый угол связи должен быть тетраэдрическим и равным 109,5° (1,911 рад).

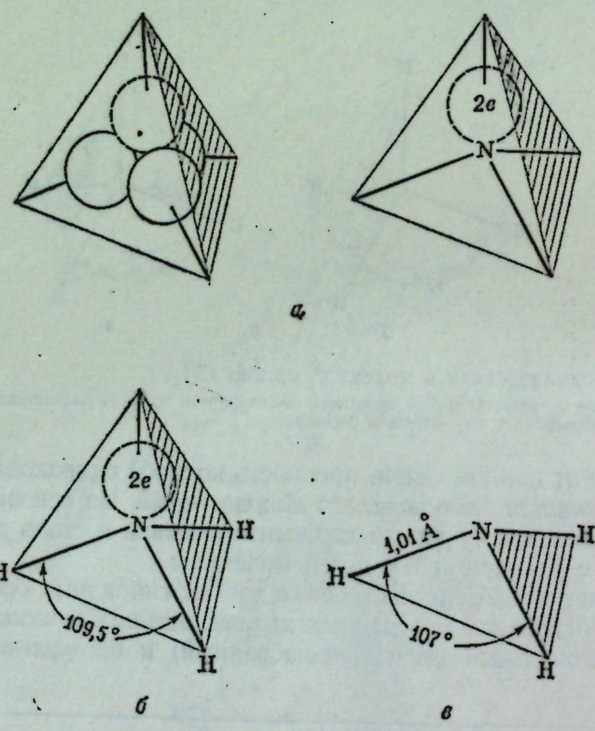


Рис. 1.7. Образование связей в молекуле аммиака NH_3.
а — тетраэдрические sp^3-орбитали; *б* — предполагаемая форма с изображением свободной пары; ядра водорода расположены так, что возможно максимальное перекрывание; *в* — форма и размеры.

Экспериментально установлено, что молекула аммиака имеет форму пирамиды, предсказанную квантовомеханическим расчетом. Углы между связями составляют 107° (1,867 рад), т. е. немного меньше, чем предсказываемые; предполагают, что свободная пара электронов занимает большее пространство, чем любой из атомов водорода, и, следовательно, стремится немного исказить валентные углы. Длина связи азот — водород составляет 1,01 Å ($10{,}1 \cdot 10^{-2}$ нм); для разрушения одной из связей аммиака требуется 103 ккал/моль ($431{,}24 \cdot 10^3$ Дж/моль).

Орбиталь, занимаемая свободной электронной парой, представляет область высокой электронной плотности. Эта область является донором электронов для электроноакцепторных атомов и молекул и, следовательно, обусловливает основные свойства аммиака (разд. 1.19).

Задача 1.3. Какую форму имеет ион аммония NH_4^+?

И наконец, рассмотрим молекулу воды H_2O. Положение аналогично описанному для аммиака с тем лишь отличием, что кислород имеет два неспаренных электрона и, следовательно, образует связи только с двумя атомами водорода, которые занимают два угла тетраэдра. Два других угла заняты свободными электронными парами (рис. 1.8).

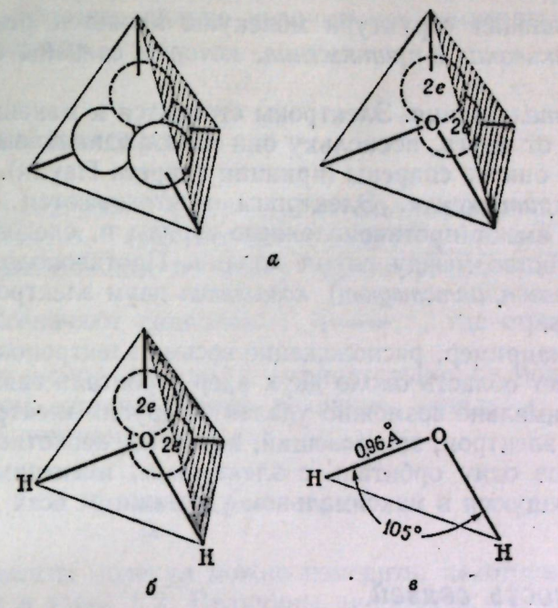
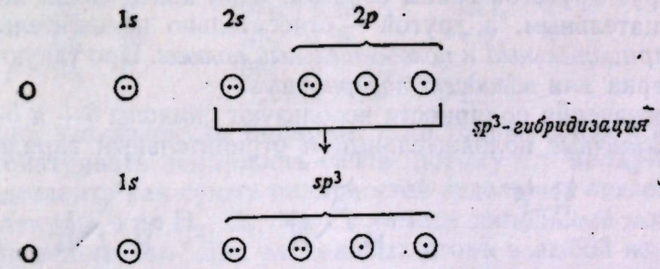


Рис. 1.8. Образование связей в молекуле воды H_2O.
а — тетраэдрические sp^3-орбитали; *б* — предполагаемая форма с изображением свободной пары электронов; ядра водорода расположены так, что возможно максимальное перекрывание; *в* — форма и размеры.



Экспериментально показано, что угол связи H—O—H равен 105° (1, 732 рад), т. е. меньше, чем рассчитанный тетраэдрический, и даже меньше, чем угол связи в аммиаке. В молекуле воды имеются две объемистые свободные электронные пары, которые как бы сжимают валентные углы. Длина связи кислород — водород равна 0,96 Å ($9{,}6 \cdot 10^{-2}$ нм); для разрыва одной из связей воды требуется 118 ккал/моль ($494{,}04 \cdot 10^3$ Дж/моль).

Наличие двух свободных пар электронов обусловливает основные свойства воды, хотя и более слабые, чем у аммиака (разд. 1.19).

1.11. Внутримолекулярные силы

Следует помнить, что использованный в предыдущих разделах метод мысленного построения молекул является искусственным. Существуют другие, также искусственные методы, использующие различные воображаемые

или физические модели. Приведенный выше метод, как казалось до сих пор, приносит наибольшую пользу химикам-органикам. Используя три «типа» углерода (sp^3-, sp^2- и sp-гибридизованный), можно построить тысячи органических молекул.

Однако реальная структура молекулы является результатом комбинации сил *отталкивания* и *притяжения*, которые связаны с *зарядом* и *спином* электрона.

а) Силы отталкивания. Электроны стремятся к максимально возможному удалению друг от друга, поскольку они имеют одинаковый заряд и одинаковый спин, если они не спарены (принцип запрета Паули).

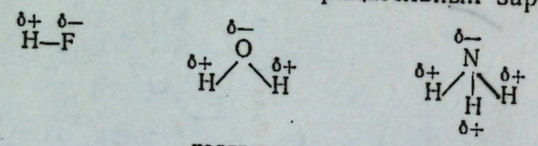
б) Силы притяжения. Электроны притягиваются атомными ядрами, поскольку они имеют противоположные заряды и, следовательно, стремятся занять пространство между двумя ядрами. Противоположные спины (хотя, вероятно, *не благоприятствуют*) *позволяют* двум электронам занимать одну и ту же область.

В метане, например, расположение восьми электронов связей таково, что каждый занимает область около двух ядер (орбиталь связи) и, кроме своего партнера, максимально возможно удален от других электронов. Можно нарисовать каждый электрон, занимающий, вероятно, неохотно вследствие их одинаковых зарядов одну орбиталь с электроном, имеющим противоположный спин, но находящуюся в максимальном удалении от всех других электронов.

1.12. Полярность связей

Ковалентные связи, кроме уже описанных свойств, характеризуются еще одним свойством — **полярностью**. Два атома, связанные ковалентной связью, имеют общие электроны; их ядра удерживаются одним и тем же электронным облаком. Но в большинстве случаев два ядра владеют электронами не в равной степени; плотность электронного облака вокруг одного ядра больше, чем вокруг другого. Таким образом, один конец связи является относительно отрицательным, а другой — относительно положительным, т. е. существуют *отрицательный* и *положительный полюсы*. Про такую связь говорят, что она полярна или *обладает полярностью*.

Для обозначения полярности используют символы $\delta+$ и $\delta-$, которые показывают *частичные* положительный и отрицательный заряды, например:



полярные связи

Можно ожидать, что ковалентная связь будет полярной, если связанные атомы по-разному притягивают электроны, т. е. отличаются по своей *электроотрицательности*. Чем больше различие в электроотрицательности, тем более полярной должна быть связь.

Большинство электроотрицательных элементов расположено в верхнем правом углу периодической системы. Из элементов, имеющих значение в органической химии, наибольшую электроотрицательность имеет фтор; остальные элементы по своей электроотрицательности располагаются в следующем порядке: кислород, азот и хлор, бром и, наконец, углерод. Водород мало отличается от углерода; нельзя даже точно сказать, является он более или менее электроотрицательным.

Ряд электроотрицательности: $F > O > Cl, N > Br > C, H$

Полярность связей непосредственно связана также с химическими и физическими свойствами соединений. Полярность связи определяет тип реакции, которая может произойти по этой связи, и даже влияет на реакционную способность соседних связей. Полярность связей может привести к полярности молекул и, таким образом, сильно повлиять на температуры плавления и кипения и растворимость.

1.13. Полярность молекул

Молекула полярна, если центр отрицательного заряда не совпадает с центром положительного. Такая молекула является *диполем*: два равных по величине и противоположных по знаку заряда разделены в пространстве.

Диполь обычно обозначают символом $\cdot \longrightarrow$, где стрелка направлена от положительного конца диполя к отрицательному. Молекула обладает дипольным моментом, который равен величине заряда e, умноженной на расстояние d между центрами зарядов:

$$\underset{\text{ед. Дебая, Д}}{\mu} = \underset{\text{эл.-ст. ед.}}{e} \times \underset{\text{Å}}{d}$$

Дипольные моменты молекул можно измерить; некоторые найденные величины приведены в табл. 1.2. Величины дипольных моментов служат мерой относительной полярности различных молекул.

Таблица 1.2

Дипольные моменты [Д($3{,}3 \cdot 10^{-30}$ Кл·м)]

H_2	0	HF	1,75	CH_4	0
O_2	0	H_2O	1,84	CH_3Cl	1,86
N_2	0	NH_3	1,46	CCl_4	0
Cl_2	0	NF_3	0,24	CO_2	0
Br_2	0	BF_3	0		

Несомненно, что молекулы полярны, если только связи в ней полярны. Мы будем рассматривать полярность связи, потому что полярность молекулы можно представить как сумму полярностей отдельных связей.

Такие молекулы, как H_2, O_2, N_2, Cl_2, имеют дипольный момент, равный нулю, т. е. они неполярны. Два одинаковых атома в любой из приведенных молекул имеют, конечно, одну и ту же электроотрицательность и в равной степени владеют электронами; заряд e равен нулю и, следовательно, дипольный момент тоже равен нулю.

Молекула типа HF обладает большим дипольным моментом 1,75 Д ($5{,}78 \cdot 10^{-30}$ Кл·м). Хотя молекула фтористого водорода мала, электроотрицательный фтор сильно притягивает электроны; хотя расстояние d мало, заряд e велик, и, следовательно, дипольный момент μ тоже большой.

У метана и четыреххлористого углерода CCl_4 дипольные моменты равны нулю. Индивидуальные связи, по крайней мере в четыреххлористом углероде, полярны; однако вследствие симметричности тетраэдрического расположения они компенсируют друг друга (рис. 1.9). В хлористом метиле CH_3Cl полярность связи углерод — хлор не компенсируется и дипольный момент хлористого метила равен 1,86 Д ($6{,}14 \cdot 10^{-30}$ Кл·м). Таким образом, полярность молекул зависит не только от полярности индивидуальных связей, но также и от их направления, т. е. от формы молекулы.

Дипольный момент аммиака равен 1,46 Д ($4{,}82 \cdot 10^{-30}$ Кл·м). Его можно рассматривать как суммарный дипольный момент (*векторная сумма*) трех моментов индивидуальных связей, имеющих направление, показанное на

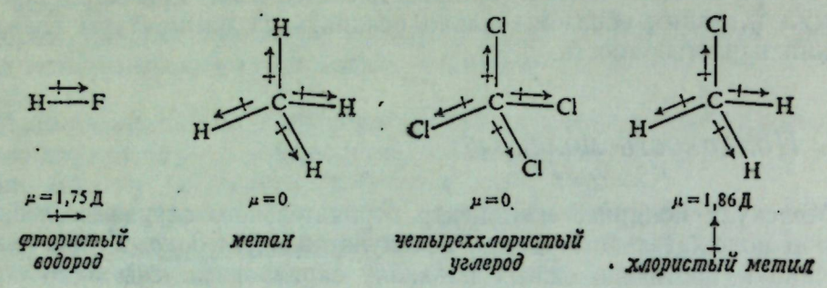
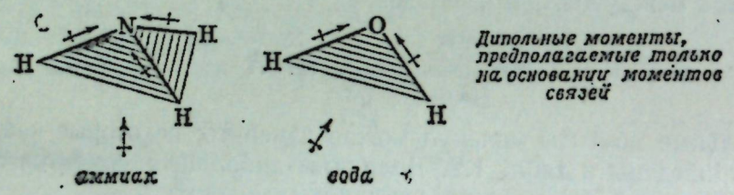
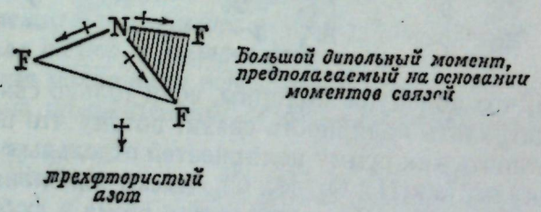


Рис. 1.9. Дипольные моменты некоторых молекул. Полярность связей и молекул.

рисунке. Аналогично можно рассматривать дипольный момент воды, равный 1,84 Д ($6{,}07 \cdot 10^{-30}$ Кл·м).



Какой же дипольный момент следует ожидать для трехфтористого азота NF_3, который, как и аммиак, имеет пирамидальную структуру? Фтор — наиболее электроотрицательный элемент, и он, конечно, сильно оттягивает электроны от азота; поэтому связи азот — фтор должны быть сильно полярными и их векторная сумма должна быть большой — значительно больше, чем для аммиака с его не очень полярными N—H-связями.



Что же дает эксперимент? Дипольный момент трехфтористого азота равен только 0,24 Д ($0{,}79 \cdot 10^{-30}$ Кл·м). Он *значительно меньше* дипольного момента аммиака.

Как же объяснить этот факт? В приведенном выше рассмотрении не учитывалась *неподеленная пара электронов*. В NF_3 (как и в NH_3) эта пара занимает sp^3-орбиталь и ее вклад в дипольный момент должен иметь противоположное направление по сравнению с суммарным моментом связей азот — фтор (рис. 1.10); эти моменты противоположного знака, очевидно, имеют примерно одну и ту же величину, и в результате наблюдается небольшой дипольный момент, направление которого неизвестно. В аммиаке дипольный момент, вероятно, определяется в основном этой свободной электронной парой, причем он увеличен за счет суммы моментов связей. Аналогичным образом неподеленные пары электронов должны давать вклад в дипольные моменты воды и, конечно, любых других молекул, в которых они имеются.

На основании значений дипольных моментов можно получить ценную информацию о строении молекул. Например, можно исключить любую структуру четыреххлористого углерода, приводящую к полярной молекуле, только на основании величины дипольного момента. Таким образом, дипольный

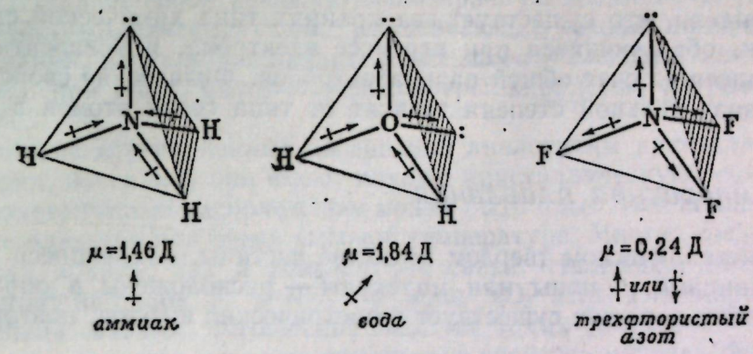


Рис. 1.10. Дипольные моменты некоторых молекул. Вклад неподеленной пары электронов. Дипольный момент NF_3, обусловленный неподеленной парой электронов, имеет направление, противоположное направлению суммарного вектора моментов связей.

момент подтверждает тетраэдрическую структуру четыреххлористого углерода (хотя и не доказывает, поскольку возможны и другие структуры, которые также дадут неполярную молекулу).

Задача 1.4. Какие из двух указанных ниже возможных структур CCl_4 также должны были бы иметь дипольный момент, равный нулю? а) Углерод расположен в центре квадрата, по углам которого находятся атомы хлора. б) Углерод расположен в вершине четырехгранной пирамиды, а атомы хлора — в углах основания.

Задача 1.5. Хотя связи углерод — кислород и бор — фтор должны быть полярными, дипольный момент соединений CO_2 и BF_3 равен нулю. Предложите расположение атомов для каждого соединения, обусловливающее нулевой дипольный момент.

Для большинства соединений дипольный момент никогда не измерялся. Полярность этих соединений можно предсказать исходя из их строения. Полярность связей определяется по электроотрицательности атомов; если известны углы между связями, то можно определить полярность молекулы, учитывая также неспаренные пары электронов.

1.14. Строение и физические свойства

В предыдущем разделе обсуждалось одно из физических свойств соединений — дипольный момент. Представляют интерес также другие физические свойства, такие, как температура плавления, температура кипения или растворимость в каком-нибудь растворителе. Физические свойства нового соединения являются ключом для установления его строения. И наоборот, знание строения соединения часто позволяет предсказать его физические свойства.

При попытках синтеза нового соединения следует составить план проведения реакций, позволяющих из имеющегося соединения получить необходимое вещество. Кроме того, следует предложить метод отделения этого вещества от всех других соединений, содержащихся в реакционной смеси: непрореагировавших исходных веществ, растворителя, катализатора, побочных продуктов. Обычно *выделение* и *очистка* вещества требуют гораздо

больше времени и усилий, чем его получение. Легкость выделения вещества с помощью перегонки зависит от его температуры кипения и температур кипения примесей; выделение кристаллизацией зависит от его растворимости в различных растворителях и растворимости примесей. И успех часто зависит от правильного предсказания физических свойств соединения.

Мы видели, что существует два крайних типа химической связи: ионные связи, образующиеся при переносе электрона, и ковалентные связи, образующиеся за счет общей пары электронов. Физические свойства соединения в значительной степени зависят от типа связи атомов в молекуле.

1.15. Температура плавления

В кристаллическом твердом веществе частицы, являющиеся структурными единицами, — ионы или молекулы — расположены в определенном симметричном порядке; существует геометрический шаблон, повторяющийся в кристалле.

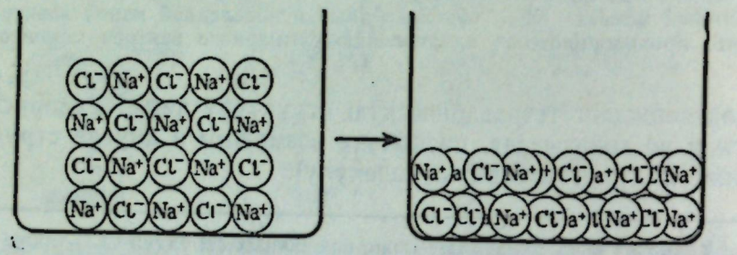


Рис. 1.11. Плавление ионного кристалла. Структурными единицами являются ионы.

Плавление представляет собой процесс изменения упорядоченного расположения частиц в кристаллической решетке в более беспорядочное расположение, характерное для жидкости (рис. 1.11 и 1.12). Плавление происходит

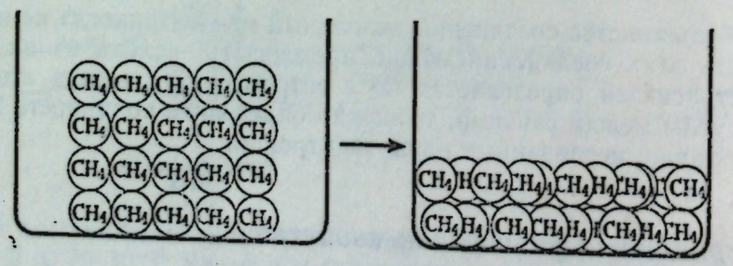


Рис. 1.12. Плавление неионного соединения. Структурными единицами являются молекулы.

при той температуре, когда тепловая энергия частиц достаточно велика, чтобы преодолеть силы внутри кристалла, удерживающие частицы в определенном положении.

Ионное соединение образует кристаллы, в которых структурными единицами являются *ионы*. Твердый хлористый натрий, например, построен из регулярно чередующихся положительно заряженных ионов натрия и отрицательно заряженных ионов хлора. Каждый положительно заряженный ион окружен отрицательно заряженными ионами, находящимися от него на равном расстоянии: по одному с каждой стороны, по одному сверху и снизу, по одному спереди и сзади. Аналогично каждый отрицательно заря-

женный ион окружен шестью положительными ионами. Нет ничего, что можно было бы, строго говоря, назвать *молекулой* хлористого натрия. Какой-то определенный ион натрия не «принадлежит» какому-то определенному иону хлора; он в равной мере притягивается шестью ионами хлора. Кристалл представляет собой исключительно прочную жесткую структуру, поскольку электростатические силы, удерживающие каждый ион в определенном положении, велики. Эти значительные *межионные* силы можно преодолеть только при очень высокой температуре; хлористый натрий плавится при 801 °С.

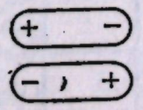
Кристаллы других ионных соединений аналогичны кристаллам хлористого натрия, поскольку они имеют ионную кристаллическую решетку, хотя точное геометрическое расположение может быть иным. Эти ионные соединения также плавятся при очень высокой температуре. Многие соединения содержат как ионные, так и ковалентные связи. Например, нитрат калия KNO_3 состоит из ионов K^+ и NO_3^-; в ионе NO_3^- азот и кислород связаны ковалентными связями. Физические свойства таких соединений в основном определяются ионными связями; физические свойства нитрата калия аналогичны свойствам хлористого натрия.

Неионные соединения, т. е. соединения, в которых атомы связаны ковалентными связями, образуют кристаллы, в которых структурными единицами являются *молекулы*. Для того чтобы вещество расплавилось, необходимо преодолеть силы, удерживающие эти молекулы вместе. Как правило, эти *межмолекулярные* силы очень слабы по сравнению с силами, которые удерживают вместе ионы. Чтобы расплавить хлористый натрий, необходима энергия разрыва ионных связей между Na^+ и Cl^-. Чтобы расплавить метан CH_4, нет необходимости сообщать системе энергию разрыва ковалентных связей углерод — водород, а необходима только энергия отрыва молекул метана друг от друга. В противоположность хлористому натрию метан плавится при —183 °С.

1.16. Межмолекулярные силы

Какие же силы удерживают нейтральные молекулы друг около друга? Эти силы, так же как и межионные силы, по своей природе являются, по-видимому, электростатическими: происходит притяжение положительного и отрицательного зарядов. Существует два типа межмолекулярных сил: *диполь-дипольное взаимодействие* и *вандерваальсовы силы*.

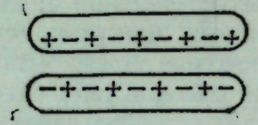
Диполь-дипо́льное взаимодействие представляет собой притяжение положительного конца одной полярной молекулы отрицательным концом другой. Например, в хлористом водороде относительно положительный водород одной молекулы притягивается относительно отрицательным хлором другой



В результате диполь-дипольного взаимодействия полярные молекулы притягиваются друг к другу сильнее, чем неполярные молекулы, имеющие примерно такой же молекулярный вес; это различие межмолекулярных сил находит отражение в физических свойствах рассматриваемых соединений (в разд. 15.5 обсуждается наиболее сильное диполь-дипольное взаимодействие — *водородная связь*).

В неполярном соединении также должны существовать межмолекулярные силы, поскольку даже такие соединения могут быть твердыми. Такие силы называются **вандерваальсовыми силами**. Существование таких сил объяс-

няется при помощи квантовомеханических расчетов. Грубо их можно представить следующим образом. Среднее распределение заряда, например, в молекуле метана симметрично, так что в результате суммарный дипольный момент равен нулю. Однако электроны движутся, и в какой-то момент времени их распределение изменяется и возникает небольшой диполь. Этот кратковременный диполь будет влиять на распределение электронов в соседней молекуле метана. Отрицательный конец диполя стремится оттолкнуть электроны, а положительный — притянуть; таким образом, диполь *индуцирует* противоположно ориентированный диполь в соседней молекуле.



Несмотря на то что эти моментальные и наведенные диполи постоянно меняются, между молекулами все же возникает притяжение. Эти вандерваальсовы силы действуют на очень небольшом расстоянии и только между соприкасающимися молекулами, т. е. между поверхностями молекул. Зависимость между вандерваальсовыми силами и величиной поверхности молекул (разд. 4.14) помогает понять влияние размера и формы молекулы на физические свойства.

По отношению к другим атомам, с которыми он не связан (в другой молекуле или в другой части той же молекулы), каждый атом имеет эффективный «размер», называемый его *вандерваальсовым радиусом*. По мере сближения двух несвязанных атомов притяжение между ними постепенно возрастает и достигает максимума, когда они почти «касаются» друг друга, т. е. расстояние между ядрами равно сумме вандерваальсовых радиусов. Далее, если атомы сблизить больше, то очень быстро вандерваальсово притяжение сменяется вандерваальсовым *отталкиванием*. Таким образом, несвязанные атомы стремятся сблизиться до расстояния, равного сумме их вандерваальсовых радиусов, но сильно сопротивляются дальнейшему сжатию.

Вандерваальсовы силы притяжения и отталкивания имеют значение для понимания строения молекул.

1.17. Температура кипения

Хотя в жидкости частицы менее упорядочены и их движение свободнее, чем в кристалле, каждая частица притягивается рядом других частиц. Кипение представляет собой процесс вырывания из жидкости отдельных

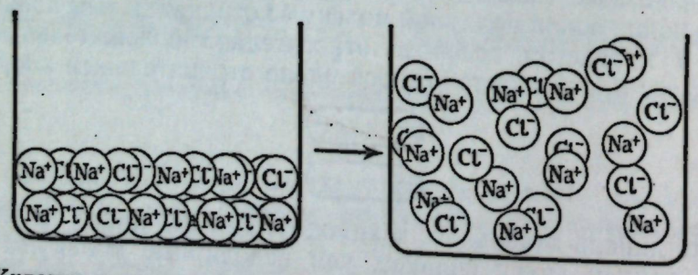


Рис. 1.13. Кипение ионного соединения. Структурными единицами являются ионы и ионные пары.

частиц или пар противоположно заряженных ионов (рис. 1.13 и 1.14). Это происходит, когда достигается температура, при которой тепловая энергия частиц достаточно велика, чтобы преодолеть когезионные силы, удерживающие их в жидкости.

В жидком состоянии ионные соединения существуют в виде ионов. Каждый ион сильно удерживается несколькими противоположно заряженными ионами. И в этом случае нельзя говорить собственно о молекуле. Для того чтобы вырвать пару противоположно заряженных ионов из жидкости, требуется большое количество энергии; поэтому кипение происходит только при очень высоких температурах. Например, температура кипения хлористого натрия 1413 °С. В газообразном состоянии имеется *ионная пара*, которую можно рассматривать как молекулу хлористого натрия.

В жидком состоянии частицей неионного соединения является молекула. Слабые межмолекулярные силы — диполь-дипольное взаимодействие и вандерваальсовы силы — легче преодолеваются, чем значительные межионные силы в случае ионных соединений, и кипение происходит при значительно более низкой температуре. Неполярный метан кипит при —161,5 °С, а полярный аммиак — при —33 °С; даже очень полярная вода имеет относительно низкую температуру кипения 100 °С.

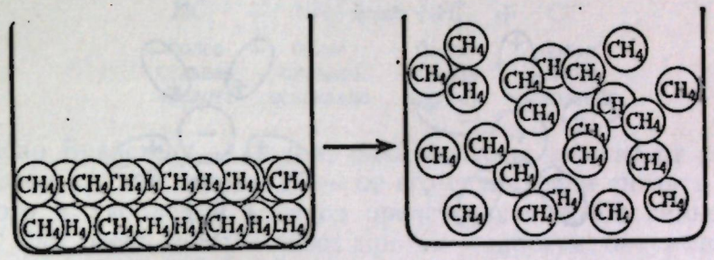


Рис. 1.14. Кипение неионного соединения. Структурными единицами являются молекулы.

1.18. Растворимость

При растворении твердого вещества или жидкости структурные единицы — ионы или молекулы — отделяются друг от друга, и пространство между ними заполняется растворителем. При растворении, так же как и при плавлении и кипении, необходимо сообщить энергию, чтобы преодолеть межионные или межмолекулярные силы. Откуда же берется необходимая энергия? Энергия, необходимая для разрыва связей между частицами, освобождается в результате образования связей между частицами растворяемого вещества и молекулами растворителя: одни силы притяжения заменяются другими.

Для преодоления электростатических сил, удерживающих ионную решетку, необходима большая энергия. Как правило, только вода и некоторые сильнополярные растворители хорошо растворяют ионные соединения. Какого же типа связи образуются между ионами и растворителем типа воды? Молекула воды сильно полярна; она имеет положительный и отрицательный концы. Следовательно, существует электростатическое притяжение между положительным ионом и отрицательным концом молекулы воды и между отрицательным ионом и положительным концом молекулы воды. Такие взаимодействия называются **ион-дипольными взаимодействиями**. Каждая ион-дипольная связь относительно слаба, но в сумме они дают достаточно энергии для разрушения межионных сил в кристалле. В растворе каждый ион окружен груп-

лой молекул растворителя, и говорят, что он **сольватирован**; если растворителем служит вода, то говорят, что ион **гидратирован**. В растворе, так же как в твердой и жидкой фазах, частицей вещества, такого, как хлористый натрий, является ион, хотя в данном случае это будет сольватированный ион (рис. 1.15).

Вода — прекрасный растворитель для ионных соединений частично вследствие ее полярности: она сильно сольватирует ион. Кроме того, вода обладает хорошими изолирующими свойствами (имеет высокую диэлектрическую проницаемость), которые уменьшают притяжение между противоположно заряженными ионами, если они сольватированы. Наконец, вода содержит гидроксильную группу —ОН. Жидкости, содержащие водород, связанный с кислородом или азотом, обладают необычно большой сольватирующей способностью; особая роль водорода обсуждается в разд. 15.5.

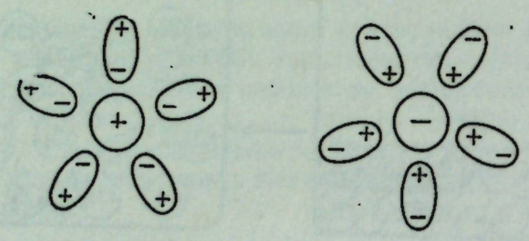


Рис. 1.15. Ион-дипольные взаимодействия: сольватированные катион и анион.

Растворимость неионных соединений определяется главным образом их полярностью. Неполярные или малополярные вещества растворяются в неполярных или малополярных растворителях; а сильнополярные вещества — в сильнополярных растворителях. «Подобное растворяется в подобном» — это правило очень полезно. Метан растворяется в четыреххлористом углероде, потому что силы, связывающие молекулы метана друг с другом и молекулы четыреххлористого углерода друг с другом, заменяются очень похожими силами, связывающими молекулы метана с молекулами четыреххлористого углерода.

Ни метан, ни четыреххлористый углерод нерастворимы в воде. Сильнополярные молекулы воды связаны друг с другом очень сильными диполь-дипольными взаимодействиями; между молекулами воды, с одной стороны, и молекулами метана или четыреххлористого углерода, с другой, возможны только очень слабые силы притяжения.

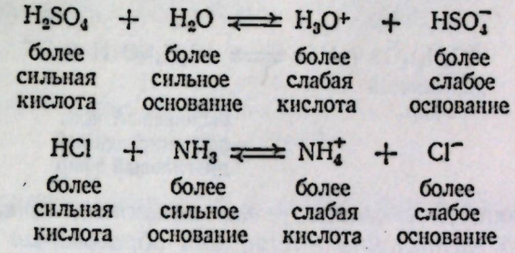
Напротив, сильнополярное органическое соединение—метиловый спирт CH_3OH — хорошо растворимо в воде. Диполь-дипольные взаимодействия между молекулами воды и между молекулами метилового спирта могут быть легко заменены очень похожими взаимодействиями между различными молекулами метилового спирта и воды.

1.19. Кислоты и основания

Переходя от физических свойств к химическим, кратко рассмотрим проблему, которая является фундаментальной для понимания органической химии: кислотность и основность.

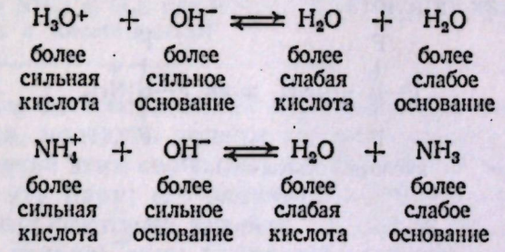
Существует несколько определений терминов *кислота* и *основание*, причем каждое из этих определений соответствует конкретному подходу к рассмотрению свойств кислотности или основности. Вероятно, удобно рассматривать кислоты и основания с двух точек зрения, каждая из которых будет зависеть от обсуждаемой проблемы.

Согласно **Бренстеду — Лоури**, *кислоты представляют собой вещества, отдающие протон, а основания — вещества, присоединяющие протон.* Пр и растворении серной кислоты в воде кислота H_2SO_4 отдает протон (ядро водорода) основанию H_2O с образованием новой кислоты H_3O^+ и нового основания HSO_4^-. Когда хлористый водород реагирует с аммиаком, кислота HCl отдает протон основанию NH_3 с образованием новой кислоты NH_4^+ и нового основания Cl^-.



Согласно Бренстеду — Лоури, сила кислоты зависит от ее стремления отдать протон, а сила основания — от его стремления связать протон. Серная кислота и хлористый водород представляют собой сильные кислоты, поскольку они очень легко отдают протон; напротив, бисульфат-ион HSO_4^- и хлорид-ион должны быть обязательно слабыми основаниями, поскольку они имеют слабую тенденцию удерживать протон. В каждой из описанных реакций равновесие сдвинуто в сторону образования более слабой кислоты и более слабого основания.

Если смешать водные растворы H_2SO_4 и NaOH, то кислота H_3O^+ (ион гидроксония) отдает протон основанию OH^- с образованием новой кислоты H_2O и нового основания H_2O. Если смешать водные растворы NH_4Cl и NaOH, то кислота NH_4^+ (ион аммония) отдает протон основанию OH^- и образуется новая кислота H_2O и новое основание NH_3.



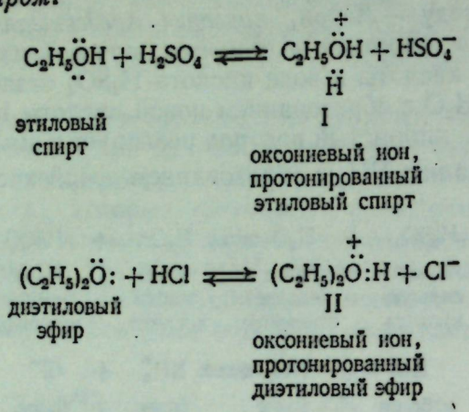
В каждом случае сильное основание, гидроксил-ион, связывает протон с образованием слабой кислоты H_2O. Если расположить эти кислоты в порядке уменьшения их силы, то сила соответствующих (сопряженных) оснований будет изменяться в обратном порядке.

Сила кислот: $H_2SO_4 > H_3O^+ > HSO_4^- > H_2O$
HCl

Сила оснований: $HSO_4^- < H_2O < NH_3 < OH^-$
Cl^-

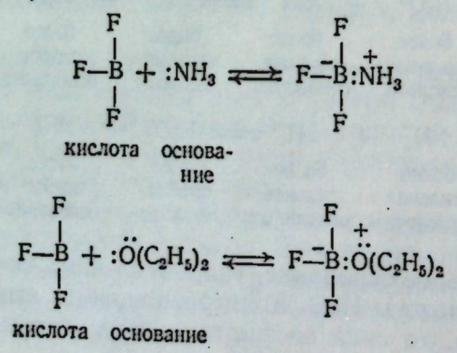
Подобно воде, многие органические соединения, содержащие кислород, могут вести себя как основания и связывать протон; этиловый спирт и диэтиловый эфир, например, образуют *оксониевые ионы* I и II. Для удобства

структуру I называют *протонированным спиртом*, а структуру II — *протонированным эфиром*.



Согласно Льюису, *основание — это вещество, которое может предоставить свободную электронную пару для образования ковалентной связи, а кислота — вещество, которое может принять электронную пару с образованием ковалентной связи*. Таким образом, кислота является акцептором пары электронов, а основание — донором. Это наиболее общая и фундаментальная концепция кислот и оснований, включающая все остальные.

Протон является кислотой, поскольку ему не хватает электронов и требуется электронная пара для образования устойчивой электронной оболочки. Ион гидроксила, аммиак и вода являются основаниями, поскольку они имеют электронную пару, способную к образованию связи. В трехфтористом боре BF_3 бор имеет только шесть электронов на внешнем слое и, следовательно, стремится присоединить еще пару электронов для заполнения октета. Трехфтористый бор представляет собой кислоту и реагирует с такими основаниями, как аммиак или диэтиловый эфир. Хлористый алюминий $AlCl_3$ также кислота. В хлориде олова $SnCl_4$ олово имеет октет электронов, но может принимать еще пары электронов (например, $SnCl_6^{2-}$) и поэтому тоже рассматривается как кислота.



В этих формулах бору приписывается отрицательный заряд, потому что он имеет один дополнительный электрон (из общей пары с азотом или кислородом) по сравнению с зарядом ядра; соответственно азот или кислород несут положительный заряд.

Кислотно-основная концепция Льюиса имеет большое значение для понимания органической химии. Для ясности при рассмотрении этого типа кислот или оснований часто используют термины *кислота Льюиса* (или *основание Льюиса*) или иногда *кислота* (или *основание*) *по Льюису*.

Химические свойства, так же как и физические, зависят от строения молекулы. Какие же особенности строения молекулы позволяют предполагать кислотные или основные свойства соединения? В настоящей главе

сделана попытка ответить на этот вопрос в общем виде, хотя к нему будем возвращаться еще не один раз.

Согласно Бренстеду — Лоури, для того чтобы быть кислотой, соединение, конечно, должно иметь водород. Степень кислотности определяется главным образом характером атома, с которым связан водород, и, в частности, способностью этого атома удерживать электронную пару после ухода иона водорода. Эта способность удерживать электронную пару, по-видимому, зависит от различных факторов, и в том числе от *электроотрицательности атомов* и *их размера*. Таким образом, в периодах таблицы Менделеева кислотность возрастает с увеличением электроотрицательности:

Кислотность: $H-CH_3 < H-NH_2 < H-OH < H-F$

$H-SH < H-Cl$

В группах кислотность возрастает с увеличением размеров атома:

Кислотность: $H-F < H-Cl < H-Br < H-I$

$H-OH < H-SH < H-SeH$

Для органических соединений можно ожидать значительной кислотности по Лоури — Бренстеду для соединений, содержащих группы O—H, N—H и S—H.

Согласно Льюису, для того чтобы быть кислотой, молекула должна быть электронодефицитной, в частности, содержать атом, имеющий только секстет электронов.

Задача 1.6. Предскажите относительную кислотность следующих соединений: а) метилового спирта (CH_3OH) и метиламина (CH_3NH_2); б) метилового спирта (CH_3OH) и тиометанола (CH_3SH); в) H_3O^+ и NH_4^+.

Задача 1.7. Какое соединение из каждой пары будет более сильной кислотой: а) H_3O^+ или H_2O; б) NH_4^+ или NH_3; в) H_2S или HS^-; г) H_2O или OH^-? Какая зависимость существует между зарядом и кислотностью?

Для того чтобы быть основанием в соответствии с теорией Бренстеда — Лоури или Льюиса, молекула должна иметь электронную пару для образования связи. Наличие этих свободных электронов определяется в основном атомом, несущим эту пару: его электроотрицательностью, размером и зарядом. Влияние этих факторов, конечно, противоположно влиянию в случае кислотности; чем сильнее атом удерживает электронную пару, тем менее доступна она для образования связи.

Задача 1.8. Расположите в ряд по увеличению основности следующие соединения: а) F^-, OH^-, NH_2^-, CH_3^-; б) HF, H_2O, NH_3; в) Cl^-, H^-, SH^-; г) F^-, Cl^-, Br^-, I^-; д) OH^-, SH^-, SeH^-.

Задача 1.9. Предскажите относительную основность фтористого метила (CH_3F), метилового спирта (CH_3OH) и метиламина (CH_3NH_2).

Задача 1.10. Расположите следующие соединения в порядке увеличения их основности: а) H_3O^+, H_2O, OH^-; б) NH_3, NH_2^-; в) H_2S, HS^-, S^{2-}. Какая зависимость существует между зарядом и основностью?

Кислотность и основность, так же как и другие химические свойства, зависят от строения молекул. Бóльшая часть этой книги посвящена изучению этой зависимости.

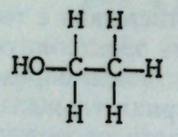
1.20. Изомерия

Прежде чем начинать систематическое изучение различных классов органических соединений, следует обратить внимание еще на одну концепцию, которая иллюстрирует фундаментальное значение строения молекулы: концепцию изомерии.

Этиловый спирт — жидкость с т. кип. 78 °С. Анализ (методами, которые будут описаны в разд. 2.28) показывает, что он содержит углерод, водород и кислород в соотношении 2C : 6H : 1O. Путем измерения плотности его паров установили молекулярный вес, равный 46. Таким образом, молекулярная формула этилового спирта должна быть C_2H_6O. Этиловый спирт — очень реакционноспособное соединение. Например, если бросить кусочек металлического натрия в пробирку с этиловым спиртом, то натрий растворяется и наблюдается энергичное выделение газа; выделяется водород и остается соединение, имеющее формулу C_2H_5ONa. Этиловый спирт реагирует с иодистоводородной кислотой с образованием воды и соединения, имеющего формулу C_2H_5I.

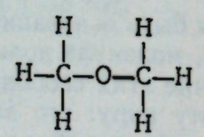
Диметиловый эфир — газ с т. кип. —24 °С. Это соединение резко отличается от этилового спирта не только по своим физическим, но и по химическим свойствам. Оно не реагирует с металлическим натрием. Как и этиловый спирт, диметиловый эфир реагирует с иодистоводородной кислотой, но при этом образуется соединение, имеющее формулу CH_3I. Анализ диметилового эфира показывает, что углерод, водород и кислород содержатся в нем в том же соотношении, что и в этиловом спирте, а именно 2C : 6H : 1O. Его молекулярный вес такой же, как и этилового спирта, и равен 46. Таким образом, диметиловый эфир имеет ту же самую молекулярную формулу C_2H_6O.

Таким образом, существуют два вещества — этиловый спирт и диметиловый эфир — с одинаковой молекулярной формулой C_2H_6O, но с различными свойствами. Как же объяснить существование этих двух соединений? Ответ: *строение их молекул различно*. Этиловому спирту можно приписать формулу I, а диметиловому эфиру — формулу II. Как будет показано ниже, различие в физических и химических свойствах этих двух соединений легко объяснить исходя из различного строения их молекул.



I

этиловый спирт



II

диметиловый эфир

Соединения, имеющие одинаковую молекулярную формулу, но различные свойства, называются изомерами (от греческих слов *isos* — равный и *meros* — часть). Они содержат одинаковое число одних и тех же атомов, но эти атомы по-разному связаны друг с другом. Изомеры — это отличающиеся друг от друга соединения, потому что они имеют различное строение молекул.

Неодинаковое строение молекул приводит к различным свойствам; именно различие в свойствах свидетельствует о том, что имеются различные соединения. В некоторых случаях различие в строении, а следовательно, и в свойствах настолько велико, что изомеры относятся к разным классам органических соединений, как, например, этиловый спирт и диметиловый эфир. В других случаях различие строения настолько незначительно, что

его можно описать только с помощью пространственных моделей. Известны другие типы изомерии, которые попадают между этими двумя крайними случаями.

ЗАДАЧИ

1. Какие из приведенных ниже соединений будут ионными и какие неионными? Нарисуйте электронную структуру каждого соединения (разд. 1.3), указывая только валентные электроны.

а) KBr	г) $MgCl_2$	ж) PH_3	к) NF_3
б) H_2S	д) CH_2Cl_2	з) $SiCl_4$	л) $CaSO_4$
в) ICl	е) NaOCl	и) NH_4Cl	м) CH_3OH

2. Нарисуйте электронную структуру (разд. 1.3) каждого соединения, считая их полностью ковалентными. Считайте, что каждый атом (кроме, конечно, водорода) имеет полный октет электронов и что два атома могут иметь не только одну общую пару электронов.

а) H_2O_2	д) CO_2	и) HONO	н) C_2H_6
б) N_2	е) H_2CO_3	к) HCN	о) C_2H_4
в) H_2SO_4	ж) $HONO_2$	л) этиловый спирт (разд.1.20)	п) C_2H_2
г) SO_4^{2-}	з) NO_3^-	м) диметиловый эфир (разд.1.20)	р) CH_2O

3. Какую форму следует ожидать для молекул приведенных ниже соединений?

а) H_3O^+	г) H_2S
б) метил-ион CH_3^-	д) диметиловый эфир
в) амид-ион NH_2^-	е) $(CH_3)_3N$

4. а) Согласно одному из приближений, молекула воды образуется за счет перекрывания *s*-орбиталей атомов водорода с двумя из трех *p*-орбиталей кислорода. Какой угол связи H—O—H следует ожидать? Как он согласуется с экспериментально найденной величиной? б) Если применить тот же подход к NH_3, то какую форму молекулы можно ожидать? Каковы углы связей? Как они согласуются с экспериментальными величинами? в) Какую орбиталь занимает свободная электронная пара NH_3? г) Если принять, что NF_3 имеет такую же электронную конфигурацию, как и NH_3 (б), каковы будут дипольные моменты NH_3 и NF_3? Соответствует ли это предсказание экспериментальным данным? д) Если основность зависит от наличия свободной электронной пары, то какой подход — этот или другой, включающий sp^3-гибридные орбитали (разд. 1.10), — лучше объясняет основность NH_3? (Сопоставьте форму и положение рассматриваемых орбиталей.)

5. Для многих комплексных ионов, например $Co(NH_3)_6^{3+}$, связи центрального атома можно изобразить, используя шесть эквивалентных sp^3d^2 (или d^2sp^3)-гибридных орбиталей. Исходя из максимального разделения орбиталей, предложите геометрию этих комплексов.

6. Хотя молекула HCl [1,27 Å ($12{,}7\cdot10^{-2}$ нм)] имеет бóльшую длину, чем HF [0,92 Å ($9{,}2\cdot10^{-2}$ нм)], ее дипольный момент меньше [1,03 Д ($3{,}40\cdot10^{-30}$ Кл·м) по сравнению с 1,75 Д ($5{,}77\cdot10^{-30}$ Кл·м)]. Как объяснить этот факт?

7. Укажите направление дипольного момента, *если он имеется*, для следующих соединений:

а) HBr	г) CH_2Cl_2	ж) диметиловый эфир
б) ICl	д) $CHCl_3$	з) $(CH_3)_3N$
в) I_2	е) CH_3OH	и) CF_2Cl_2

8. Что можно сказать о строении ацетилацетоната лития (высокая температура плавления, нерастворим в хлороформе) и ацетилацетоната бериллия (т. пл. 108 °С, т. кип. 270 °С, растворим в хлороформе) на основании сравнения их свойств?

9. Перепишите следующие уравнения и укажите, какие из указанных соединений являются кислотами и какие основаниями согласно Бренстеду — Лоури. Обозначьте более сильные и более слабые (как в разд. 1.19) основание и кислоту.

а) HCl (водн.) + $NaHCO_3$ (водн.) $\rightleftharpoons$ $H_2CO_3 + NaCl$;

б) $NaOH$ (водн.) + $NaHCO_3$ (водн.) $\rightleftharpoons$ $Na_2CO_3 + H_2O$;

в) NH_3 (водн.) + HNO_3 (водн.) $\rightleftharpoons$ NH_4NO_3 (водн.);

г) $NaCN$ (водн.) + $HOH \rightleftharpoons HCN$ (водн.) + $NaOH$ (водн.);

д) $NaH + H_2O \longrightarrow H_2 + NaOH$;

е) $CaC_2 + H_2O \longrightarrow Ca(OH)_2 + C_2H_2$.
карбид кальция — ацетилен

10. Что является кислотой по Бренстеду — Лоури а) в водном растворе HCl и б) в бензольном растворе HCl (не ионизует)? в) Какой раствор проявляет свойства более сильной кислоты?

11. Объясните, почему почти каждое органическое соединение, содержащее кислород, растворяется в концентрированной холодной серной кислоте с образованием раствора, из которого при разбавлении водой оно выделяется обратно.

О ЗАДАЧАХ ДЛЯ ПРОВЕРКИ

Задачи являются необходимой частью обучения потому, что, во-первых, они направляют обучение в нужную сторону и, во-вторых, после изучения соответствующей главы они позволяют установить, насколько хорошо усвоен материал.

Сначала решите все задачи, которые сможете; для решения остальных вам следует обратиться за помощью. В каждом разделе задачи расположены в порядке увеличения их трудности. Первые задачи позволяют потренироваться в написании формул, названии соединений и использовании реакций, которые больше всего необходимы студентам. Последние задачи в каждой главе представляют реальные проблемы, решаемые химиками; они позволяют проверить вашу способность *использовать* полученные знания.

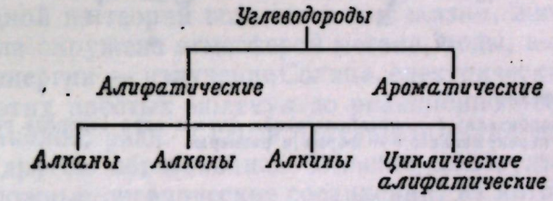
Правильность решения многих задач можно проверить в конце книги в разделе «Ответы на задачи», а также используя предметный указатель.

2 Метан

ЭНЕРГИЯ АКТИВАЦИИ. ПЕРЕХОДНОЕ СОСТОЯНИЕ

2.1. Углеводороды

Некоторые органические соединения содержат только два элемента — водород и углерод, и поэтому называются **углеводородами**. В зависимости от строения углеводороды делятся на два основных класса — **алифатические** и **ароматические**. Алифатические углеводороды в свою очередь можно разделить на несколько классов: алканы, алкены, алкины и их циклические аналоги (циклоалканы, циклоалкены и циклоалкины). Эти классы соединений будут рассмотрены в указанном порядке.



Простейшим представителем ряда алканов и, конечно, одним из простейших органических соединений является метан CH_4. Это соединение будет рассмотрено очень подробно, поскольку почти все, что мы узнаем о его свойствах, можно распространить с незначительными изменениями на любой другой алкан.

2.2. Строение метана

Как уже говорилось в разд. 1.9, каждый из четырех атомов водорода связан с атомом углерода ковалентной связью, т. е. за счет общей электронной пары. Если углерод связан с четырьмя другими атомами, его связывающие орбитали (sp^3-орбитали, образующиеся в результате гибридизации одной s- и трех p-орбиталей) направлены к углам тетраэдра (рис. 2.1, *а*). При таком тетраэдрическом расположении орбитали максимально удалены друг от друга. Для того чтобы перекрывание каждой из этих орбиталей со сферической орбиталью атома водорода было наиболее эффективно и образовывалась наиболее прочная связь, необходимо, чтобы ядро каждого атома водорода располагалось в углу такого тетраэдра (рис. 2.1, *б*).

Тетраэдрическая структура метана доказана методом дифракции электронов (рис. 2.1, *в*) — методом, который позволяет установить расположение атомов в таких простых молекулах. Ниже будут рассмотрены некоторые данные, на основании которых химики приняли тетраэдрическое строение

атома углерода гораздо раньше, чем стали известны квантовая механика и метод дифракции электронов.

В формуле метана черточкой обычно обозначают каждую пару электронов, общую для углерода и водорода (I). В тех случаях, когда хотят сконцентрировать внимание на индивидуальной паре электронов, ее иногда

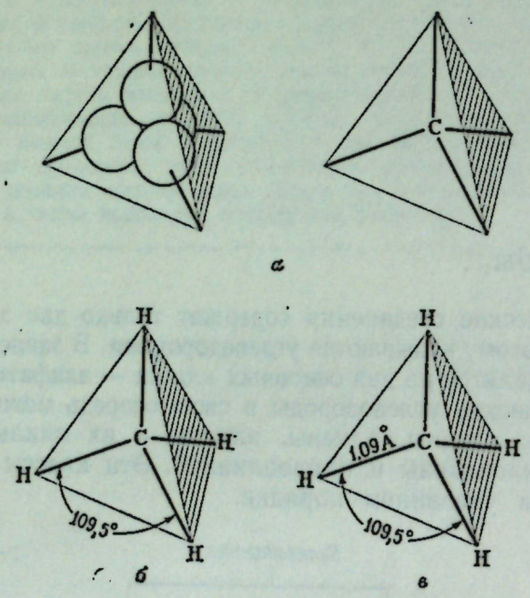
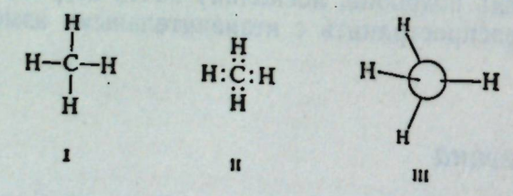


Рис. 2.1. Молекула метана.

а — тетраэдрические sp^3-орбитали; *б* — предполагаемая форма: ядра водорода расположены так, что возможно максимальное перекрывание; *в* — форма и размеры.

обозначают двумя точками (II). И наконец, если рассматривается реальная форма молекулы, то используется простое изображение в трех измерениях (III).



2.3. Физические свойства

Как уже обсуждалось в разд. 1.15, структурной единицей неионного вещества — твердого, жидкого или газообразного — является молекула. Поскольку молекула метана обладает высокой симметрией, полярности отдельных связей C—H компенсируют друг друга; в результате сама молекула неполярна.

Взаимодействие между такими неполярными молекулами ограничивается вандерваальсовыми силами; для таких небольших молекул эти силы взаимодействия несравнимы с очень большими силами взаимодействия между, например, ионами натрия и хлора. Не удивительно, что эти силы

притяжения легко преодолеть за счет тепловой энергии, так что метан кипит и плавится при очень низких температурах: т. пл. —183 °C, т. кип. —161,5 °C. (Сравните с соответствующими константами для хлористого натрия: т. пл. 801 °C, т. кип. 1413 °C.) Вследствие этого метан — газ при обычной температуре.

Метан — бесцветный газ, в жидком состоянии его плотность меньше плотности воды (уд. вес. 0,4). В соответствии с правилом «подобное растворяется в подобном» он очень плохо растворим в воде, но хорошо растворим в органических жидкостях, таких, как бензин, эфир и спирт. Физические свойства метана сходны со свойствами других членов ряда алканов.

2.4. Источники

Метан является конечным продуктом анаэробного («бескислородного») разложения растений, т. е. продуктом разрушения очень сложных молекул. В природном газе содержится до 97 % метана. Опасный *рудничный газ* в угольных шахтах и *болотный газ*, булькающий на поверхности болот, — это тоже метан.

Чистый метан можно отделить от других компонентов природного газа (в основном других алканов) фракционной перегонкой. Однако бóльшая его часть используется в качестве топлива без очистки.

Согласно одной из теорий возникновения жизни, жизнь возникла тогда, когда Земля была окружена атмосферой метана, воды, аммиака и водорода. Под действием энергии — излучение Солнца, электрические разряды — произошел распад этих простых молекул до реакционноспособных фрагментов (свободных радикалов, разд. 2.12); в результате взаимодействия этих фрагментов друг с другом образовались большие молекулы, превратившиеся затем в очень сложные органические соединения, из которых построены все живые организмы.

Доказательство того, что это *могло* быть именно так, было получено в 1953 г. лауреатом Нобелевской премии Гарольдом Ури и его студентом Стэнли Миллером в Чикагском университете. Они показали, что под действием электрического разряда смесь метана, воды, аммиака и водорода превращается в большое число органических соединений, включая аминокислоты, которые являются строительными кирпичиками для белков — «материи жизни» (гл. 37). (Может быть, поэтому изучение органической химии мы начинаем с метана и его превращения в свободные радикалы.)

Метан, образующийся в результате распада живых организмов, может быть именно тем веществом, из которого в конечном счете построен организм.

2.5. Реакции

Алканы иногда называют *парафинами*. Это название (от латинского *parum affinis* — малое сродство) указывает на незначительную реакционную способность этих углеводородов. При обычных условиях это название очень подходит к метану: он инертен по отношению к кислотам (соляная или серная), основаниям (едкий натр или едкое кали), окислителям (перманганат калия или бихромат натрия), восстановителям [хлорид олова(II) или метал-

лический натрий]. Однако в очень жестких условиях метан окисляется кислородом, галогенами и даже водой.

РЕАКЦИИ МЕТАНА

1. Окисление

$$CH_4 + 2O_2 \xrightarrow{\text{пламя}} CO_2 + 2H_2O + \text{тепло} \quad (213\ \text{ккал/моль}) \qquad \textit{Горение}$$

$$6CH_4 + O_2 \xrightarrow{1500\ ^\circ C} \underset{\text{ацетилен}}{2HC{\equiv}CH} + 2CO + 10H_2 \quad (\text{разд. } 8.5)$$

$$CH_4 + H_2O \xrightarrow[Ni]{850\ ^\circ C} CO + 3H_2$$

2. Галогенирование

$$CH_4 \xrightarrow{X_2} \overset{HX}{+}\ CH_3X \xrightarrow{X_2} \overset{HX}{+}\ CH_2X_2 \xrightarrow{X_2} \overset{HX}{+}\ CHX_3 \xrightarrow{X_2} \overset{HX}{+}\ CX_4 \qquad (\textit{нагревание или освещение})$$

Реакционная способность галогенов: $F_2 > Cl_2 > Br_2\ (> I_2)$

не реагирует

2.6. Окисление. Теплота сгорания

При сгорании органических соединений образуются двуокись углерода и вода; в определенных условиях эта реакция используется для определения углерода и водорода в органических соединениях (разд. 2.28).

Горение метана — основная реакция, происходящая при сгорании природного газа. Наиболее важным результатом реакции является не образование двуокиси углерода и воды, а *выделение тепла.*

Горение углеводородов происходит только при высоких температурах, которые возникают, например, в пламени или создаются искрой. Если реакция началась, то выделяющегося тепла достаточно для поддержания высокой температуры и продолжения горения. *Количество тепла, выделяющееся при сгорании 1 моля углеводорода до двуокиси углерода и воды, называется* **теплотой сгорания**; для метана эта величина составляет 213 ккал ($891{,}79 \cdot 10^3$ Дж).

Частичное окисление метана или каталитическая реакция с водой при высоких температурах позволяет получать из метана, кроме тепла, ряд очень важных продуктов: водород, используемый для производства аммиака; смесь окиси углерода и водорода, используемую для синтеза *метилового спирта* и *оксоспиртов* (разд. 15.6); *ацетилен* (разд. 8.5), служащий исходным веществом для получения многих органических соединений.

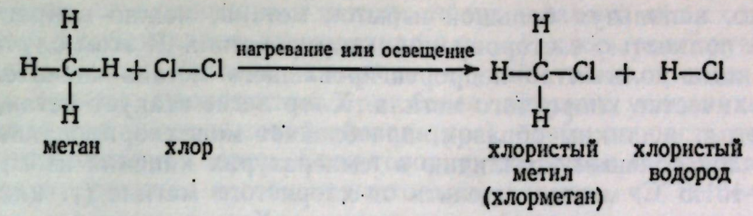
Окисление галогенами представляет особый интерес, в частности, потому, что это наиболее изученная реакция метана; эта реакция в различных аспектах обсуждается в данной главе.

2.7. Хлорирование: реакция замещения

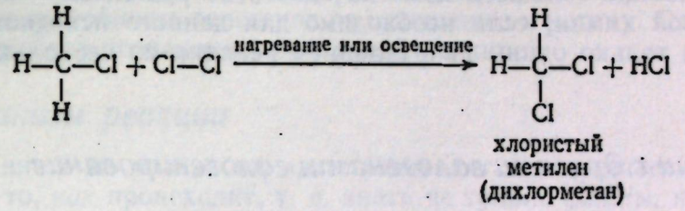
При освещении ультрафиолетовым светом или при температуре 250—400 °С смесь метана и хлора бурно реагирует с образованием хлористого водорода и соединения, имеющего формулу CH_3Cl. Происходит **хлорирование** метана, а продукт реакции CH_3Cl называется *хлорметаном* или *хлористым метилом* (CH_3 = **метил**).

Хлорирование представляет собой типичный пример большой группы органических реакций, называемых **реакциями замещения**. Атом хлора

замещает атом водорода в метане, а атом водорода связывается вторым атомом хлора.



Хлористый метил может подвергнуться дальнейшему замещению с образованием еще одной молекулы хлористого водорода и CH_2Cl_2, *дихлорметана*, или *хлористого метилена* (CH_2 = **метилен**).



Хлорирование может продолжаться дальше аналогичным путем с образованием $CHCl_3$ (*трихлорметана*, или *хлороформа*) и далее CCl_4 (*тетрахлорметана*, или *четыреххлористого углерода*). Оба эти вещества уже известны: хлороформ находит применение как анестезирующее вещество, а четыреххлористый углерод используется как невоспламеняющийся растворитель, для чистки и в некоторых случаях при тушении пожаров.

$$CH_4 \xrightarrow{Cl_2} \overset{HCl}{+}\ CH_3Cl \xrightarrow{Cl_2} \overset{HCl}{+}\ CH_2Cl_2 \xrightarrow{Cl_2} \overset{HCl}{+}\ CHCl_3 \xrightarrow{Cl_2} \overset{HCl}{+}\ CCl_4 \qquad (\textit{нагревание или освещение})$$

метан — хлористый метил — хлористый метилен — хлороформ — четыреххлористый углерод

2.8. Контроль за реакцией хлорирования

Хлорирование метана может привести к любому из четырех соединений в зависимости от того, на какой стадии реакция была остановлена. Можно ли контролировать реакцию так, чтобы основным продуктом был хлористый метил? Иными словами, можно ли остановить реакцию на первой стадии монохлорирования?

Первое предположение (наивное и неверное): реакцию можно остановить на стадии монохлорирования, применив 1 моль хлора на 1 моль метана. Но что же при этом происходит? В начале реакции только метан реагирует с хлором и, следовательно, происходит только первая стадия хлорирования. Эта реакция приводит к хлористому метилу, так что в процессе реакции метан исчезает и вместо него появляется хлористый метил. По мере увеличения количества хлористого метила он начинает конкурировать с метаном в реакции хлорирования.

Как только концентрация хлористого метила превысит концентрацию метана, хлор будет преимущественно реагировать с хлористым метилом, а не с метаном, и вторая стадия реакции становится более важной, чем первая. Образуется большое количество хлористого метилена, который аналогичным путем хлорируется до хлороформа, а хлороформ хлорируется дальше до четыреххлористого углерода. Продукт реакции представляет собой смесь

всех четырех хлорированных метанов вместе с непрореагировавшим метаном.

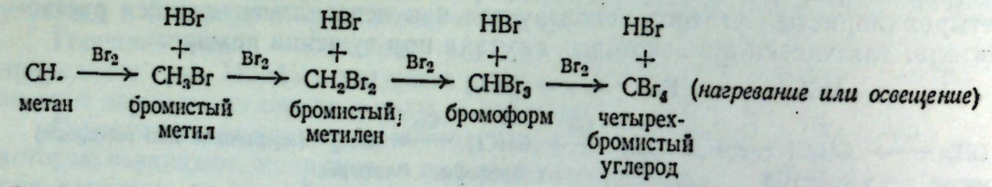
Однако, используя большой избыток метана, можно направить реакцию почти полностью в сторону монохлорирования. В этом случае даже в конце реакции количество непрореагировавшего метана значительно превышает количество хлористого метила. Хлор легче атакует метан, чем хлористый метил, и, таким образом, преобладает монохлорирование.

Благодаря большому различию в температурах кипения избыток метана (т. кип. —161,5 °С) можно отделить от хлористого метила (т. кип. —24 °С) и использовать для повторного хлорирования. Хотя в каждом цикле степень превращения метана в хлористый метил низка, выход хлористого метила в расчете на израсходованный хлор достаточно высок.

Использование большого избытка одного из реагентов — общий метод в органической химии, если необходимо для данного исходного вещества ограничиться только одним направлением реакции из нескольких возможных.

2.9. Реакции с другими галогенами: галогенирование

Метан реагирует с бромом также при высоких температурах или при освещении ультрафиолетовым светом с образованием соответствующих бромметанов: бромистого метила, бромистого метилена, бромоформа и четырехбромистого углерода.



Бромирование протекает немного медленнее, чем хлорирование.

С иодом метан не реагирует совсем. С фтором реакция протекает настолько бурно, что даже в темноте и при комнатной температуре ее следует проводить очень осторожно: реагирующие вещества, разбавленные инертным газом, смешивают при пониженном давлении.

Следовательно, реакционная способность галогенов уменьшается в следующем порядке:

Реакционная способность галогенов: $F_2 > Cl_2 > Br_2 \ (> I_2)$

Такой же порядок изменения реакционной способности галогенов сохраняется в реакциях с другими алканами и с большинством органических соединений. Изменение реакционной способности настолько велико, что обычно используют только хлорирование и бромирование.

2.10. Относительная реакционная способность

При изучении органической химии всегда представляет интерес *относительная реакционная способность*. Мы будем сравнивать реакционную способность различных реагентов по отношению к одному и тому же органическому соединению, реакционную способность различных органических соединений к одному и тому же реагенту и даже реакционную способность различных частей органической молекулы по отношению к одному и тому же реагенту.

Следует понимать, что при сравнении реакционной способности сравниваются скорости реакции. Если говорят, что хлор *более реакционноспособен*, чем бром, по отношению к метану, то это означает, что в одних и тех же условиях (концентрация, температура и т. д.) хлор реагирует с метаном *быстрее*, чем с бромом. Согласно другой точке зрения, реакция с бромом должна проводиться при более жестких условиях (большей концентрации или более высокой температуре), чтобы скорость ее была такой же, как реакции с хлором. Если говорят, что метан не реагирует с иодом, то, значит, реакция протекает настолько медленно, что ее нельзя обнаружить.

Важно не только знать, какова реакционная способность, но и уметь ее объяснить. Для того чтобы выяснить, какие факторы заставляют одну реакцию протекать быстрее другой, рассмотрим более подробно различную реакционную способность галогенов по отношению к метану. Однако прежде следует подробнее познакомиться с самой реакцией.

2.11. Механизм реакции

Важно знать не только то, *что* происходит при химической реакции, но также и то, *как* происходит, т. е. знать не только *факты*, но и *теорию*.

Например, известно, что метан и хлор при освещении или нагревании реагируют с образованием хлористого метила и хлористого водорода. Как же молекула метана превращается в молекулу хлористого метила? Происходит ли это превращение в одну или несколько стадий, и, если так, то какие это стадии? Какова роль освещения или нагревания?

Ответ на подобные вопросы, т. е. *детальное описание химической реакции по стадиям, называется* **механизмом**. Это только гипотеза; она предлагается для объяснения фактов. С появлением большего числа фактов механизм должен объяснить и эти факты или же быть изменен так, чтобы их объяснить; иногда следует отбросить старый механизм и предложить новый.

Обычно трудно сказать, что механизм *доказан*. Однако если механизм удовлетворительно объясняет большое число фактов, если предсказания, сделанные на основе механизма, подтверждаются, если механизм находится в соответствии с механизмами других родственных реакций, то говорят, что механизм реакции *установлен*, и он становится частью теории органической химии.

Почему механизмы реакций представляют интерес? Как важная часть теории органической химии они помогают построить основу, на которую нанизываются получаемые факты. Понимание механизма помогает увидеть основу в сложном и беспорядочном множестве органических реакций. При этом становится очевидным, что многие реакции, явно не связанные между собой, протекают по аналогичным или одним и тем же механизмам; таким образом, многое из того, что известно для одной реакции, может быть применено для ряда других новых реакций.

Зная, как протекает реакция, можно изменять условия (не произвольно и ошибочно, а логично), чтобы увеличить выход необходимого продукта или даже для того, чтобы полностью изменить направление реакции и получить совершенно иной продукт. Чем лучше изучена и понята реакция, тем больше возможностей ее контролировать.

2.12. Механизм хлорирования. Свободные радикалы

Механизм хлорирования метана имеет смысл рассмотреть подробно. Бромирование протекает по тому же механизму, что и хлорирование, и для других алканов так же, как для метана; этот механизм справедлив и для

многих других соединений, не алканов, но содержащих в молекулах остатки алканов. Окисление (горение) и другие реакции алканов протекают по аналогичным механизмам. И наконец, что наиболее важно, этот механизм иллюстрирует общие принципы, которые можно применить для большого круга органических реакций. Изучение доказательств, подтверждающих механизм, позволяет иногда узнать, как химик обнаруживает, что же происходит в процессе реакции.

Необходимо объяснить следующие факты: а) метан и хлор не реагируют в темноте при комнатной температуре; б) реакция легко протекает в темноте при температурах выше 250 °С или в) при освещении ультрафиолетовым светом при комнатной температуре; г) если реакция инициируется светом, то на каждый фотон света, поглощенный системой, образуется большое количество (несколько тысяч) молекул хлористого метила; д) присутствие небольшого количества кислорода замедляет реакцию на некоторое время, а затем реакция протекает нормально, причем длительность этого периода зависит от количества присутствующего кислорода.

Общепринятый механизм, который наиболее удовлетворительно объясняет все эти факты, представлен следующими уравнениями:

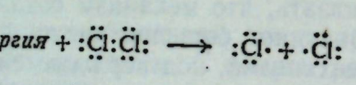
(1) $Cl_2 \xrightarrow{\text{нагревание или освещение}} 2Cl\cdot$

(2) $Cl\cdot + CH_4 \longrightarrow HCl + CH_3\cdot$

(3) $CH_3\cdot + Cl_2 \longrightarrow CH_3Cl + Cl\cdot$

затем (2), (3), (2), (3) и т. д.

На первой стадии происходит разрушение молекулы хлора с образованием двух атомов хлора; для разрыва связи требуется затрата энергии [в данном случае 58 ккал/моль ($242{,}83 \cdot 10^3$ Дж/моль)]. Энергия берется за счет нагревания или освещения.

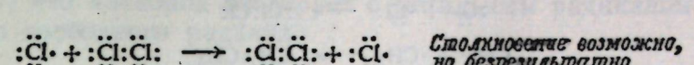


Расщепление связи хлор — хлор происходит таким образом, что каждый атом хлора сохраняет один электрон из пары, за счет которой была образована ковалентная связь. Этот **неспаренный электрон** не имеет партнера со спином противоположного направления, как все другие электроны атома хлора (разд. 1.6). *Атом или группа, имеющие нечетный (неспаренный) электрон, называется* **свободным радикалом**. При написании свободного радикала обычно пишут точку для обозначения неспаренного электрона, так же как пишут знак плюс или минус при обозначении иона.

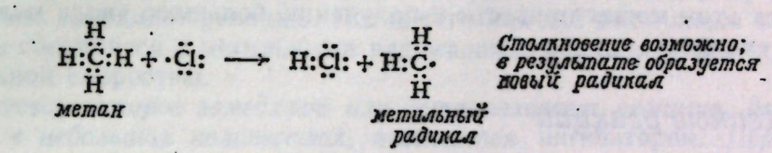
Что же происходит далее с образовавшимся радикалом хлора? Подобно большинству свободных радикалов, он очень реакционноспособен, так как стремится присоединить еще один электрон для заполнения октета; с другой точки зрения при разрушении молекулы хлора энергия сообщается каждому атому хлора, и эта богатая энергией частица стремится отдать энергию при образовании новой химической связи.

Чтобы образовать новую связь, т. е. прореагировать, атом хлора должен столкнуться с другим атомом или молекулой. Какие столкновения наиболее вероятны? Очевидно столкновения с теми частицами, которые находятся в большой концентрации: молекулами хлора и молекулами метана. Столкновение с другим атомом хлора маловероятно, поскольку концентрация этих очень реакционноспособных частиц в любой момент времени очень мала. Из наиболее вероятных столкновений столкновение с молекулой хлора не

вызывает изменения, поскольку, хотя реакция и может происходить, но в результате один атом хлора обменивается на другой.

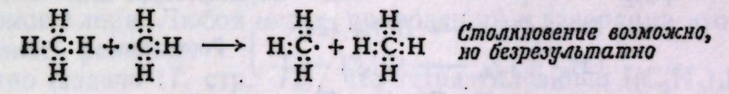


Столкновение с молекулой метана *возможно*, и оно *приводит к образованию* нового радикала. Атом хлора вырывает атом водорода с его электроном и образует с ним молекулу хлористого водорода

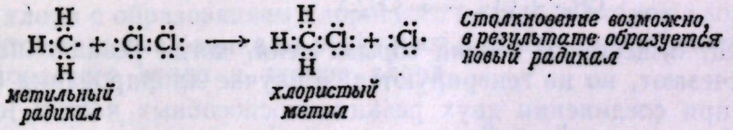


Теперь уже метильная группа остается с неспаренным электроном; атом углерода имеет только семь электронов в валентном слое. Один свободный радикал, атом хлора, исчез, и вместо него образовался новый метильный радикал $CH_3\cdot$. Это стадия (2) механизма.

Что же дальше происходит с метильным радикалом? Как и радикал хлора, он очень реакционноспособен и по той же самой причине: он стремится заполнить свой октет и потерять энергию, образовав новую связь. И опять возможны столкновения с молекулами метана и хлора и маловероятны столкновения с атомами хлора или метильными радикалами, которых очень мало. Столкновение с молекулой метана приводит только к замене одного метильного радикала на другой



Столкновение метильного радикала с молекулой хлора является наиболее важным. Метильный радикал отрывает атом хлора с одним из связывающих электронов и образует молекулу хлористого метила



Кроме того, образуется атом хлора. Это стадия (3) реакции.

И вновь исчезновение одной реакционноспособной частицы сопровождается появлением другой. Новый атом хлора атакует метан с образованием метильного радикала, который далее атакует молекулу хлора с образованием атома хлора, и так повторяется снова и снова. Каждая стадия приводит не только к появлению новой реакционноспособной частицы, но и к молекуле получаемого вещества: хлористого метила или хлористого водорода.

Этот процесс однако, не может продолжаться бесконечно. Как уже говорилось выше, соединение двух короткоживущих, присутствующих в незначительных количествах частиц маловероятно; столкновение этих частиц не часто, но все же происходит, и когда оно происходит, обрывается опре-

деленная стадия реакции. Реакционноспособные частицы исчезают, но не регенерируются.

$$:\ddot{Cl}\cdot + \cdot\ddot{Cl}: \longrightarrow :\ddot{Cl}:\ddot{Cl}:$$

$$CH_3\cdot + \cdot CH_3 \longrightarrow CH_3:CH_3$$

$$CH_3\cdot + \cdot\ddot{Cl}: \longrightarrow CH_3:\ddot{Cl}:$$

Теперь ясно, как предложенный механизм объясняет факты (а) — (г), приведенные на стр. 46: освещение или нагревание необходимо для разрушения молекулы хлора и появления первых атомов хлора; каждый образовавшийся атом может привести к получению большого числа молекул хлористого метила.

2.13. Цепные реакции

Хлорирование метана представляет пример **цепной реакции**, т. е. *реакции, включающей ряд стадий, каждая из которых генерирует реакционноспособную частицу, вызывающую следующую стадию.* Хотя цепные реакции очень разнообразны, все они имеют определенные характерные особенности.

Первой стадией цепной реакции является **стадия инициирования цепи**; при этом поглощается энергия и образуется реакционноспособная частица [в данном примере это разрыв молекулы хлора на атомы, стадия (1)].

Существует одна или несколько **стадий роста цепи**, на каждой из которых происходит исчезновение одной реакционноспособной частицы и появление другой; в данном случае это реакция атомов хлора с метаном [стадия (2)] и метильных радикалов с хлором [стадия (3)].

(1) $Cl_2 \xrightarrow{\text{нагревание или освещение}} 2Cl\cdot$ **Инициирование цепи**

(2) $Cl\cdot + CH_4 \longrightarrow HCl + CH_3\cdot$ } **Рост цепи**

(3) $CH_3\cdot + Cl_2 \longrightarrow CH_3Cl + Cl\cdot$ }

затем (2), (3), (2), (3) и т. д., пока

(4) $Cl\cdot + Cl\cdot \longrightarrow Cl_2$

или

(5) $CH_3\cdot + CH_3\cdot \longrightarrow CH_3CH_3$ } **Обрыв цепи**

или

(6) $CH_3\cdot + Cl\cdot \longrightarrow CH_3Cl$

Наконец, существуют **стадии обрыва цепи**, когда реакционноспособные частицы исчезают, но не генерируются; в случае хлорирования метана это возможно при соединении двух реакционноспособных частиц [стадии (4), (5) или (6)] или их адсорбции на поверхности реакционного сосуда.

При определенных условиях на каждый квант (фотон) поглощенного света образуется около 10 000 молекул хлористого метила. Фотон разрывает связь в одной молекуле хлора с образованием двух атомов хлора, каждый из которых начинает цепь. В среднем каждая цепь состоит из 5000 повторений цикла, прежде чем она наконец обрывается.

2.14. Ингибиторы

Теперь рассмотрим, каким образом исходя из предложенного механизма хлорирования объяснить факт (д) (стр. 46), что небольшое количество кислорода замедляет реакцию на некоторый период времени, продолжительность которого зависит от количества кислорода, после чего реакция протекает нормально?

Считают, что кислород реагирует с метильным радикалом с образованием нового свободного радикала

$$CH_3\cdot + O_2 \longrightarrow CH_3{-}O{-}O\cdot$$

Радикал $CH_3OO\cdot$ значительно менее реакционноспособен, чем радикал $CH_3\cdot$, и не может продолжать цепь, как метильный. Соединяясь с метильным радикалом, молекула кислорода обрывает цепь и таким образом препятствует образованию тысяч молекул хлористого метила; это, конечно, очень сильно замедляет реакцию. После того как все имеющиеся молекулы кислорода соединятся с метильными радикалами, реакция может протекать с нормальной скоростью.

Вещество, которое замедляет или останавливает реакцию, даже присутствуя в небольших количествах, называется **ингибитором**. *Период времени, в течение которого продолжается ингибирование и после которого реакция протекает нормально, называется периодом ингибирования.* Ингибирование относительно небольшим количеством добавленного вещества характерно для цепных реакций любого типа и часто является одним из признаков, позволяющих предложить цепной характер реакции. Трудно иначе объяснить, каким еще образом несколько молекул могут препятствовать реакции большого числа молекул. (Кислород часто используют для ингибирования свободнорадикальных реакций.)

2.15. Проверка механизма хлорирования

Каким путем можно проверить этот механизм хлорирования метана? Суть предложенного механизма заключается в образовании реакционноспособных атомов хлора. Любой метод, приводящий к генерации атомов хлора, должен вызвать реакцию.

Известно (задача 17, стр. 72), что тетраэтилсвинец [$(C_2H_5)_4Pb$] распадается только при 140 °С с образованием металлического свинца и свободных этильных радикалов

$$(C_2H_5)_4Pb \xrightarrow{140\,^\circ C} Pb + 4C_2H_5\cdot$$

Было высказано предположение, что метильные радикалы атакуют молекулы хлора с образованием хлористого метила и атомов хлора. Можно ожидать, что этильные радикалы реагируют аналогичным образом с образованием хлористого этила и атомов хлора

$$C_2H_5\cdot + :\ddot{Cl}:\ddot{Cl}: \longrightarrow \underset{\text{хлористый этил}}{C_2H_5:\ddot{Cl}:} + \cdot\ddot{Cl}:$$

Образовавшиеся атомы хлора (а их требуется совсем немного) способны начать цепи.

Можно предсказать, следовательно, что смесь метана и хлора, содержащая небольшое количество тетраэтилсвинца, будет реагировать уже при температуре 140 °С, а не при 250 °С. Это предположение оказалось правильным, причем для начала реакции оказалось достаточным всего 0,02% тетраэтилсвинца.

$$CH_4 + Cl_2 \xrightarrow[140\,^\circ C]{0{,}02\%\ (C_2H_5)_4Pb} CH_3Cl + HCl$$

Этот факт не только еще раз подтверждает предложенный механизм, но, очевидно, имеет и практическое значение, поскольку использование тетраэтилсвинца позволяет проводить хлорирование в более мягких условиях, чем обычно.

(Дополнительное доказательство механизма путем изучения *стереохимии* — орудия химика, которое на данном этапе еще нельзя использовать, — будет дано в разд. 7.9.)

2.16. Энергия диссоциации связей

При рассмотрении хлорирования метана речь шла пока главным образом об участвующих в реакции частицах (молекулах и атомах) и тех изменениях, которым они подвергаются. Однако, как и в каждой реакции, важно учитывать также происходящее в ходе реакции изменение энергии, поскольку это изменение в значительной степени определяет, насколько быстро протекает реакция и вообще будет ли она происходить.

Таблица 2.1

Энергии диссоциации связей [ккал/моль ($4{,}187\cdot10^3$ Дж/моль)]
$A:B \rightarrow A\cdot + \cdot B$ ΔH = энергия диссоциации связи или $D(A—B)$

H—H	104			CH_3—H	102
H—F	135	F—F	37	CH_3—F	108
H—Cl	103	Cl—Cl	58	CH_3—Cl	81
H—Br	87	Br—Br	46	CH_3—Br	67
H—I	71	I—I	36	CH_3—I	53

CH_3—H	102	CH_3—CH_3	84	CH_3—Cl	81	CH_3—Br	67
C_2H_5—H	97	C_2H_5—CH_3	82	C_2H_5—Cl	83	C_2H_5—Br	65
н-C_3H_7—H	97	*н*-C_3H_7—CH_3	79	*н*-C_3H_7—Cl	77		
изо-C_3H_7—H	94	*изо*-C_3H_7—CH_3	75	*изо*-C_3H_7—Cl	73	*изо*-C_3H_7—Br	59
трет-C_4H_9—H	91	*трет*-C_4H_9—CH_3	74	*трет*-C_4H_9—Cl	75		
H_2C=CH—H	104—122	H_2C=CH—CH_3	109	H_2C=CH—Cl	104		
H_2C=$CHCH_2$—H	77	H_2C=$CHCH_2$—CH_3	62	H_2C=$CHCH_2$—Cl	60	H_2C=$CHCH_2$—Br	47
C_6H_5—H	102	C_6H_5—CH_3	89	C_6H_5—Cl	86	C_6H_5—Br	71
$C_6H_5CH_2$—H	78	$C_6H_5CH_2$—CH_3	63	$C_6H_5CH_2Cl$	68	$C_6H_5CH_2$—Br	51

Для разрыва молекул хлора на атомы требуется нагревание или освещение. Энергия, необходимая для разрыва связи, эквивалентна количеству энергии, выделяющемуся при рекомбинации двух атомов хлора в молекулу. *Количество энергии, затрачиваемое для разрыва связи или выделяющееся при образовании связи, называется* **энергией диссоциации связи** (D). Эта величина характерна для каждой связи. Для связи Cl—Cl она составляет 58 ккал/моль ($242{,}83\cdot10^3$ Дж/моль). В табл. 2 приведены энергии диссоциации, измеренные для ряда связей. Эти энергии меняются в широких пределах, от непрочных связей I—I [36 ккал/моль ($150{,}72\cdot10^3$ Дж/моль)] до очень прочных, например H—F [135 ккал/моль ($565{,}22\cdot10^3$ Дж/моль)]. Хотя по мере совершенствования экспериментальных методов численные значения могут изменяться, общая тенденция ясна.

Не следует путать понятие *энергии диссоциации связи* (D) с другой характеристикой прочности связи, называемой *энергией связи* (E). Если, например, взять метан и разрушать последовательно четыре углерод-водородные

связи, то можно видеть, что их энергии диссоциации [ккал/моль ($4{,}187\times10^3$ Дж/моль)] различны

$$CH_4 \longrightarrow CH_3 + H\cdot \qquad D(CH_3—H) = 102$$
$$CH_3 \longrightarrow CH_2 + H\cdot \qquad D(CH_2—H) = 105$$
$$CH_2 \longrightarrow CH + H\cdot \qquad D(CH—H) = 108$$
$$CH \longrightarrow C + H\cdot \qquad D(C—H) = 83$$

В то же время энергия связи углерод — водород в метане E(C—H) — это просто средняя величина:

$$CH_4 \longrightarrow C + 4H\cdot \qquad \Delta H = 398 \text{ ккал/моль},$$
$$E(C—H) = 398/4 = 99{,}5 \text{ ккал/моль}$$

Обычно более полезны энергии диссоциации связей.

2.17. Теплота реакции

На основании энергии диссоциации связей можно рассчитать изменения энергии, происходящие в ходе большого числа реакций. При превращении метана в хлористый метил разрываются две связи (CH_3—H и Cl—Cl), на что требуется 102 + 58 = 160 ккал/моль ($669{,}89\cdot10^3$ Дж/моль). В то же время образуются две новые связи (CH_3—Cl и H—Cl), при этом выделяется 81 + 103 = 184 ккал/моль ($770{,}33\cdot10^3$ Дж/моль). В результате

$$\underset{\substack{102 \quad 58 \\ \hline 160}}{CH_3—H + Cl—Cl} \longrightarrow \underset{\substack{81 \quad 103 \\ \hline 184}}{CH_3—Cl + H—Cl} \qquad \Delta H = -24 \text{ ккал}$$

выделяется 24 ккал ($100{,}48\cdot10^3$ Дж) на каждую молекулу метана, превращенную в хлористый метил, т. е. это **экзотермическая реакция**.

Когда происходит выделение тепла, содержание тепла (энтальпия H) самих молекул должно понижаться; изменение теплосодержания (ΔH), следовательно, имеет отрицательный знак. (В случае эндотермической реакции, когда тепло поглощается, увеличение теплосодержания молекул обозначается положительным значением ΔH.)

Задача 2.1. Рассчитайте ΔH для реакции метана с а) бромом, б) иодом и в) фтором.

Вычисленное значение —24 ккал ($100{,}48\cdot10^3$ Дж) представляет собой *суммарное* значение ΔH для всей реакции. Более наглядным является расчет величин ΔH [ккал ($4{,}187\cdot10^3$ Дж)] для каждой стадии, приведенный ниже:

(1) $$\underset{(58)}{Cl—Cl} \longrightarrow 2Cl\cdot \qquad \Delta H = +58 \text{ ккал}$$

(2) $$Cl\cdot + \underset{(102)}{CH_3—H} \longrightarrow CH_3\cdot + \underset{(103)}{H—Cl} \qquad \Delta H = -1 \text{ ккал}$$

(3) $$CH_3\cdot + \underset{(58)}{Cl—Cl} \longrightarrow \underset{(81)}{CH_3—Cl} + Cl\cdot \qquad \Delta H = -23 \text{ ккал}$$

Ясно, почему эта реакция, хотя и экзотермическая, происходит (без освещения) только при высоких температурах. Стадия инициирования цепи, без которой реакция не может начаться, сильно *эндотермична* и происходит (с заметной скоростью) только при высокой температуре. Как только образовались атомы хлора, две экзотермичные стадии роста цепи легко происходят

многократно до тех пор, пока цепь не оборвется. Расщепление молекулы хлора — это тот барьер, который необходимо преодолеть, прежде чем начнутся относительно легкие стадии.

Задача 2.2. Рассчитайте ΔH для соответствующих стадий реакции метана с а) бромом, б) иодом и в) фтором.

До сих пор было принято, что экзотермическая реакция протекает легко, т. е. достаточно быстро при обычных температурах, в то время как эндотермические реакции происходят труднее, очень медленно, за исключением очень высоких температур. Это принятое соотношение между ΔH и скоростью реакции служит полезным эмпирическим правилом в тех случаях, когда другие данные недоступны; однако такое соотношение совсем *не обязательно* и существует много исключений из этого правила. Ниже будет рассмотрена другая энергетическая характеристика, *энергия активации*, которая связана более строгой зависимостью со скоростью реакции.

2.18. Энергия активации

Для того чтобы понять, что же в действительности происходит в ходе химической реакции, рассмотрим более подробно конкретный пример — атаку молекулы метана атомами хлора

$$\underset{(102)}{Cl\cdot + CH_3{-}H} \longrightarrow \underset{(103)}{H{-}Cl + CH_3\cdot} \qquad \Delta H = -1 \text{ ккал } (-4{,}187\cdot10^3 \text{ Дж})$$
$$E_{акт} = 4 \text{ ккал } (16{,}75\cdot10^3 \text{ Дж})$$

Это относительно простая реакция: она происходит в газовой фазе и, таким образом, не осложняется присутствием растворителя; в данном случае происходит взаимодействие одного атома с простейшей органической молекулой. Несмотря на это, можно вывести основные положения, которые применимы к любой реакции.

Что же необходимо для того, чтобы произошла эта реакция?

Во-первых, должны столкнуться атом хлора и молекула метана. Поскольку силы химического взаимодействия проявляются на очень малых расстояниях, то связь хлор — водород может образоваться лишь при условии, что атомы находятся очень близко.

Во-вторых, это столкновение должно быть *эффективным*, т. е. при этом должно выделиться некоторое *минимальное количество энергии*. Можно было бы ожидать, что количество освобождающейся при образовании связи H—Cl энергии, равное 103 ккал/моль ($431{,}24\cdot10^3$ Дж/моль), будет достаточно, чтобы разрушить менее прочную [102 ккал ($427{,}05\cdot10^3$ Дж)] связь CH_3—H, однако это не так. Разрыв и образование связи, очевидно, не являются совершенно синхронными процессами, и энергия, освобождающаяся в результате одного процесса, не полностью используется в другом. Для того чтобы реакция прошла, оказалось, требуется еще 4 ккал/моль ($16{,}75\cdot10^3$ Дж/моль).

Минимальное количество энергии, получаемое при столкновении, которое необходимо для осуществления реакции, называется **энергией активации** $E_{акт}$. Источником этой энергии служит кинетическая энергия движущихся частиц. Большинство столкновений дает меньше энергии, чем это минимальное количество, и поэтому безрезультатно: сталкивающиеся частицы просто разлетаются в разные стороны. Только жесткие столкновения между частицами, одна из которых или обе движутся необычно быстро, обладают

достаточной энергией, чтобы вызвать реакцию. В данном примере при 275 °C приблизительно одно столкновение из 40 дает достаточно энергии.

В-третьих, помимо того, что столкновения должны сообщать достаточное количество энергии, они еще должны происходить, когда частицы ориентированы соответствующим образом. В момент столкновения молекула метана должна быть повернута таким образом, чтобы подставить атом водорода под полную силу удара. В данном примере только одно столкновение из восьми имеет нужную ориентацию.

В общем случае *для химической реакции требуется столкновение молекул, обладающих достаточной энергией ($E_{акт}$) и соответствующей ориентацией.* Энергия активации существует почти для каждой реакции с разрывом связей, даже для экзотермической реакции, в которой в результате образования связей освобождается больше энергии, чем требуется для разрыва связей.

В отличие от реакции с хлором атака метана атомами брома — эндотермическая реакция, $\Delta H = 15$ ккал ($62{,}80\cdot10^3$ Дж).

$$\underset{(102)}{Br\cdot + CH_3{-}H} \longrightarrow \underset{(87)}{H{-}Br + CH_3\cdot} \qquad \Delta H = 15 \text{ ккал } (62{,}80\cdot10^3 \text{ Дж})$$
$$E_{акт} = 18 \text{ ккал } (75{,}36\cdot10^3 \text{ Дж})$$

Разрыв связи CH_3—H требует, как и в предыдущем случае, 102 ккал/моль ($427{,}05\cdot10^3$ Дж/моль), но при образовании связи H—Br освобождается только 87 ккал ($364{,}21\cdot10^3$ Дж). Даже если бы вся эта энергия расходовалась для разрыва связи, то по крайней мере еще 15 ккал ($62{,}80\cdot10^3$ Дж) необходимо было бы получить из столкновений. Другими словами, $E_{акт}$ эндотермической реакции должна быть по крайней мере такой же, как ΔH. Энергия активации данной реакции [18 ккал ($75{,}36\cdot10^3$ Дж)] на самом деле немного больше, чем ΔH, что в общем справедливо.

2.19. Течение реакции: изменение энергии

Эти изменения энергии хорошо видны на рис. 2.2 и 2.3. Ход реакции представлен горизонтальным перемещением от исходных веществ слева к конечным веществам справа. Потенциальная энергия (т. е. вся энергия, кроме кинетической) на любой стадии реакции указывается высотой кривой.

Рассмотрим ход реакции на рис. 2.2. Исходной точкой служит уровень потенциальной энергии молекулы метана и атома хлора. Эти частицы движутся и, следовательно, кроме потенциальной энергии, обладают еще кинетической. Точное значение кинетической энергии различно для каждой пары частиц, поскольку одни движутся быстрее других. Они сталкиваются, и кинетическая энергия превращается в потенциальную. Повышение потенциальной энергии приводит к тому, что начинается реакция и энергия системы возрастает. Если произошло превращение достаточного количества кинетической энергии, то достигается вершина энергетического барьера, т. е. максимум потенциальной энергии, а затем она начинает уменьшаться.

При этом потенциальная энергия превращается обратно в кинетическую до тех пор, пока не достигается уровень потенциальной энергии образующихся в результате реакции веществ. Потенциальная энергия продуктов реакции меньше потенциальной энергии исходных веществ, и конечный энергетический уровень ниже исходного. Этому суммарному уменьшению потенциальной энергии должно соответствовать увеличение кинетической энергии. Новые частицы разлетаются в разные стороны, и, поскольку они движутся быстрее, чем частицы, из которых они образовались, наблюдается повышение температуры. Тепло *отдается* окружающему пространству.

Реакция с бромом, приведенная на рис. 2.3, протекает в основном по тому же пути. Однако в этом случае потенциальная энергия продуктов реакции больше, чем исходных веществ, так что конечный энергетический уровень выше исходного. Поскольку в данном случае новые частицы обладают меньшей кинетической энергией, чем частицы, из которых они образовались, и, следовательно, движутся медленнее, то наблюдается понижение температуры и тепло необходимо *брать* из окружающего пространства.

В каждой из этих реакций происходит большое число столкновений, энергия которых недостаточна для достижения вершины энергетического барьера. Эти столкновения безрезультатны, и энергия системы остается без

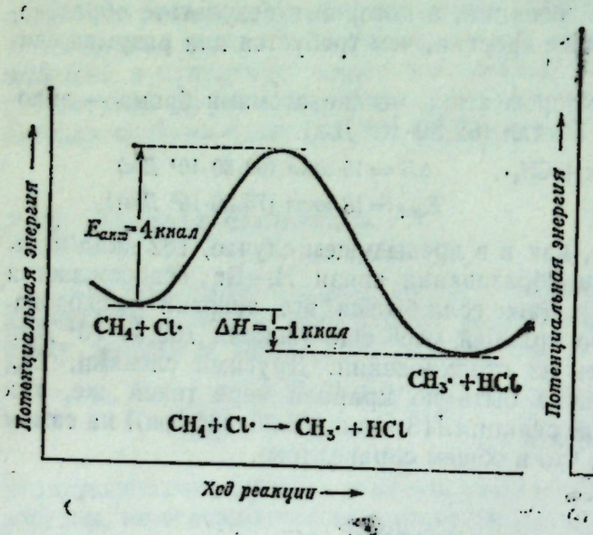


Рис. 2.2. Изменение потенциальной энергии в процессе реакции (экзотермическая реакция).

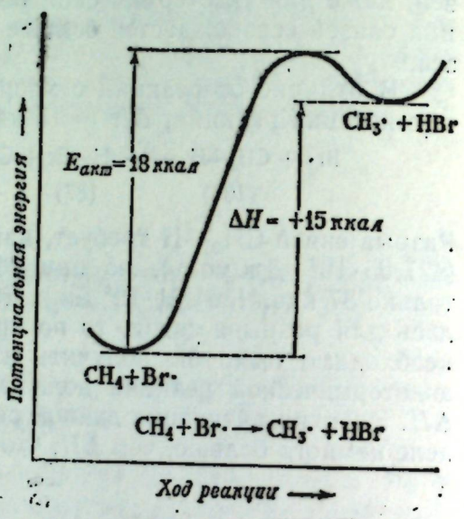


Рис. 2.3. Изменение потенциальной энергии в процессе реакции (эндотермическая реакция).

изменений. Многие столкновения, хотя и дают достаточное количество энергии, но происходят тогда, когда молекулы не ориентированы соответствующим образом. Энергия системы возрастает, но реакция не протекает по нужному направлению.

Разность между уровнями обеих впадин на кривой рис. 2.3 — это, конечно, ΔH; различие между энергетическим уровнем исходных веществ и вершиной энергетического барьера характеризует $E_{акт}$. Рассматриваются только эти различия, а не абсолютное значение энергии на любой стадии реакции. Даже не учитываются относительные уровни реагирующих веществ при реакциях с хлором и бромом. Необходимо только знать, что в реакции с хлором подъем составляет 4 ккал ($16{,}75\cdot10^3$ Дж) и конечный уровень на 1 ккал ($4{,}187\cdot10^3$ Дж) ниже, чем исходный; при реакции с бромом подъем составляет 18 ккал ($75{,}36\cdot10^3$ Дж) и конечный уровень на 15 ккал ($62{,}80\cdot10^3$ Дж) выше исходного.

Скорость реакции определяется высотой подъема ($E_{акт}$), а не разностью между исходным и конечным уровнями (ΔH). При переходе к более низкому уровню конечных веществ высота подъема может быть очень большой, но *может быть* и незначительной или даже совсем отсутствовать. При переходе к более высокому конечному уровню энергетический барьер не может быть ниже этого уровня, т. е. *для эндотермической реакции* $E_{акт}$ *должна быть по крайней мере такой же, как* ΔH.

Энергетические диаграммы, приведенные на рис. 2.2 и 2.3, дают представление не только о рассматриваемой реакции, но и об обратной реакции. Рассмотрим обратную реакцию, т. е. пройдем справа налево, например, на рис. 2.2. Реакция

$$\underset{(103)}{CH_3\cdot + H{-}Cl} \longrightarrow \underset{(102)}{CH_3{-}H} + Cl\cdot \qquad \Delta H = 1 \text{ ккал } (4{,}187\cdot10^3 \text{ Дж})$$
$$E_{акт} = 5 \text{ ккал } (20{,}93\cdot10^3 \text{ Дж})$$

имеет энергию активации 5 ккал ($20{,}93\cdot10^3$ Дж), поскольку в этом случае подъем происходит с более низкого уровня. Это, конечно, эндотермическая реакция, причем $\Delta H = 1$ ккал ($4{,}187\cdot10^3$ Дж).

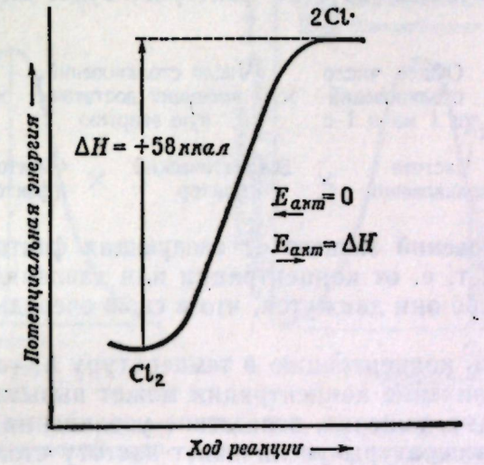


Рис. 2.4. Изменение потенциальной энергии в процессе реакции (простая диссоциация).

Аналогичное рассмотрение рис. 2.3 показывает, что реакция

$$\underset{(87)}{CH_3\cdot + H{-}Br} \longrightarrow \underset{(102)}{CH_3{-}H} + Br\cdot \qquad \Delta H = -15 \text{ ккал } (-62{,}80\cdot10^3 \text{ Дж})$$
$$E_{акт} = 3 \text{ ккал } (12{,}56\cdot10^3 \text{ Дж})$$

имеет энергию активации 3 ккал ($12{,}56\cdot10^3$ Дж) и является экзотермичной, $\Delta H = -15$ ккал ($-62{,}80\cdot10^3$ Дж).

В реакциях, аналогичных расщеплению молекулы хлора на атомы

$$\underset{(58)}{Cl{-}Cl} \longrightarrow Cl\cdot + Cl\cdot \qquad \Delta H = 58 \text{ ккал } (242{,}83\cdot10^3 \text{ Дж})$$
$$E_{акт} = 58 \text{ ккал } (242{,}83\cdot10^3 \text{ Дж})$$

связь разрывается, но новых связей не образуется. В обратной реакции при соединении атомов хлора

$$Cl\cdot + Cl\cdot \longrightarrow \underset{(58)}{Cl{-}Cl} \qquad \Delta H = -58 \text{ ккал } (-242{,}83\cdot10^3 \text{ Дж})$$
$$E_{акт} = 0$$

не происходит разрыва связей и, следовательно, можно ожидать, что она будет протекать очень легко, вообще без энергии активации. Считается, что это в общем правильно для реакций соединения двух свободных радикалов.

Если на кривой изменения потенциальной энергии реакции соединения атомов хлора в молекулу максимум отсутствует, а имеется только плавный спуск, то для разрыва молекулы хлора на атомы на кривой должен быть только подъем, как показано на рис. 2.4. Энергия активации для разрыва молекулы хлора, следовательно, равна ΔH, т. е. 58 ккал ($242{,}83\cdot10^3$ Дж). Полагают, что такое равенство $E_{акт}$ и ΔH обычно соблюдается при диссоциации молекул на радикалы.

2.20. Скорость реакции

Химическая реакция происходит в результате столкновения частиц, имеющих достаточную энергию и соответствующую ориентацию. Скорость реакции определяется, следовательно, скоростью, с которой происходят эти эффективные столкновения, числом эффективных столкновений, происходящих в течение каждой секунды в каждом миллилитре реакционного пространства, т. е. скорость можно выразить как произведение этих факторов. (Число, выражающее вероятность того, что сталкивающиеся частицы будут иметь соответственную ориентацию, обычно называется фактором вероятности.) Все, что влияет на любой из этих факторов, будет влиять и на скорость реакции.

$$\begin{array}{l}\text{Число эффективных столкновений в 1 мл в 1 с}\end{array} = \begin{array}{l}\text{Общее число столкновений в 1 мл в 1 с}\end{array} \times \begin{array}{l}\text{Число столкновений, имеющих достаточную энергию}\end{array} \times \begin{array}{l}\text{Число столкновений, имеющих нужную ориентацию}\end{array}$$

$$\text{Скорость} = \begin{array}{l}\text{Частота столкновений}\end{array} \times \begin{array}{l}\text{Энергетический фактор}\end{array} \times \begin{array}{l}\text{Фактор вероятности (фактор ориентации)}\end{array}$$

Частота столкновений зависит от следующих факторов: а) как близко находятся частицы, т. е. от концентрации или давления; б) насколько они велики; в) как быстро они движутся, что в свою очередь зависит от их веса и температуры.

Можно изменить концентрацию и температуру и, таким образом, изменить скорость. Увеличение концентрации может вызывать увеличение скорости, что происходит, конечно, вследствие увеличения частоты столкновений. Повышение температуры увеличивает частоту столкновений, а также энергетический фактор, и этот последний эффект настолько велик, что влияние температуры на частоту столкновений сравнительно не важно.

Величина и вес частиц характерны для каждой реакции и их нельзя изменить. Хотя они меняются в широких пределах от реакции к реакции, это изменение незначительно влияет на частоту столкновений. Больший вес делает частицу менее подвижной при данной температуре и, следовательно, уменьшает частоту столкновений. Более тяжелая частица, однако, обычно больше по величине, а большие размеры приводят к большей частоте столкновений. Эти два фактора, таким образом, компенсируют друг друга.

Фактор вероятности зависит от геометрии частиц и от характера происходящей реакции. Для родственных реакций он меняется незначительно.

Кинетическая энергия движущихся частиц не является единственным источником энергии, необходимой для реакции; энергия может быть также получена, например, из колебаний различных атомов внутри самой молекулы. Таким образом, фактор вероятности должен учитывать не только те атомы в молекуле, которые участвуют в столкновении, но также и изменения других атомов во время столкновения.

Несомненно важнейшим фактором, определяющим скорость, является энергетический фактор, т. е. число столкновений, имеющих достаточную энергию. Этот фактор зависит от температуры, которую можно контролировать, и от энергии активации, которая характерна для каждой реакции.

При данной температуре молекулы определенного соединения имеют среднюю скорость, и система характеризуется средней кинетической энергией; таким образом, температура является мерой этой средней кинетической энергии. Но отдельные молекулы движутся с различной скоростью: одни быстрее, а другие медленнее, чем со средней скоростью. Распределение скоростей показано на рис. 2.5. Число молекул с определенной скоростью наибольшее для скоростей, близких к средней, и уменьшается по мере того, как скорость увеличивается или уменьшается по сравнению со средней.

Распределение энергий столкновений, как и следовало ожидать, описывается аналогичной кривой (рис. 2.6). Обозначим столкновения с определенной энергией $E_{акт}$ вертикальной линией. Число столкновений с энергией, равной или большей $E_{акт}$, обозначено заштрихованной областью под кривой справа от вертикальной линии. Часть общего числа столкновений, имеющих этот минимум энергии $E_{акт}$, является частью всей заштрихованной области. Ясно, что, *чем больше величина $E_{акт}$, тем меньше число столкновений, обладающих этой энергией.*

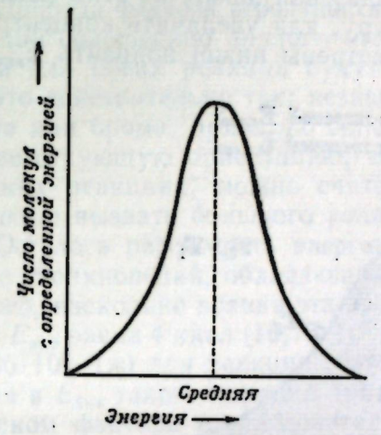


Рис. 2.5. Статистическое распределение молекул по их кинетической энергии.

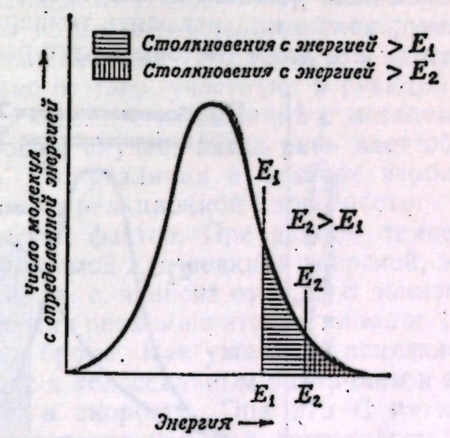


Рис. 2.6. Зависимость кинетической энергии от числа столкновений.

Точное соотношение между энергией активации и числом столкновений с такой энергией можно выразить следующим уравнением:

$$e^{E_{акт}/RT} = \text{число столкновений с энергией, большей } E_{акт}$$

где $e = 2{,}718$ (основание натурального логарифма), $R = 1{,}986$ (газовая постоянная) и T — абсолютная температура. Эта экспоненциальная зависимость важна потому, что она показывает, как небольшое различие в $E_{акт}$ сильно влияет на число столкновений с достаточной энергией и, следовательно, на скорость реакции. Например, при 275 °С из каждого миллиона столкновений 10 000 дают достаточно энергии, если $E_{акт} = 5$ ккал ($20{,}93 \cdot 10^3$ Дж); 100, если $E_{акт} = 10$ ккал ($41{,}87 \cdot 10^3$ Дж), и только одно, если $E_{акт} = 15$ ккал ($62{,}80 \cdot 10^3$ Дж). Это означает, что (при прочих равных условиях) реакция, для которой $E_{акт} = 5$ ккал ($20{,}93 \cdot 10^3$ Дж), будет идти в 100 раз быстрее, чем реакция, для которой $E_{акт} = 10$ ккал ($41{,}87 \cdot 10^3$ Дж), и в 10 000 раз быстрее, чем реакция, для которой $E_{акт} = 15$ ккал ($62{,}80 \cdot 10^3$ Дж).

До сих пор система рассматривалась при одной температуре. При повышении температуры, конечно, увеличивается средняя кинетическая энергия и средняя скорость, и, следовательно, вся кривая сдвигается вправо, как показано на рис. 2.7. Для данной энергии активации, следовательно, повышение температуры вызывает увеличение числа столкновений с достаточной энергией, а следовательно, и скорости реакции.

Экспоненциальная зависимость в этом случае снова свидетельствует о значительном изменении скорости при небольшом изменении температуры. Например, повышение температуры с 250 до 300 °С (что составляет всего 10% повышения абсолютной температуры) вызывает увеличение ско-

рости на 50%, если $E_{акт}$ = 5 ккал (20,93·10³ Дж), вдвое, если $E_{акт}$ = 10 ккал (41,87·10³ Дж), и втрое, если $E_{акт}$ = 15 ккал (62,80·10³ Дж). Как показывает этот пример, чем больше $E_{акт}$, тем больше влияние изменения температуры; это следует из соотношения $e^{-E_{акт}/RT}$. На самом деле, именно из соотношения между скоростью реакции и температурой определяют $E_{акт}$ для реакции: измеряют скорость реакции при различных температурах и из полученных данных рассчитывают $E_{акт}$.

Рассмотрены факторы, определяющие скорость реакции. Для ускорения какой-либо реакции может быть использован любой из этих факторов: например, можно или повысить температуру, или увеличить концентрацию реагентов, или даже (методы будут рассмотрены ниже) понизить $E_{акт}$.

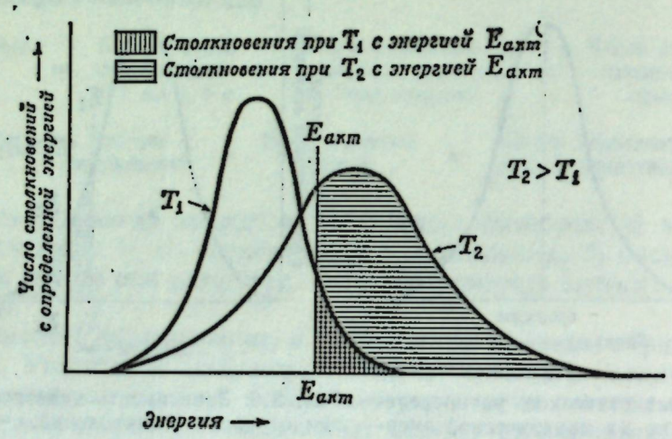


Рис. 2.7. Изменение энергии столкновений с изменением температуры.

Непосредственный интерес представляет, однако, относительная реакционная способность. Рассмотрим, как на основании скоростей реакции можно объяснить, почему одна реакция протекает быстрее другой, хотя условия проведения обеих реакций одинаковы.

2.21. Относительные скорости реакции

Скорость реакции можно выразить как произведение трех факторов:

$$\text{Скорость} = \text{Частота столкновений} \times \text{Энергетический фактор} \times \text{Фактор вероятности}$$

Две реакции могут протекать с различными скоростями вследствие того, что один или все эти факторы будут различными. Для того чтобы объяснить различие в скоростях, сначала необходимо определить, какой же из этих факторов неодинаков для рассматриваемых реакций.

В качестве примера сравним реакционную способность атомов хлора и брома по отношению к метану, т. е. скорости двух реакций в одних и тех же условиях:

$$Cl\cdot + CH_3{-}H \longrightarrow H{-}Cl + CH_3\cdot \qquad \Delta H = -1 \text{ ккал } (4{,}187\cdot10^3 \text{ Дж}),\ E_{акт} = 4 \text{ ккал } (16{,}75\cdot10^3 \text{ Дж})$$

$$Br\cdot + CH_3{-}H \longrightarrow H{-}Br + CH_3\cdot \qquad \Delta H = 15 \text{ ккал } (62{,}80\cdot10^3 \text{ Дж}),\ E_{акт} = 18 \text{ ккал } (75{,}36\cdot10^3 \text{ Дж})$$

Если температура и концентрация одинаковы (сравнение проводится при одинаковых условиях), то любое изменение частоты столкновений обусловлено

различием в весе или величине частиц. Атом брома тяжелее и больше атома хлора; как уже говорилось, изменения этих двух свойств компенсируют друг друга. И действительно, частота столкновений в реакциях хлора и брома отличается всего на несколько процентов. Это обычно справедливо для одной и той же температуры и концентрации: две очень близкие реакции мало различаются по частоте столкновений. Следовательно, различие в частоте столкновений не может быть причиной значительного различия в реакционной способности.

Природа фактора вероятности малопонятна. Поскольку рассматриваемые реакции совершенно аналогичны, то можно ожидать, что факторы вероятности для обеих реакций будут аналогичными. Эксперимент подтвердил, что это действительно так: независимо от того, участвуют в реакции атомы хлора или брома, примерно одно из восьми столкновений с метаном имеет соответствующую ориентацию. В общем случае, когда речь идет об очень близких реакциях, можно считать, что различия в факторе вероятности *не могут* вызвать большого различия в реакционной способности.

Осталось рассмотреть энергетический фактор. При данной температуре число столкновений, обладающих требуемой для реакции энергией, зависит от того, насколько велика эта энергия, т. е. зависит от $E_{акт}$. В данном примере $E_{акт}$ равна 4 ккал (16,75·10³ Дж) для реакции с атомом хлора и 18 ккал (75,36·10³ Дж) для реакции с атомом брома. Как уже было показано, различия в $E_{акт}$ такого порядка приводят к колоссальным различиям в энергетическом факторе и, следовательно, в скорости. При 275 °С из каждых 10 млн. столкновений в случае атома хлора 250 тыс. имеют достаточную энергию, а в случае атома брома — только одно. Только вследствие различия в $E_{акт}$ реакционная способность атома хлора по отношению к метану в 250 000 раз больше, чем атома брома.

Таким образом, неодинаковые реакционные способности обусловлены различиями в $E_{акт}$; во многих случаях эти различия в $E_{акт}$ можно объяснить отличием в строении молекул. *Следует понимать, что это можно делать только в случае весьма близких реакций, для которых различия в частоте столкновений и факторе вероятности сравнительно незначительны.*

2.22. Реакционная способность галогенов по отношению к метану

Вернемся к реакции метана с галогенами и попытаемся объяснить изменение реакционной способности в ряду $F_2 > Cl_2 > Br_2 > I_2$ и особенно тот факт, что иод не реагирует с метаном.

Из данных табл. 2.1, в которой приведены энергии диссоциации связей, можно рассчитать для каждого галогена ΔH [ккал (4,187·10³ Дж)] для каждой из трех стадий галогенирования:

		X = F	Cl	Br	I
(1)	$X_2 \longrightarrow 2X\cdot$	37	58	46	36
(2)	$X\cdot + CH_4 \longrightarrow HX + CH_3\cdot$	−33	−1	15	31
(3)	$CH_3\cdot + X_2 \longrightarrow CH_3X + X\cdot$	−71	−23	−21	−17

Поскольку $E_{акт}$ измерена только для некоторых из приведенных реакций, посмотрим, какие предварительные выводы можно сделать, используя только значения ΔH.

Стадия (1) представляет просто диссоциацию молекул на атомы, поэтому можно принять (разд. 2.19 и рис. 2.4), что ΔH в этом случае равна $E_{акт}$. Хлор имеет наибольшую $E_{акт}$ и должен диссоциировать медленнее

других; для иода $E_{акт}$ наименьшая, и он должен диссоциировать наиболее быстро. Однако это не согласуется с наблюдаемым изменением реакционной способности. Таким образом, диссоциация галогенов на атомы не может быть (кроме, возможно, фтора) стадией, определяющей реакционную способность.

Стадия (3) — атака галогена метильным радикалом — экзотермична для всех галогенов, и значения ΔH почти одинаковы для хлора, брома и иода. В этих реакциях $E_{акт}$ *может быть* очень небольшой, и, по-видимому, это действительно так: возможно, менее 1 ккал ($4{,}187 \cdot 10^3$ Дж). Установлено, что даже иод легко реагирует с метильными радикалами, полученными другим путем, например, при нагревании тетраметилсвинца. Действительно, иод иногда используется как «ловушка» или «акцептор» свободных радикалов при изучении механизмов реакций. Следовательно, стадия (3) не может определять наблюдаемые реакционные способности.

Остается стадия (2) — отщепление водорода от метана атомом галогена. Здесь наблюдается большой разброс в величинах ΔH от сильно экзотермической реакции с атомом фтора до сильно эндотермической реакции с атомом иода. Эндотермическая реакция с атомом брома должна иметь $E_{акт}$, по крайней мере равную 15 ккал ($62{,}80 \cdot 10^3$ Дж); на самом деле $E_{акт} =$ = 18 ккал ($75{,}36 \cdot 10^3$ Дж). Экзотермическая реакция с атомом хлора может иметь небольшую $E_{акт}$; она действительно равна 4 ккал ($16{,}75 \cdot 10^3$ Дж). При данной температуре, следовательно, число столкновений с достаточной энергией для метана значительно больше с атомами хлора, чем с атомами брома. Точнее, при 275 °С это одно столкновение из 40 для хлора и одно из 10 млн. для брома.

Атом брома в среднем сталкивается со многими молекулами метана, прежде чем ему удается отщепить водород; атом хлора сталкивается с относительно небольшим числом молекул. Во время своих длительных поисков подходящей молекулы метана атом брома может встретиться с другой малораспространенной частицей (другим атомом галогена или метильным радикалом) или адсорбироваться на стенках сосуда; следовательно, цепь будет короче, чем при хлорировании. Эксперимент подтвердил, что средняя длина цепи при хлорировании несколько тысяч циклов, а при бромировании меньше 100. Хотя атомы брома при данной температуре образуются быстрее, чем атомы хлора, вследствие меньшей $E_{акт}$ стадии (1) бромирование происходит медленнее, чем хлорирование, вследствие более короткой длины цепи.

Для эндотермической реакции атома иода с метаном $E_{акт}$ не может быть меньше 31 ккал ($129{,}79 \cdot 10^3$ Дж), а вероятно, она еще больше. Даже для этого минимального значения 31 ккал ($129{,}79 \cdot 10^3$ Дж) атом иода должен столкнуться с огромным числом молекул метана (10^{12} при 275 °С) прежде, чем произойдет реакция. В действительности атомы иода не живут так долго — они рекомбинируются с образованием молекул иода, поэтому реакция протекает с незначительной скоростью. Атомы иода легко образуются, но они не могут отщепить водород от молекулы метана, и поэтому реакция иодирования не идет.

Для сильно экзотермической реакции атомов фтора с метаном нельзя предсказать $E_{акт}$, но вряд ли она будет больше, чем для реакции атомов хлора с метаном. По-видимому, она немного меньше [около 1 ккал ($4{,}187 \cdot 10^3$ Дж)], что допускает еще более длинные цепи. Вследствие удивительной непрочности связи фтор — фтор атомы фтора образуются быстрее, чем атомы хлора; таким образом, при фторировании должны быть не только более длинные цепи, но и их должно быть больше. В целом реакция очень экзотермична, $\Delta H = -104$ ккал ($435{,}43 \cdot 10^3$ Дж), и трудность отвода выделяющегося тепла является одной из причин, затрудняющих контроль реакции фторирования.

Из двух стадий, продолжающих цепь, стадия (2) протекает труднее, чем стадия (3) (рис. 2.8). Образовавшиеся метильные радикалы легко реагируют с любым из галогенов, и скорость реакции в целом лимитируется скоростью образования метильных радикалов. Фторирование происходит быстро, потому что атомы фтора быстро отщепляют атомы водорода от метана; $E_{акт}$ равна всего 1 ккал ($4{,}187 \cdot 10^3$ Дж). Иодирование не происходит, потому что атомы иода неспособны отщеплять атомы водорода от метана; $E_{акт}$ составляет более 31 ккал ($129{,}79 \cdot 10^3$ Дж).

Значения $E_{акт}$ для стадии (2) изменяются параллельно с изменением ΔH. Поскольку в каждом случае происходит разрыв одной и той же связи CH_3—H, различия в ΔH отражают различия энергии диссоциации связей

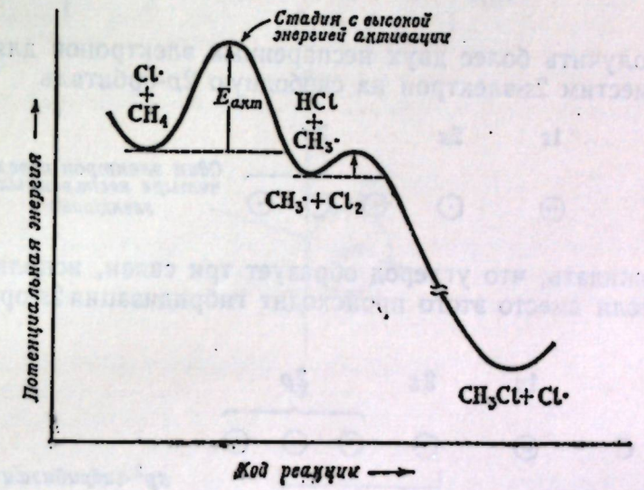


Рис. 2.8. Изменение потенциальной энергии для реакции хлорирования метана. Образование радикала происходит с трудом.

галоген — галоген. В конечном счете, реакционная способность галогена по отношению к метану, по-видимому, зависит от прочности связи, которую образует галоген с водородом.

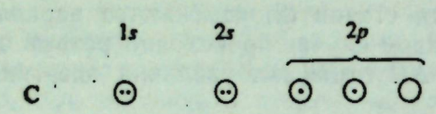
Еще один вопрос требует разъяснения. Уже говорилось о том, что $E_{акт}$, равная 31 ккал ($129{,}79 \cdot 10^3$ Дж), слишком велика для того, чтобы реакция между атомом иода и метаном шла с заметной скоростью; даже для первой стадии в любой реакции галогенирования требуется большая $E_{акт}$. Различие в следующем: поскольку галогенирование представляет собой цепную реакцию, диссоциация каждой молекулы галогена приводит к возникновению многих молекул метилгалогенида; следовательно, даже если диссоциация протекает очень медленно, реакция в целом может протекать быстро. Атака метана атомами иода является стадией роста цепи, и если она происходит медленно, то и скорость реакции в целом должна быть медленной; при этих условиях стадия обрыва цепи (т. е. соединение двух атомов иода) становится настолько важной, что реально уже *не существует* цепи.

2.23. *Строение метильного радикала. sp^2-Гибридизация*

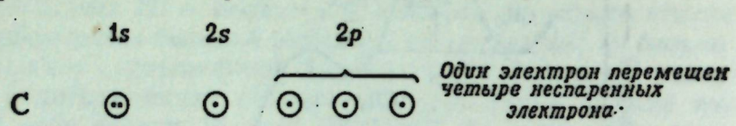
Значительная часть этой главы посвящена образованию и реакциям метильного радикала $CH_3\cdot$. Что же представляет собой эта частица? Какова ее форма? Как распределены электроны и где находится неспаренный электрон?

Ответы на эти вопросы применимы не только для данного простого радикала, но и для любых свободных радикалов, даже сложных, которые будут рассмотрены ниже. Под *формой*, естественно, подразумевается пространственное строение, или стереохимия, свободных радикалов. *Расположение неспаренного электрона* связано со стабилизацией свободных радикалов заместителями.

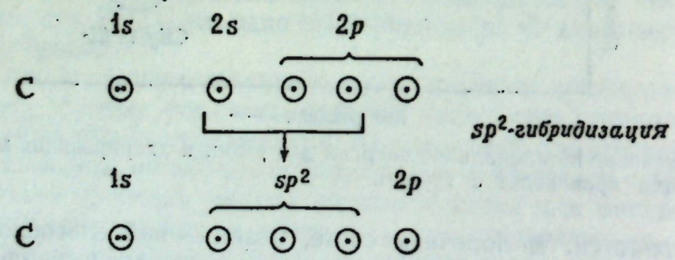
Так же как и в случае метана, рассмотрим сначала электронную конфигурацию углерода



Чтобы получить более двух неспаренных электронов для образования связей, переместим 2*s*-электрон на свободную 2*p*-орбиталь



Можно ожидать, что углерод образует три связи, используя три *p*-орбитали. Но если вместо этого происходит гибридизация 2s-орбитали и двух *p*-орбиталей



то образуются три гибридные орбитали со значительно большей пространственной *направленностью*, чем у любой из *s*- или *p*-орбиталей; вследствие большего перекрывания эти гибридные орбитали могут образовывать более прочные связи. Они эквивалентны друг другу. Каждая из них имеет форму, представленную на рис. 2.9; для удобства небольшая часть, находящаяся за плоскостью рисунка, не приводится, а часть, находящаяся перед плоскостью рисунка, представлена в виде сферы.

Эти гибридные орбитали называются sp^2-орбиталями, поскольку считают, что они образуются в результате комбинации *одной* *s*-орбитали и *двух* *p*-орбиталей. Они расположены в плоскости, в которой находится ядро атома углерода, и направлены к углам правильного треугольника; угол между каждой парой sp^2-орбиталей составляет 120° (2,094 рад). При таком *тригональном* (направленном по трем углам) расположении гибридные орбитали максимально удалены друг от друга. Так же как взаимное отталкивание орбиталей приводит к четырем тетраэдрическим связям, так и в данном случае оно приводит к трем тригональным связям.

Если расположить атом углерода и три атома водорода метильного радикала так, чтобы было возможно максимальное перекрывание орбиталей, то получается структура, приведенная на рис. 2.10. Она плоская; атом углерода находится в центре треугольника, а три атома водорода — по его углам. Каждый угол связи равен 120° (2,094 рад).

Где же находится неспаренный электрон? При образовании sp^2-орбиталей атом углерода использовал только две из трех *p*-орбиталей. Оставшаяся *p*-орбиталь состоит из двух равных частей, одна из которых лежит над плоскостью трех sp^2-орбиталей, а другая — под плоскостью (рис. 2.11); она занята неспаренным электроном.

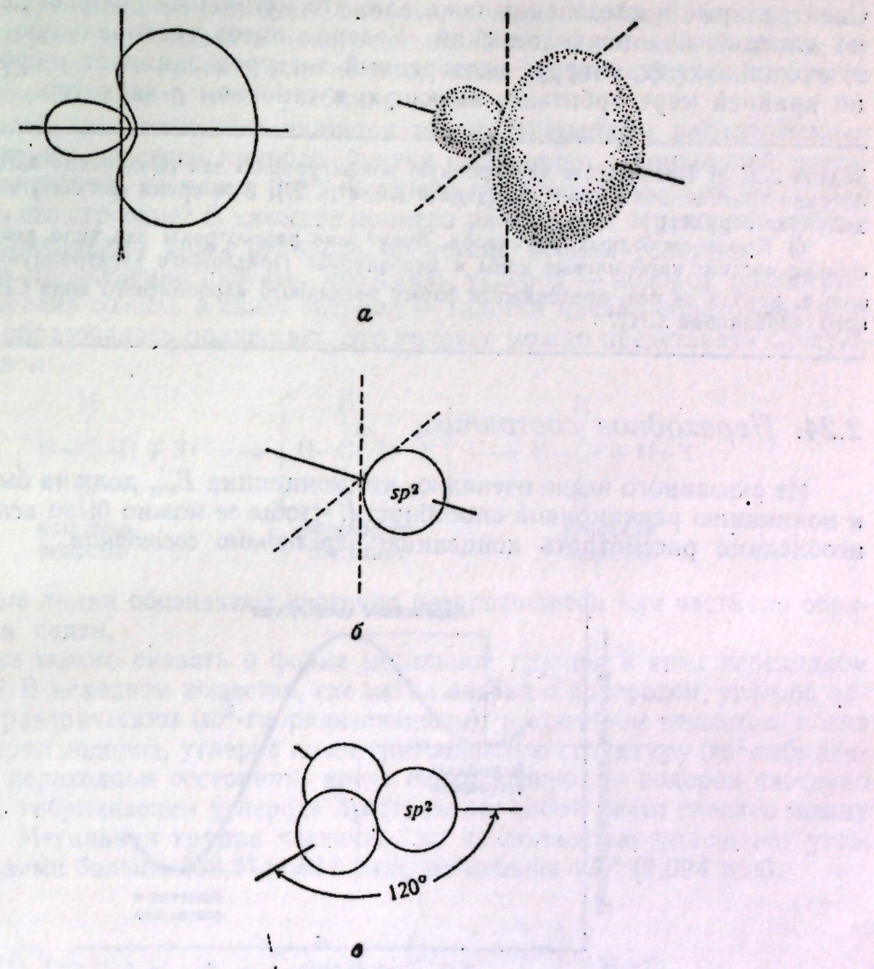


Рис. 2.9. Атомные sp^2-гибридные орбитали.

а — поперечный разрез и приблизительная форма одной орбитали. Сильно ориентирована вдоль одной оси; *б* — изображение в виде сферы (небольшая часть за плоскостью рисунка не представлена); *в* — три орбитали, оси которых направлены к углам правильного треугольника.

Возможна не только эта электронная конфигурация метильного радикала: альтернативный подход приведет к пирамидальной молекуле, такой,

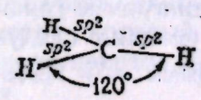


Рис. 2.10. Метильный радикал: показаны только σ-связи.

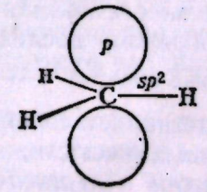


Рис. 2.11. Метильный радикал: неспаренный электрон занимает *p*-орбиталь сверху и снизу плоскости σ-связей.

как аммиак, с тем отличием, что четвертая *p*-орбиталь содержит неспаренный электрон, а не электронную пару (разд. 1.10). Квантовомеханические расчеты не позволяют сделать четкого выбора между двумя конфигурациями. Спектральные исследования показали, что метильный радикал действительно плоский или почти плоский. Углерод имеет тригональную или почти тригональную структуру; неспаренный электрон занимает *p*-орбиталь или по крайней мере орбиталь, имеющую в основном *p*-характер.

Задача 2.3. а) Предложите электронную конфигурацию для объяснения того, что BF_3 — плоская тригональная молекула (задача 1.5, стр. 27), в то время как NH_3 имеет пирамидальную структуру.

б) Кроме свободных радикалов, будут еще рассмотрены два типа реакционноспособных частиц: карбониевые ионы и карбанионы. Предложите электронную конфигурацию и, исходя из нее, предскажите форму метильного карбониевого иона CH_3^+ и метильного карбаниона CH_3^-.

2.24. *Переходное состояние*

Из сказанного выше очевидно, что концепция $E_{акт}$ должна быть ключом к пониманию реакционной способности. Чтобы ее можно было *использовать*, необходимо рассмотреть концепцию *переходного состояния*.

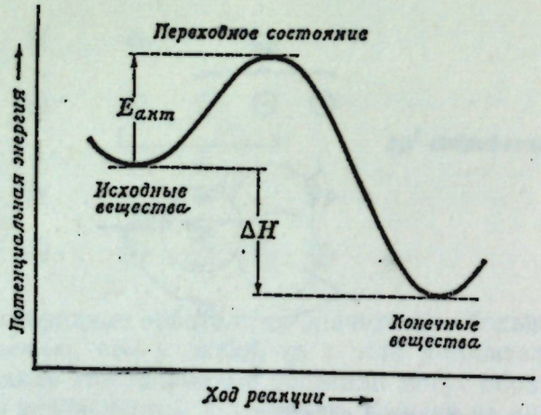


Рис. 2.12. Изменение потенциальной энергии в процессе реакции: энергия переходного состояния соответствует максимуму на кривой.

Химическая реакция представляет собой непрерывный процесс, заключающийся в постепенном переходе от исходных веществ к конечным. Расположение атомов в промежуточной структуре рассматривают так, как если бы это была реальная молекула. Такая промежуточная структура называется **переходным состоянием**; свободная энергия переходного состояния соответствует вершине энергетического барьера на диаграмме (рис. 2.12).

Таким образом, последовательность реакции следующая:

Исходные вещества ⟶ Переходное состояние ⟶ Конечные вещества

ΔH представляет собой разность между свободными энергиями исходных и конечных веществ, а $E_{акт}$ — *разность между свободными энергиями исходных веществ и переходного состояния.*

Концепция переходного состояния полезна по следующей причине: строение переходного состояния можно анализировать так, как если бы это была реальная молекула, и можно попытаться оценить его устойчивость.

Любой фактор, стабилизующий переходное состояние по сравнению с исходными веществами, стремится понизить энергию активации, т. е. любой фактор, уменьшающий величину энергетического барьера больше, чем потенциальную энергию исходных веществ, понижает общий барьер, который необходимо преодолеть в ходе реакции. Устойчивость переходного состояния будет основой, явно или неявно, почти любого обсуждения реакционной способности в этом учебнике.

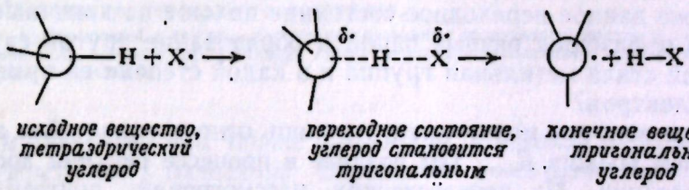
Но переходное состояние является только временным расположением атомов, которое по своей природе, будучи состоянием с наивысшей потенциальной энергией, не может быть выделено и исследовано. Как же можно установить его строение? В качестве примера рассмотрим переходное состояние при отщеплении атома водорода от метана атомом галогена.

Можно определенно сказать, что связь углерод — водород растянута, но не разорвана совсем, а связь водород — галоген начала образовываться, но еще не образовалась полностью. Это условие можно представить следующим образом:



Пунктирные линии обозначают частично разорвавшиеся или частично образовавшиеся связи.

Что же можно сказать о форме метильной группы в этом переходном состоянии? В исходном веществе, где метил связан с водородом, углерод является тетраэдрическим (sp^3-гибридизованным); в конечном веществе, когда метил потерял водород, углерод имеет тригональную структуру (sp^2-гибридизация). В переходном состоянии, когда связь углерод — водород частично разорвана, гибридизация углерода представляет собой нечто среднее между sp^3 и sp^2. Метильная группа частично, но не полностью уплощена; углы между связями больше 109,5° (1,911 рад), но меньше 120° (2,094 рад).



Наконец, где же неспаренный электрон? В исходных веществах он находится на хлоре, а в конечных — на метильной группе; в переходном состоянии он находится в совместном владении этих двух групп (доля каждого атома обозначена знаком δ·). Метильная группа *частично* получила неспаренный электрон, который она имеет в конечном продукте, и в такой же степени приобрела некоторый характер свободного радикала, в который она превращается.

Таким образом, довольно просто нарисована картина переходного состояния, которая показывает разрыв и образование связи, пространственное расположение атомов и распределение электронов.

(Это определенное переходное состояние является промежуточным между исходным и конечными веществами не только во времени, но также и по строению. Не *все* переходные состояния промежуточны по строению:

как показано на стр. 450, исходное и конечное вещества в S_N2-реакции являются тетраэдрическими, тогда как промежуточное состояние содержит пятивалентный углерод.)

В разд. 2.20 скорости реакций рассматривались с точки зрения *теории столкновений*. Альтернативным, более широко используемым подходом является *теория переходного состояния (или термодинамическая теория)* скоростей реакций. Считают, что существует равновесие между исходными веществами и переходным состоянием, и это равновесие рассматривают как истинное равновесие обратимой реакции (разд. 18.11). Энергия активации ($E_{акт}$) и фактор вероятности заменяются соответственно *теплотой (энтальпией) активации* ($\Delta H^{\ddagger}$) и *энтропией активации* ($\Delta S^{\ddagger}$), которые вместе составляют *свободную энергию активации* ($\Delta F^{\ddagger}$)

$$\Delta F^{\ddagger} = \Delta H^{\ddagger} - T\Delta S^{\ddagger}$$

Чем меньше (менее положительна) $\Delta H^{\ddagger}$ и больше (более положительна) $\Delta S^{\ddagger}$, тем меньше будет $\Delta F^{\ddagger}$ и тем быстрее протекает реакция.

Энтропия характеризует, грубо говоря, беспорядочность системы; равновесие стремится сместиться в сторону, где меньше ограничений для атомов и молекул. Энтропия активации, следовательно, служит мерой относительной беспорядочности исходных веществ и переходного состояния: чем меньше ограничения, накладываемые на расположение атомов в переходном состоянии, по сравнению с исходными веществами, тем быстрее будет протекать реакция. В общем видно, что фактор вероятности и энтропия активации измеряют в значительной степени одно и то же. Низкий фактор вероятности означает, что для столкновения требуется определенная ориентация атомов. Другими словами, неблагоприятная (низкая) энтропия активации означает, что в переходном состоянии существуют довольно жесткие ограничения для расположения атомов.

2.25. Реакционная способность и переходное состояние

При отщеплении водорода от метана атомом галогена переходное состояние отличается от исходных веществ; это различие — именно то, на что обращают внимание, — заключается главным образом в сходстве переходного состояния и конечных веществ. Это справедливо для реакций, в которых образуются свободные радикалы (или карбониевые ионы, или карбанионы).

Но *насколько* данное переходное состояние похоже на конечные вещества? Насколько произошел разрыв одной и образование другой связи? Насколько плоской стала метильная группа и в какой степени ей принадлежит неспаренный электрон?

На подобные вопросы можно ответить лишь относительно. Для аналогичных реакций чем больше $E_{акт}$, тем позднее в процессе реакции достигается переходное состояние. Из теоретических рассмотрений, подтверждающих этот постулат, следует упомянуть только следующий: различие в распределении электронов, которое называют различием в строении, соответствует различию в энергии: чем больше различие в строении, тем больше различие в энергии. Если $E_{акт}$ высока, переходное состояние сильно отличается от исходных веществ по энергии и, по-видимому, по электронному строению; если $E_{акт}$ низка, переходное состояние незначительно отличается от исходных соединений по энергии и, вероятно, также по электронному строению (рис. 2.13).

Установлено, что этот постулат очень полезен для интерпретации экспериментальных результатов; однако он не может объяснить зависимости между реакционной способностью и селективностью (разд. 4.30).

Отщепление водорода сильно реакционноспособным атомом хлора имеет низкую $E_{акт}$. Согласно постулату, переходное состояние достигается довольно рано, когда связь углерод — водород только слегка растянута.

Атомы и электроны еще распределены в основном так же, как в исходных веществах; атом углерода еще почти тетраэдрический. Метильная группа еще не приобрела характера свободного радикала.

Отщепление водорода менее реакционноспособным атомом брома, напротив, имеет очень высокую $E_{акт}$. Переходное состояние достигается только после того, как реакция пройдет в значительной степени и когда связь углерод — водород уже почти разорвана. Переходное состояние близко к конечным веществам по своей геометрии и распределению электронов, и углерод уже имеет почти тригональную структуру. Метильная группа приобрела уже значительный характер свободного радикала.

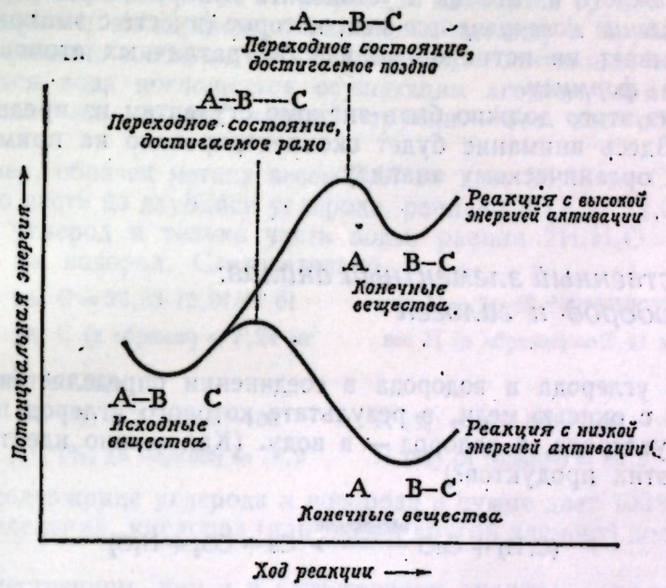


Рис. 2.13. Изменение потенциальной энергии в процессе реакции: реакционная способность и образование переходного состояния.

Для реакции, протекающей с трудом, переходное состояние достигается поздно и соответствует конечным веществам. Для реакции, протекающей легко, переходное состояние достигается рано и соответствует исходным веществам.

Таким образом, *при атаке реагентом с высокой реакционной способностью переходное состояние стремится соответствовать исходному веществу; при атаке мало реакционноспособным реагентом переходное состояние стремится соответствовать конечному веществу.*

2.26. Молекулярная формула: ее фундаментальное значение

В данной главе рассматривается строение метана, т. е. то, каким образом атомы удерживаются вместе, образуя молекулу метана. Предварительно необходимо знать, какого типа эти атомы и сколько их участвует в образовании молекулы; известно, что метан имеет формулу CH_4. Прежде чем написать структурную формулу соединения, необходимо знать его молекулярную формулу.

Основная часть этой главы была посвящена реакции замещения водорода в метане на хлор. Но сначала надо знать, что это действительно за-

мещение и что каждая стадия реакции приводит к веществу, которое содержит на один водород меньше и на один хлор больше, чем исходное соединение; следует знать, что метан последовательно превращается в CH_3Cl, CH_2Cl_2, $CHCl_3$ и CCl_4. Прежде чем обсуждать реакции органических соединений, должны быть известны молекулярные формулы получаемых соединений.

Рассмотрим, что́ следует знать для определения молекулярной формулы соединения. Необходимо провести следующее:

а) *качественный элементный анализ*, т. е. определить, атомы каких элементов входят в состав молекулы;

б) *количественный элементный анализ*, т. е. определить относительное количество каждого из атомов и установить эмпирическую формулу;

в) *определение молекулярного веса*, которое (вместе с эмпирической формулой) указывает на истинное количество различных атомов, т. е. дает *молекулярную формулу*.

Многое из этого должно быть знакомо студентам из предыдущих курсов химии. Здесь внимание будет сконцентрировано на применении этих принципов к органическому анализу.

2.27. *Качественный элементный анализ: углерод, водород и галоген*

Наличие углерода и водорода в соединении определяется **сожжением**: нагреванием с окисью меди, в результате которого углерод превращается в двуокись углерода, а водород — в воду. (Как можно идентифицировать каждый из этих продуктов?)

$$(C, H) + CuO \xrightarrow{\text{нагревание}} Cu + CO_2 + H_2O\uparrow$$

Определение галогена в органическом соединении заключается в **сплавлении** образца с **натрием** — обработке горячим расплавленным натрием, в результате которой ковалентно связанный галоген превращается в галогенид натрия. (Как можно идентифицировать ион галогена?)

$$(C, H, X) + Na \xrightarrow{\text{нагревание}} Na^+X^-$$

Сплавление с натрием используется для превращения других ковалентно связанных элементов в неорганические ионы: N в CN^- и S в S^{2-}, в частности, как описано в разд. 10.21. (Более простой метод определения галогена в некоторых органических соединениях описан в разд. 14.22.)

Используя эти методы, можно показать, что метан содержит углерод и водород, а хлористый метил — углерод, водород и хлор.

Дополнительные исследования показали, что в этих соединениях нет других элементов, кроме, возможно, кислорода, для которого не существует простого химического метода определения; наличие или отсутствие кислорода можно показать только количественным анализом.

Задача 2.4. Качественный анализ этилового спирта показал наличие только углерода и водорода; количественный анализ дал 52,1% углерода и 13,1% водорода. а) Почему следует считать, что этиловый спирт содержит кислород? б) Каково содержание кислорода в спирте?

2.28. *Количественный элементный анализ: углерод, водород и галоген*

Если известно, какие элементы входят в состав соединения, то дальше следует определить их соотношение. Для этого необходимо провести в основном такой же анализ, как и раньше, но только количественный. Чтобы определить относительные количества углерода и водорода в метане, например, необходимо полностью окислить точно измеренное количество метана и взвесить образующиеся двуокись углерода и воду.

При количественном сожжении взвешенный образец органического соединения помещают в *трубку для сожжения*, наполненную окисью меди, и нагревают до 600—800 °С; за этой трубкой находится трубка с осушающим агентом (обычно с ангидроном, перхлоратом магния) и трубка с сильным основанием (обычно с аскаритом или асбестом, пропитанным едким натром). Образующаяся вода поглощается осушающим агентом, а двуокись углерода — основанием; привес каждой трубки — это вес образовавшихся продуктов.

Например, образец метана весом 9,67 мг дает 26,53 мг CO_2 и 21,56 мг H_2O. Только часть из двуокиси углерода, равная $C/CO_2 = 12{,}01/44{,}01$, приходится на углерод и только часть воды, равная $2H/H_2O = 2{,}016/18{,}02$, приходится на водород. Следовательно,

$$\text{вес C} = 26{,}53 \cdot 12{,}01/44{,}01 \qquad \text{вес H} = 21{,}56 \cdot 2{,}016/18{,}02$$

$$\text{вес C (в образце)} = 7{,}24 \text{ мг} \qquad \text{вес H (в образце)} = 2{,}41 \text{ мг}$$

и процентный состав

$$\text{C (\%)} = 7{,}24/9{,}67 \cdot 100 \qquad \text{H (\%)} = 2{,}41/9{,}67 \cdot 100$$

$$\text{C (\%) (в образце)} = 74{,}9 \qquad \text{H (\%) (в образце)} = 24{,}9$$

Поскольку содержание углерода и водорода в сумме дает 100% в пределах ошибки определения, кислород (или любой другой элемент) должен отсутствовать.

В количественном, как и в качественном анализе, ковалентно связанный галоген должен быть превращен в ион галогена. Органическое соединение нагревают а) в бомбе с перекисью натрия или б) в запаянной трубке с азотной кислотой (*метод Карриуса*). Ион галогена, образующийся при этом, превращают в галогенид серебра, который можно взвесить.

Задача 2.5. При нагревании 7,36 мг хлористого метила в бомбе с перекисью натрия выделившийся хлорид-ион образовал 20,68 мг хлористого серебра. а) Каково процентное содержание хлора? б) Какое процентное содержание хлора должно быть в соединении с формулой CH_3Cl? Какое количество хлористого серебра должно получиться в) из 7,36 мг хлористого метилена, г) из 7,36 мг хлороформа и д) из 7,36 мг четыреххлористого углерода?

(Другие количественные методы определения будут рассмотрены ниже: анализ азота и серы в разд. 10.22; определение метоксильной группы в разд. 17.12; эквивалент нейтрализации в разд. 18.20; эквивалент омыления в разд. 20.27.)

2.29. *Эмпирическая формула*

Зная процентный состав соединения, можно рассчитать его **эмпирическую формулу** — *простейшую формулу, отражающую относительное содержание различных атомов в молекуле*. Например, согласно количественному анали-

зу, в 100 г (взято для удобства) метана содержится 74,9 г углерода и 24,9 г водорода. Деление каждой величины на соответствующий атомный вес дает количество грамм-атомов каждого элемента:

$$\text{для C:}\quad \frac{74,9}{12,01} = 6,24 \text{ г-атома}$$

$$\text{для H:}\quad \frac{24,9}{1,008} = 24,7 \text{ г-атома}$$

Поскольку грамм-атом одного элемента содержит такое же количество атомов, как и грамм-атом любого другого элемента, то известно теперь относительное число атомов углерода и водорода в метане: $C_{6,24}H_{24,7}$. Сокращение полученных чисел так, чтобы получить простейшие отношения целых чисел, дает эмпирическую формулу метана CH_4.

$$C = 6,24/6,24 = 1, \qquad H = 24,7/6,24 = 3,96 \text{ (приблизительно 4)}$$

Задача 2.6. Рассчитайте процентный состав и затем эмпирическую формулу следующих соединений: а) При сожжении 3,02 мг образца соединения образовалось 8,86 мг двуокиси углерода и 5,43 мг воды. б) При сожжении 8,23 мг образца соединения образовалось 9,26 мг двуокиси углерода и 3,94 мг воды. Анализ 5,32 мг образца того же соединения по методу Карнуса дал 13,49 мг хлористого серебра.

2.30. *Определение молекулярного веса: метод определения плотности пара. Молекулярная формула*

Теперь уже известны атомы, из которых состоит молекула и их количество. Это находит свое отражение в эмпирической формуле.

Но это еще не все. Молекула метана, например, в соответствии с ее эмпирической формулой может содержать один атом углерода и четыре атома водорода, или два атома углерода и восемь атомов водорода, или любое другое число, кратное CH_4. Необходимо определить **молекулярную формулу** — *формулу, показывающую истинное число различных атомов в молекуле.*

Для установления молекулярной формулы необходимо определить молекулярный вес. Из курса общей химии известно несколько методов определения. Поскольку рассматриваемые соединения представляют собой летучие жидкости, то лучше использовать **метод определения плотности пара** (*метод Дюма* или *метод Мейера*). Измеряется объем известного количества газа при определенных температуре и давлении и из этих данных рассчитывается вес газа, занимающего объем 22,4 л при нормальных условиях [0 °C и 760 мм рт. ст. ($10,13 \cdot 10^4$ Па)]; этот вес и является молекулярным весом.

Например, найдено, что 0,309 г метана занимают 488 мл при 23 °C и 737 мм рт. ст. ($9,83 \cdot 10^4$ Па). При нормальных условиях 0,309 г будут занимать объем

$$\frac{273}{273+23} \times \frac{737}{760} \times 488 = 436 \text{ мл}$$

и вес 22 400 мл метана будет

$$\frac{22400}{436} \times 0,309 = 15,9 \text{ г}$$

Определение показывает, что молекулярный вес метана составляет около 15,9. Из возможных молекулярных формул формула CH_4 (молекулярный вес 16,04) ближе к истине, чем C_2H_8 (молекулярный вес 32,08) или любая другая. В данном случае эмпирическая и молекулярная формулы совпадают.

Рассмотрим другой пример: *этан* имеет эмпирическую формулу CH_3. Определение плотности пара дает молекулярный вес около 30. Из возможных молекулярных формул единственно правильной должна быть C_2H_6, молекулярный вес 30,07.

Определение молекулярного веса *криоскопическим методом* описано в разд. 10.23, а *масс-спектрометрическим методом* — наиболее точным из всех известных методов — в разд. 13.2.

Задача 2.7. Количественный элементный анализ дал эмпирическую формулу CH. Найдено, что 0,265 г этого соединения занимают объем 105 мл при 99 °C и 733 мм рт. ст. ($9,77 \cdot 10^4$ Па). Определите: а) молекулярный вес, б) молекулярную формулу и в) правильный молекулярный вес.

Задача 2.8. При сожжении 5,17 мг образца соединения образовалось 10,32 мг двуокиси углерода и 4,23 мг воды. 0,156 г этого соединения занимают объем 53 мл при 100 °C и 760 мм рт. ст. ($10,13 \cdot 10^4$ Па). Какова молекулярная формула этого соединения?

ЗАДАЧИ

1. Рассчитайте процентный состав соединений А, Б и В на основании следующих данных элементного анализа:

	Вес образца, мг	Вес CO_2, мг	Вес H_2O, мг	Вес AgCl, мг
А	4,37	15,02	2,48	—
Б	5,95	13,97	2,39	7,55
В	4,02	9,14	3,71	—

2. Каков процентный состав следующих соединений:

а) C_3H_7Cl в) $C_3H_8O_2$ д) CH_4ON_2
б) C_2H_6O г) $C_3H_8O_2N_2S$ е) C_6H_8NCl

3. Рассчитайте эмпирические формулы соединений, если известен их процентный состав.

а) 85,6% C, 14,4% H г) 29,8% C, 6,3% H, 44,0% Cl
б) 92,2% C, 7,8% H д) 48,7% C, 13,6% H, 37,8% N
в) 40,0% C, 6,7% H е) 25,2% C, 2,8% H, 49,6% Cl

Помните, что кислород непосредственно не определяется.

4. Качественный анализ *папаверина*, одного из алкалоидов опиума, показал наличие углерода, водорода и азота. Количественный анализ привел к следующим данным: 70,8% C, 6,2% H и 4,1% N. Рассчитайте эмпирическую формулу папаверина.

5. *Метиловый оранжевый*, кислотно-основной индикатор, представляет натриевую соль кислоты, которая содержит углерод, водород, азот, серу и кислород. Количественный анализ дал 51,4% углерода, 4,3% водорода, 12,8% азота, 9,8% серы и 7,0% натрия. Какова эмпирическая формула метилового оранжевого?

6. Сожжение 6,51 мг соединения дало 20,47 мг двуокиси углерода и 8,36 мг воды. При 100 °C и 760 мм рт. ст. ($10,13 \cdot 10^4$ Па) 0,284 г соединения занимают объем 100 мл. Рассчитайте: а) процентный состав, б) эмпирическую формулу и в) молекулярную формулу соединения.

7. Анализ жидкого соединения дал 40,0% углерода и 6,7% водорода. При 200 °C и 760 мм рт. ст. ($10,13 \cdot 10^4$ Па) 10 мг соединения занимают объем 6,47 мл. Какова молекулярная формула соединения?

8. Соединение с той же эмпирической формулой, что и в задаче 7, представляет собой газ при комнатной температуре; 10 мг его занимают объем 8,15 мл при 25 °C и 760 мм рт. ст. ($10,13 \cdot 10^4$ Па). Какова его молекулярная формула?

9. Анализ *индиго*, важного красителя, дает следующие цифры: 73,3% углерода, 3,8% водорода и 10,7% азота. Определение молекулярного веса дало величину в пределах 250—275. Какова молекулярная формула индиго?

10. Анализ газа дал следующие результаты: 82,7% углерода и 17,3% водорода. Стеклянная бомба, наполненная газом при 22 °C и 739 мм рт. ст. ($9,85 \cdot 10^4$ Па), весила 195,10 г. Вес эвакуированного сосуда равен 194,52 г; сосуд, наполненный водой, — 444,50 г. Рассчитайте молекулярную формулу соединения.

11. Гормон *инсулин* содержит 3,4% серы. а) Каков минимальный молекулярный вес инсулина? б) Молекулярный вес инсулина равен 5743; сколько атомов серы, по всей вероятности, имеется в молекуле?

12. Рассчитайте ΔH следующих реакций:

а—г) $H_2 + X_2 \longrightarrow 2HX$, где X = F, Cl, Br, I;

д) $C_2H_6 + Br_2 \longrightarrow C_2H_5Br + HBr$;

е) $C_6H_5CH_3 + Br_2 \longrightarrow C_6H_5CH_2Br + HBr$;

ж) $H_2C{=}CHCH_3 + Br_2 \longrightarrow H_2C{=}CHCH_2Br + HBr$.

з) Реакции (д), (е) и (ж) протекают по свободнорадикальному механизму, как и галогенирование метана. Рассчитайте ΔH каждой стадии в этих трех реакциях.

13. Возможный механизм хлорирования метана включает следующие стадии:

(1) $Cl_2 \longrightarrow 2Cl\cdot$

(2) $Cl\cdot + CH_4 \longrightarrow CH_3Cl + H\cdot$

(3) $H\cdot + Cl_2 \longrightarrow HCl + Cl\cdot$

и затем (2), (3), (2), (3) и т. д.

а) Рассчитайте ΔH каждой стадии. б) Почему этот механизм кажется менее вероятным, чем принятый и приведенный в разд. 2.12? (Дополнительные данные, свидетельствующие против этого альтернативного механизма, будут даны в разд. 7.9.)

14. а) Свободные метильные радикалы реагируют с метаном по следующей схеме:

$$CH_3\cdot + CH_4 \longrightarrow CH_4 + CH_3\cdot \qquad (1)$$

Исходя из данных прочностей связей, участвующих в реакции, покажите, почему происходит написанная выше реакция, а не реакция (2)?

$$CH_3\cdot + CH_4 \longrightarrow CH_3{-}CH_3 + H\cdot \qquad (2)$$

б) Реакция (1) имеет $E_{акт}$, равную 13 ккал (54,43·10³ Дж). В разд. 2.12 она была приведена как возможная (но не дающая результата) на основании вероятности столкновений. Насколько вероятна реакция (1) в смеси CH_4 и Cl_2 (50 : 50)? (См. разд. 2.22 и 2.20.)

15. Бромирование метана замедляется при добавлении довольно большого количества HBr. а) Предложите возможное объяснение этому факту (см. разд. 2.19). б) Объясните, почему HCl не влияет таким же образом на хлорирование? в) Любая реакция замедляется по мере расходования реагентов и уменьшения их концентрации. Как объяснить тот факт, что бромирование метана замедляется очень сильно — сильнее, чем, например, хлорирование метана?

16. Смесь H_2 и Cl_2 не реагирует в темноте при комнатной температуре. При высоких температурах или при освещении светом (с длиной волны, поглощаемой хлором) происходит бурная реакция и образуется HCl. Фотохимическая реакция приводит к образованию миллиона молекул HCl на каждый поглощенный фотон. Присутствие небольшого количества кислорода сильно замедляет реакцию. а) Предложите возможный механизм для объяснения этих фактов. б) Объясните, почему смесь H_2 и I_2 не ведет себя так же (иодистый водород на самом деле образуется, но по другому механизму).

17. Ток паров тетраметилсвинца $(CH_3)_4Pb$ пропускают через кварцевую трубку, нагреваемую в одном месте; в месте нагревания появляется металлическое зеркало и из трубки выделяется газ — этан. Трубку нагревают ближе металлического зеркала свинца, продолжая пропускать тетраметилсвинец; в месте нагревания появляется новое зеркало, а старое зеркало исчезает и из трубки выходит тетраметилсвинец. Подобные эксперименты, проведенные Панетом в Берлинском университете, считают первым доказательством существования короткоживущих свободных радикалов, аналогичных метилу. а) Как эти экспериментальные результаты можно объяснить с точки зрения образования промежуточных свободных радикалов? б) Чем дальше от металлического зеркала нагревалась трубка, тем медленнее исчезало старое зеркало. Объясните.

3 | Стереохимия. I

3.1. Стереохимия и стереоизомерия

В основе органической химии как науки лежит связь между строением молекул и их свойствами. Область химии, изучающая *пространственное строение* молекул, называется **стереохимией** (от греческого слова *stereos* — пространственный).

Одним из аспектов стереохимии является *стереоизомерия*. Напомним, что изомерами называются различные соединения, имеющие одинаковую молекулярную формулу. Изомеры, отличающиеся друг от друга *только* расположением атомов в пространстве (но имеющие один и тот же порядок связи атомов), называются **стереоизомерами**.

Существуют пары стереоизомеров, настолько мало отличающиеся по строению и, следовательно, по свойствам, что из всех физических свойств у них различно только одно, которое можно измерить специальным прибором, с помощью поляризованного света. Использование этих стереоизомеров — один из наиболее чувствительных методов изучения механизмов органических реакций. Обычно для исследования берут один из этих изомеров, но не потому, что он отличается от обычных соединений в стереохимическом отношении; использование такого изомера позволяет обнаружить то, что нельзя увидеть на обычных соединениях. Несмотря на большое сходство, один изомер из пары стереоизомеров может служить питательной средой для бактерий, обладать свойствами антибиотика или сильного стимулятора сердечной деятельности, в то время как второй изомер неактивен.

В настоящей главе показано, как предсказать существование таких изомеров, называемых *энантиомерами,* как изобразить их и обозначить и, в общем виде, как сравнивать их свойства. В следующих главах используется весь материал, приведенный в этой главе, но постепенно от обсуждения вопроса, что́ *представляют собой* эти стереоизомеры, мы перейдем к тому, как они образуются, как ведут себя в химических реакциях и как их можно использовать.

В разд. 5.5 и 5.6 и гл. 7 рассматривается другой тип стереоизомеров — *диастереомеры.* В разд. 4.32 и гл. 7 начинается изучение *химии* стереоизомеров, т. е. реакций, в которых они служат исходными или конечными веществами (или и теми и другими). В разд. 4.3—4.7 и гл. 9 даны основы *конформационного анализа,* которые используются в дальнейшем изложении.

3.2. Число стереоизомеров и тетраэдрический атом углерода

В предыдущих разделах рассматривались только метан и несколько продуктов его замещения; все эти соединения необходимы для того, чтобы начать изучение стереохимии. Любое, даже очень сложное, соединение, в кото-

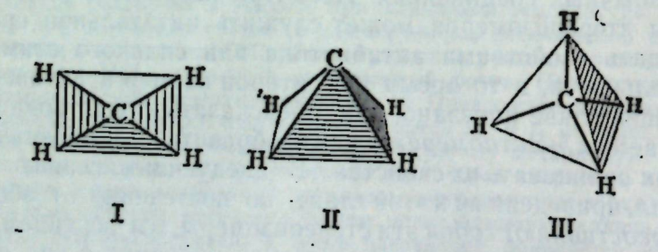
ром имеется атом углерода, связанный с четырьмя другими атомами, можно рассматривать как производное метана; кроме того, все, что известно о форме молекулы метана, можно применить к значительно более сложным молекулам.

Данные дифракции электронов, дифракции рентгеновских лучей и спектроскопии показывают, что, если атом углерода связан с четырьмя другими атомами, его связи направлены к углам тетраэдра. Еще в 1874 г., за много лет до того, как стало возможным прямое определение строения молекул, Вант-Гофф, будучи студентом Утрехтского университета, предположил, что атом углерода имеет тетраэдрическое строение. Его предположение было основано на данных о **числе изомеров.**

Независимо от природы атома Y *существует только одно вещество с формулой* CH_3Y. Хлорирование метана приводит только к одному соединению с формулой CH_3Cl; бромирование также дает лишь одно вещество с формулой CH_3Br. Аналогично известно только одно соединение CH_3F и только одно соединение CH_3I. То же самое справедливо и для случая, когда Y представляет собой не атом, а группу атомов (если только эта группа не настолько сложна, что сама проявляет изомерию); существует только одно вещество CH_3OH, лишь одно CH_3COOH и только одно CH_3SO_3H.

На основании этих данных можно предположить, что все атомы водорода в метане эквивалентны, так что замещение любого из них приводит к одному и тому же продукту. Если бы атомы водорода в метане были неэквивалентны, то замещение одного из них приводило бы к веществу, отличному от продукта замещения другого атома водорода, и образовывались бы изомерные продукты замещения.

Как же расположить атомы в метане так, чтобы четыре атома водорода были эквивалентны? Существует три таких расположения: *плоское* (I), когда атом углерода находится в центре прямоугольника (или квадрата), а атомы водорода в его углах; *пирамидальное* (II), когда атом углерода находится в вершине пирамиды и атомы водорода в углах квадратного основания, и *тетраэдрическое* (III), когда атом углерода находится в центре тетраэдра, а атомы водорода в его углах.



Как же установить, что каждое из этих расположений может привести только к одному веществу с формулой CH_3Y? Для ответа на подобные вопросы следует использовать молекулярные модели. (Чтобы получить структуры I и II, для которых не подходят углы связей обычных молекулярных моделей, можно использовать шарики из пластилина и палочки.) Строят две идентичные модели I. В одной модели на атом Y заменен верхний правый атом водорода, который можно представить шариком другого цвета, а в другой модели заменен правый нижний атом водорода. Далее смотрят, одинаковы ли эти модели, т. е. можно ли какими-либо манипуляциями, кроме разрыва и образования связей, *совместить* их. Если две модели совместимы, то они представляют две молекулы одного и того же соединения; если модели несовместимы, то они представляют молекулы различных соединений, которые, поскольку они имеют одинаковые молекулярные формулы, обозначаются как

изомеры (стр. 36). Независимо от того, какой атом водорода замещается в структуре I (или II, или III), получается одно и то же соединение. При любом другом расположении атомов, кроме этих трех, при замещении образуется больше одной структуры.

Когда речь идет о соединениях формулы CH_3Y, данные о числе изомеров ограничивают выбор структуры метана только одной из этих трех возможностей.

Задача 3.1. Сколько изомеров возможно для соединения с формулой CH_3Y, если бы метан имел строение пирамиды, в основании которой лежал бы *прямоугольник*? Каковы эти изомеры? (Если вы затрудняетесь ответить на этот вопрос сейчас, то ответьте на него после изучения разд. 3.7.)

Для любого атома Y *и для любого атома* Z *было найдено только одно вещество с формулой* CH_2YZ. Галогенирование метана, например, дает только одно соединение с формулой CH_2Cl_2, одно соединение CH_2Br_2 и одно соединение CH_2ClBr.

Из трех возможных структур метана только одна — тетраэдрическая — соответствует этим данным.

Задача 3.2. Сколько изомеров с формулой CH_2YZ следовало бы ожидать для каждой из следующих структур метана: а) структуры I с атомом углерода в центре прямоугольника; б) структуры I с атомом углерода в центре квадрата; в) структуры II; г) структуры III?

Таким образом, только тетраэдрическая структура метана согласуется с данными о числе изомеров. Правда, это отрицательное доказательство, поскольку возможно, что существуют изомеры, которые не были выделены или обнаружены из-за недостаточно высокого уровня эксперимента. Но, как уже говорилось выше, любое соединение, содержащее углерод, связанный с четырьмя другими атомами, можно рассматривать как производное метана; при синтезе сотен тысяч соединений такого типа число получаемых изомеров всегда соответствовало концепции тетраэдрического атома углерода.

Имеется еще дополнительное положительное доказательство тетраэдрического строения углеродного атома, а именно существование изомеров, *энантиомеров*, которые были предсказаны для соединений с формулой CWXYZ. Именно существование энантиомеров подтвердило теорию Вант-Гоффа о тетраэдрическом строении атома углерода. Чтобы понять, что́ же представляют собой энантиомеры, необходимо сначала познакомиться со свойством, называемым *оптической активностью*.

3.3. Оптическая активность. Плоскополяризованный свет

Свет обладает определенными свойствами, которые лучше всего объяснять с точки зрения волновой теории света: свет представляет собой волну, электромагнитные колебания которой происходят в плоскостях, перпендикулярных направлению распространения света. Существует бесчисленное множество плоскостей, проходящих через линию распространения света, и для обычного света колебания совершаются во всех плоскостях. На рис. 3.1 представлена схема электромагнитных колебаний луча обычного света, которые происходят в плоскостях, перпендикулярных линии распространения света

(линии между глазом наблюдателя и бумагой). **Плоскополяризованный свет** — *это свет, колебания которого совершаются только в одной из возможных плоскостей*. Обычный свет превращают в плоскополяризованный, пропуская его через пластинки, сделанные из материала, называемого поляроидом, или через кристаллы *кальцита* (особая кристаллическая форма $CaCO_3$), расположенные таким образом, что они образуют так называемую *призму Николя*.

Оптически активным веществом *является вещество, которое вращает плоскость поляризованного света*. Когда луч такого света, колебания которого происходили в определенной плоскости, выходит из оптически активного вещества, то его колебания уже совершаются в другой плоскости.

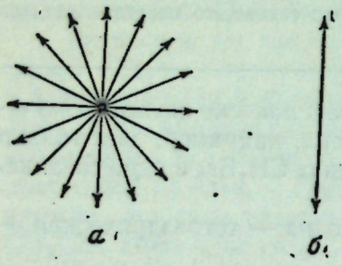


Рис. 3.1. Схематическое изображение обычного (*а*) и плоскополяризованного (*б*) света. Свет распространяется перпендикулярно плоскости рисунка; колебания происходят в плоскости рисунка.

3.4. Поляриметр

Как же можно обнаружить вращение плоскости поляризации света, т. е. проявление оптической активности? Обнаружить и измерить оптическую активность можно с помощью прибора, называемого **поляриметром**. Схема этого прибора представлена на рис. 3.2. Он состоит из источника света и двух поляроидов или призм Николя; между ними помещается трубка с исследуемым веществом. Призмы Николя расположены таким образом, что свет проходит через одну из них (*поляризатор*), затем через трубку, затем через вторую призму (*анализатор*) и наконец попадает в глаз наблюдателя. Если трубка пустая, то максимум света проходит через систему, когда две призмы расположены таким образом, что они пропускают свет, колебания которого совершаются в одной и той же плоскости. Если поворачивать вторую призму, то интенсивность света уменьшается и достигает минимума, когда призма расположена перпендикулярно своему первоначальному положению.

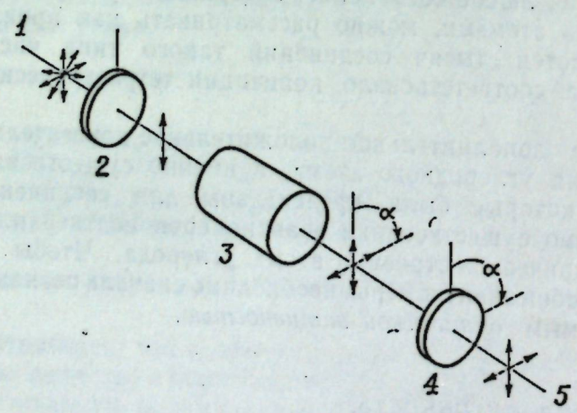


Рис. 3.2. Схема поляриметра.

1 — источник света; *2* — поляризатор; *3* — трубка с веществом; *4* — анализатор; *5* — глаз наблюдателя. Сплошными и пунктирными стрелками обозначено направление плоскости поляризации соответственно до и после прохождения света через оптически активное вещество. α—угол вращения.

Расположим призмы таким образом, чтобы их плоскости поляризации были ориентированы одинаково, т. е. чтобы проходило максимальное количество света. (На практике легче определить минимум, чем максимум; принцип остается тем же.) Поместим исследуемый образец в трубку. Если вещество не вращает плоскости поляризации, то сохраняется максимальное пропускание света; говорят, что вещество **оптически неактивно**. Если же вещество вращает плоскость поляризации, то плоскость поляризации света, выходящего из трубки, уже не будет совпадать с плоскостью поляризации второй призмы; т. е. чтобы получить максимум пропускания света, вторую призму необходимо повернуть для совмещения ее плоскости с этой новой плоскостью; в этом случае говорят, что вещество **оптически активно**. Если вращение плоскости поляризации и, следовательно, вращение второй призмы совершается вправо (по часовой стрелке), то вещество является **правовращающим**; если вращение происходит влево (против часовой стрелки), вещество является **левовращающим**.

Можно определить не только сам факт вращения плоскости поляризации и его направление, но также и *величину вращения*. Величина вращения характеризуется числом градусов, на которые поворачивают анализатор для получения максимума прохождения света. Обозначения (+) и (—) используются для обозначения правого и левого вращения соответственно.

Молочная кислота (стр. 79), выделенная из работающей мышцы, вращает плоскость поляризации вправо и известна как *правовращающая* молочная кислота, или (+)-молочная кислота. 2-Метилбутанол-1, полученный из сивушного масла (побочного продукта ферментативного брожения крахмала), вращает плоскость поляризации влево и известен как *левовращающий* 2-метилбутанол-1 или (—)-2-метилбутанол-1.

3.5. Удельное вращение

Оптическое вращение создается отдельными молекулами оптически активного соединения, и величина вращения зависит от *числа молекул, которые свет встречает при прохождении через трубку с веществом*.

В трубке длиной 20 см свет встретит в 2 раза больше молекул, чем в трубке длиной 10 см, и вращение будет вдвое больше. Если активное соединение находится в растворе, то число молекул, взаимодействующих со светом, будет зависеть от концентрации. При заданной длине трубки свет будет взаимодействовать с в 2 раза большим числом молекул в растворе 2 г вещества в 100 мл растворителя, чем в растворе 1 г вещества в 100 мл растворителя, и вращение будет вдвое больше. При определенной длине трубки и концентрации величина вращения, так же как и направление, будут характерными для каждого индивидуального оптически активного соединения.

Удельное вращение — это величина вращения, наблюдаемая в трубке длиной 1 дм для раствора, содержащего 1 г исследуемого вещества в 1 мл. Его обычно рассчитывают из наблюдаемого вращения в трубке любой длины и при различных концентрациях по формуле

$$[\alpha] = \frac{\alpha}{ld}$$

$$\text{Удельное вращение} = \frac{\text{Наблюдаемое вращение (в градусах)}}{\text{Длина трубки (в дм)} \times \text{г/мл}}$$

где d — плотность чистой жидкости или концентрация раствора.

Удельное вращение представляет собой такое же свойство соединения, как температуры плавления и кипения, плотность или показатель преломления. Удельное вращение 2-метилбутанола-1, выделенного из сивушного мас-

ла $[\alpha]_D^{20} = -5{,}756°$ (0,100 рад), где 20 обозначает температуру, а D — длину волны света, при которой производится измерения [D-линия натрия, 5893 Å (589,3 нм)].

Задача 3.3. Концентрация раствора холестерина в хлороформе равна 6,15 г в 100 мл раствора. а) При измерении вращения в трубке длиной 5 см получили вращение —1,2° (0,021 рад). Рассчитайте удельное вращение холестерина. б) Какое вращение будет наблюдаться для этого же раствора в трубке длиной 10 см? в) Какое вращение будет наблюдаться, если 10 мл этого раствора разбавить до объема 20 мл и измерения проводить в трубке 5 см?

Задача 3.4. Образец чистой жидкости в трубке длиной 10 см имеет вращение + 45° (0,785 рад). Как определить, что удельное вращение [α] действительно равно +45° (0,785 рад), а не —315° (5,497 рад), +405° (7,067 рад) или +765° (13,349 рад)?

3.6. Открытие энантиомерии

Явление оптической активности было открыто в 1815 г. физиком Жаном Батистом Био в Коллеж де Франс.

В 1848 г. в Высшей школе (École Normale) в Париже химик Луи Пастер сделал ряд наблюдений, позднее приведших его к предположению, которое легло в основу стереохимии. Пастер, в те времена еще молодой человек, пришел в Высшую школу из Королевского колледжа в Безансоне (где он получил степень бакалавра с оценкой удовлетворительно по химии) и только что получил степень доктора наук. Он проводил опыты по кристаллографии и, повторяя более ранние работы по изучению солей винной кислоты, заметил то, чего никто ранее не замечал: оптически неактивный натрийаммонийтартрат существовал в виде двух типов кристаллов, которые были *зеркальными изображениями* друг друга. Используя увеличительное стекло и пинцет, он осторожно и тщательно разделил смесь на две части — правоориентированные и левоориентированные кристаллы, так же как разделяют левые и правые перчатки, лежащие вместе в одной коробке. Исходная смесь была оптически неактивной, но водные растворы каждой группы кристаллов оказались *оптически активными*! Удельное вращение двух растворов было совершенно *одинаковым по величине, но разным по знаку*, т. е. один раствор вращал плоскость поляризованного света вправо, а другой раствор — на такое же число градусов влево. Остальные свойства обоих веществ были совершенно идентичны.

Поскольку различное оптическое вращение наблюдалось *для растворов*, Пастер сделал вывод, что это характеризует *молекулы*, а не кристаллы. Он предположил, что молекулы, образующие две группы «зеркальных» кристаллов, являются *зеркальными изображениями друг друга*. Пастер предположил существование изомеров, строение которых отличается только тем, что они являются зеркальными изображениями друг друга, и свойства которых отличаются только направлением вращения плоскости поляризованного света.

Вант-Гоффу оставалось только указать на то, что тетраэдрический атом углерода объясняет как отсутствие изомеров для соединений формулы CH_3Y и CH_2XY, так и существование зеркальных изомеров (*энантиомеров*), аналогичных пастеровским винным кислотам.

3.7. Энантиомерия и тетраэдрический атом углерода

Теперь необходимо убедиться в том, что зеркальные изомеры действительно существуют. Исходя из реального тетраэдрического строения атома углерода, построим модель соединения CWXYZ, используя шарики различного цвета для обозначения различных атомов или групп W, X, Y и Z. Представим, что модель находится перед зеркалом, и соберем вторую модель, которая является зеркальным изображением первой. Таким образом, имеются две модели, которые выглядят примерно так:

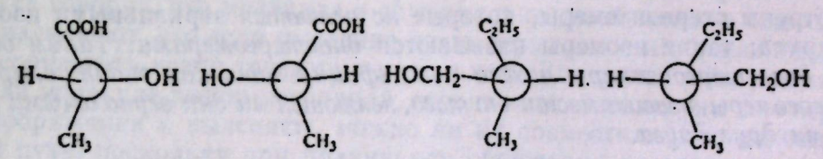


и обозначают



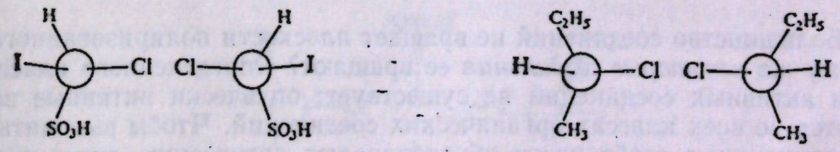
не совмещаются: изомеры

Совместимы ли эти две модели? Нет. Мы можем их вращать и перемещать в пространстве (не допуская разрыва связей); при этом можно совместить только две группы, а две другие не совместятся. Модели не совмещаются и, следовательно, представляют собой два изомера, имеющих формулу CWXYZ.



молочная кислота *2-метилбутанол-1*

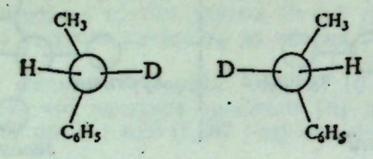
Зеркальные изомеры существуют реально и, кроме винной кислоты, известны тысячи таких соединений. Здесь приведены две изомерные молочные кислоты и два 2-метилбутанола-1, две хлориодметансульфокислоты и два *втор*-бутилхлорида.



хлориодметансульфокислота *втор-бутилхлорид*

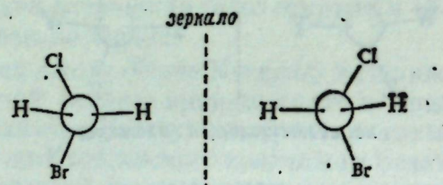
Как видно из приведенных формул, структуры каждой пары являются зеркальными изображениями; при помощи моделей можно показать, что они несовместимы и поэтому представляют изомеры. (На самом деле это уже проверено, поскольку модели, сделанные для CWXYZ, могут обозначать любую из них.)

В данном случае нет необходимости знать химические свойства этих соединений или даже какую структуру обозначает определенный набор букв (—COOH или CH_2OH); можно только сказать, *одинаковы* или *различны* атомы или группы и можно или нельзя совместить модель с ее зеркальным изображением. Даже два изотопа одного элемента, например протий (обычный водород) и дейтерий (тяжелый водород), достаточно различаются, чтобы вызвать определенную изомерию.



α-дейтероэтилбензол

Следует помнить, что *все* предметы имеют зеркальное изображение, включая и все молекулы. Большинство молекул, однако, совместимо с их зеркальными изображениями, как, например, хлорбромметан, и не проявляет зеркальной изомерии.



хлорбромметан,
зеркальные изображения совместимы: нет изомерии

Зеркальные изомеры называются *энантиомерами*. Поскольку энантиомеры отличаются друг от друга только распределением атомов в пространстве, то они принадлежат к классу *стереоизомеров*. В разд. 5.6 и гл. 7 будут рассмотрены стереоизомеры, которые *не являются* зеркальными изомерами друг друга; такие изомеры называются *диастереомерами*. *Таким образом, любые два стереоизомера можно классифицировать как энантиомеры или диастереомеры в зависимости от того, являются ли они зеркальными изображениями друг друга.*

Несовместимость зеркальных изомеров, которая приводит к существованию энантиомеров, также обусловливает их оптическую активность; поэтому энантиомеры часто называют *оптическими изомерами* (одним из типов). В книге этот термин не используется, поскольку ему трудно дать определение (на деле его часто употребляют без определения), и польза от него сомнительна.

3.8. Энантиомерия и оптическая активность

Большинство соединений не вращает плоскости поляризованного света. Почему же *некоторые соединения* ее вращают? Определенного класса оптически активных соединений не существует; оптически активные вещества имеются во всех классах органических соединений. Чтобы выяснить, какие же структурные особенности обусловливают оптическую активность, рассмотрим подробнее, что происходит, когда луч поляризованного света проходит через образец одного чистого соединения.

Когда луч поляризованного света проходит через отдельную молекулу, почти в каждом случае плоскость его поляризации незначительно поворачивается вследствие взаимодействия с заряженными частями молекулы; направление и величина вращения изменяются в зависимости от ориентации определенной молекулы по отношению к лучу. У большинства соединений из-за

беспорядочной ориентации большого числа молекул, входящих в состав даже минимального количества чистого соединения, для каждой молекулы, которую встречает луч, существует другая (идентичная) молекула, ориентированная *как зеркальное изображение первой*, которая компенсирует ее эффект. В результате вращения не наблюдается, т. е. вещество оптически неактивно. Таким образом, отсутствие оптической активности — свойство не отдельных молекул, а следствие *беспорядочного распределения молекул, которые могут служить зеркальными изображениями друг друга.*

Следовательно, для отсутствия оптической активности необходимо, чтобы одна молекула соединения была зеркальным изображением другой. Но в случае соединения CWXYZ (разд. 3.7) имеют дело с молекулой, чье зеркальное изображение является не другой идентичной молекулой, а молекулой отличного изомерного соединения. В чистом образце одного энантиомера ни одна молекула не может быть зеркальным изображением другой; вращения отдельных молекул не компенсируют друг друга, и в результате наблюдается оптическая активность. Таким образом, несовместимость зеркальных изображений, обусловливающая энантиомерию, ответственна и за оптическую активность.

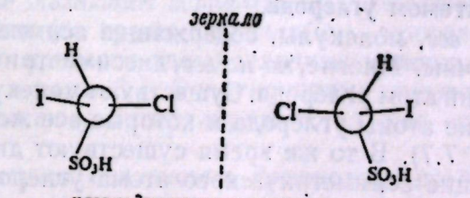
3.9. Предсказание энантиомерии. Диссимметрия

Молекулы, несовместимые с их зеркальными изображениями, называются диссимметричными.

Диссимметрия — необходимое и достаточное условие для существования энантиомерии. Другими словами: *соединение, молекулы которого диссимметричны, может существовать в виде энантиомеров; соединение, молекулы которого не диссимметричны, не может существовать в виде энантиомеров.*

Когда говорят, что молекула и ее зеркальное изображение совместимы, то подразумевают, что если мысленно взять зеркальное изображение, то его можно совместить всеми точками с молекулой. Для того чтобы решить, является ли молекула диссимметричной, строят модели молекулы и ее зеркального изображения и выясняют, можно ли их совместить. Это наиболее надежный путь, поскольку при правильном обращении с моделями он приводит к правильному ответу. Этот прием будет использоваться ниже, пока читатель твердо не усвоит сущность явления. Вообще же построение моделей незаменимо при изучении новых типов соединений.

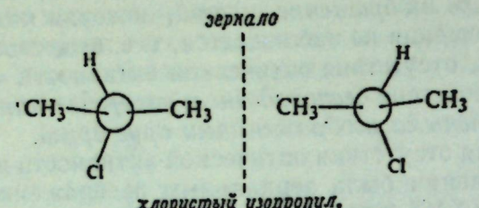
После того как будет достаточно хорошо усвоено обращение с моделями, можно нарисовать их изображения и мысленно попытаться совместить уже их. Некоторые из них несовместимы, как, например, приведенные ниже:



хлориодметансульфокислота,
зеркальные изображения не совместимы: энантиомеры

Эти молекулы диссимметричны, отсюда следует, что хлориодметансульфокислота может существовать в виде энантиомеров, структуры которых приведены выше.

Для некоторых соединений зеркальные изображения их молекул совместимы, например:



хлористый изопропил,
зеркальные изображения совместимы: нет энантиомеров

Эти молекулы не диссимметричны, и мы действительно знаем, что хлористый изопропил не может существовать в виде энантиомеров.

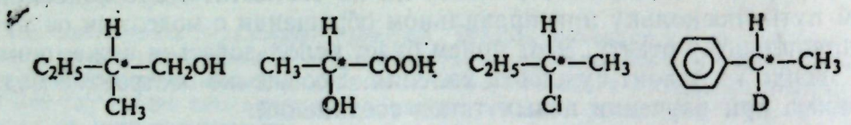
«Я называю любую геометрическую фигуру или любую группу точек хиральной и говорю, что она обладает хиральностью, если ее зеркальное изображение не может быть совмещено с ней» (Лорд Кельвин, 1893 г.).

В 1964 г. Кан, Ингольд и Прелог (см. стр. 88) предложили использовать термины «хиральный» и «хиральность» в смысле, данном Кельвином как синонимы слов «диссимметричный» и «диссимметрия». К сожалению, эти последние термины приняты уже довольно широко. Кроме того, термин «хиральность» использовался совершенно в другом смысле, а именно в смысле «спиральности» определенной молекулы (Кан, Ингольд, Прелог использовали термин «хиральность» для обозначения наличия спиральности. Они ставили вопрос: «Имеет ли данная перчатка хиральность?», а не: «Какую хиральность — левую или правую — имеет эта перчатка?»)

Независимо от терминологии, несовместимость зеркального изображения с оригиналом является необходимым и достаточным условием для энантиомерии; это также необходимое, но не достаточное условие для появления оптической активности разд. 3.13).

3.10. Асимметрический атом углерода

Все до сих пор рассмотренные диссимметричные молекулы принадлежат к типу CWXYZ, т. е. в каждой молекуле имеется атом углерода (C*), связанный с четырьмя различными группами.



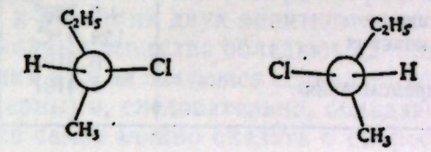
2-метилбутанол-1 *молочная кислота* *втор-бутилхлорид* *α-дейтероэтилбензол*

Атом углерода, связанный с четырьмя различными группами, называется **асимметрическим атомом углерода.**

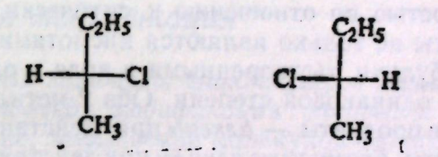
Многие, *но не все*, молекулы, содержащие асимметрический атом углерода, диссимметричны. Многие, *но не все*, диссимметричные молекулы содержат асимметрический атом углерода. Существуют молекулы, в которых имеются асимметрические атомы углерода и которые все же не являются диссимметричными (разд. 7.7). В то же время существуют диссимметричные молекулы, не содержащие асимметрического атома углерода (например, задача 15, стр. 262).

Таким образом, наличие или отсутствие асимметрического атома углерода не является критерием диссимметрии. Однако большинство диссимметричных молекул, рассматриваемых в этой книге, содержат асимметрический атом углерода, и полезно научиться выявлять такие атомы; если асимметрический атом найден, то следует выяснить, диссимметрична ли молекула и, следовательно, может ли данное соединение существовать в виде энантиомеров. В разд. 7.7 будет показано, как распознавать молекулы, которые могут не быть диссимметричными, несмотря на наличие асимметрических атомов углерода; такие молекулы содержат более одного асимметрического атома.

После ознакомления с моделями и их изображениями можно перейти к более простым изображениям молекул с асимметрическим атомом углерода, которые можно нарисовать значительно быстрее. Однако к этому методу необходимо подходить с особой осторожностью и строго соблюдать правила его использования. Рисуют крест и у четырех концов помещают четыре группы, которые связаны с асимметрическим углеродом. Подразумевается, что асимметрический атом находится в точке пересечения линий. Принято, что такое изображение соответствует определенной структуре: *горизонтальная линия соответствует связям, направленным от плоскости бумаги к наблюдателю, а вертикальная линия — связям, идущим за плоскость бумаги.*



можно представить как



Чтобы проверить, совместимы ли эти два плоских изображения трехмерных объектов, следует соблюдать определенную последовательность в работе и придерживаться определенных правил. Во-первых, эти изображения используются только для молекул с асимметрическим атомом углерода. Во-вторых, после того как нарисовано первое изображение, рисуется второе, зеркальное изображение. (*Произвольное* написание этих формул может привести к совершенно *неправильным* выводам о числе изомеров.) В-третьих, мысленно можно перемещать эти формулы на бумаге или вращать их, *но нельзя вынимать из плоскости бумаги.* Этот метод очень удобен, если его правильно использовать, но он малонагляден, и поэтому в сомнительных случаях лучше использовать модели или их изображения.

3.11. Энантиомеры

Изомеры, которые являются зеркальными изображениями друг друга называют **энантиомерами** (от греческого *enantio* — противоположный). В качестве примера можно привести две различные молочные кислоты, модели которых рассмотрены в разд. 3.7. Энантиомерами являются также и два 2-метилбутанола-1, два *втор*-бутилхлорида и т. д. Как сравнивают свойства энантиомеров?

Энантиомерам присущи одинаковые физические свойства, за исключением направления вращения плоскости поляризованного света. Например, два 2-метилбутанола-1 имеют одинаковые температуры плавления, температуры кипения, плотности, показатели преломления и любые другие физические константы, которые можно измерить, кроме одной: один энантиомер вращает плоскость поляризации света вправо, а другой — влево (табл. 3.1). Этот факт не удивителен, поскольку взаимодействие обоих типов молекул с

их окружением должно быть одним и тем же. Только *направление* вращения различно; *величина* вращения одна и та же, однако удельное вращение одного энантиомера +5,756° (0,100 рад), а другого —5,756° (—0,100 рад). Вполне понятно, что эти молекулы, поскольку они столь похожи, вращают плоскость поляризации на один и тот же угол. Молекулы являются зеркальными изображениями друг друга, и то же самое можно сказать об их свойствах: зеркальным изображением движения по часовой стрелке является равное по величине движение против часовой стрелки.

Таблица 3.1

Физические свойства энантиомеров 2-метилбутанола-1

Свойство	(+)-Изомер	(—)-Изомер
Удельное вращение	+5,756°	—5,756°
Температура кипения	128,9 °C	128,9 °C
Плотность	0,8193	0,8193
Показатель преломления	1,4107	1,4107

Энантиомеры имеют одинаковые химические свойства и отличаются лишь реакционной способностью по отношению к оптически активным реагентам. Обе молочные кислоты не только являются кислотами, но и кислотами одинаковой силы, т. е. будучи растворенными в воде в одинаковой концентрации, обе ионизуют в одинаковой степени. Оба 2-метилбутанола-1 не только образуют одни и те же продукты — *алкены* при действии концентрированной горячей серной кислоты, *бромистые алкилы* при действии HBr, *сложные эфиры* при действии уксусной кислоты, но и образуют их с одинаковой скоростью. Это вполне понятно, поскольку реакционная способность атомов, подвергающихся атаке в каждом случае, зависит от одних и тех же комбинаций заместителей. Реагент, подходящий к любому типу молекул, встречает одинаковое окружение, если не учитывать того, что одно окружение представляет зеркальное изображение другого.

В случае оптически активного реагента влияния, оказываемые на реагент при атаке обоих энантиомеров, *не одинаковы* и скорости реакций различны, иногда настолько, что реакция с одним из изомеров не протекает совсем. В биологических системах такая стереоспецифичность является правилом, а не исключением, поскольку все важные катализаторы (*ферменты*) и большинство соединений, получаемых с их помощью, оптически активны. Сахар (+)-глюкоза играет исключительно важную роль в животном метаболизме (разд. 33.3); этот же сахар служит основой многотоннажного ферментативного производства (разд. 15.6). В то же время (—)-глюкоза не является ни продуктом метаболизма животных, ни продуктом ферментации дрожжей. Грибок *Penicillium glaucum*, внесенный в смесь энантиомерных винных кислот, уничтожает только (+)-изомер и не затрагивает (—)-винную кислоту. Гормональная активность (—)-адреналина во много раз больше, чем активность его энантиомера; только один из изомеров хлоромицетина обладает свойствами антибиотика. (+)-Эфедрин не только не активен как лекарственный препарат, но даже мешает действию своего энантиомера. Среди аминокислот только один антипод аспарагина и один антипод лейцина обладают сладким вкусом, и только один изомер глутаминовой кислоты улучшает вкус пищи.

Рассмотрим как грубую аналогию правую и левую руки, с одинаковой силой (энантиомеры) забивающие гвоздь (оптически неактивный реагент) и завинчивающие правоориентированный винт (оптически активный реагент).

Забивание гвоздя требует усилий одних и тех же групп мускулов как на правой, так и на левой руках, и поэтому эту операцию можно производить с одинаковой скоростью обеими руками. При ввинчивании винта правой и левой рукой используются различные группы мускулов: например, правый большой палец толкает, в то время как левый тянет.

Теперь рассмотрим реакционную способность энантиомеров, используя представление о переходном состоянии (разд. 2.24).

Сначала рассмотрим реакции двух энантиомеров с оптически неактивным веществом. Реагирующие вещества в обоих случаях имеют одинаковую энергию: один энантиомер и реагент и другой энантиомер и тот же самый реагент. Два переходных состояния реакции представляют собой зеркальные изображения (они энантиомерны) и поэтому обладают одинаковой энергией. Следовательно, различия в энергиях между исходными веществами и переходным состоянием ($E_{акт}$) одинаковы, и скорости реакций также одинаковы.

Затем обратимся к реакциям двух энантиомеров с *оптически активным* реагентом. И здесь исходные вещества обладают одинаковой энергией. Однако переходные состояния уже *не являются* зеркальными изображениями друг друга (они диастереомерны) и, следовательно, обладают *различной* энергией; $E_{акт}$ различны, и то же самое можно сказать о скоростях реакции.

3.12. Рацемическая модификация

Совокупность равных количеств энантиомеров называется **рацемической модификацией**. *Рацемическая модификация оптически неактивна*: в смеси энантиомеров вращение, вызываемое молекулой одного изомера, компенсируется равным и противоположным по знаку вращением, вызываемым молекулой другого энантиомера.

Для обозначения рацемата используется символ (±), например (±)-молочная кислота или (±)-2-метилбутанол-1.

Полезно сравнить рацемическую модификацию с соединением, молекулы которого совместимы с их зеркальными изображениями, т. е. с недиссимметричным соединением. Оба они оптически неактивны по одной и той же причине. Вследствие беспорядочного распределения большого числа молекул для каждой взаимодействующей со светом молекулы существует вторая молекула, являющаяся зеркальным изображением первой, расположенная так, что она компенсирует эффект первой молекулы. В рацемической модификации оказывается, что эта вторая молекула изомерна первой; для недиссимметричного соединения это не изомер, а другая идентичная молекула, лишь расположенная зеркально по отношению к первой (разд. 3.8).

(Для оптически активного соединения, не загрязненного энантиомером, такая компенсация вращения невозможна, поскольку ни одна из молекул не может служить зеркальным изображением другой независимо от того, насколько беспорядочно распределение.)

Задача 3.5. Для того чтобы подтвердить положения трех предыдущих разделов, постройте модели: а) пары энантиомеров, например CHClBrI; б) пары идентичных недиссимметричных молекул, например CH_2ClBr; в) пары идентичных диссимметричных молекул, например CHClBrI. г) Какие пары представляют зеркальные изображения?

Большое практическое значение имеет одно следствие идентичности большинства физических свойств энантиомеров. Их нельзя разделить обычными методами: фракционной перегонкой, потому что температуры кипения их одинаковы; фракционной кристаллизацией, поскольку растворимость их в данном растворителе одинакова (если растворитель не является оптически

активным); хроматографией, потому что они удерживаются с одинаковой силой на данном адсорбенте (если он оптически неактивен). Поэтому разделение рацемической модификации на энантиомеры, или *расщепление*, требует специального подхода (разд. 7.10).

Впервые расщепление было осуществлено Пастером при помощи увеличительного стекла и пинцета (разд. 3.6). Но этот метод не всегда можно использовать, потому что рацемические модификации редко образуют смеси кристаллов, которые представляют зеркальные изображения. Действительно, даже натрийаммонийтартрат не образует таких кристаллов, если кристаллизуется при температуре выше 28 °С. В какой-то мере открытию, сделанному Пастером, способствовал прохладный парижский климат и, конечно, доступность винной кислоты, которую он получал от виноделов Франции.

Обычно используют другой метод расщепления, также открытый Пастером и заключающийся в использовании оптически активного реагента; этот метод описан в разд. 7.10.

Пастер, известный своими работами в области бактериологии и медицины, был также талантливым химиком, и его открытия только в химии создали бы ему славу выдающегося ученого.

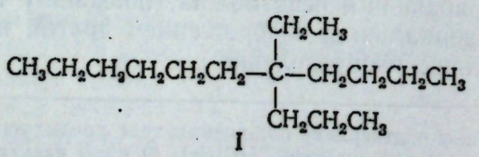
3.13. Оптическая активность: более подробное рассмотрение

В разд. 3.8 было показано, что оптическая активность, как и энантиомерия, возникает вследствие и *только* вследствие молекулярной диссимметрии, т. е. несовместимости определенных молекул с их зеркальными изображениями. Всякий раз, когда наблюдается (молекулярная) оптическая активность, можно сказать, что имеют дело с диссимметричными молекулами.

Правильно ли обратное утверждение? Всегда ли, когда имеются диссимметричные молекулы, т. е. соединения, существующие в виде энантиомеров, должна наблюдаться оптическая активность? *Нет*. Было показано, что смесь энантиомеров 50 : 50 оптически неактивна. Чтобы *наблюдалась* оптическая активность, изучаемое вещество должно содержать *избыток* одного энантиомера, причем достаточный избыток, чтобы суммарное оптическое вращение можно было определить с помощью имеющегося поляриметра.

Кроме того, этот избыток одного из энантиомеров должен существовать достаточно долго, чтобы можно было измерить оптическую активность. Если энантиомеры легко превращаются друг в друга, то прежде чем удастся измерить оптическую активность, создаваемую одним из энантиомеров, он превратится в равновесную смесь, которая, поскольку энантиомеры имеют одинаковую устойчивость, должна быть смесью 50 : 50 и оптически неактивной.

Даже если соблюдаются все эти условия, величина и, следовательно, возможность определения оптического вращения зависят от строения определенной рассматриваемой молекулы. Например, в соединении I четыре группы, связанные с асимметрическим атомом углерода, отличаются только длиной цепи.



I

этил-*н*-пропил-*н*-бутил-*н*-гексилметан

Было рассчитано, что вращение этого соединения должно быть 0,00001° ($17{,}45 \times 10^{-8}$ рад) — значительно ниже возможностей определения с помощью существующих поляриметров. В 1965 г. оба чистых энантиомера I были получены (задача 19, стр. 1036); показано, что каждый из них оптически неактивен.

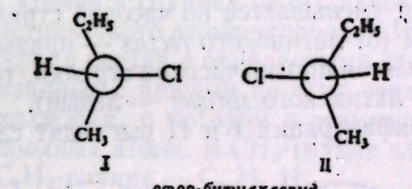
На данном этапе не рассматривались скорости превращения энантиомеров друг в друга. Почти все обсуждаемые в данной книге диссимметричные молекулы принадлежат к одному из двух экстремальных классов, которые

легко различить: а) молекулы, аналогичные описанным в настоящей главе, диссимметрия которых обусловлена асимметрическими атомами углерода; здесь взаимное превращение энантиомеров (*конфигурационных* энантиомеров) настолько медленно, из-за того что требуется разрыв связи, что можно совсем не касаться вопроса о взаимопревращении; б) молекулы, энантиомерные формы которых (*конформационные* энантиомеры) взаимопревращаются вследствие вращения вокруг простых связей; в данном случае взаимное превращение происходит настолько быстро, что обычно можно даже не ставить вопроса о существовании энантиомеров.

3.14. Конфигурация

Расположение атомов, характеризующее определенный стереоизомер, называется **конфигурацией**.

Используя тест совместимости, пришли, например, к выводу, что существуют два стереоизомерных *втор*-бутилхлорида; их *конфигурации* представлены формулами I и II. Предположим, что получены образцы двух соединений, имеющих формулу $C_2H_5CHClCH_3$ (методы приведены в разд. 7.10). Один из них вращает плоскость поляризованного света вправо, а другой — влево; их помещают в сосуды и на сосудах делают соответствующие надписи: (+)- и (—)-*втор*-бутилхлорид.



I II

втор-бутилхлорид

Были собраны две модели, представляющие две конфигурации этого хлорида, и выделены два изомерных соединения, имеющих соответствующие формулы. Теперь возникает вопрос, какую же конфигурацию имеет каждый изомер? Какую конфигурацию имеет (+)-изомер, I или II? Как определить, какую структурную формулу (I или II) нужно написать на каждом сосуде? Иначе говоря, *как приписать ту или иную конфигурацию*?

До 1949 г. на вопрос о конфигурации нельзя было ответить в абсолютном смысле ни для одного оптически активного соединения. В 1949 г. Бийо, директор лаборатории Вант-Гоффа в Утрехтском университете (разд. 3.2), сообщил об определении действительного пространственного расположения атомов в оптически активном соединении особым методом рентгеноструктурного анализа (методом аномального рассеяния). Этим соединением была (+)-винная кислота — та же кислота, на примере которой ровно 100 лет назад Пастер открыл оптическую изомерию. До 1949 г. были установлены связи между конфигурацией (+)-винной кислоты и конфигурациями сотен оптически активных соединений (методами, которые будут рассмотрены в разд. 7.4 и 31.6); теперь, когда известна абсолютная конфигурация (+)-винной кислоты, сразу же стали известны и абсолютные конфигурации других соединений [Для *втор*-бутилхлорида, например, установлено, что (—)-изомер имеет конфигурацию I, а (+)-изомер — конфигурацию II.]

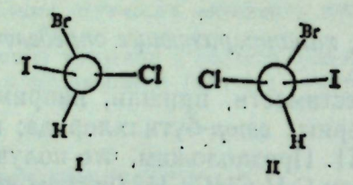
3.15. Обозначения конфигурации: R и S

Возникает следующая проблема; как же обозначить определенную конфигурацию каким-то более простым, более удобным способом, чтобы каждый раз не рисовать ее структуру? Для этой цели наиболее широко используют

символы R и S. Эта система обозначений предложена Р. Каном (Химическое общество, Лондон), К. Ингольдом (Университетский колледж, Лондон) и В. Прелогом (Федеральная высшая техническая школа, Цюрих).

Согласно этой системе, сначала определяют старшинство, или последовательность, заместителей, т. е. четырех атомов или групп, связанных с асимметрическим атомом углерода, исходя из *правила старшинства* (разд. 3.16).

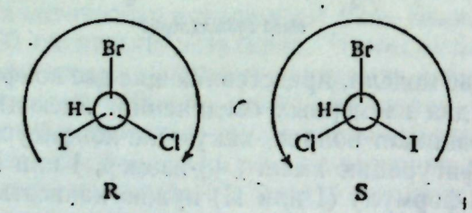
Например, в случае CHClBrI с асимметрическим атомом углерода связаны четыре различных атома, и старшинство их зависит только от атомного номера, причем, чем больше атомный номер, тем старше заместитель. Таким образом, в порядке уменьшения их старшинства атомы располагаются в следующем порядке: I > Br > Cl > H.



хлорбромиодметан

Затем молекулу располагают, так, чтобы *младшая* группа была направлена от наблюдателя, и рассматривают расположение оставшихся групп. Если старшинство этих групп уменьшается по часовой стрелке, то конфигурацию обозначают символом R (от латинского *rectus* — правый); если же старшинство этих групп уменьшается против часовой стрелки, то конфигурацию обозначают символом S (от латинского *sinister* — левый).

Таким образом, конфигурации I и II выглядят следующим образом:



и обозначаются соответственно символами R и S.

Полное название оптически активного соединения отражает и конфигурацию и направление вращения, как, например, (S)-(+)-*втор*-бутилхлорид. Рацемическую модификацию можно обозначить символом R,S, например (R,S)-*втор*-бутилхлорид.

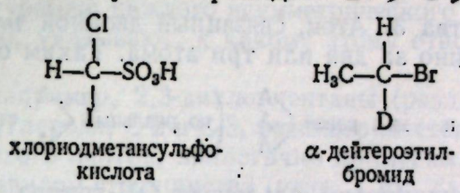
(Обозначение соединений с несколькими асимметрическими атомами углерода обсуждается в разд. 3.17.)

Конечно, нельзя путать направление оптического вращения соединения (такого же физического свойства реального вещества, как температура кипения или плавления) с направлением нашего взгляда, когда мы мысленно располагаем молекулу каким-то определенным условным образом. Пока для определенного соединения экспериментально не установлена связь между конфигурацией и знаком вращения, нельзя сказать, знак (+) или (—) соответствует (R)- или (S)-конфигурации.

3.16. Правила старшинства

Для простоты изучения и для удобства приведены только основные правила. Сначала студент должен изучить правило 1, а с другими он познакомится по мере необходимости.

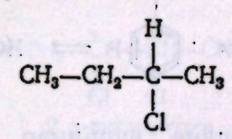
Правило старшинства 1. Если с асимметрическим атомом углерода связаны четыре различных атома, то старшинство зависит от атомного номера, причем более старшим будет атом с бо́льшим атомным номером. Если два атома являются изотопами одного элемента, то преимущество имеет атом с большим массовым числом. Например, в хлориодметансульфокислоте атомы, согласно их старшинству, располагаются в следующей последовательности: I > Cl > S > H; в α-дейтероэтилбромиде — Br > C > D > H.



хлориодметансульфокислота — α-дейтероэтилбромид

Задача 3.6. Соберите модели, а затем нарисуйте эти модели и проекционные формулы энантиомеров: а) хлориодметансульфокислоты и б) α-дейтероэтилбромида. Обозначьте конфигурацию каждого символом R или S.

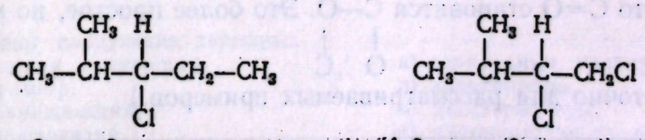
Правило старшинства 2. Если относительное старшинство групп нельзя определить с помощью правила 1, то необходимо провести аналогичное сравнение для следующих атомов в группах (и так далее, если необходимо, двигаясь дальше от асимметрического атома углерода). Иначе говоря, если асимметрический атом углерода связан с одинаковыми атомами, то следует сравнить заместители, связанные с каждым из этих первых атомов. Например, рассмотрим *втор*-бутилхлорид, в котором с асимметрическим атомом углерода связаны два углеродных атома. В CH_3-группе следующими атомами являются H, H и H; в C_2H_5-группе — C, H, H.



втор-бутилхлорид

Поскольку углерод имеет больший атомный номер, чем водород, то C_2H_5 старше. Таким образом, во *втор*-бутилхлориде заместители, согласно своему старшинству, располагаются следующим образом: Cl > C_2H_5 > > CH_3 > H.

В 3-хлор-2-метилпентане атомы C, C и H изопропильной группы старше C, H и H этильной группы и полная последовательность заместителей будет следующей: Cl > изопропил > этил > H.



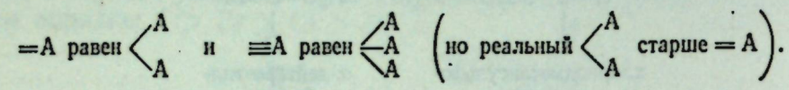
3-хлор-2-метилпентан — 1,2-дихлор-3-метилпентан

В 1,2-дихлор-3-метилпентане группа CH_2Cl старше (Cl, H, H) изопропильной (C, C, H). Хлор имеет больший атомный номер, чем углерод, и то, что имеется два атома углерода и только один Cl, не имеет значения. (Один больший номер значит больше, чем два или три меньших.)

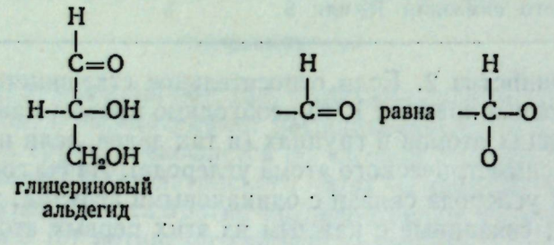
Задача 3.7. Расположите по старшинству следующие алкильные группы: CH_3, первичный алкил, вторичный алкил, третичный алкил.

Задача 3.8. Напишите проекционные формулы и обозначьте символами R или S энантиомеры (если они есть) следующих соединений:
а) 2-хлорпентана $CH_3CH_2CH_2CHClCH_3$,
б) 3-хлор-2-метилпентана $CH_3CH_2CHClCH(CH_3)CH_3$,
в) 3-хлор-3-метилпентана $CH_3CH_2C(CH_3)ClCH_2CH_3$,
г) 1-хлор-2-метилбутана $CH_3CH_2CH(CH_3)CH_2Cl$,
д) 3-хлоргексана $CH_3CH_2CH_2CHClCH_2CH_3$.

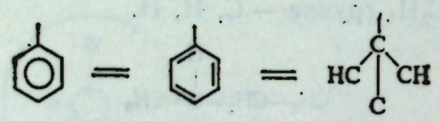
Правило старшинства 3. Атом, связанный двойной или тройной связью, считается соответственно за два или три атома. Таким образом,



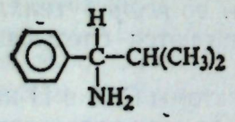
Например, в глицериновом альдегиде OH-группа является старшей; CHO (O, O, H) старше CH_2OH (O, H, H). Полная последовательность заместителей будет $-OH > -CHO > -CH_2OH > -H$.



Фенильная группа C_6H_5 рассматривается в виде одной из структур Кекуле:



В 1-амино-2-метил-1-фенилпропане, например, фенильная группа (C, C, C) старше изопропильной (C, C, H), но младше, чем N, который имеет больший атомный номер. Последовательность будет $NH_2 > C_6H_5 > C_3H_7 > H$.



[Согласно правилу, *оба* атома кратной связи удваиваются (или утраиваются), так что C=O становится C—O. Это более простое, но менее точное



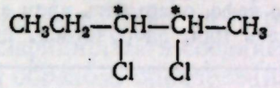
правило достаточно для рассматриваемых примеров.]

Задача 3.9. Напишите формулы и обозначьте энантиомеры (если они есть) для следующих соединений:
а) 3-хлорпентена-1,
б) 3-хлор-4-метилпентена-1,
в) яблочной кислоты $HOOCCH_2CHOHCOOH$,
г) $C_6H_5CH(CH_3)NH_2$,
д) метилэтил-*н*-пропилизопропилметана,
е) миндальной кислоты $C_6H_5CHOHCOOH$,
ж) аланина $CH_3CH(NH_2)COOH$.

3.17. Обозначение конфигурации соединений с несколькими асимметрическими атомами

Существуют соединения с *несколькими* асимметрическими атомами (например, в гл. 33 будут рассмотрены соединения с *пятью* асимметрическими атомами углерода). Вопрос об их обозначении не представляет проблемы: обозначают конфигурацию каждого асимметрического атома углерода и, используя нумерацию, указывают, к какому атому относится каждое обозначение.

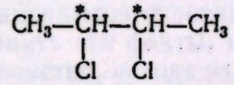
Рассмотрим, например, 2,3-дихлорпентаны (разд. 7.6). Каждый асимметрический атом углерода, C-2 и C-3, рассматривается по порядку без учета существования другого центра, аналогично примерам, приведенным в разд. 3.15. Согласно правилам старшинства (разд. 3.16), для C-2 получают последовательность $Cl > CH_3CH_2CHCl > CH_3 > H$, а для C-3 — $Cl > CH_3CHCl > CH_3CH_2 > H$. (Почему CH_3CHCl — «старше», чем CH_3CH_2—?)



2,3-дихлорпентан

При рассмотрении модели определенного стереоизомера сначала концентрируют внимание на C-2 (игнорируя C-3), а затем на C-3 (игнорируя C-2). Стереоизомер I (стр. 216) обозначают как (2S, 3S)-2,3-дихлорпентан, а другие изомеры — как (2R, 3R), (2S, 3R) и (2R, 3S).

Рассмотрим таким же образом 2,3-дихлорбутан (разд. 7.7). В этом случае два асимметрических атома углерода эквивалентны, и нет необходимости их нумеровать.



2,3-дихлорбутан

Энантиомеры V и VI (стр. 219) обозначаются как (S, S)- и (R, R)-2,3-дихлорбутаны соответственно. Стереоизомер VII можно, конечно, обозначить как (R, S)- или (S, R)-2,3-дихлорбутан; отсутствие нумерации у префиксов подчеркивает эквивалентность двух обозначений. (Стереоизомер VII называют также *мезо*-2,3-дихлорбутаном, и это обозначение лучше, чем любое из предыдущих.)

ЗАДАЧИ

1. Что означают следующие термины:
а) оптическая активность,
б) поляриметр,
в) правовращающий,
г) левовращающий,
д) удельное вращение,
е) диссимметрия,
ж) диссимметричная молекула,
з) асимметрический атом углерода,
и) совместимый,
к) зеркальные молекулы,
л) энантиомеры,
м) диастереомеры,
н) рацемическая модификация,
о) конфигурация,
п) R,
р) S,
с) +,
т) —?

2. а) Какое условие является необходимым и достаточным для проявления энантиомерии? б) Что является необходимым, но не достаточным условием для проявления оптической активности? в) Какие условия должны соблюдаться для наблюдения оптической активности? г) Как вы определите, исходя из формулы, может ли соединение существовать в виде энантиомеров? д) Какие ограничения (если они имеются) должны соблюдаться при использовании плоских формул в вопросе (г)? е) При использовании моделей в

вопросе (г)? ж) Как вы определите, какую конфигурацию — R или S — следует приписать молекуле?

3. Сравните следующие данные для правовращающего и левовращающего изомеров *втор*-бутилового спирта $CH_3CH_2CHOHCH_3$:

а) температуру кипения,
б) температуру плавления,
в) удельный вес,
г) удельное вращение,
д) показатель преломления,
е) растворимость в 100 г воды,
ж) скорость реакции с HBr,
з) ИК-спектр,
и) ЯМР-спектр,
к) адсорбцию на окиси алюминия,
л) время удерживания при газожидкостной хроматографии,
м) обозначение R или S.

4. Какие из нижеприведенных объектов диссимметричны? а) Гвоздь, винт, ножницы, нож, ложка, катушка проволоки; б) перчатка, туфель, носок, свитер, жакет, шарф, завязанный вокруг вашей шеи; в) детский кубик, резиновый мяч, пирамида Хеопса, спираль (стр. 1058), двойная спираль (стр. 1064); г) баскетбольный мяч, футбольный мяч, теннисная ракетка, бейсбольная бита, ствол ружья, ствол винтовки; д) ваша рука, ваша нога, ваше ухо, ваш нос, вы сами.

5. Считая, что ваши руки одинаковой силы и ловкости, какие из следующих операций вы сможете производить с одинаковой скоростью и эффективностью обеими руками? а) Завинчивать винт, пилить доску, сверлить дыру; б) открывать дверь, открывать бутылку молока, открывать банку с кофе, открывать кран с горячей водой; в) ставить свою подпись, чинить карандаш, кидать мяч, здороваться, переворачивать страницы.

4 Алканы

СВОБОДНОРАДИКАЛЬНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ

4.1. Классификация органических соединений

В основе органической химии лежит теория строения. Все органические соединения можно разделить на классы по их строению. Одновременно такое разделение позволяет классифицировать соединения по их физическим и химическим свойствам. Таким образом, определенная совокупность свойств будет характерной для определенного строения.

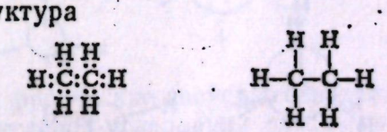
Внутри класса свойства могут меняться. Все соединения, относящиеся к определенному классу, например, реагируют с каким-то реагентом, но одни реагируют быстрее, а другие медленнее. И для одного соединения свойства могут изменяться, причем реакционная способность одной части молекулы будет больше, чем другой. Эти изменения в свойствах соответствуют изменениям в строении.

При рассмотрении какого-либо класса органических соединений сначала следует выяснить, какое строение и какие свойства характеризуют данный класс, а затем — как изменяются строение и свойства внутри класса. Необходимо не просто запомнить эти факты, но всякий раз, когда это возможно, постараться понять свойства, исходя из строения, и понять, как изменения в строении соединений влияют на их свойства.

После того как довольно подробно был рассмотрен метан, можно обратиться к более сложным представителям класса алканов. Эти углеводороды были отнесены к тому же ряду, что и метан, на основании их строения, и в целом их свойства те же, что и метана. Однако благодаря большим размерам и большей сложности этих соединений появляются некоторые новые аспекты для рассмотрения их свойств.

4.2. Строение этана

Этан C_2H_6 является следующим по величине после метана алканом. Если соединить атомы этой молекулы ковалентными связями, следуя правилу о существовании одной связи (одна пара электронов) для каждого атома водорода и четырех связей (четыре пары электронов) для каждого атома углерода, то получается структура



этан

Каждый атом углерода связан с тремя атомами водорода и другим атомом углерода.

Поскольку каждый углеродный атом связан с четырьмя другими атомами, его связывающие орбитали (sp^3-орбитали) направлены к вершинам тетраэдра. Как и в случае метана, связи углерод — водород возникают благодаря перекрыванию этих sp^3-орбиталей с s-орбиталями водородов. Углерод-углеродная связь возникает в результате перекрывания двух sp^3-орбиталей.

Распределение электронов обеих связей — углерод-водородной и углерод-углеродной — одинаково и имеет цилиндрическую симметрию относительно линии, связывающей атомные ядра (рис. 4.1); благодаря такому сходству по форме связи имеют одинаковое название — *σ-связи (сигма-связи)*.

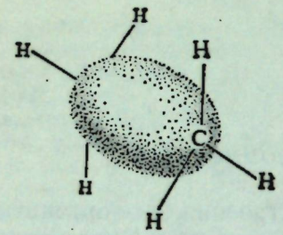


Рис. 4.1. Молекула этана. Простая связь углерод — углерод: σ-связь.

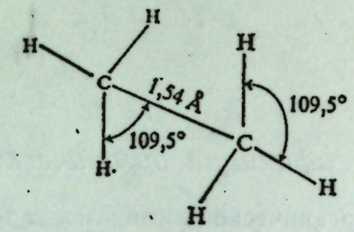
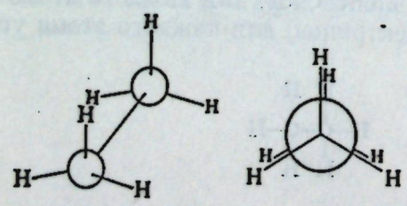


Рис. 4.2. Молекула этана: форма и размеры.

В этане углы и длины углерод-водородных связей должны быть такими же, как в метане, т. е. приблизительно 109,5° (1,911 рад) и 1,09 Å ($10{,}9 \times 10^{-2}$ нм) соответственно. Такая структура этана полностью подтверждена методом дифракции электронов и спектральными исследованиями; соответствующие измерения дали следующие значения для молекулы этана (рис. 4.2): углы связей 109,5° (1,911 рад); длина связи C—H 1,10 Å ($11{,}0 \cdot 10^{-2}$ нм) и длина связи C—C 1,54 Å ($15{,}4 \cdot 10^{-2}$ нм). Аналогичные исследования показали, что эти величины с небольшими отклонениями характерны для углов связей и длин связей углерод — водород и углерод — углерод в алканах.

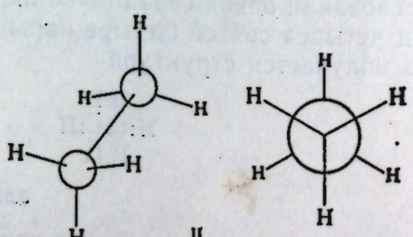
4.3. Свободное вращение вокруг простой углерод-углеродной связи. Конформации. Торсионное напряжение

Приведенные выше значения углов и длин связей не ограничивают нас одним-единственным расположением атомов в молекуле этана, поскольку не определено отношение между атомами водорода, связанными с одним атомом углерода, и атомами водорода, связанными с другим. Возможно расположение типа I, в котором атомы водорода находятся точно друг за другом, и расположение типа II, когда атомы водорода, связанные с одним углеродным атомом, расположены между атомами водорода, связанными с другим атомом углерода, т. е. заторможены, а также неопределенное число промежуточных расположений. Какое же из них отвечает истинному строению этана? *Все*



I

заслоненная конформация



II

заторможенная конформация

σ-Связь между атомами углерода имеет цилиндрическую симметрию относительно линии, связывающей два ядра углерода; перекрывание и, следовательно, прочность связи должны быть одинаковыми для всех этих расположений. Если различные расположения атомов в молекуле не отличаются по энергии, то молекула не ограничена каким-либо одним расположением, а может свободно изменяться из одного в другое. Поскольку такой переход происходит в результате вращения вокруг углерод-углеродной связи, то говорят, что *существует свободное вращение вокруг простой углерод-углеродной связи*.

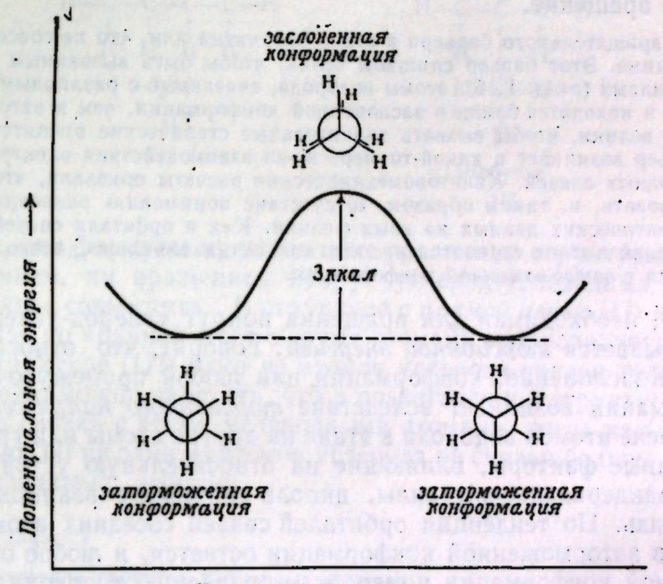


Рис. 4.3. Зависимость потенциальной энергии этана от угла поворота вокруг простой углерод-углеродной связи.

Различные расположения атомов, которые могут взаимно превращаться друг в друга путем вращения вокруг простых углерод-углеродных связей, называются **конформациями**. Конформация I называется *заслоненной*, а конформация II — *заторможенной* (промежуточные конформации носят название *скошенных*).

Для изображения различных конформаций очень удобны так называемые *проекции Ньюмена* (по имени М. С. Ньюмена, Университет штата Огайо, который впервые предложил их использование).



Однако некоторые физические свойства свидетельствуют о том, что вращение вокруг простой углерод-углеродной связи *не совсем свободно*: существует энергетический барьер около 3 ккал/моль ($12{,}56 \cdot 10^3$ Дж/моль). Потенциальная энергия молекулы минимальна для заторможенной конформации; эта энергия возрастает при вращении и достигает максимума для заслоненной конформации (рис. 4,3). Бóльшая часть молекул этана, естественно, существу-

ет в виде наиболее устойчивой заторможенной конформации; другими словами, любая молекула бо́льшую часть времени находится в наиболее устойчивой конформации.

Насколько свободно вращение в молекулах этана для перехода из одной заторможенной конформации в другую? Барьер в 3 ккал ($12{,}56 \cdot 10^3$ Дж) не является очень высоким; даже при комнатной температуре энергия столкновений достаточно велика, чтобы происходило быстрое взаимопревращение между заторможенными конформациями. Для большинства практических целей можно считать, что вокруг простой углерод-углеродной связи существует свободное вращение.

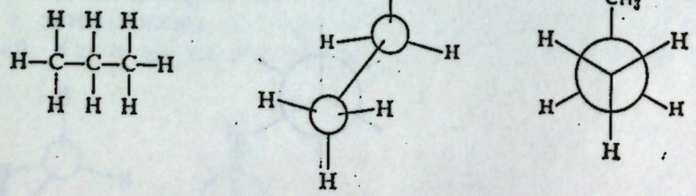
Природа вращательного барьера в этане непонятна или, что не совсем то же самое, нелегко объяснима. Этот барьер слишком велик, чтобы быть вызванным только ван-дер-ваальсовыми силами (разд. 1.16): атомы водорода, связанные с различными углеродными атомами, хотя и находятся ближе в заслоненной конформации, чем в заторможенной, но не настолько велики, чтобы вызвать значительные стерические препятствия. Считают, что такой барьер возникает в какой-то мере из-за взаимодействия электронных облаков углерод-водородных связей. Квантовомеханические расчеты показали, что такой барьер может существовать, и, таким образом, «отсутствие понимания» равнозначно трудности перевода математических данных на язык физики. Как и орбитали связей в метане, две группы, орбиталей в этане стремятся расположиться максимально далеко друг от друга, т. е. находиться в *заторможенной* конформации.

Энергия, необходимая для вращения вокруг углерод-углеродной связи в этане, называется *торсионной энергией*. Говорят, что относительная неустойчивость заслоненной конформации или любой промежуточной скошенной конформации возникает вследствие *торсионного напряжения*.

При замене атомов водорода в этане на другие атомы или группы атомов возникают иные факторы, влияющие на относительную устойчивость конформеров: вандерваальсовы силы, диполь-дипольные взаимодействия, водородная связь. Но тенденция орбиталей связей соседних атомов углерода находиться в заторможенной конформации остается, и любое отклонение от заторможенной конформации приводит к появлению торсионного напряжения.

4.4. Пропан и бутаны

Следующий член ряда пропан C_3H_8. Исходя из того, что водород образует одну связь, а углерод — четыре, для пропана можно написать структуру I.

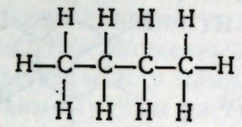


пропан
I

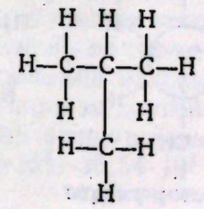
В данном случае вращение возможно вокруг двух связей углерод — углерод, и оно довольно свободно. Хотя метильная группа значительно больше водорода, барьер вращения [3,3 ккал/моль ($13{,}82 \cdot 10^3$ Дж/моль)] лишь

немного больше, чем в этане. Очевидно, и здесь все еще нет значительных стерических препятствий в заслоненной конформации, и барьер вращения возникает главным образом благодаря тому же самому фактору, что и в этане: *торсионному напряжению*.

Для бутана C_4H_{10} уже возможны две структуры — II и III. В соединении II имеется цепь из четырех углеродных атомов, а в структуре III — из трех атомов углерода с разветвлением.



н-бутан
II



изобутан
III

Без сомнения, эти формулы представляют различные структуры, поскольку ни перемещением, ни вращением вокруг углерод-углеродных связей эти структуры нельзя совместить. В структуре с *прямой цепью* (II) каждый атом углерода связан по крайней мере с двумя атомами водорода, тогда как в разветвленной структуре (III) один из атомов углерода связан только с одним атомом водорода; можно заметить, что в разветвленной структуре (III) один атом углерода связан с тремя углеродными атомами, тогда как в структуре с прямой цепью (II) ни один из атомов углерода не связан больше чем с двумя другими углеродными атомами.

Таблица 4.1

Физические свойства изомерных бутанов

Изомер	Т. кип., °С	Т. пл., °С	Уд. вес при —20 °С	Растворимость в 100 мл спирта, мл
н-Бутан	0	—138	0,622	1813
Изобутан	—12	—159	0,604	1320

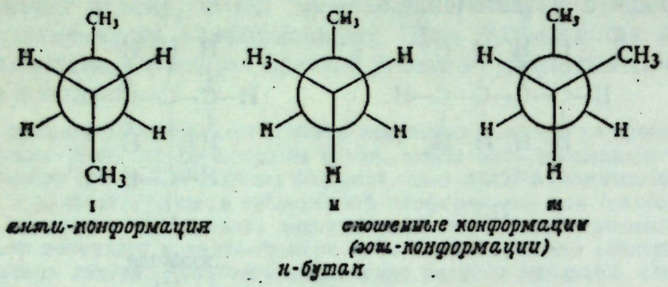
В соответствии с предсказанным были получены два соединения с одной и той же формулой C_4H_{10}. Эти два вещества несомненно являются различными соединениями, поскольку они имеют различные физические и химические свойства (табл. 4.1); например, одно из них кипит при 0 °С, а другое — при —12 °С.

Установлено, что бутан с т. кип. 0 °С имеет прямую цепь, а бутан с т. кип. —12 °С — разветвленную цепь. Чтобы различать два изомера, бутан с прямой цепью называют ***н*-бутаном** (нормальным бутаном), а бутан с разветвленной цепью — **изобутаном**.

Задача 4.1. а) Не учитывая стереоизомеров, напишите структурные формулы всех возможных монохлорпроизводных *н*-бутана; изобутана. б) Какие из них (если такие есть) могут существовать в виде стереоизомеров? в) Сколько фракций можно было бы собрать при тщательной перегонке смеси всех монохлорпроизводных *н*-бутана; изобутана? г) Можно ли установить структуры изомерных бутанов на основании этих данных?
Задача 4.2. Ответьте на вопросы задачи 4.1 для случая дихлорпроизводных *н*-бутана и изобутана. (Вернитесь к этому вопросу после изучения гл. 7.)

4.5. Конформации н-бутана. Вандерваальсово отталкивание

Рассмотрим подробнее молекулу *н*-бутана и конформации, в виде которых он существует. Если рассматривать молекулу вдоль связи C_2—C_3, то



получается молекула, аналогичная этану, только у каждого атома углерода один из водородов заменен на метильную группу. Как и в случае этана, торсионная энергия заторможенных конформаций меньше, и, следовательно,

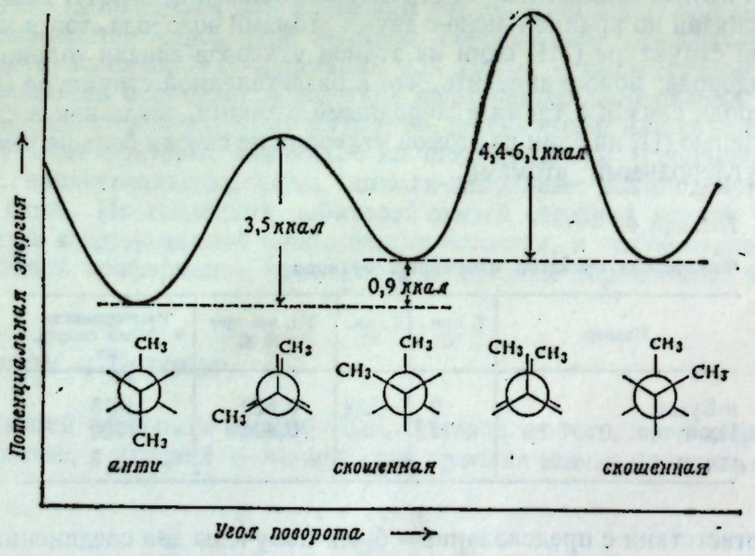


Рис. 4.4. Зависимость потенциальной энергии *н*-бутана от угла поворота вокруг связи C_2—C_3.

они более устойчивы, чем заслоненные. Но благодаря наличию метильных групп появляются два новых аспекта для рассмотрения: во-первых, существует несколько *различных* заторможенных конформаций, и, во-вторых, кроме торсионного напряжения, появляются другие факторы, влияющие на конформационную устойчивость.

Существует *анти*-конформация (I), в которой метильные группы максимально удалены друг от друга [двугранный угол равен 180° (3,141 рад)]. Существуют две скошенные, или *гош*-конформации (II и III), в которых метильные группы образуют угол 60° (1,047 рад); они представляют несовместимые зеркальные изображения друг друга (постройте модели и убедитесь, что это так).

Установлено, что *анти*-конформация более устойчива [на 0,9 ккал/моль ($3{,}77 \cdot 10^3$ Дж/моль)], чем скошенная (рис. 4.4). В обеих конформациях торсионное напряжение отсутствует. Но в скошенной конформации метильные группы находятся рядом, т. е. ближе, чем сумма их вандерваальсовых радиусов; при этих условиях вандерваальсовы силы являются *силами отталкивания* (разд. 1.16) и повышают энергию конформации. Говорят, что имеется *вандерваальсово отталкивание* (или *пространственное отталкивание*) между метильными группами и что молекула менее устойчива благодаря *вандерваальсову напряжению* (или *пространственному напряжению*).

Вандерваальсовы силы могут влиять не только на относительную устойчивость различных заторможенных конформаций, но также и на высоту энергетических барьеров между ними. Энергетический максимум, достигаемый, когда две метильные группы расположены одна за другой, а не за атомами водорода, представляет собой максимальный вращательный барьер; найдено, что он равен 4,4—6,1 ккал/моль ($18{,}42 \cdot 10^3$—$25{,}54 \cdot 10^3$ Дж/моль).

4.6. Конформационные изомеры

Существует несколько различных заторможенных конформаций *н*-бутана, каждой из которых соответствует *энергетический минимум*, отделенный от других энергетическими максимумами. *Различные конформации, соответствующие энергетическим минимумам, называются* **конформационными изомерами, или конформерами.** Поскольку конформационные изомеры отличаются друг от друга только ориентацией атомов в пространстве, они принадлежат к общему классу, называемому *стереоизомерами*. Как и любые другие стереоизомеры, пара конформеров может быть или не быть зеркальным изображением друг друга (разд. 3.7).

н-Бутан существует в виде трех конформационных изомеров: одного *анти* и двух скошенных. Скошенные конформеры (II и III) являются зеркальными изображениями друг друга, и, следовательно, они (конформационные) энантиомеры (разд. 3.2). Конформеры I и II (или I и III) не будут зеркальными изображениями друг друга, и, следовательно, они (конформационные) диастереомеры.

Барьер вращения в *н*-бутане немного выше, чем в этане; тем не менее он достаточно низок для того, чтобы при обычных температурах легко и быстро происходило взаимопревращение конформеров. Существует равновесие, которое сдвинуто в сторону более устойчивого *анти*-конформера; содержание двух скошенных конформеров — зеркальных изомеров, имеющих одинаковую устойчивость, конечно, одинаково. Иначе говоря, любая молекула бо́льшую часть времени находится в *анти*-конформации, а меньшую часть времени поровну находится в каждой из двух скошенных конформаций. Эти изомеры нельзя разделить вследствие их быстрого взаимопревращения.

Задача 4.3. Расчеты и экспериментальные данные свидетельствуют о том, что двугранный угол между метильными группами в скошенной конформации *н*-бутана в действительности немного больше 60° (1,047 рад). Как вы это объясните?

Задача 4.4. Учитывая только вращение вокруг указанной связи, нарисуйте кривую изменения потенциальной энергии в зависимости от угла поворота (как на рис. 4.4) для следующих соединений: а) $(CH_3)_2CH$—$CH(CH_3)_2$; б) $(CH_3)_2CH$—CH_2CH_3; в) $(CH_3)_3C$—$C(CH_3)_3$. г) Сравните величины различных энергетических барьеров друг с другом и с приведенными на рис. 4.4. д) Сколько конформеров существует для каждого соединения; отметьте пары (конформационных) энантиомеров? е) Для каждого соединения укажите относительное содержание различных конформеров.

Легкое взаимопревращение характерно почти для всех конформационных изомеров, и это свойство отличает их от стереоизомеров, рассмотренных в гл. 3. Различие в легкости взаимного превращения возникает вследствие

различий в высоте энергетического барьера, разделяющего стереоизомеры, которые в свою очередь обусловлены различной природой барьеров. Согласно определению, взаимное превращение конформационных изомеров происходит вследствие вращения вокруг простых связей; вращательный барьер в большинстве случаев очень низок, и такое превращение происходит легко и быстро. Другой тип стереоизомеров — *конфигуационные изомеры*, или *инверсионные изомеры*; они отличаются друг от друга конфигурацией асимметрического атома углерода. В этом случае превращение одного изомера в другой происходит в результате разрыва ковалентной связи, энергетический барьер которой очень высок: 50 ккал/моль ($209{,}34 \cdot 10^3$ Дж/моль) или больше (разд. 2.16). Взаимопревращение происходит с трудом и, если нет специальных условий для его осуществления, очень медленно.

Взаимное превращение стереоизомеров имеет большое практическое значение, потому что оно ограничивает возможность их *выделения*. Стереоизомеры, с трудом превращающиеся друг в друга, можно разделить (специальными методами разделения энантиомеров) и изучить в индивидуальном виде; помимо других свойств, можно измерить их оптическую активность. Изомеры, легко превращающиеся друг в друга, нельзя разделить, и поэтому исследовать индивидуальные изомеры невозможно; оптической активности не наблюдается, поскольку любые диссимметричные молекулы присутствуют в виде нерасщепляемых рацемических модификаций.

Общий подход к изучению стереоизомеров включает два этапа: сначала проверяют *совместимость* возможных изомерных структур и затем возможность их *взаимного превращения*. При этом лучше использовать модели. Строят модели двух молекул и без какого-либо вращения вокруг простых связей пытаются совместить их: если их нельзя совместить, то, следовательно, они представляют изомеры. Затем в результате свободного вращения вокруг простых связей получают различные конформеры и снова пытаются совместить их; если и теперь они не совмещаются, то, следовательно, их нельзя превратить друг в друга и они являются *конфигурационными изомерами*; если же их можно совместить после вращения, то они взаимопревращаемы и представляют *конформационные изомеры*.

При рассмотрении тех аспектов стереохимии, которые связаны с выделением стереоизомеров, т. е. числа изомеров или оптической активности, или при исследовании реакции одного стереоизомера можно не учитывать существования легко взаимопревращаемых изомеров, т. е. *большинства* конформационных изомеров. Для удобства при обсуждении и решении задач в данной книге используется следующее «основное правило»: *термины «стереоизомеры», «энантиомеры» и «диастереомеры», если не оговорено, относятся только к конфигурационным изомерам, в том числе и к геометрическим изомерам* (разд. 5.6), и не включают конформационные изомеры. Последние обозначаются как «конформационные изомеры», «конформеры», «конформационные энантиомеры» и «конформационные диастереомеры».

Четкой границы между легко и трудно взаимопревращаемыми стереоизомерами не существует. Взаимное превращение конфигурационных изомеров происходит с трудом; в то же время взаимное превращение конформационных изомеров не обязательно происходит легко. В зависимости от размеров и природы заместителей барьер вращения вокруг простых связей может быть очень различным — от очень низкого, как, например, в этане, до высокого, сравнимого с энергией разрыва ковалентной связи. Такие конформационные изомеры существуют, и их можно легко разделить, хранить и исследовать; исследование таких изомеров (*атропоизомеров*) составило большой и очень важный раздел стереохимии, который в данном учебнике, посвященном изложению основ органической химии, к сожалению, нельзя рассмотреть. Существуют другие конформационные изомеры, которые можно выделить, но не при обычных температурах, а при более низких, когда средняя энергия столкновений мала. В этой книге рассматриваются конформационные изомеры, для которых барьеры вращения низки; при классификации стереоизомеров на конфигурационные и конформационные можно считать, если не оговорено, что их в то же время классифицируют как трудно и легко взаимопревращаемые.

Задача 4.5. Кристаллизацией при низких температурах, когда энергия столкновений мала, были выделены две изомерные формы сильно пространственно затрудненного $CHBr_2$—$CHBr_2$. а) Нарисуйте формулу (или формулы) (ньюменовские проекции), соответствующие каждой выделенной форме. б) Какая из них (или обе формы, выделенные при низкой температуре) будет оптически активной? Объясните.

4.7. *Конформационный анализ. Диполь-дипольные взаимодействия*

Только что было сказано, что для многих практических целей можно игнорировать существование конформационных изомеров. Почему же тогда необходимо познакомиться с такими понятиями, как конформации и конформационные изомеры?

Свойства соединения зависят от строения его молекул и, в частности, от их *формы*. При вращении вокруг простых связей происходит изменение формы молекулы. «Соединение» редко представляет собой совокупность идентичных неизменяющихся молекул. Скорее, если речь идет о форме, это набор *различных* молекул; кроме того, в разные моменты времени любая индивидуальная молекула, вероятно, будет иметь различную форму.

Если преобладает одна форма молекулы — одна конформация, физические свойства соединения отражают эту предпочтительную конформацию. Если же имеется несколько конформаций, то это отразится и на физических свойствах: некоторые свойства, например дипольные моменты или большинство ЯМР-спектров, представляют *среднее* свойств ряда индивидуальных конформаций; другие свойства, например ИК-спектры или некоторые низкотемпературные ЯМР-спектры, представляют *сумму* свойств различных конформаций. В любом случае конформация, присутствующая в большем количестве, дает больший вклад и индивидуально и как вклад в среднее. Относительное содержание каждой конформации, т. е. период времени, в течение которого молекула находится в определенной конформации, зависит от их относительной устойчивости.

Химические свойства также зависят от относительной устойчивости конформаций реагирующих молекул или конформаций переходных состояний, через которые протекают реакции. В некоторых случаях устойчивость конформации только изменяет реакционную способность или ориентацию; однако в других реакциях она может быть контролирующим фактором.

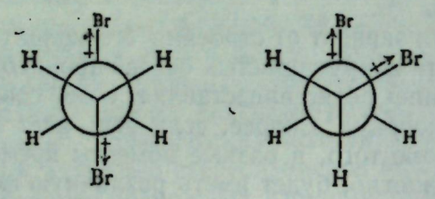
Для понимания физических и химических свойств соединения необходимо знать, на основе каких факторов можно оценивать относительную устойчивость конформаций.

Уже известны два фактора, влияющие на конформационную устойчивость: торсионное напряжение и вандерваальсовы силы. Еще один фактор, который необходимо учитывать, это *диполь-дипольное взаимодействие*.

В разд. 1.16 вандерваальсовы силы и диполь-дипольные взаимодействия рассматривались как два типа сил, действующих между молекулами; вследствие стремления системы к стабилизации расстояния между молекулами и их взаимное расположение в среднем таковы, что обе эти силы являются силами притяжения. Вандерваальсовы силы могут действовать между различными частями одной и той же молекулы; в данном случае вследствие больших ограничений для относительного расположения взаимодействующих атомов это могут быть как силы отталкивания, так и силы притяжения, и, следовательно, они могут либо стабилизовать, либо дестабилизовать конформацию.

Диполь-дипольные взаимодействия могут также возникать между различными частями одной и той же молекулы и, следовательно, стабилизовать или дестабилизовать ту или иную конформацию. Они стабилизуют конформации, в которых противоположно заряженные части сближены, и дестабилизуют конформации, в которых сближены одинаково заряженные части.

Например, предпочтительной конформацией 1,2-дибромэтана будет *анти*-конформация (I). Существуют доказательства, что эта предпочтительность возникает не только благодаря вандерваальсовым силам отталкивания между большими атомами брома, но также и благодаря тенденции отрицательных (Br) концов диполей располагаться на максимальном расстоянии друг от друга. (В действительности для аналогичного 1,2-дихлорэтана, по-видимому вследствие меньших размеров атомов хлора, вандерваальсово отталкивание благоприятствует скошенной конформации и лишь диполь-дипольное отталкивание делает *анти*-конформацию более устойчивой. Это происходит только в газовой фазе, где отсутствует растворитель, ослабляющий диполь-дипольные взаимодействия.)



I *анти-конформация*

II *скошенная конформация*

1,2-дибромэтан

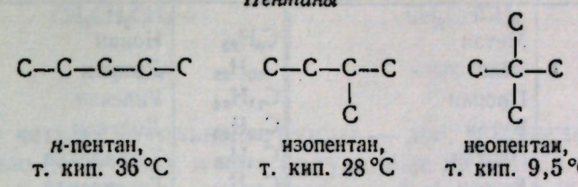
Задача 4.6. а) Каким должен быть дипольный момент для *анти*-конформации 1,2-дихлорэтана $CH_2Cl—CH_2Cl$? б) Измеренный при 32 °С в газовой фазе дипольный момент 1,2-дихлорэтана равен 1,12 Д ($3{,}70 \cdot 10^{-30}$ Кл·м). Что можно сказать о конформационном составе соединения на основании этого одного факта? в) Из моментов связей было определено, что скошенная конформация 1,2-дихлорэтана должна иметь дипольный момент, равный примерно 3,2 Д ($10{,}56 \cdot 10^{-30}$ Кл·м). Что вы можете сказать, не стараясь быть точными, о конформационном составе соединения при 32 °С? (Сравните задачу 16, стр. 141.) Для жидкого соединения дипольный момент меньше. Как должен измениться конформационный состав?

4.8. Высшие алканы. Гомологический ряд

Из рассмотрения молекулярных формул приведенных алканов видно, что бутан содержит на один атом углерода и два атома водорода больше, чем пропан, который в свою очередь содержит на один атом углерода и два водорода больше, чем этан, и т. д. *Ряд соединений, в котором каждый член отличается от предыдущего на постоянную структурную единицу, называется* **гомологическим рядом**, *а члены этого ряда* — **гомологами**. Ряд алканов образует гомологический ряд, причем структурной единицей, на которую отличаются два соседних члена ряда, будет метиленовая группа CH_2. В каждом из этих алканов число атомов водорода на два больше, чем удвоенное число углеродных атомов, так что можно написать общую формулу для членов этого ряда C_nH_{2n+2}. В следующих главах будет показано, что каждый гомологический ряд характеризуется своей формулой.

В соответствии с общей формулой алканов следующий член ряда, *пентан*, имеет формулу C_5H_{12}, затем *гексан* C_6H_{14}, *гептан* C_7H_{16} и т. д. С увеличением числа атомов углерода возрастает число их возможных расположений. Если рассмотреть ряд алканов, то число изомеров последующих гомологов увеличивается с удивительной скоростью. Существует три изомерных пентана, 5 гексанов, 9 гептанов, 75 деканов (C_{10}); для эйкозана с 20 атомами углерода возможно 366 319 изомерных структур. Углеродные скелеты изомерных пентанов и гексанов приведены ниже.

Пентаны

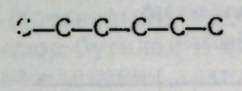


н-пентан, т. кип. 36 °С

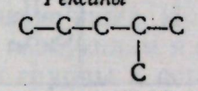
изопентан, т. кип. 28 °С

неопентан, т. кип. 9,5 °С

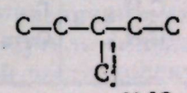
Гексаны



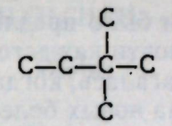
т. кип. 69 °С



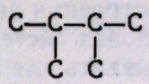
т. кип. 60 °С



т. кип. 63 °С



т. кип. 50 °С



т. кип. 58 °С

Необходимо поупражняться в написании возможных изомерных структур, соответствующих одной молекулярной формуле. Большую пользу принесут молекулярные модели, поскольку с их помощью можно показать, что многие структуры, которые на бумаге кажутся различными, на самом деле идентичны.

Задача 4.7. Не учитывая стереоизомеров, напишите структурные формулы: а) девяти изомерных гептанов (C_7H_{16}); б) восьми изомерных хлорпентанов ($C_5H_{11}Cl$); в) девяти изомерных дибромбутанов ($C_4H_8Br_2$).

4.9. Номенклатура

Названия *метан*, *этан*, *пропан*, *бутан и пентан* используются для алканов, содержащих соответственно один, два, три, четыре и пять атомов углерода. В табл. 4.2 приведены названия многих высших алканов. Названия алканов, кроме первых четырех членов ряда, строятся на основе греческого слова, обозначающего число атомов углерода в алкане, с добавлением окончания *-ан*; так, **пентан** в случае пяти, **гексан** для шести, **гептан** для семи, **октан** для восьми и т. д.

Студент должен запомнить названия по крайней мере десяти первых алканов. Одновременно он узнает названия первых десяти алкенов, алкинов, спиртов и т. д., поскольку названия многих классов соединений производятся от названий алканов. Сравните, например, названия *пропан*, *пропен* и *пропин* для соответственно алкана, алкена и алкина, содержащих три атома углерода.

Но почти каждый алкан может иметь ряд изомерных структур, и для каждой должно быть собственное название. Для обозначения изомерных бутанов и пентанов используются различные приставки: ***н***-бутан и **изобутан**; ***н***-пентан, **изопентан** и **неопентан**. Но существует 5 гексанов, 9 гептанов и 75 деканов; трудно было бы различать и еще труднее запомнить различные приставки для каждого изомера. Очевидно, необходим какой-то систематический метод построения названий.

Таблица 4.2
Названия алканов

Формула	Название	Формула	Название
CH_4	Метан	C_9H_{20}	Нонан
C_2H_6	Этан	$C_{10}H_{22}$	Декан
C_3H_8	Пропан	$C_{11}H_{24}$	Ундекан
C_4H_{10}	Бутан	$C_{12}H_{26}$	Додекан
C_5H_{12}	Пентан	$C_{14}H_{30}$	Тетрадекан
C_6H_{14}	Гексан	$C_{16}H_{34}$	Гексадекан
C_7H_{16}	Гептан	$C_{18}H_{38}$	Октадекан
C_8H_{18}	Октан	$C_{20}H_{42}$	Эйкозан

По мере развития органической химии было предложено несколько различных систем для построения названий почти каждого класса органических соединений; каждая новая система предлагалась, когда используемую ранее уже нельзя было применить для множества новых более сложных органических соединений. Существует несколько систем, с которыми необходимо познакомиться. Даже если бы мы могли ограничиться только одной системой, необходимо все же понимать названия, используемые другими химиками; отсюда и следует необходимость знакомства с различными номенклатурами органических соединений. Но сначала следует познакомиться с названиями определенных групп, встречающихся в органической химии.

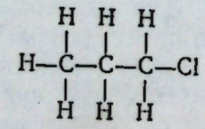
4.10. Алкильные группы

В неорганической химии оказалось удобным дать названия определенным группам атомов, которые составляют только часть молекулы и встречаются во многих других молекулах как отдельная единица. Например, группу NH_4^+ называют *аммонием*, NO_3^- — *нитратом*, SO_3^{2-} — *сульфитом* и т. п.

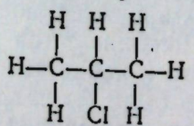
Аналогично даны названия определенным группам, которые постоянно встречаются как структурные единицы в органических молекулах. Хлорметан CH_3Cl иначе называют *хлористым метилом*. Группу CH_3 всегда называют **метилом**, причем CH_3Br — это бромистый метил, CH_3I — иодистый метил и CH_3OH — *метиловый спирт*. Аналогично группа C_2H_5 называется **этилом**, C_3H_7 — **пропилом**, C_4H_9 — **бутилом** и т. п.

Названия этих групп получаются заменой окончания *-ан* в названии соответствующего алкана на *-ил*. Такие группы известны под названием **алкильных групп**. Общая формула алкильных групп C_nH_{2n+1}, поскольку они содержат на один атом водорода меньше, чем исходный алкан C_nH_{2n+2}.

И в случае алкильных групп возникает проблема изомерии. Существует только один хлористый метил или хлористый этил и соответственно только одна метильная группа или одна этильная группа. Однако возможны два хлористых пропила (I и II) и, следовательно, две пропильные группы.

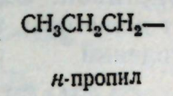


хлористый *н*-пропил
I

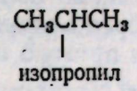


хлористый изопропил
II

Обе эти группы содержат цепь пропана, но отличаются местом присоединения хлора; они называются ***н*-пропил** и **изопропил**. Можно различить два хлорида по названиям *хлористый н-пропил* и *хлористый изопропил*; также различаются два бромистых пропила, иодистых пропила, два спирта и т. д.

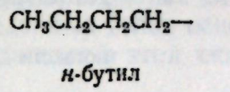


н-пропил

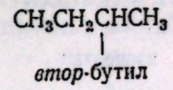


изопропил

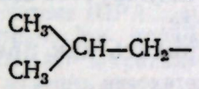
Существуют четыре бутильные группы — две, полученные из бутана с нормальной цепью (*н*-бутана), и две, полученные из бутана с разветвленной цепью (изобутана). Их обозначают: ***н***-(нормальный), ***втор***-(вторичный), ***изо***- и ***трет***-(третичный), как показано ниже. И здесь различие между *н*-бутилом и *втор*-бутилом и между изобутилом и *трет*-бутилом заключается в месте присоединения алкильной группы к остальной части молекулы.



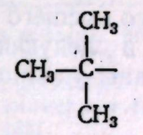
н-бутил



втор-бутил



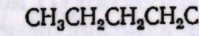
изобутил



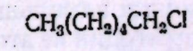
трет-бутил

Для следующих членов ряда число изомерных алкильных групп, образуемых из каждого алкана, становится настолько большим, что невозможно обозначить их все различными приставками. Эта система удобна и широко используется только для обозначения небольших групп, описанных выше; студент должен запомнить эти названия и научиться сразу же узнавать эти группы, в каком бы виде они ни присутствовали.

В случае больших групп одно из многих возможных расположений может быть также легко обозначено с помощью этой простой системы. Приставка *н*- используется для обозначения любой алкильной группы, в которой все углеродные атомы образуют прямую цепь и в которой место присоединения находится на концевом атоме углерода, например:

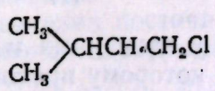


н-пентилхлорид

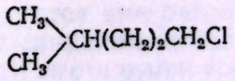


н-гексилхлорид

Приставка *изо-* используется для обозначения любой алкильной группы (с шестью атомами углерода или меньше), которая имеет одно разветвление на втором с конца углеродном атоме и место присоединения находится на противоположном конце цепи, например:



изопентилхлорид



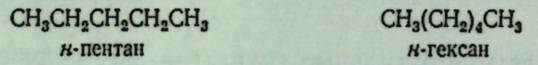
изогексилхлорид

Если же разветвление или место присоединения находится в любом другом положении, то это название не используется.

После того как мы познакомились с названиями некоторых алкильных групп, вернемся к первоначальной проблеме названия алканов.

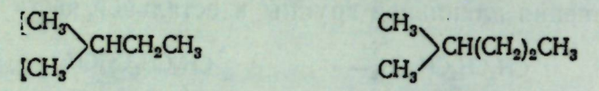
4.11. Тривиальные названия

Как уже было показано, приставки *н-*, *изо-* и *нео-* достаточно дифференцируют различные бутаны и пентаны, но для следующих членов ряда понадобилось бы неприемлемо большое число приставок. Однако приставка *н-* сохраняется для любого алкана независимо от величины, в котором углеродные атомы образуют прямую цепь без разветвлений



н-пентан *н*-гексан

Изоалканом называют соединение с шестью (или менее) углеродными атомами, в котором эти атомы углерода, кроме одного, образуют прямую цепь, а один атом углерода присоединен ко второму от конца углеродному атому цепи:



изопентан изогексан

Для названия любого высшего алкана используется система IUPAC, правила которой приведены в следующем разделе.

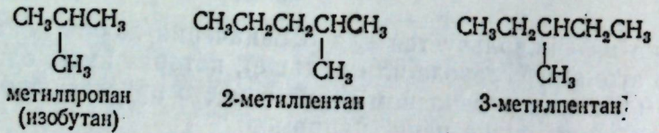
(Некоторые алканы удобно рассматривать как производные метана, например I на стр. 86.).

4.12. Номенклатура IUPAC

Для разработки системы номенклатуры, которую можно было бы использовать даже для самых сложных соединений, периодически с 1892 г. собирались различные комитеты и комиссии, в состав которых входили химики всего мира. В результате была выработана система правил, которая известна как **система IUPAC** (Международный союз чистой и прикладной химии). Поскольку эта система во многом одинакова для всех классов органических соединений, она будет более подробно рассмотрена для алканов.

Правила системы IUPAC следующие:

1. В качестве основы выбирается самая длинная цепь атомов углерода, и считается, что соединение образуется из этой структуры при замене атомов водорода на различные алкильные группы. Изобутан (I) можно представить как пропан, в котором один из атомов водорода замещен на метильную группу, и, следовательно, назвать *метилпропаном*.



метилпропан (изобутан) 2-метилпентан 3-метилпентан

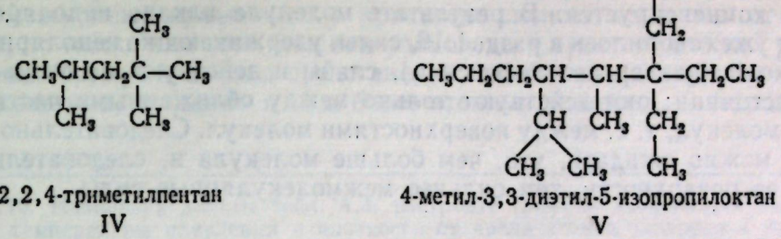
I II III

2. Когда необходимо, как, например, у изомерных метилпентанов (II и III), указывают номер атома углерода, к которому присоединена алкильная группа.

3. Основную углеродную цепь нумеруют арабскими цифрами так, чтобы цифры, указывающие положение боковых цепей, были наименьшими: структуру II называют *2-метилпентаном*, а не 4-метилпентаном.

4. Если одна и та же алкильная группа встречается более одного раза, то перед ней ставят приставку *ди-*, *три-*, *тетра-* и т. д., чтобы указать число

этих групп, и обозначают различными цифрами положение каждой группы, например, 2,2,4-триметилпентан (IV).



2,2,4-триметилпентан 4-метил-3,3-диэтил-5-изопропилоктан

IV V

5. При наличии нескольких различных алкильных групп их перечисляют или в порядке возрастания величины, или в алфавитном порядке, например *4-метил-3,3-диэтил-5-изопропилоктан* (V).

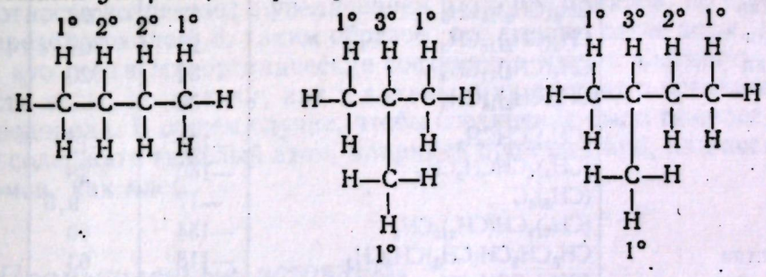
Для названия очень сложных алканов существуют дополнительные правила, однако приведенных выше основных правил достаточно для названия соединений, обсуждаемых в этой книге.

Задача 4.8. Назовите по системе IUPAC: а) изомерные гексаны, приведенные на стр. 103; б) девять изомерных гептанов (см. упражнение 4.7, стр. 103).

Задача 4.9. По системе IUPAC *н*-пропил- и изопропилхлориды называют 1-хлор- и 2-хлорпропанами. Исходя из этого, назовите: а) восемь изомерных хлорпентанов; б) девять изомерных дибромбутанов (см. упражнение 4.7, стр. 103).

4.13. Типы углеродных и водородных атомов

Каждый атом углерода в алкане очень удобно классифицировать с точки зрения числа связанных с ним других углеродных атомов. **Первичный** (1°) *углеродный атом связан только с одним другим углеродным атомом*, **вторичный** (2°) *углеродный атом соединен с двумя*, а **третичный** (3°) — *с тремя другими атомами углерода*, например:



Аналогично классифицируют атомы водорода, причем их обозначают как *первичные*, *вторичные* или *третичные*, так же как и атомы углерода, с которыми они связаны.

Такие обозначения постоянно используются при рассмотрении относительной реакционной способности различных частей молекул алкана.

4.14. Физические свойства

Физические свойства алканов аналогичны физическим свойствам метана и находятся в соответствии со строением алкана. В молекуле алкана атомы удерживаются вместе ковалентными связями, которые соединяют либо два

атома одного типа и, следовательно, неполярны, либо два атома, очень мало различающиеся по своей электроотрицательности, и, следовательно, только малополярны. Кроме того, эти связи симметричны, так что полярность их взаимно компенсируется. В результате молекула алкана неполярна.

Как уже говорилось в разд. 1.16, силы, удерживающие неполярные молекулы вместе (вандерваальсовы силы), слабы и действуют на очень небольшом расстоянии; они действуют только между сближенными частями различных молекул, т. е. между поверхностями молекул. Следовательно, внутри класса можно ожидать, что, чем больше молекула и, следовательно, чем больше ее поверхность, тем сильнее межмолекулярные силы.

Таблица 4.3

Физические свойства алканов

Название	Формула	Т. пл., °С	Т. кип., °С	Плотность при 20 °С
Метан	CH_4	—183	—162	
Этан	CH_3CH_3	—172	—88,5	
Пропан	$CH_3CH_2CH_3$	—187	—42	
н-Бутан	$CH_3(CH_2)_2CH_3$	—138	0	
н-Пентан	$CH_3(CH_2)_3CH_3$	—130	36	0,626
н-Гексан	$CH_3(CH_2)_4CH_3$	—95	69	0,659
н-Гептан	$CH_3(CH_2)_5CH_3$	—90,5	98	0,684
н-Октан	$CH_3(CH_2)_6CH_3$	—57	126	0,703
н-Нонан	$CH_3(CH_2)_7CH_3$	—54	151	0,718
н-Декан	$CH_3(CH_2)_8CH_3$	—30	174	0,730
н-Ундекан	$CH_3(CH_2)_9CH_3$	—26	196	0,740
н-Додекан	$CH_3(CH_2)_{10}CH_3$	—10	216	0,749
н-Тридекан	$CH_3(CH_2)_{11}CH_3$	—6	234	0,757
н-Тетрадекан	$CH_3(CH_2)_{12}CH_3$	5,5	252	0,764
н-Пентадекан	$CH_3(CH_2)_{13}CH_3$	10	266	0,769
н-Гексадекан	$CH_3(CH_2)_{14}CH_3$	18	280	0,775
н-Гептадекан	$CH_3(CH_2)_{15}CH_3$	22	292	
н-Октадекан	$CH_3(CH_2)_{16}CH_3$	28	308	
н-Нонадекан	$CH_3(CH_2)_{17}CH_3$	32	320	
н-Эйкозан	$CH_3(CH_2)_{18}CH_3$	36		
Изобутан	$(CH_3)_2CHCH_3$	—159	—12	
Изопентан	$(CH_3)_2CHCH_2CH_3$	—160	28	0,620
Неопентан	$(CH_3)_4C$	—17	9,5	
Изогексан	$(CH_3)_2CH(CH_2)_2CH_3$	—154	60	0,654
3-Метилпентан	$CH_3CH_2CH(CH_3)CH_2CH_3$	—118	63	0,676
2,2-Диметилбутан	$(CH_3)_3CCH_2CH_3$	—98	50	0,649
2,3-Диметилбутан	$(CH_3)_2CHCH(CH_3)_2$	—129	58	0,668

В табл. 4.3 приведены некоторые физические константы *н*-алканов. Из данных таблицы очевидно, что температуры кипения и плавления повышаются с увеличением числа атомов углерода. Процесс кипения и плавления требует преодоления межмолекулярных сил в жидкости и твердом теле; температуры кипения и плавления повышаются, потому что межмолекулярные силы возрастают с увеличением размеров молекул.

За исключением низших алканов, *температуры кипения повышаются на 20—30 °С с увеличением длины цепи на один атом углерода*; инкремент 20—

30 °С на один атом углерода сохраняется не только для алканов, но также и для других гомологических рядов, рассматриваемых в этой книге.

Для температуры плавления такая закономерность отсутствует, поскольку межмолекулярные силы в кристалле зависят не только от размера молекул, но также и от того, как они упакованы в кристаллической решетке.

Первые четыре *н*-алкана представляют собой газы, следующие 13 (C_5—C_{17}) — жидкости, а алканы с 18 и более атомами углерода — твердые вещества.

Задача 4.10. Используя данные табл. 4.3, постройте графики зависимости температуры кипения, температуры плавления и плотности от числа атомов углерода в алкане.

Разница в температурах кипения алканов, содержащих одинаковое число атомов углерода, но имеющих различное строение, несколько меньше. На стр. 97 и 103 приведены температуры кипения изомерных бутанов, пентанов и гексанов. В каждом случае *изомер с разветвленной цепью имеет более низкую температуру кипения, чем изомер с прямой цепью*, и, кроме того, чем больше разветвлений, тем ниже температура кипения. Таким образом, *н*-бутан кипит при 0 °С, а изобутан — при —12 °С. *н*-Пентан кипит при 36 °С, изопентан (одно разветвление) — при 28 °С, а неопентан (два разветвления) — при 9,5 °С. Подобное влияние разветвления на температуру кипения наблюдается для всех классов органических соединений. Понижение температуры кипения с увеличением разветвлений вполне понятно: форма разветвленных молекул стремится к сферической; при этом площадь поверхности уменьшается и в результате уменьшаются межмолекулярные силы, которые теперь преодолеваются при более низкой температуре.

В соответствии с эмпирическим правилом «подобное растворяется в подобном» алканы растворимы в неполярных растворителях, таких, как бензол, эфир и хлороформ, и нерастворимы в воде и других сильно полярных растворителях. При использовании алканов в качестве растворителей следует помнить, что они растворяют малополярные соединения и не растворяют сильнополярные.

Плотность возрастает с увеличением размеров алканов, но имеет тенденцию к пределу около 0,8; таким образом, все алканы легче воды. Не удивительно, что почти все органические соединения имеют плотность, меньшую плотности воды, поскольку, как и алканы, они состоят в основном из углерода и водорода. В общем случае, чтобы соединение было тяжелее воды, оно должно содержать тяжелый атом, например бром или иод, или несколько таких атомов, как хлор.

4.15. Промышленные источники

Основными источниками алканов служит **нефть** и сопутствующий ей **природный газ**. Гниение и миллионы лет геологических преобразований превратили сложные органические соединения, из которых состояли растения и животные, в смесь алканов, имеющих в своем составе от одного до 30—40 атомов углерода. Одновременно с алканами образовывались и *циклоалканы* (гл. 9), которые присутствуют в значительном количестве, например в калифорнийской нефти, и которые известны в нефтяной промышленности под названием *нафтенов*.

Природный газ содержит только более летучие алканы, т. е. алканы с низким молекулярным весом; в основном он состоит из метана и значительно меньших количеств этана, пропана и высших алканов. Например, обра-

зец, взятый из трубопровода, снабжающего газом большое число фабрик Пенсильвании, содержит метан, этан и пропан в отношении 12 : 2 : 1; содержание высших алканов составляет только 3%. Пропан-бутановую фракцию отделяют от более летучих компонентов сжижением и под давлением помещают в баллоны; *баллоны с газом* применяются в быту.

Таблица 4.4

Состав нефти

Фракция	Т. кип., °С	Число атомов углерода
Газ	Ниже 20	C_1—C_4
Петролейный эфир	20—60	C_5—C_6
Лигроин (легкий бензин)	60—100	C_6—C_7
Природный бензин	40—205	C_5—C_{10} и циклоалканы
Керосин	175—325	C_{12}—C_{18} и ароматические углеводороды
Газойль (соляровое масло)	Выше 275	C_{12} и выше
Смазочные масла	Нелетучие жидкие продукты	Вероятно длинные цепи, связанные с циклами
Асфальт или нефтяной кокс	Нелетучие твердые вещества	Полициклические соединения

Фракционной перегонкой нефти получают различные фракции (табл. 4.4); поскольку температура кипения зависит от молекулярного веса, перегонка приводит к грубому разделению алканов в зависимости от числа атомов углерода. Каждая фракция представляет собой очень сложную смесь алканов с различным числом атомов углерода, и каждый алкан представлен несколькими изомерами. Использование каждой фракции зависит главным образом от ее летучести или вязкости и очень мало от того, является ли она сложной смесью или чистым соединением.

Все нелетучие фракции используются в основном как топливо. Газовая фракция, как и природный газ, применяется в основном также как топливо. Бензин используется в двигателях внутреннего сгорания, работающих на летучем топливе, керосин — в тракторах и форсунках реактивных двигателей, а соляровое масло — в дизелях. Керосин и соляровое масло находят также применение как топливо.

Фракция смазочных масел, особенно из пенсильванской нефти, часто содержит большие количества алканов с длинной цепью (C_{20}—C_{34}), которые имеют довольно высокие температуры плавления. Если они остаются в масле, то при холодной погоде они могут кристаллизоваться с образованием воскообразных твердых веществ. Чтобы предотвратить это, масло охлаждают и воск отделяют фильтрованием. После очистки получают твердый *парафин* (т. пл. 50—55 °С), который можно использовать для получения *вазелина*. Асфальт используют при строительстве крыш и дорог. Нефтяной кокс, получаемый из остатка от перегонки нефти, состоит из сложных углеводородов, в которых отношение углерод : водород велико; он находит применение как топливо, а также в производстве угольных электродов для электрохимической промышленности.

Петролейный эфир и лигроин являются хорошими растворителями для многих малополярных органических соединений. Кроме того, некоторые петролейные фракции используют для синтеза других соединений. В результате крекинга (стр. 137) высшие алканы превращаются в алканы и алкены с меньшим молекулярным весом; таким образом, повышается выход бензина. Кроме того, образующиеся при крекинге алкены служат важным сырьем для

синтеза алифатических соединений в больших масштабах. В результате каталитического реформинга (стр. 361) алканы и циклоалканы превращаются в ароматические углеводороды, используемые в качестве сырья для синтеза другого обширного класса органических соединений.

4.16. Получение в промышленности и в лаборатории

Обычно методы получения определенных органических соединений делят на две группы: *промышленные* и *лабораторные*. Эти методы можно охарактеризовать следующим образом, хотя, конечно, имеется много исключений.

В результате синтеза в промышленных масштабах обычно получают большое количество нужного материала по низкой цене. В лаборатории требуется синтезировать несколько сот граммов или даже несколько граммов вещества или еще меньше; цена обычно имеет меньшее значение, чем время, затраченное на синтез.

В промышленности часто можно использовать не только чистое соединение, но и требуемое соединение в смеси с другими; даже когда требуется одно соединение, может быть экономически выгодно выделять его из смеси, особенно если одновременно можно выделить и другие соединения. В лаборатории химику почти всегда требуется индивидуальное чистое соединение. Выделение чистого вещества из смеси родственных соединений требует много времени, и часто не удается достигнуть нужной степени чистоты. Кроме того, сырье для определенного синтеза может быть труднодоступным веществом из предыдущего синтеза или даже серии синтезов, и, следовательно, химики заинтересованы в наиболее полном превращении его в нужное соединение. В промышленном масштабе, если нельзя выделить соединение из природного сырья, его можно синтезировать наряду с родственными соединениями в результате какой-то экономичной реакции. В лаборатории, если возможно, выбирают реакцию, в которой образуется одно соединение с хорошим выходом.

В промышленности часто бывает выгодна разработка процесса и проектирование аппаратуры, которые можно использовать для синтеза только одного представителя класса. В лаборатории химик редко заинтересован в многократном получении одного и того же соединения и, следовательно, использует методы, которые применимы ко многим или ко всем представителям определенного класса.

При изучении органической химии основное внимание уделяется различным лабораторным методам синтеза, а не отдельным промышленным способам получения. При изучении этих методов в целях упрощения можно использовать в качестве примеров синтез соединений, которые в действительности данным методом никогда не получались. Например, обсуждается получение этана гидрированием этилена, хотя этан в необходимом количестве дает нефтяная промышленность. Однако если известно, как можно превратить этилен в этан, то, если возникнет необходимость, таким же путем можно превратить 2-метилгексен-1 в 2-метилгексан, холестерин в холестанол или хлопковое масло в маргарин.

4.17. Методы синтеза

Каждый из низших алканов, от метана до *н*-пентана и изопентана, может быть получен в чистом виде фракционной перегонкой нефти или природного газа; неопентан в природе не встречается. После пентана число изомеров для каждого гомолога становится настолько большим и различия в темпера-

турах кипения настолько малы, что уже трудно выделить индивидуальные чистые соединения; эти алканы можно синтезировать одним из приведенных ниже методов.

В некоторых из рассматриваемых реакций символ R используется для обозначения **любой алкильной группы**. Это удобное обозначение позволяет объединить реакции, характерные для всего класса, и обратить внимание на аналогию различных представителей класса.

При написании общих реакций, однако, не следует забывать одно важное обстоятельство. Например, уравнение с RCl в качестве примера имеет смысл только с точки зрения возможности проведения данной реакции в лаборатории с каким-то реальным соединением, например хлористым метилом или *трет*-бутилхлоридом. Эта реакция, *типичная* для алкилгалогенидов, сильно различается по скорости или выходам в зависимости от природы алкильной группы, участвующей в реакции. Можно использовать различные экспериментальные условия для хлористого метила и для *трет*-бутилхлорида; в редких случаях реакция, которая хорошо идет с хлористым метилом, может быть совершенно неприменима для *трет*-бутилхлорида, поскольку будет протекать слишком медленно или приводить к большому числу побочных продуктов.

МЕТОДЫ СИНТЕЗА АЛКАНОВ

1. Гидрирование алкенов (разд. 6.3)

$$\underset{\text{алкен}}{C_nH_{2n}} \xrightarrow{H_2+Pt,\ Pd\ \text{или}\ Ni} \underset{\text{алкан}}{C_nH_{2n+2}}$$

2. Восстановление алкилгалогенидов

а) Гидролиз реактива Гриньяра (разд. 4.18)

$$RX + Mg \longrightarrow \underset{\text{реактив Гриньяра}}{RMgX} \xrightarrow{H_2O} RH$$

Пример:

$$\underset{\text{бромистый } \textit{втор}\text{-бутил}}{CH_3CH_2\underset{Br}{\underset{|}{C}}HCH_3} \xrightarrow{Mg} \underset{\textit{втор}\text{-бутилмагний-бромид}}{CH_3CH_2\underset{MgBr}{\underset{|}{C}}HCH_3} \xrightarrow{H_2O} \underset{\textit{н}\text{-бутан}}{CH_3CH_2\underset{H}{\underset{|}{C}}HCH_3}$$

б) Восстановление металлом в кислоте (разд. 4.17)

$$RX + Zn + H^+ \longrightarrow RH + Zn^{2+} + X^-$$

Пример:

$$\underset{\text{бромистый } \textit{втор}\text{-бутил}}{CH_3CH_2\underset{Br}{\underset{|}{C}}HCH_3} \xrightarrow{Zn,\ H^+} \underset{\textit{н}\text{-бутан}}{CH_3CH_2\underset{H}{\underset{|}{C}}HCH_3}$$

3. Реакция Вюрца (разд. 4.19)

$$2RX + 2Na \longrightarrow R{-}R + 2NaX \quad (\textit{только симметричные алканы})$$

Примеры:

$$\underset{\substack{\text{хлористый}\\ \textit{н}\text{-пропил}}}{2CH_3CH_2CH_2Cl} \xrightarrow{Na} \underset{\textit{н}\text{-гексан}}{CH_3CH_2CH_2{-}CH_2CH_2CH_3}$$

$$\underset{\substack{\text{хлористый}\\ \text{изопропил}}}{CH_3\underset{Cl}{\underset{|}{C}}HCH_3} \xrightarrow{Na} \underset{\text{2,3-диметилбутан}}{CH_3\underset{CH_3}{\underset{|}{C}}H{-}\underset{CH_3}{\underset{|}{C}}HCH_3}$$

Наиболее важный из этих методов — гидрирование алкенов. При встряхивании с водородом под невысоким давлением в присутствии небольших количеств катализатора алкены количественно превращаются в алканы с тем же углеродным скелетом. Метод ограничен только доступностью алкенов. Это не очень серьезное ограничение; как будет показано в разд. 5.12, алкены легко получить в основном из спиртов; в свою очередь спирты различного строения можно без труда синтезировать (разд. 15.10).

Восстановление алкилгалогенидов реактивом Гриньяра или непосредственно металлом в кислоте заключается в прямой замене галогена на атом водорода; углеродный скелет остается нетронутым. Этот метод имеет те же ограничения, что и предыдущий, поскольку алкилгалогениды, как и алкены, легко получаются из спиртов. Если можно использовать оба метода, то следует предпочесть гидрирование алкенов, так как он проще и дает лучшие выходы.

Реакция Вюрца — единственный метод построения нового углеродного скелета. Этот метод ограничен синтезом симметричных алканов R — R.

4.18. Реактив Гриньяра

При прибавлении раствора алкилгалогенида в сухом диэтиловом эфире $(C_2H_5)_2O$ к металлическому магнию при перемешивании происходит бурная реакция; раствор мутнеет, начинает кипеть, а металлический магний постепенно исчезает. Получающийся раствор называется **реактивом Гриньяра** по имени Виктора Гриньяра (Лионский университет), который в 1912 г. получил за это открытие Нобелевскую премию. Это один из наиболее полезных и многосторонних реагентов, известных химику-органику.

Реактив Гриньяра имеет формулу RMgX и общее название **алкилмагнийгалогенид**. Считается, что связь углерод — магний является ковалентной, но сильно полярной; связь магний — галоген по существу ионная.

$$\underset{\substack{\text{иодистый}\\ \text{метил}}}{CH_3I} + Mg \xrightarrow{\text{эфир}} \underset{\substack{\text{метилмагний-}\\ \text{иодид}}}{CH_3MgI}$$

$$\underset{\substack{\text{бромистый}\\ \text{этил}}}{CH_3CH_2Br} + Mg \xrightarrow{\text{эфир}} \underset{\substack{\text{этилмагний-}\\ \text{бромид}}}{CH_3CH_2MgBr}$$

$$R{:}Mg^+{:}\ddot{X}{:}^-$$

В действительности строение реактива Гриньяра значительно сложнее, чем приведенное; для некоторых реактивов Гриньяра может и *не существовать* молекул RMgX; тем не менее для удобства эта формула используется химиками-органиками.

Поскольку магний связывается с тем же углеродным атомом, с которым раньше был связан галоген, алкильная группа при синтезе реагента остается неизменной. Таким образом, из хлористого *н*-пропила образуется *н*-пропилмагнийхлорид, а из хлористого изопропила — изопропилмагнийхлорид.

$$\underset{\text{хлористый } н\text{-пропил}}{CH_3CH_2CH_2Cl} + Mg \xrightarrow{\text{эфир}} \underset{н\text{-пропилмагний-хлорид}}{CH_3CH_2CH_2MgCl}$$

$$\underset{\text{хлористый изопропил}}{CH_3CHClCH_3} + Mg \xrightarrow{\text{эфир}} \underset{\text{изопропилмагний-хлорид}}{CH_3CHMgClCH_3}$$

Использование реактива Гриньяра связано с его высокой реакционной способностью. Он реагирует с различными неорганическими соединениями, включая воду, двуокись углерода, кислород, и с большим числом органических соединений; во многих случаях подобная реакция представляет собой наилучший путь синтеза определенного класса органических соединений.

Реакция с водой, приводящая к образованию алкана, характеризует отношение реактива Гриньяра к кислотам. Как уже говорилось, связь углерод — магний сильно полярна или, другими словами, имеет в значительной степени ионный характер. Следовательно, реактив Гриньяра можно считать солью магния RMgX и очень слабой кислоты R—H. В реакции

$$\underset{\text{более сильная кислота}}{RMgX} + HOH \longrightarrow \underset{\text{более слабая кислота}}{R{-}H} + Mg(OH)X$$

более слабая кислота R — H вытесняется из ее соли более сильной кислотой HOH.

Алкан — настолько слабая кислота, что он вытесняется из реактива Гриньяра соединениями, которые обычно сами считаются очень слабыми кислотами или даже совсем не считаются кислотами. Любое соединение, содержащее водород, связанный с кислородом или азотом, будет значительно более кислым, чем алкан, и, следовательно, оно может разлагать реактив Гриньяра, например аммиак или метиловый спирт

$$\underset{\text{более сильная кислота}}{RMgX} + NH_3 \longrightarrow \underset{\text{более слабая кислота}}{R{-}H} + Mg(NH_2)X$$

$$\underset{\text{более сильная кислота}}{RMgX} + CH_3OH \longrightarrow \underset{\text{более слабая кислота}}{R{-}H} + Mg(OCH_3)X$$

Для получения алкана можно использовать любую кислоту, поэтому естественно, что берут наиболее доступную и удобную — воду.

Задача 4.11. Реакция альдегида с реактивом Гриньяра — важный метод получения спиртов. Почему, прежде чем добавлять альдегид к реактиву Гриньяра, его необходимо тщательно высушить?

Задача 4.12. Почему не получают реактива Гриньяра из $BrCH_2CH_2OH$?

4.19. Реакция Вюрца

Реакция Вюрца имеет *ограниченное* применение, поскольку она приводит к соединению двух алкильных групп и, таким образом, к алкану с бóльшим числом атомов углерода, чем в исходных веществах. Таким образом можно получить этан из бромистого метила, *н*-бутан из бромистого этила и 2,3-диметилбутан из бромистого изопропила

$$\underset{\text{бромистый метил}}{2CH_3Br} \xrightarrow{Na} \underset{\text{этан}}{CH_3{-}CH_3}$$

$$\underset{\text{бромистый этил}}{2CH_3CH_2Br} \xrightarrow{Na} \underset{н\text{-бутан}}{CH_3CH_2{-}CH_2CH_2}$$

$$\underset{\text{бромистый изопропил}}{2CH_3{-}\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}H{-}Br} \xrightarrow{Na} \underset{\text{2,3-диметилбутан}}{CH_3\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}H{-}\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}HCH_3}$$

Реакция Вюрца пригодна только для синтеза *симметричных* алканов R—R. Например, этим методом нельзя получить с хорошим выходом пропан. Если натрий реагирует со смесью бромистого метила и бромистого этила, то действительно образуется пропан; но он будет в смеси с этаном, образовавшимся при соединении двух метильных групп, и *н*-бутаном, образовавшимся из двух этильных групп. Значительное количество реагентов расходуется на образование ненужных продуктов; кроме того, возникает проблема разделения. Следовательно, реакция Вюрца непригодна для синтеза *несимметричных* алканов R—R′(R и R′ — различные алкильные группы).

Хотя многие реакции простых алкилгалогенидов можно распространить и на более сложные галогенсодержащие соединения, это не относится к реакции Вюрца. Металлический натрий — очень реакционноспособное вещество, и он будет реагировать не только с галогеном, но и с любой другой группой, которая может быть в более сложном соединении. Например, реакцию Вюрца нельзя применять для соединений, в которых, кроме галогена, имеется HO-группа, поскольку натрий будет реагировать с гидроксильной группой быстрее, чем с галогеном (разд. 16.6).

Механизм реакции Вюрца сложный и до конца еще не выяснен, но ясно, что в реакции сначала образуется натрийорганическое соединение, аналогичное магнийорганическому соединению, описанному выше,

$$RX + 2Na \longrightarrow RNa + NaX$$

которое затем реагирует со второй молекулой алкилгалогенида

$$RNa + RX \longrightarrow R{-}R + NaX$$

(Реактив Гриньяра менее реакционноспособен, чем натрийорганическое соединение: он реагирует только с некоторыми очень реакционноспособными органическими соединениями.)

4.20. Реакции

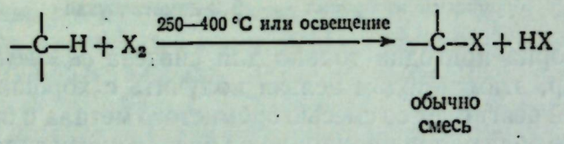
Инертность метана к большинству реагентов характерна для всех алканов. Как и метан, высшие алканы вступают в относительно небольшое число реакций; все они протекают только в жестких условиях и, как правило, приводят к смеси продуктов. Обычно это свободнорадикальные цепные реакции.

Можно объяснить в общем виде эти характерные реакции алканов. Только очень реакционноспособная частица — атом или свободный радикал — может атаковать молекулу алкана. Возникновение этой активной частицы требует жестких условий: например, диссоциации молекулы галогена на атомы или даже (как при пиролизе) диссоциации самой молекулы алкана.

При атаке реакционноспособная частица отщепляет водород от алкана; сам алкан при этом превращается в реакционноспособную частицу, которая продолжает реакцию, т. е. продолжает цепь. Но молекула алкана содержит большое число атомов водорода, и получаемый продукт зависит от того, какой атом водорода отщепляется. Хотя атакующая частица может проявлять определенную селективность, она может отщеплять водород от любой части молекулы и, таким образом, вызывать образование многих изомерных продуктов.

РЕАКЦИИ АЛКАНОВ

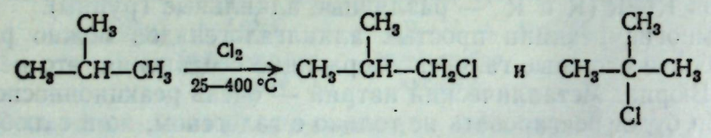
1. Галогенирование (разд. 4.21—4.24)



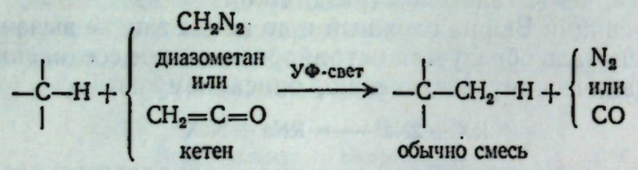
Реакционная способность X_2: $Cl_2 > Br_2$

Реакционная способность H: третичный > вторичный > первичный > CH_3—H

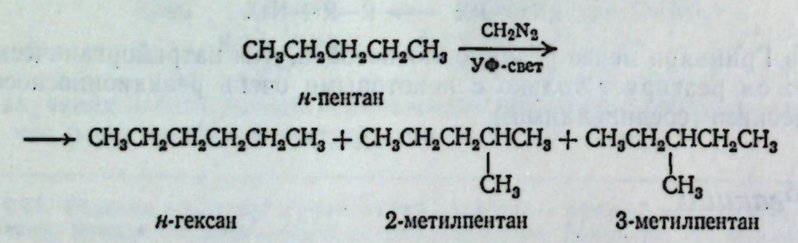
Пример:



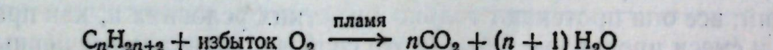
2. Внедрение метиленовой группы (CH_2) (разд. 4.33)



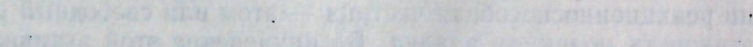
Пример:



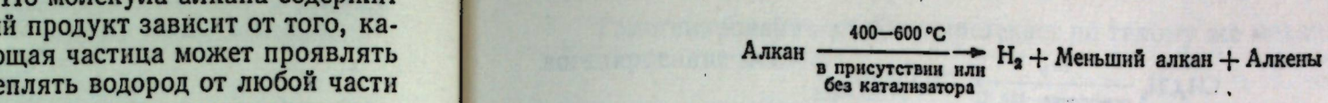
3. Горение (разд. 4.34)



Пример:



4. Пиролиз (крекинг) (разд. 4.35)

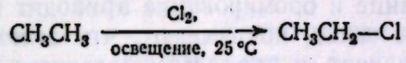


4.21. Галогенирование

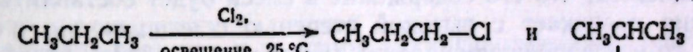
Как и следовало ожидать, галогенирование высших алканов по существу протекает так же, как и галогенирование метана. Однако оно может усложняться образованием смеси изомеров.

Под влиянием ультрафиолетового света или при 250—400 °C хлор или бром превращают алканы в хлоралканы (хлористые алкилы) или бромалканы (бромистые алкилы); одновременно выделяется эквивалентное количество хлористого или бромистого водорода. Установлено, что при разбавлении инертным газом и в специальной аппаратуре, в которой отводится выделяющееся тепло, фтор реагирует аналогично. Как и в случае метана, иодирование высших алканов не происходит.

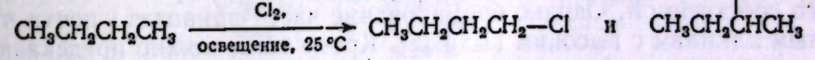
Из одного алкана в зависимости от того, какой атом водорода замещается, может образоваться несколько изомерных продуктов. Из этана может образоваться только один галогенид; пропан, *н*-бутан и изобутан могут дать два изомера, *н*-пентан — три изомера и изопентан — четыре. Экспериментально показано, что при галогенировании алкана образуется смесь всех возможных изомерных продуктов, что свидетельствует о способности всех водородных атомов подвергаться замещению. Например, при хлорировании



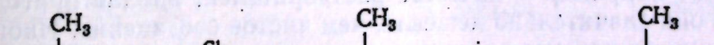
этан — хлорэтан (хлористый этил), т. кип. 13 °C



пропан — т. кип. 47 °C, 1-хлорпропан (хлористый *н*-пропил), 45%; т. кип. 36 °C, 2-хлорпропан (хлористый изопропил), 55%



н-бутан — т. кип. 78,5 °C, 1-хлорбутан (хлористый *н*-бутил), 28%; т. кип. 68 °C, 2-хлорбутан (хлористый *втор*-бутил), 72%



изобутан — т. кип. 69 °C, 1-хлор-2-метилпропан (хлористый изобутил), 64%; т. кип. 51 °C, 2-хлор-2-метилпропан (хлористый *трет*-бутил), 36%

Бромирование приводит к соответствующим бромидам, но в другом соотношении:

$$CH_3CH_3 \xrightarrow[\text{освещение, 127 °C}]{Br_2} CH_3CH_2Br$$

этан

$$CH_3CH_2CH_3 \xrightarrow[\text{освещение, 127 °C}]{Br_2} CH_3CH_2CH_2Br \quad \text{и} \quad CH_3\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{C}}HCH_3$$

пропан — 3% — 97%

$$CH_3CH_2CH_2CH_3 \xrightarrow[\text{освещение, 127 °C}]{Br_2} CH_3CH_2CH_2CH_2Br \quad \text{и} \quad CH_3CH_2\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{C}}HCH_3$$

н-бутан — 2% — 98%

$$CH_3\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}HCH_3 \xrightarrow[\text{освещение, 127 °C}]{Br_2} CH_3\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}HCH_2Br \quad \text{и} \quad CH_3-\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}}}-CH_3$$

изобутан — 1% — 99%

Задача 4.13. Не учитывая стереоизомеров, напишите структурные формулы: а) трех монохлорпроизводных *н*-пентана; б) четырех монохлорпроизводных изопентана.

Хотя и хлорирование и бромирование приводит к смеси изомеров, результаты, приведенные выше, показывают, что *относительные количества* различных изомеров зависят от природы используемого галогена. Хлорирование приводит к смеси, в которой ни один из изомеров не преобладает; при бромировании, например, один изомер может образоваться в столь значительном количестве, что его содержание в смеси будет составлять 97—99%. Бромирование протекает с высокой степенью *селективности* в отношении того, какой атом водорода замещается. (Как будет показано в разд. 4.30, эта характерная особенность бромирования обусловлена низкой реакционной способностью атомов брома и представляет пример общих соотношений между *реакционной способностью* и *селективностью*.)

Хлорирование алкана не всегда удобно для лабораторного получения хлористого алкила; любой из продуктов образуется с низким выходом, и его трудно отделить от изомеров, температуры кипения которых мало отличаются от его собственной. Однако бромирование часто приводит к почти чистым бромистым алкилам с высоким выходом. Кроме того, можно предсказать, какой изомер будет преобладать; если это требуемый продукт, то прямое бромирование может быть удобным методом синтеза.

Хлорирование алканов имеет значение в промышленном масштабе. Для многих целей, например в качестве растворителей, вполне пригодна смесь изомеров, и она значительно дешевле, чем чистое соединение. Иногда в случае необходимости следует разделять смесь изомеров, особенно если каждый изомер можно затем реализовать.

Задача 4.14. Как вы объясните тот факт, что не только бромирование, но и хлорирование служит удобным лабораторным методом получения неопентилгалогенида $(CH_3)_3CCH_2X$?

4.22 Механизм галогенирования

Галогенирование алканов протекает по такому же механизму, как и галогенирование метана:

(1) $X_2 \xrightarrow[\text{или УФ-свет}]{\text{250—400 °C}} 2X\cdot$ **Стадия инициирования цепи**

(2) $X\cdot + RH \longrightarrow HX + R\cdot$

(3) $R\cdot + X_2 \longrightarrow RX + X\cdot$ } **Стадии роста цепи**

затем (2), (3), (2), (3) и т. д. до обрыва цепи (разд. 2.13)

Атом галогена отщепляет водород от алкана (RH) с образованием алкильного радикала (R·). Радикал в свою очередь отщепляет атом галогена от молекулы галогена с образованием алкилгалогенида (RX).

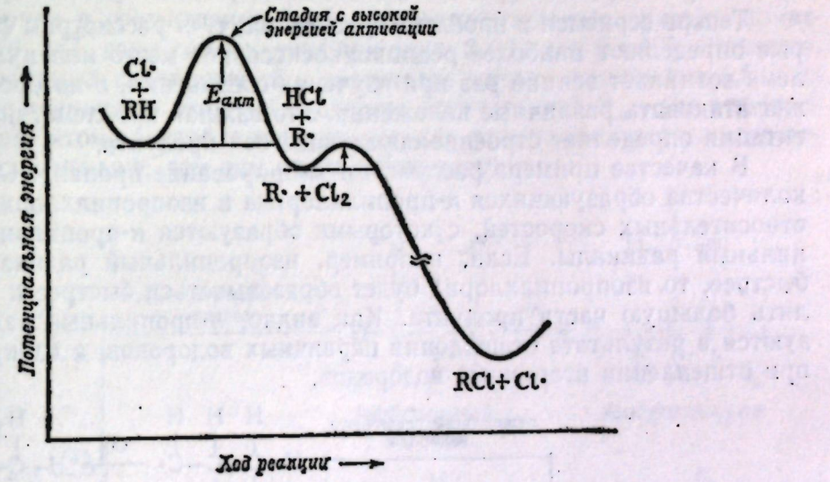


Рис. 4.5. Изменение потенциальной энергии для реакции хлорирования алкана. Стадией, определяющей скорость реакции, является стадия образования радикала.

Направление реакции, т. е. какой алкилгалогенид получается в результате реакции, зависит от того, какой алкильный радикал образуется.

$$CH_4 \xrightarrow{X\cdot} CH_3\cdot \xrightarrow{X_2} CH_3X$$

метан — метильный радикал — метилгалогенид

$$CH_3CH_3 \xrightarrow{X\cdot} CH_3CH_2\cdot \xrightarrow{X_2} CH_3CH_2X$$

этан — этильный радикал — этилгалогенид

$$CH_3CH_2CH_3 \xrightarrow{X\cdot} \begin{cases} \xrightarrow[\text{отщепление первичного водорода}]{} CH_3CH_2CH_2\cdot \xrightarrow{X_2} CH_3CH_2CH_2X \\ \xrightarrow[\text{отщепление вторичного водорода}]{} CH_3\underset{\displaystyle \cdot}{C}HCH_3 \xrightarrow{X_2} CH_3\underset{\displaystyle X}{\underset{|}{C}}HCH_3 \end{cases}$$

пропан

н-пропильный радикал — *н*-пропилгалогенид

изопропильный радикал — изопропилгалогенид

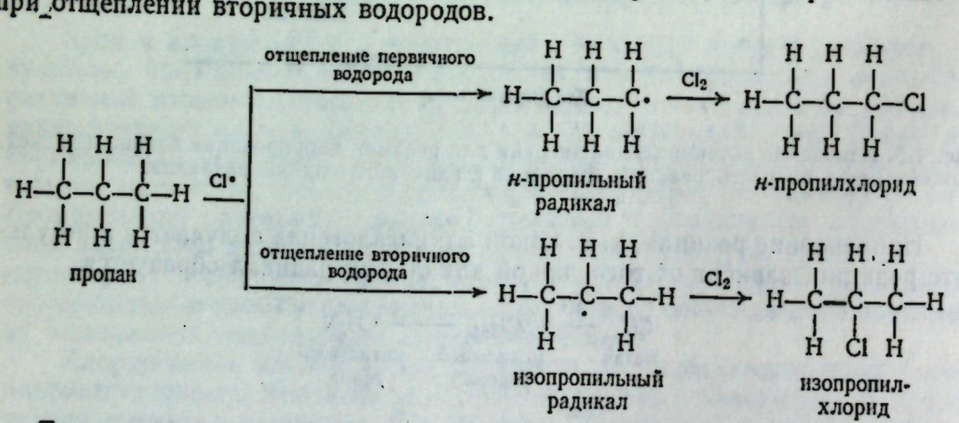
Это в свою очередь зависит от строения алкана и от того, какой водород отщепляется. Например, *н*-пропилгалогенид образуется из *н*-пропильного радикала, который получается из пропана при отщеплении первичного водорода; изопропилгалогенид возникает из изопропильного радикала, образующегося при отщеплении вторичного водорода.

Насколько быстро протекает образование алкилгалогенида, зависит от скорости образования алкильного радикала. И здесь, так же как и в случае метана (разд. 2.22), из двух стадий роста цепи стадия (2) протекает медленнее, чем стадия (3), и, следовательно, она контролирует скорость всей реакции. Образование алкильного радикала происходит с трудом, но если радикал образовался, он легко превращается в алкилгалогенид (рис. 4.5).

4.23. Ориентация при галогенировании

Теперь вернемся к проблеме ориентации, т. е. рассмотрим факторы, которые определяют наиболее реакционноспособное место молекулы. Эта проблема возникает всякий раз при изучении соединения, в котором реагент может атаковать различные положения. Это важная проблема, поскольку ориентация определяет строение образующегося продукта.

В качестве примера рассмотрим хлорирование пропана. Относительные количества образующихся *н*-пропилхлорида и изопропилхлорида зависят от относительных скоростей, с которыми образуются *н*-пропильный и изопропильный радикалы. Если, например, изопропильный радикал образуется быстрее, то изопропилхлорид будет образовываться быстрее и будет составлять большую часть продукта. Как видно, *н*-пропильные радикалы образуются в результате отщепления первичных водородов, а изопропильные — при отщеплении вторичных водородов.



Таким образом, *ориентация определяется относительными скоростями конкурирующих реакций*. В данном случае сравниваются скорости отщепления первичных и вторичных атомов водорода. Какие же факторы определяют скорости этих двух реакций и какие факторы для них различны?

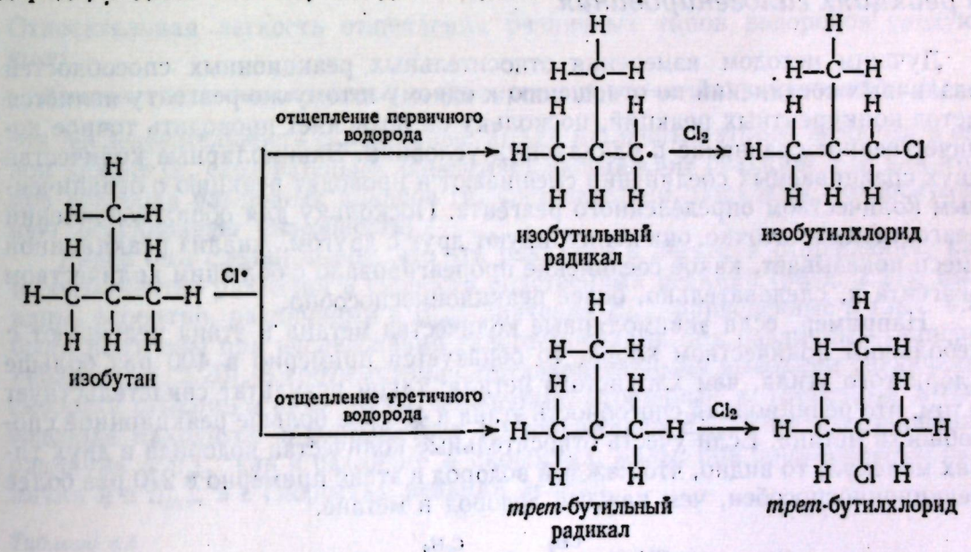
Во-первых, частота столкновений. Она должна быть одинаковой для обеих реакций, поскольку обе включают столкновение одних и тех же частиц: молекулы пропана и атома хлора.

Затем, фактор вероятности. Для отщепления первичного водорода молекула пропана должна быть ориентирована в момент столкновения таким образом, чтобы атом хлора сталкивался с первичным атомом водорода, а для отщепления вторичного водорода пропан в момент столкновения должен быть ориентирован таким образом, чтобы хлор сталкивался со вторичным атомом водорода. Поскольку в каждой молекуле имеется шесть первичных атомов

водорода и только два вторичных, то фактор вероятности благоприятствует отщеплению первичных атомов водорода в отношении 6 : 2, или 3 : 1.

Учитывая только частоту столкновений и фактор вероятности, можно предсказать, что хлорирование пропана приведет к *н*-пропилхлориду и изопропилхлориду в соотношении 3 : 1. Однако, как показано на стр. 117, два хлорида образуются примерно в равных количествах, т. е. в отношении 1 : 1 или 3 : 3. Количество изопропилхлорида примерно в 3 раза больше, чем предсказывалось. Очевидно, что благоприятных столкновений со вторичным водородом в 3 раза больше, чем с первичным. Если предположение о факторе вероятности правильно, то это означает, что $E_{акт}$ для отщепления вторичного атома водорода меньше, чем для отщепления первичного.

Хлорирование изобутана представляет аналогичную проблему. В этом случае отщепление одного из девяти первичных атомов водорода приводит к образованию изобутилхлорида, а отщепление одного третичного водорода — к *трет*-бутилхлориду. Фактор вероятности благоприятствует образованию изобутилхлорида в соотношении 9 : 1. Экспериментальные данные, приведенные на стр. 117, дают соотношение примерно 2 : 1, или 9 : 4,5. Очевидно, что результативных столкновений с третичным атомом водорода в 4,5 раза больше, чем с первичным. Это в свою очередь означает, что $E_{акт}$ для отщепления третичного атома водорода меньше, чем для отщепления первичного водорода, и даже меньше, чем для отщепления вторичного.



Исследование хлорирования большого числа алканов привело к таким же результатам. С учетом фактора вероятности скорость отщепления атомов водорода изменяется в следующем порядке: третичный > вторичный > первичный. При комнатной температуре, например, относительные скорости *на один водородный атом* составляют 5,0 : 3,8 : 1,0. Используя эти величины, можно предсказать соотношение изомеров при хлорировании данного алкана, например:

$$\underset{\textit{н}\text{-бутан}}{CH_3CH_2CH_2CH_3} \xrightarrow[\text{свет, 25 °C}]{Cl_2} \underset{\textit{н}\text{-бутилхлорид}}{CH_3CH_2CH_2CH_2Cl} \quad \text{и} \quad \underset{\textit{втор}\text{-бутилхлорид}}{CH_3CH_2CHClCH_3}$$

$$\frac{\textit{н}\text{-Бутилхлорид}}{\textit{втор}\text{-Бутилхлорид}} = \frac{\text{Число первичных H}}{\text{Число вторичных H}} \times \frac{\text{Реакционная способность первичного H}}{\text{Реакционная способность вторичного H}} =$$

$$= \frac{6}{4} \times \frac{1{,}0}{3{,}8} = \frac{6}{15{,}2} \quad \textit{эквивалентно} \quad \frac{28\%}{72\%}$$

Несмотря на эти различия в реакционной способности, при хлорировании редко значительно преобладает один из изомеров.

Задача 4.15. Предскажите соотношение изомеров при хлорировании при комнатной температуре: а) пропана; б) изобутана; в) 2,3-диметилбутана; г) *н*-пентана (три изомерных продукта); д) изопентана; е) 2,2,3-триметилбутана; ж) 2,2,4-триметилпентана. Для (а) и (б) сравните ваши расчеты с экспериментальными данными, приведенными на стр. 117.

Такое же изменение реакционной способности: третичный > вторичный > первичный наблюдается и при бромировании, но со значительно бóльшим соотношением относительных реакционных способностей. При 127 °С, например, относительные скорости на один атом водорода составляют 1600 : 82 : 1. В данном случае различия в реакционной способности настолько велики, что влияние фактора вероятности уже не существенно.

Задача 4.16. Ответьте на вопросы задачи 4.15 для бромирования при 127 °С.

4.24. *Относительная реакционная способность алканов в реакциях галогенирования*

Лучшим методом измерения относительных реакционных способностей различных соединений по отношению к одному и тому же реагенту является метод конкурентных реакций, поскольку он позволяет проводить точное количественное сравнение в одинаковых условиях. Эквимолярные количества двух сравниваемых соединений смешивают и проводят реакцию с ограниченным количеством определенного реагента. Поскольку для обоих соединений реагента недостаточно, они конкурируют друг с другом. Анализ реакционной смеси показывает, какое соединение прореагировало с бóльшим количеством реагента и, следовательно, более реакционноспособно.

Например, если эквимолярные количества метана и этана реагируют с небольшим количеством хлора, то образуется примерно в 400 раз больше хлористого этила, чем хлористого метила; такой результат свидетельствует о том, что реакционная способность этана в 400 раз больше реакционной способности метана. Если учесть относительные количества водорода в двух типах молекул, то видно, что каждый водород в этане примерно в 270 раз более реакционноспособен, чем каждый водород в метане.

$$\underset{1}{CH_3Cl} \xleftarrow{CH_4} \underset{\text{освещение, } 25\,^\circ C}{Cl_2} \xrightarrow{C_2H_6} \underset{400}{C_2H_5Cl}$$

Задача 4.17. Вследствие довольно большого различия в реакционной способности этана и метана эксперименты по сравнению реакционной способности в действительности проводились со смесями, содержащими больше метана, чем этана. Если молярное соотношение метан : этан равно 10 : 1, каково будет соотношение хлористого этила и хлористого метила? Какое практическое значение будет иметь этот эксперимент по сравнению с экспериментом с соотношением метан : этан = 1 : 1?

Данные, полученные при аналогичном исследовании других соединений, находятся в соответствии с этим общим правилом: *реакционная способность водорода зависит главным образом от того, является ли он первичным, вторичным или третичным, а не от алкана*, в котором он находится. Каждый первичный атом водорода пропана, например, отщепляется примерно так же

легко, как и каждый первичный водород *н*-бутана или изобутана; каждый вторичный атом водорода пропана отщепляется с такой же скоростью, как и вторичный водород *н*-бутана или *н*-пентана и т. д.

Атомы водорода в метане представляют особый случай: как показывает приведенное выше сравнение с этаном, они менее реакционноспособны, чем первичные водороды.

Задача 4.18. При хлорировании эквимолярной смеси этана и неопентана образуется неопентилхлорид и хлористый этил в отношении 2,3 : 1. Как относятся реакционные способности первичного водорода в неопентане и этане?

4.25. *Легкость отщепления атомов водорода. Энергия активации*

На данном этапе можно сделать следующий вывод о влиянии строения на галогенирование алканов. Стадией, определяющей скорость реакции, является стадия отщепления водорода атомом галогена.

$$R{-}H + X\cdot \longrightarrow H{-}X + R\cdot$$

Относительная легкость отщепления различных типов водородов следующая:

Легкость отщепления водородных атомов: третичный > вторичный > первичный > CH_4

Эта последовательность справедлива: а) для различных атомов водорода в одном алкане (и, следовательно, определяет направление реакции) и б) для атомов водорода различных алканов (и, следовательно, определяет относительную реакционную способность).

Ранее был сделан вывод, что эти различия в легкости отщепления, как и большинство различий в скорости родственных реакций (разд. 2.21), вызваны, вероятно, различиями в $E_{акт}$. Значения $E_{акт}$, приведенные в табл. 4.5, были получены при исследовании галогенирования при различных температурах (разд. 2.20). В соответствии с предварительными выводами увеличение скорости реакции в ряду метил, первичный, вторичный и третичный атомы водорода находится в соответствии с уменьшением $E_{акт}$. При хлорировании различия в $E_{акт}$, как и различия в скоростях, малы; при бромировании различия и в $E_{акт}$, и в скоростях реакций велики.

Таблица 4.5

Энергии активации [ккал/моль (4,187·10³ Дж/моль)]
$R{-}H + X\cdot \longrightarrow R\cdot + H{-}X$

R	X = Cl	X = Br	R	X = Cl	X = Br
CH_3	4	18	Вторичный	0,5	10
Первичный	1	13	Третичный	0,35	7,5

В разд. 2.20 было показано, что, чем выше $E_{акт}$, тем больше увеличивается скорость при повышении температуры на определенную величину. Различия в скорости отщепления первичного, вторичного и третичного атомов водорода также вызваны различиями в $E_{акт}$. Если этот вывод правильный, то повышение температуры должно больше всего ускорять отщепление первичных атомов водорода (наибольшая $E_{акт}$) и меньше всего отщепление третичных атомов водорода (наименьшая $E_{акт}$). Следовательно, реакционная способность трех типов атомов водорода будет различаться меньше.

Этот эффект выравнивания наблюдался в действительности: по мере повышения температуры относительные скорости в расчете на один атом водорода изменяются от 5,0 : 3,8 : 1,0 до 1 : 1 : 1. При очень высоких температурах фактически каждое столкновение имеет энергию, достаточную для отщепления даже первичного водорода. Действительно, *по мере повышения температуры данный реагент становится менее селективным* и, наоборот, по мере понижения температуры он становится более селективным.

Как же можно объяснить влияние строения на легкость отщепления водородных атомов? Поскольку это связано с $E_{акт}$, то следует, как всегда, рассмотреть переходное состояние. Для этого необходимо переключить внимание с отщепляемого водородного атома на образующийся радикал.

4.26. Устойчивость свободных радикалов

В табл. 2.1 (стр. 50) приведены энергии диссоциации связей водородов с различными группами. Это значения ΔH [ккал ($4{,}187 \cdot 10^3$ Дж)] следующих реакций:

$$CH_3{-}H \longrightarrow CH_3\cdot + H\cdot \qquad \Delta H = 102$$

$$CH_3CH_2{-}H \longrightarrow CH_3CH_2\cdot + H\cdot \qquad \Delta H = 97$$

$$CH_3CH_2CH_2{-}H \longrightarrow \underset{\text{первичный радикал}}{CH_3CH_2CH_2\cdot} + H\cdot \qquad \Delta H = 97$$

$$\underset{\substack{|\\ H}}{CH_3CHCH_3} \longrightarrow \underset{\text{вторичный радикал}}{CH_3\dot{C}HCH_3} + H\cdot \qquad \Delta H = 94$$

$$\underset{\substack{|\\ H}}{CH_3{-}\overset{\substack{CH_3\\ |}}{C}{-}CH_3} \longrightarrow \underset{\text{третичный радикал}}{CH_3{-}\overset{\substack{CH_3\\ |}}{\dot{C}}{-}CH_3} + H\cdot \qquad \Delta H = 91$$

По определению энергия диссоциации связи — это энергия, необходимая для превращения 1 моля алкана в радикал и атом водорода. Энергия, необходимая для образования различных типов радикалов, уменьшается в

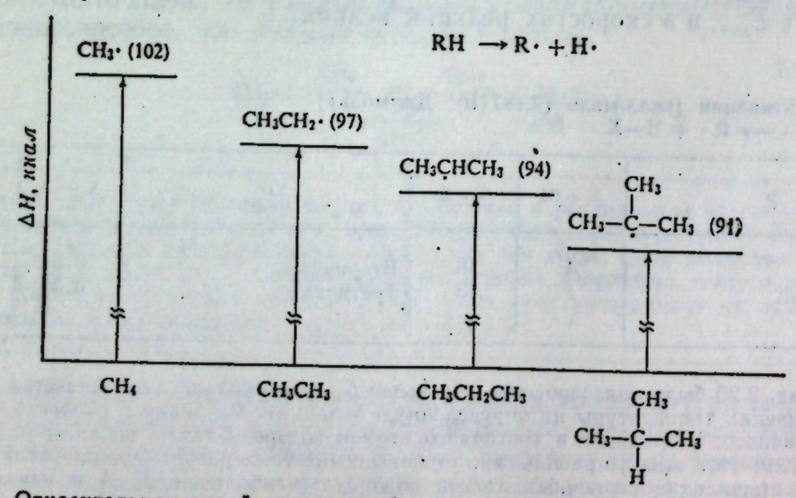


Рис. 4.6. Относительная устойчивость свободных радикалов.

следующем порядке: CH_3 > первичный > вторичный > третичный.

$$R{-}H \longrightarrow R\cdot + H\cdot \qquad \Delta H = \text{энергия диссоциации связи}$$

Если для образования одного радикала требуется меньше энергии, чем для образования другого, то это может означать только то, что в сравнении с образующимся алканом один радикал содержит меньше энергии и более устойчив, чем другой (рис. 4.6).

Абсолютное содержание энергии, например, метильного и этильного радикалов не сравнивается; просто говорят, что различие в энергиях между метаном и метильным радикалом больше, чем между этаном и этильным радикалом. *При сравнении устойчивости свободных радикалов следует понимать, что стандартом для каждого радикала является алкан, из которого он образовался.* Как станет ясно из дальнейшего, представляет интерес именно такое сопоставление.

Относительно алкана, из которого образовался каждый радикал, порядок устойчивости свободных радикалов следующий:

Устойчивость свободных радикалов: третичный > вторичный > первичный > $CH_3\cdot$

4.27. Легкость образования свободных радикалов

Вернемся к галогенированию алканов. Направление реакции и реакционная способность (разд. 4.25) определяются относительной легкостью, с которой происходит отщепление различных типов водородных атомов. Но, согласно определению, отщепляющийся водород и образующийся радикал принадлежат к одному типу. Отщепление первичного атома водорода приводит к первичному радикалу, отщепление вторичного атома водорода приводит к вторичному радикалу и т. д., например:

$$\underset{\text{первичный водород}}{CH_3CH_2CH_2{-}H} + Br\cdot \longrightarrow H{-}Br + \underset{\text{первичный радикал}}{CH_3CH_2CH_2\cdot}$$

$$\underset{\substack{|\\ H}}{CH_3CHCH_3} + Br\cdot \longrightarrow H{-}Br + \underset{\text{вторичный радикал}}{CH_3\dot{C}HCH_3}$$

$$\underset{\substack{|\\ H}}{CH_3CH_3\overset{\substack{CH_3\\ |}}{C}CH_3} + Br\cdot \longrightarrow H{-}Br + \underset{\text{третичный радикал}}{CH_3\overset{\substack{CH_3\\ |}}{\dot{C}}CH_3}$$

Если легкость отщепления водородных атомов уменьшается в следующем порядке: третичный > вторичный > первичный > CH_4, то легкость образования свободных радикалов должна уменьшаться в том же порядке:

Легкость образования свободных радикалов: третичный > вторичный > первичный > $CH_3\cdot$

Порядок расположения радикалов по легкости их образования, оказывается, соответствует изменению их устойчивости. **Чем устойчивее свободный радикал, тем легче он образуется.**

Это очень важное обобщение. *По-видимому, устойчивость радикалов определяет ориентацию и реакционную способность во многих реакциях, в которых образуются свободные радикалы.* Присоединение брома к алкенам (разд. 6.17) служит примером совершенно иного типа реакции по сравнению с

описанным выше, однако и в этом случае направление реакции и реакционная способность определяются устойчивостью радикалов. (Даже тогда, когда влияют или даже доминируют другие факторы — пространственные затруднения, полярные эффекты,— удобно использовать устойчивость радикалов в качестве отправной точки.)

4.28. Переходное состояние при галогенировании

Логично ли, что наиболее устойчивый радикал должен образовываться наиболее легко?

Как было показано, различия в реакционной способности по отношению к атомам галогена в основном вызваны различиями в $E_{акт}$: чем стабильнее

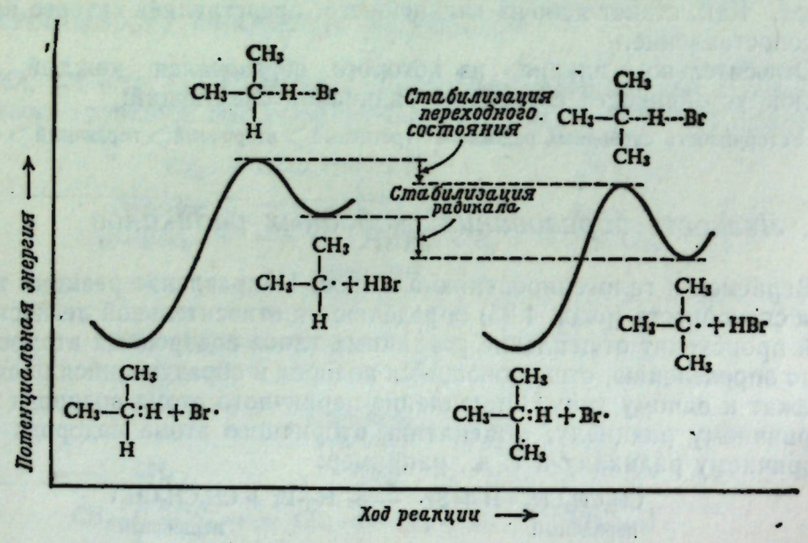
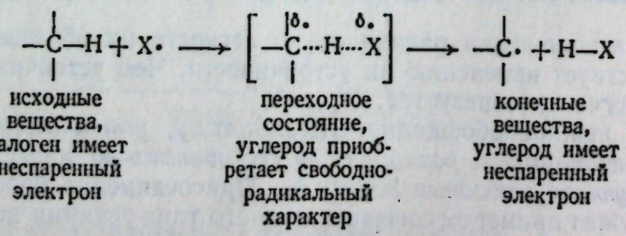


Рис. 4.7. Структура молекулы и скорость реакции. Устойчивость переходного состояния изменяется параллельно устойчивости радикала: более устойчивый радикал образуется быстрее.

радикал, тем меньше $E_{акт}$ для его образования. Это в свою очередь означает, что, чем стабильнее радикал, тем более устойчиво переходное состояние, приводящее к его образованию, причем стабильности и того и другого измеряются по отношению к одному и тому же стандарту — исходному веществу (*помните*: $E_{акт}$ — это разность в содержании энергии между исходным веществом и переходным состоянием).

Рассмотрение переходного состояния показывает, что это именно так. Как уже говорилось в разд. 2.24, в переходном состоянии связь водород — галоген частично образовалась, а связь углерод — водород частично разорвалась. Алкильная группа имеет характер образующегося свободного радикала в той степени, в какой разорвана связь. *Факторы, стабилизующие свободный радикал, будут стабилизовать возникающий свободный радикал в переходном состоянии.*



Устойчивость свободных радикалов уменьшается в ряду: третичный > > вторичный > первичный > $CH_3\cdot$. Определенный фактор (*делокализация неспаренного электрона*, разд. 12.20) приводит к тому, что различие в энергии, например, между изобутаном и *трет*-бутильным радикалом меньше, чем между пропаном и изопропильным радикалом. Вполне понятно, что этот же фактор обусловливает меньшее различие в энергии между изобутаном и *возникающим трет*-бутильным радикалом в переходном состоянии, чем между пропаном и *возникающим* изопропильным радикалом в его переходном состоянии (рис. 4.7).

4.29. Направление реакции и реакционная способность

При изучении органической химии мы будем подходить к проблемам ориентации и реакционной способности следующим образом.

Обе проблемы включают сравнение скоростей очень родственных реакций: в случае ориентации это реакции различных частей одного и того же соединения; в случае реакционной способности это реакции различных соединений. Для таких родственных реакций изменения скорости в основном вызваны различием $E_{акт}$; по определению $E_{акт}$ — это разность в содержании энергии между исходными веществами и переходным состоянием.

Рассмотрим наиболее вероятную структуру переходного состояния, чтобы выяснить, какие структурные особенности влияют на его устойчивость, не влияя в такой же степени на стабильность исходных веществ, т. е. будут рассматриваться факторы, которые увеличивают или уменьшают энергетические различия между исходными веществами и переходным состоянием. Считая, что структурные особенности влияют на $E_{акт}$, сравним переходные состояния для реакций, скорости которых сравниваются: чем устойчивее переходное состояние, тем быстрее протекает реакция.

Во многих, если не во всех, реакциях, в которых образуются свободные радикалы, переходное состояние отличается от исходных веществ в основном тем, что оно аналогично конечному веществу. Ясно, что фактором, наиболее сильно влияющим на $E_{акт}$, должен быть *радикальный характер* переходного состояния. Следовательно, чем стабильнее радикал, тем более устойчиво переходное состояние, приводящее к его образованию, и тем быстрее он образуется.

4.30. Реакционная способность и избирательность

В реакции с алканами атом брома значительно более селективен, чем атом хлора (относительные скорости 1600 : 82 : 1 для брома по сравнению с 5,0 ; 3,8 : 1 для хлора). Он также значительно менее реакционноспособен, чем атом хлора (его реакционная способность по отношению к метану составляет 1/250 000 от реакционной способности атома хлора, разд. 2.21). Это еще один пример общего положения: в аналогичных реакциях чем *меньше реакционная способность* реагента, тем *больше его селективность*.

Для объяснения этого положения следует вспомнить разд. 2.25. При атаке сравнительно мало реакционноспособным атомом брома переходное состояние в процессе реакции достигается поздно, после того как алкильная группа приобрела в значительной степени характер свободного радикала. При атаке очень реакционноспособным атомом хлора переходное состоя-

ние достигается рано, когда алкильная группа имеет незначительный свободнорадикальный характер.

Бромирование

$$R{-}H + Br\cdot \longrightarrow [R^{\delta\cdot}\cdots H\cdots Br^{\delta\cdot}] \longrightarrow R\cdot + H{-}Br$$

низкая реакционная способность; большая селективность — переходное состояние достигается поздно: значительный свободнорадикальный характер

Хлорирование

$$R{-}H + Cl\cdot \longrightarrow [R^{\delta\cdot}\cdots H\cdots Cl^{\delta\cdot}] \longrightarrow R\cdot + H{-}Cl$$

высокая реакционная способность; низкая селективность — переходное состояние достигается рано: незначительный свободнорадикальный характер

Под словом «селективность» подразумеваются различные скорости образования радикалов различного типа; более устойчивый свободный радикал образуется быстрее, поскольку фактор, стабилизующий его,— делокализация неспаренного электрона (разд. 12.20) — также стабилизует возникающий радикал в переходном состоянии. Если это действительно так, то чем более радикальный характер имеет переходное состояние, тем эффективнее будет делокализация при стабилизации переходного состояния.

Изопропильный радикал, например, на 3 ккал ($12{,}56\cdot10^3$ Дж) устойчивее *н*-пропильного радикала; если бы радикалы *полностью* образовывались в переходном состоянии, то различие в $E_{акт}$ составляло бы 3 ккал ($12{,}56\times\times10^3$Дж). На самом деле при бромировании различие в $E_{акт}$ равно 3 ккал ($12{,}56\cdot10^3$ Дж), т. е. в пределах ошибки измерений равно максимальной потенциальной стабилизации, указывая, как и следовало ожидать, на значительный радикальный характер. При хлорировании, напротив, различие в $E_{акт}$ составляет только 0,5 ккал ($2{,}09\cdot10^3$ Дж), что указывает на очень незначительный свободнорадикальный характер. (В действительности полагают, что при хлорировании устойчивость радикала — менее важный фактор, а главным будет полярный фактор, как показано в разд. 12.17.)

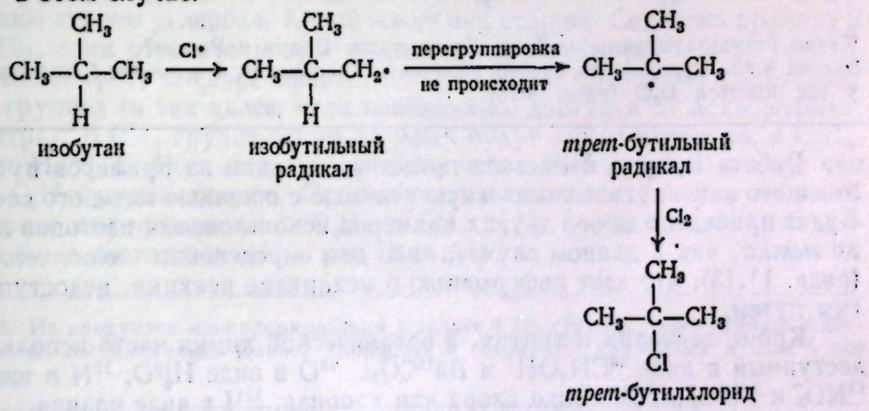
Для других реакций положение аналогично. Какие бы факторы ни отвечали за различия в устойчивости ряда переходных состояний (будет ли это либо делокализация неспаренного электрона, либо распределение положительного или отрицательного заряда, либо, возможно, изменение расположения атомов), влияние фактора будет больше, когда полнее достигается переходное состояние, т. е. когда реагент менее реакционноспособен.

4.31. Отсутствие перегруппировок свободных радикалов. Изотопные метки

Обсуждение направления реакции (разд. 4.23) было основано на допущении, которое до сих пор еще не доказано; относительные количества образующихся изомерных галогенидов отражают относительные скорости образования свободных радикалов из алкана. Например, из изобутана образуется вдвое больше изобутилхлорида, чем *трет*-бутилхлорида, и на основании этого делается вывод, что при отщеплении водорода изобутильный радикал образуется вдвое быстрее *трет*-бутильного.

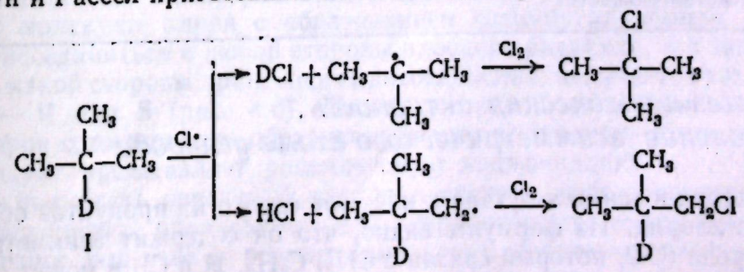
Как же установить, что в этом случае каждый образующийся изобутильный радикал превращается в молекулу хлористого изобутила? Предположим, что некоторые изобутильные радикалы *перегруппировываются* в *трет*-бутильные радикалы, которые далее реагируют с хлором с образованием *трет*-бутилхлорида. Такое допущение не так уж далеко от истины, как можно было бы предположить. Известно, что другая реакционноспособная промежуточная частица, ион карбония, очень склонна к перегруппировке, причем менее устойчивые ионы легко перегруппировываются в более устойчивые (разд. 5.21).

Г. Браун (Лафайетский университет) и Г. Рассел (Университет штата Айова) решили проверить возможность перегруппировки свободных радикалов, аналогичной перегруппировке карбониевых ионов. Они выбрали хлорирование изобутана, поскольку *трет*-бутильный и изобутильный радикалы сильно различаются по своей устойчивости. Если перегруппировка алкильных радикалов действительно возможна, то она несомненно должна происходить в этом случае.



Возникает еще одна проблема: каждое ли отщепление первичного атома водорода приводит к хлористому изобутилу и каждое ли отщепление третичного атома водорода к *трет*-бутилхлориду? Это невозможно узнать, поскольку все атомы водорода одинаковы. Но так ли это? В действительности существует три изотопа водорода: ^{1}H, *протий*, или обычный водород; ^{2}H или D, *дейтерий*, или тяжелый водород; ^{3}H или T, *тритий*. Протий и дейтерий существуют в природе в отношении 5000 : 1 (Тритий — неустойчивый радиоактивный изотоп — присутствует в виде следов, но может быть получен из ^{6}Li бомбардировкой нейтронами.) Современные методы разделения изотопов позволяют получать очень чистый дейтерий по доступной цене в виде окиси дейтерия D_2O, или тяжелой воды.

Браун и Рассел приготовили меченный дейтерием изобутан I

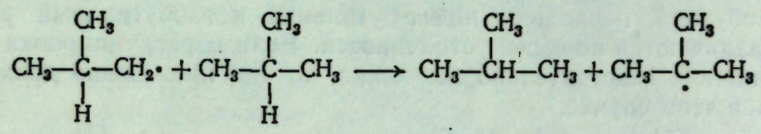


фотохимически прохлорировали его и проанализировали продукты реакции. Отношение DCl : HCl (определенное масс-спектрометрически) было найдено равным (в пределах ошибки измерений) отношению *трет*-бутилхлорид :

: изобутилхлорид. Ясно, что каждое отщепление третичного водорода (*дейтерия*) приводит к молекуле *трет*-бутилхлорида и каждое отщепление первичного водорода (*протия*) дает молекулу изобутилхлорида. *Перегруппировки промежуточных свободных радикалов не происходит.*

Все имеющиеся данные строго показывают, что хотя перегруппировки свободных радикалов иногда и встречаются, они не носят общего характера и не происходят с простыми алкильными радикалами.

Задача 4.19. а) Какой результат получился, если бы некоторые изобутильные радикалы подвергались перегруппировке в *трет*-бутильные радикалы? б) Предположим, что вместо перегруппировки изобутильные радикалы превращаются в *трет*-бутильные по следующей реакции:



Какие результаты должны были бы получить Браун и Рассел?

Задача 4.20. Предложите способ получения соединения I из *трет*-бутилхлорида, если у вас имеется D_2O (разд. 4.18).

Работа Брауна и Рассела представляет один из примеров пути, позволяющего заглянуть в химическую реакцию с помощью меченого соединения. Будет приведено много других примеров использования изотопов либо в виде *метки*, как в данном случае, либо для определения *изотопного эффекта* (разд. 11.13), что дает информацию о механизме реакции, недоступную другим путем.

Кроме дейтерия и трития, в органической химии часто используют ^{14}C, доступный в виде $^{14}CH_3OH$ и $Ba^{14}CO_3$; ^{18}O в виде $H_2^{18}O$; ^{15}N в виде $^{15}NH_3$, $^{15}NO_3^-$ и $^{15}NO_2^-$; ^{36}Cl в виде хлора или хлорида; ^{131}I в виде иодида.

Задача 4.21. Бромирование метана замедляется при добавлении HBr (упражнение 15, стр. 72); это объясняют реакцией

$$CH_3\cdot + HBr \longrightarrow CH_4 + Br\cdot,$$

которая замедляет бромирование, поскольку она является обратной по отношению к одной из трех, которые продолжают цепь. Как можно проверить, происходит эта реакция или нет в реакционной смеси при бромировании?

Задача 4.22. В разд. 2.12 реакция

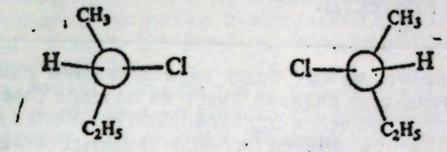
$$Cl\cdot + Cl_2 \longrightarrow Cl_2 + Cl\cdot$$

была приведена как возможная, но не дающая результата. Имея обычный хлор (состоящий из ^{35}Cl и ^{37}Cl) и $^{36}Cl_2$, а также масс-спектрометр, как вы докажете, протекает ли такая реакция в действительности?

4.32. Синтез и оптическая активность. Возникновение асимметрического атома углерода

При хлорировании *н*-бутана в качестве одного из продуктов образуется *втор*-бутилхлорид. Из формулы видно, что он содержит асимметрический атом углерода (С-2, который связан с CH_3, C_2H_5, H и Cl) и может быть диссимметричным. Это можно подтвердить, проверив совместимость и обнаружив, что в данном случае должно быть два энантиомера (I и II), каждый из которых, конечно, должен быть оптически активным. Два изомерных *втор*-

бутилхлорида были действительно получены и была установлена их конфигурация: (+)-изомер имеет конфигурацию I, а (—)-изомер — конфигурацию II.



I S-(+)-*втор*-бутилхлорид II R-(—)-*втор*-бутилхлорид

Как обозначить каждую конфигурацию соответствующим символом R или S? При установлении старшинства четырех групп, связанных с асимметрическим атомом углерода (разд. 3.15), возникает проблема старшинства двух групп (CH_3 и C_2H_5), которые имеют *одинаковый* атом, связанный с асимметрическим атомом углерода. Какой же из них старше? Согласно правилу 2 (разд. 3.16), если относительное старшинство заместителей нельзя установить по правилу 1, следует провести аналогичное сравнение следующих атомов в группах (и так далее, если необходимо, двигаясь от асимметрического центра). В CH_3-группе этими атомами будут атомы водорода, в C_2H_5-группе это H, H, C. Поскольку углерод имеет больший атомный номер, чем водород, C_2H_5-группа старше. Полная последовательность групп во *втор*-бутилхлориде следующая: $Cl > C_2H_5 > CH_3 > H$, и соединение I обозначают как S-, а соединение II — как R-изомер.

Задача 4.23. Из продуктов монохлорирования в задаче 4.15, стр. 122, семь являются диссимметричными соединениями. Какие? Напишите и обозначьте символами R или S все энантиомеры.

втор-Бутилхлорид — диссимметричное соединение. Если поместить *втор*-бутилхлорид, полученный при хлорировании *н*-бутана, в поляриметр, будет ли он вращать плоскость поляризации поляризованного света? *Нет*, потому что полученный таким путем *втор*-бутилхлорид представляет собой рацемическую модификацию. *Почему образуется рацемическая модификация?*

На первой стадии реакции атом хлора отщепляет водород с образованием хлористого водорода и *втор*-бутильного радикала. Углерод, несущий неспаренный электрон в свободном радикале, является sp^2-гибридизованным (тригональным, разд. 2.23), и, следовательно, часть молекулы будет *плоской*, причем тригональный углерод и три связанных с ним атома лежат в одной плоскости. На второй стадии свободный радикал отщепляет атом хлора от молекулы хлора с образованием *втор*-бутилхлорида. Но хлор может присоединиться с любой стороны плоского радикала, и в зависимости от того, с какой стороны происходит присоединение, получается тот или иной продукт — R или S (рис. 4.8). Поскольку вероятность присоединения с обеих сторон одинакова, то образуется равное количество обоих энантиомеров. Продукт представляет рацемическую модификацию.

Если применить описанный подход к синтезу любого соединения — по любому механизму, правильному или неправильному, вывод будет тот же: пока исходное вещество и реагент (или среда) оптически неактивны, будут получаться оптически неактивные продукты. На некоторых стадиях для реакции возможны два альтернативных пути, из которых один приводит к одному энантиомеру, а второй — к другому. Эти два пути всегда будут эквивалентными, и выбор между ними *произволен*. Факты согласуются с этими предска-

заниями. Синтез диссимметричных соединений из недиссимметричных исходных веществ всегда приводит к рацемической модификации. Это только один аспект более общего правила: оптически неактивные исходные вещества дают оптически неактивные продукты.

Задача 4.24. Объясните подробно, почему будет образовываться рацемический *втор*-бутилхлорид, если: а) *втор*-бутильный радикал имеет не плоское строение, а пирамидальное; б) хлорирование происходит не через стадию образования свободного радикала, а по механизму, в котором атом хлора непосредственно замещает атом водорода, занимая место у атома углерода, которое прежде было занято водородом.

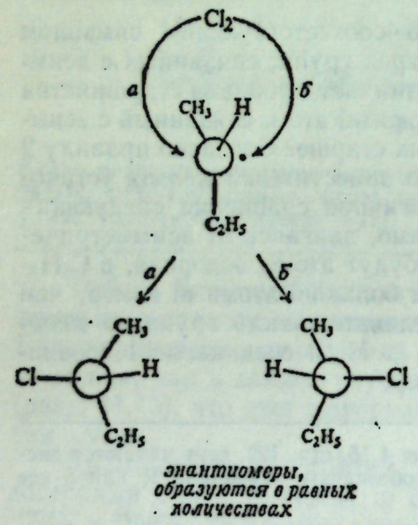
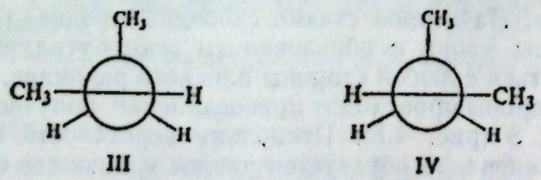


Рис. 4.8. Возникновение асимметрического атома углерода. Хлор присоединяется с любой стороны плоского свободного радикала по двум направлениям (*а* или *б*) с образованием энантиомеров в равных количествах.

втор-Бутилхлорид, полученный при хлорировании *н*-бутана, очищают фракционной перегонкой. Но так как энантиомерные *втор*-бутилхлориды имеют совершенно одинаковые температуры кипения, их нельзя разделить и они образуют одну фракцию. Их нельзя разделить и кристаллизацией, так как растворимость их во всех (оптически неактивных) растворителях одинакова. Легко видеть, что всегда, когда в процессе реакции *образуется* рацемическая модификация, обычными методами можно *выделить* только рацемическую модификацию.

Если синтез приводит к рацемической модификации и если ее нельзя разделить обычными методами перегонки, кристаллизации и т. п., как узнать, что полученный продукт является рацемической модификацией? Он оптически неактивен; как же выяснить, действительно ли он состоит из смеси двух оптически активных веществ? Разделение энантиомеров (называемое *расщеплением*) можно провести специальными методами с использованием оптически активных реагентов; эти методы обсуждаются в разд. 7.10.

Выше было сказано, что присоединение хлора с любой стороны *втор*-бутильного радикала одинаково вероятно. Это действительно так, но требует более подробного обсуждения. Рассмотрим любую конформацию свободного радикала, например III.



Ясно, что атака хлором сверху и снизу *не одинаково* вероятна. Однако вращение на 180° (3,141 рад) вокруг простой связи превращает конформер III в IV; это две конформации одного и того же свободного радикала, и они, конечно, находятся в равновесии друг с другом. Они являются зеркальными изображениями друг друга и, следовательно, имеют одинаковую энергию и количество их одинаково; любая предпочтительная атака конформера III, например снизу, приводящая к (R)-продукту, точно компенсируется атакой конформера IV снизу, которая приводит к (S)-продукту.

В данном обсуждении считают, что относительные скорости конкурирующих реакций — образование (R)- и (S)-продукта — зависят от конформационного состава исход-

ного вещества. Это условие правильно, если, что вероятно, реакция свободного радикала с хлором протекает легче и быстрее, чем происходит вращение, в результате которого осуществляется взаимопревращение конформаций.

Если же реакция с хлором протекает с трудом и значительно медленнее, чем происходит взаимопревращение конформаций, то относительные скорости будут определяться относительной устойчивостью двух переходных состояний. Можно прийти к тому же общему выводу: переходные состояния представляют зеркальные изображения и, следовательно, имеют одинаковую устойчивость, и скорости образования обоих продуктов будут совершенно одинаковыми.

«Произвольность атаки», приводящей к рацемической модификации из недиссимметричных реагентов, не обязательно вызвана симметрией любой индивидуальной реагирующей молекулы; скорее она вызвана произвольным распределением таких молекул между зеркальными конформациями или произвольным выбором между зеркальными переходными состояниями.

Задача 4.25. Изопентан хлорируют в условиях свободнорадикальной реакции и реакционную смесь разделяют тщательным фракционированием. а) Сколько будет фракций, содержащих вещества формулы $C_5H_{11}Cl$? б) Напишите структурные формулы (стереохимические, где возможно) для соединений, входящих в состав каждой фракции. Обозначьте каждый энантиомер символом R или S. в) Какие фракции, если такие имеются, будут проявлять оптическую активность? г) Объясните подробно — так, как было сделано в предыдущем разделе, — оптическую активность или ее отсутствие для каждой фракции.

4.33. Метилен (карбен). Внедрение

В ряду алканов два соседних члена ряда отличаются друг от друга на группу CH_2, или *метиленовую группу*. Но метиленовая группа не только строительный блок для мысленного построения алканов; это реальная молекула (*метилен*), и ее химия и химия родственных молекул является одной из наиболее интенсивно развивающихся областей современной органической химии.

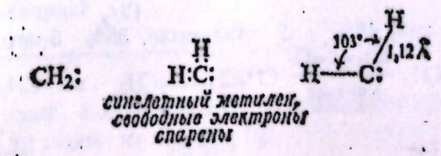
Метилен образуется при фотолизе *диазометана* CH_2N_2 или *кетена* $CH_2{=}C{=}O$. (Отметим, что два исходных вещества и два конечных продукта — азот и окись углерода — представляют пары *изоэлектронных* молекул, т. е. молекул, содержащих одинаковое число валентных электронов.)

$$\underset{\text{диазометан}}{CH_2{=}\overset{+}{N}{=}\overset{-}{N}} \xrightarrow{\text{ультрафиолетовый свет}} \underset{\text{метилен}}{CH_2} + N_2$$

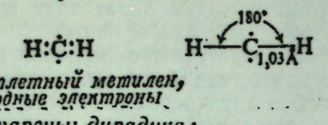
$$\underset{\text{кетен}}{CH_2{=}C{=}O} \xrightarrow{\text{ультрафиолетовый свет}} \underset{\text{метилен}}{CH_2} + CO$$

Существование метилена как очень реакционноспособной частицы было впервые предложено в 30-х годах для объяснения образования соединения, которое способно снимать некоторые металлические зеркала (ср. задачу 17, стр. 72). Существование метилена было доказано в 1959 г. спектральными исследованиями.

Эти исследования показали, что метилен не только существует, но существует в виде двух различных форм (двух различных спиновых состояний), обычно определяемых спектральными характеристиками: *синглетный* метилен, в котором свободные электроны спарены,



и *триплетный* метилен, в котором свободные электроны не спарены,

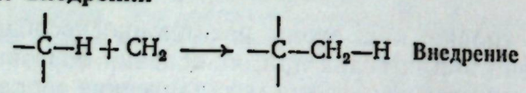


триплетный метилен, свободные электроны не спарены: дирадикал

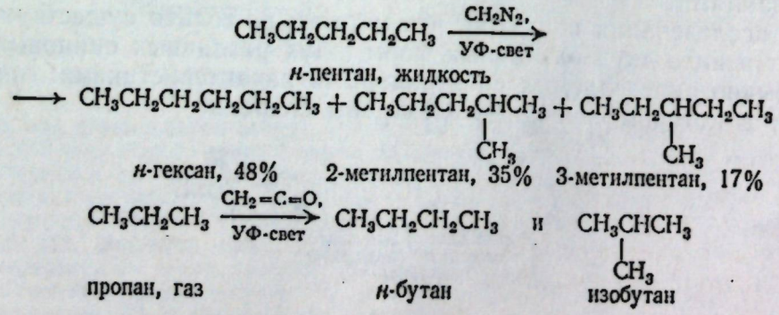
Триплетный метилен является свободным радикалом, в действительности дирадикалом. Вследствие различной электронной конфигурации два типа молекул отличаются по форме и химическим свойствам. Синглетный метилен менее стабилен и часто, хотя и не всегда, образуется в первую очередь при фотолизе. Поскольку свет, поглощаемый диазометаном или кетеном при фотолизе, обладает большей энергией, чем необходимо для фотолиза, образовавшийся метилен является «горячим», т. е. эти молекулы метилена имеют большую энергию, чем они должны были бы обладать при данной температуре.

Химические свойства метилена зависят от условий синтеза: реагента, из которого образуется метилен; длины волны используемого света; проводится ли реакция в жидкой или газовой фазе, и если в газовой фазе, то в присутствии инертного газа (азота, аргона и двуокиси углерода) или не такого уж инертного газа, кислорода. Ситуация очень сложная и не всегда соответствует точной интерпретации фактов. В общем можно представить два типа метилена: состояние с высокой энергией, высокой реакционной способностью и низкой селективностью; состояние с низкой энергией, более низкой реакционной способностью и большей селективностью. Согласно одной точке зрения (той, которая более принята), два типа метиленов являются просто синглетным и триплетным метиленом соответственно; согласно другой точке зрения, свойства метилена определяются не его спиновым состоянием, а тем, насколько он «горячий».

Влияние инертного газа проявляется в понижении энергии метилена прежде, чем он вступит в реакцию, т. е. он превращает синглетный метилен в триплетный или горячий метилен в обычный. В газовой фазе это происходит в результате столкновений или с самим метиленом, или с веществом, из которого образуется метилен, — возбужденным диазометаном или кетеном, которые уже поглотили свет. (Газ может даже «охладить» горячие продукты метиленовой атаки, которые в противном случае могут перегруппироваться в другие соединения.) В жидкой фазе наблюдаются преимущественно свойства высокоэнергетического метилена, возможно, потому, что он реагирует быстро с имеющимися в избытке молекулами растворителя прежде, чем потеряет энергию. Вероятно, наиболее важной реакцией метилена является реакция **внедрения**



Метилен, возникающий в присутствии алкана, внедряется в каждую связь углерод — водород



Реакция с *н*-пентаном в жидкой фазе представляет интерес по следующей причине: соотношение продуктов реакции соответствует произвольной атаке реагентом. Полное отсутствие селективности в данном случае объясняется тем, что метилен, который является атакующей частицей, находится не только в синглетном состоянии, но еще и «горячий», поэтому каждое столкновение с первичной или вторичной связью имеет достаточно энергии для реакции (так, как если бы реакция проводилась при очень высокой температуре, разд. 4.25).

Задача 4.26. Рассчитайте процентное содержание различных продуктов, образующихся при внедрении метилена в *н*-пентан, при условии, что все связи С—Н имеют одинаковую реакционную способность, и сравните полученные вами значения со значениями, приведенными выше.

Задача 4.27. Фотолиз диазометана в газовой фазе в случае каждого из приведенных углеводородов дает указанные продукты в следующих соотношениях:

пропан ⟶ *н*-бутан (2,62) + изобутан (1,00)

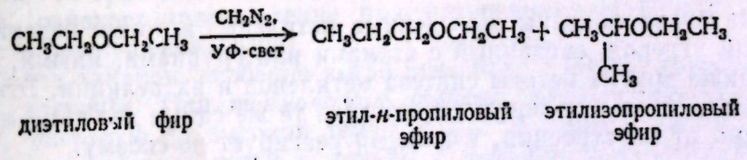
н-бутан ⟶ *н*-пентан (1,25) + изопентан (1,00)

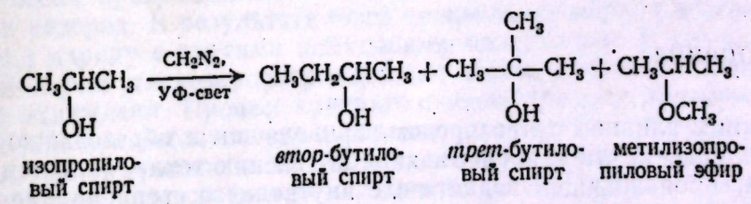
изобутан ⟶ изопентан (6,06) + неопентан (1,00)

а) Рассчитайте соотношения различных продуктов, которые следовало ожидать из каждого углеводорода при условии, что все связи С—Н имеют одинаковую реакционную способность. б) Является ли в данном примере внедрение произвольным? в) В каждом случае какой тип связи С—Н благоприятствует внедрению? г) Расположите связи С—Н в порядке изменения их реакционной способности в реакции внедрения. Приведите приблизительные соотношения реакционных способностей (как в разд. 4.23) для определенных условий, использованных здесь.

Задача 4.28. Рассчитайте процентный состав двух продуктов, получения которых следует ожидать при внедрении метилена в пропан, при условии, что все связи С—Н имеют одинаковую реакционную способность. а) При фотолизе кетена в газовой фазе образовалась следующая смесь: 63% *н*-бутана и 37% изобутана. Была ли в данном случае атака произвольной? Соответствуют ли эти результаты обобщению задачи 4.27 (г)? б) Если добавить двуокись углерода, то выход изобутана повышается до 42%. Предложите возможное объяснение такого изменения.

Задача 4.29. Внедрение метилена было обнаружено при изучении следующих реакций:

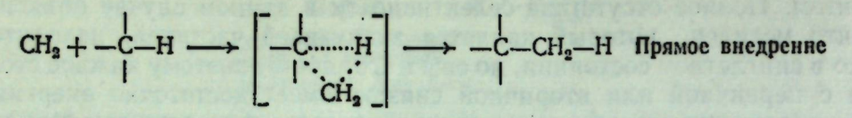




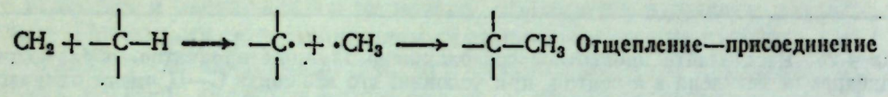
Объясните образование каждого продукта. По каким связям происходит внедрение в приведенных примерах?

Доказано (например, задача 4.30), что внедрение метилена может протекать по двум различным механизмам:

а) *прямое внедрение*, когда метилен каким-то образом вклинивается между связями



б) *отщепление — присоединение*, когда метилен отрывает водород с образованием двух свободных радикалов, которые затем соединяются



Предположим, что синглетный метилен реагирует по первому типу (прямое внедрение), а триплетный метилен (дирадикал) — по второму (свободнорадикальное отщепление и затем присоединение).

Задача 4.30. При фотолизе кетена или диазометана в газовой фазе в пропане были выделены не только продукты внедрения, приведенные выше, но также и некоторые «побочные продукты»: этан, *н*-гексан, 2-метилпентан, 2,3-диметилбутан. а) С помощью какого механизма можно объяснить образование этих побочных продуктов? б) Выход этих побочных продуктов увеличивается в присутствии аргона и уменьшается в присутствии кислорода (разд. 2.14). Как вы объясните эти факты?

В реакциях метилена с алканами можно увидеть следующие довольно простые закономерности:

	Реакция внедрения	
Реагент	синглетный метилен	триплетный метилен
Механизм	прямое внедрение	отщепление — присоединение
Реакционная способность	нет селективности	есть селективность
Условия	жидкая фаза	газовая фаза
Ускоряется		инертным газом
Замедляется		кислородом

Ниже будут описаны замещенные метилены, которые содержат двухвалентный углерод, связанный с атомами или группами, иными, чем водород, а также другие методы синтеза метиленов и их реакции. Эти реакции доказывают, что в них могут участвовать те же самые два типа метиленов, независимо от их строения, и каждый реагирует по-своему.

4.34. Горение

Реакция алканов с кислородом, приводящая к образованию двуокиси углерода, воды и, что наиболее важно, выделению тепла, является основной реакцией, происходящей в двигателе внутреннего сгорания; ее огромное практическое значение очевидно.

Механизм этой реакции очень сложен и до сих пор полностью не установлен. Однако нет сомнений, что это свободнорадикальная цепная реакция. Реакция очень экзотермична, но для того, чтобы она началась, требуется очень высокая температура — температура пламени. Как и в случае хлорирования, необходимо большое количество энергии для разрыва связи, в результате которого образуется реакционноспособная частица, начинающая цепь; если преодолеть этот барьер, то соответствующие стадии, продолжающие цепь, протекают легко и с выделением энергии.

Использование высокого давления сделало современные двигатели более эффективными, но в то же время создало новую проблему. При определенных условиях мягкий взрыв смеси топлива и воздуха в цилиндре сменяется детонацией, которая значительно уменьшает мощность двигателя.

Проблема детонации успешно решается двумя путями: а) выбором соответствующего углеводорода в качестве топлива и б) добавлением тетраэтилсвинца.

Испытания чистых соединений показали, что детонационные свойства углеводородов очень сильно изменяются в зависимости от структуры. Относительная антидетонационная способность топлива обычно характеризуется так называемым **октановым числом**: была выбрана произвольная шкала, причем *н*-гептану, который сильно детонирует, приписано октановое число, равное нулю, а 2,2,4-триметилпентану (изооктану) — октановое число 100. В настоящее время имеются топлива с антидетонационными свойствами, лучшими, чем у изооктана.

Бензиновая фракция, получаемая прямой перегонкой нефти (*бензин прямой гонки*), улучшается добавкой соединений с более высоким октановым числом; иногда она полностью заменяется этими топливами. Разветвленные алканы и алкены, а также ароматические углеводороды обычно обладают хорошими антидетонационными свойствами; они получаются из углеводородов нефти путем *каталитического крекинга* (разд. 4.35) и *каталитического реформинга* (разд. 12.4). Сильно разветвленные алканы получают из алкенов и алканов реакцией *алкилирования* (разд. 6.16).

В 1922 г. Мидглей и Бойд (исследовательская лаборатория фирмы «Дженерал моторс») обнаружили, что октановое число топлива сильно зависит от добавления небольших количеств тетраэтилсвинца $(C_2H_5)_4Pb$. Бензин с добавкой этого вещества называется *этилированным* бензином.

4.35. Пиролиз: крекинг

Пиролиз — это разрушение соединений при нагревании. Этот термин происходит от греческих слов *pyr* — огонь и *lysis* — разрушение и, следовательно, означает «расщепление при нагревании» (сравните со словом *гидролиз* — разрушение водой).

Пиролиз алканов, особенно когда речь идет о нефти, известен под названием **крекинга**. При *термическом крекинге* алканы пропускают через колонку, нагретую до высокой температуры. Алканы с высоким молекулярным весом превращаются в алканы с меньшим молекулярным весом, алкены и водород. В результате этого процесса образуется в основном этилен (C_2H_4) наряду с другими небольшими молекулами. В случае *крекинга с водяным паром* углеводороды разбавляют паром, нагревают до 700—900 °С и быстро охлаждают. Процесс крекинга с водяным паром приобрел большое значение для производства углеводородов, применяемых как реагенты, например этилена, пропилена, бутадиена, изопрена и циклопентадиена. Другим источником углеводородов с небольшим молекулярным весом является *гидрокрекинг*, проводимый в присутствии водорода под высоким давлением и при значительно более низких температурах (250—450 °С).

Алканы с низким молекулярным весом, получаемые при крекинге, можно разделить и очистить; они служат важным сырьем для синтеза алифатических соединений в крупных масштабах.

Однако крекинг применяется главным образом для получения топлив, а не химических реактивов; при этом главную роль играет *каталитический*

крекинг. Фракции с высокими температурами кипения (обычно соляровое масло) вводят в контакт с мелко раздробленным алюмосиликатным катализатором при 450—550 °С под небольшим давлением. При каталитическом крекинге не только повышается выход бензина за счет разрушения больших молекул до молекул меньшего размера, но также улучшается качество бензина: этот процесс происходит через образование *карбониевых ионов* (разд. 5.17) и приводит к более разветвленным алканам и алкенам.

В результате *алкилирования* некоторые алканы и алкены с небольшим молекулярным весом (разд. 6.16) превращаются в высокооктановые синтетические топлива.

Наконец, в процессе *каталитического реформинга* (разд. 12.4) огромные количества алифатических углеводородов нефти превращаются в *ароматические* углеводороды, которые используются не только как топлива высшего качества, но и как исходные вещества для синтеза большинства ароматических соединений (гл. 10).

4.36. Определение строения

Одна из наиболее общих и важных задач органической химии — установление структурной формулы соединения, синтезированного или полученного из природного сырья.

Соединение можно отнести к одной из двух групп, хотя сначала неизвестно к какой. Это будет либо прежде описанное соединение, которое необходимо идентифицировать, либо новое соединение, строение которого следует установить.

Если соединение было прежде описано и его строение уже определено, то в химической литературе можно найти описание его свойств наряду с данными, на основании которых установлено его строение. В этом случае необходимо только показать, что данное соединение идентично описанному ранее.

Если же соединение синтезировано вновь и прежде не описано, то необходимо провести более тщательное доказательство его строения.

Рассмотрим, как это делается, сейчас в общем виде, а ниже — более подробно. Имеется либо сосуд, наполненный газом, либо несколько миллилитров жидкости, либо очень небольшое количество кристаллов. Необходимо ответить на вопрос: *что это такое*?

Сначала очищают соединение и определяют его физические свойства: температуры плавления и кипения, плотность, показатель преломления и растворимость в различных растворителях. В настоящее время в лаборатории можно измерить различные спектры соединений (гл. 13), в частности инфракрасные и ЯМР-спектры; на практике сразу же после очистки следует провести спектральное исследование, поскольку оно дает большую информацию о строении соединения.

Для того чтобы определить, какие элементы входят в состав соединения, проводят качественный элементный анализ (разд. 2.27). Затем определяют количественный состав и молекулярный вес и по полученным данным рассчитывают молекулярную формулу (разд. 2.28); это необходимо делать, если получено новое соединение.

Далее проводят систематическое изучение реакций соединения с определенными реагентами. Реакции вместе с элементным анализом, растворимостью и спектрами обычно позволяют *охарактеризовать* соединение, т. е. решить вопрос, к какому классу оно принадлежит. Возможно, что это соединение является алканом, алкеном, альдегидом или сложным эфиром.

Возникает следующий вопрос: *какой* это алкан, алкен, альдегид или эфир? Чтобы ответить на этот вопрос, необходимо обратиться сначала к

химической литературе и посмотреть свойства соединений того класса, к которому принадлежит исследуемое вещество.

Если окажется, что имеется соединение, физические свойства которого идентичны свойствам исследуемого неизвестного вещества, то можно считать, что эти соединения идентичны. Для подтверждения неизвестное соединение обычно превращают химической реакцией в новое соединение, называемое производным, и показывают, что это производное идентично с веществом, полученным таким же путем из ранее описанного соединения.

Если же в литературе не описано соединения, свойства которого были бы идентичны свойствам исследуемого неизвестного вещества, то предстоит трудная работа: имеется новое соединение и необходимо установить его строение. Можно провести *расщепление*: разрушить молекулу, идентифицировать фрагменты и сделать вывод о том, какая была структура. Чтобы подтвердить любое доказательство строения, синтезируют исследуемое вещество методом, который не вызывает сомнений в строении полученного соединения.

Задача 4.31. Последней стадией в доказательстве строения алкана был его синтез по реакции Вюрца из изопентилхлорида. Каково строение алкана?

В гл. 13 после знакомства со многими особенностями строения органических соединений станет ясным, как использование спектроскопии изменяет описанный выше общий путь.

4.37. Анализ алканов

Неизвестное соединение относят к классу алканов на основании отрицательных результатов анализов.

При качественном анализе алканы дают отрицательную пробу на все элементы, кроме углерода и водорода. Количественное сжигание, если оно проводится, показывает отсутствие кислорода; вместе с определением молекулярного веса сжигание дает молекулярную формулу C_nH_{2n+2}, которая характерна для алканов.

Алканы нерастворимы не только в воде, но также и в разбавленных кислотах и щелочах и в концентрированной серной кислоте (обычно органические соединения растворимы в одном или нескольких из этих растворителей).

Алканы не реагируют с большинством химических реагентов. В ИК-спектре алканов отсутствуют полосы поглощения, характеристичные для групп атомов, имеющихся в других классах органических соединений (OH, C=O, C=C и т. п.).

Если установлено, что неизвестное вещество является алканом, то остается установить, *какой* это алкан.

На основании физических свойств — температур кипения и плавления, плотности, показателя преломления и наиболее надежных из всех данных ИК- и ЯМР-спектров — его можно идентифицировать как изученный прежде алкан известного строения.

Если это новый алкан, то доказательство строения может быть трудным. Сжигание и определение молекулярного веса дает молекулярную формулу. Ключ к расположению атомов дает ИК- и ЯМР-спектры (для алканов, по-видимому, необходимо использование в основном методов дифракции рентгеновских лучей и масс-спектрометрии).

Окончательное доказательство строения заключается в синтезе неизвестного соединения методом, который приводит только к определенной структуре.

(Спектральный анализ алканов обсуждается в разд. 13.16—13.18.)

ЗАДАЧИ

1. Напишите структурные формулы следующих соединений:
   а) 2,2,3,3-тетраметилпентана,
   б) 2,3-диметилбутана,
   в) 3,4,4,5-тетраметилгептана,
   г) 3,4-диметил-4-этилгептана,
   д) 2,4-диметил-4-этилгептана,
   е) 2,5-диметилгексана,
   ж) 2-метил-3-этилпентана,
   з) 2,2,4-триметилпентана.

2. Напишите структурные формулы и назовите по системе IUPAC следующие соединения:
   а) $(CH_3)_2CHCH_2CH_2CH_3$,
   б) $CH_3CH_2C(CH_3)_2CH_2CH_3$,
   в) $(C_2H_5)_2C(CH_3)CH_2CH_3$,
   г) $CH_3CH_2CH(CH_3)CH(CH_3)CH(CH_3)_2$,
   д) $CH_3CH_2CHCH_2CHCH_2CH_3$ (CH₃ и $CH_2CH_2CH_3$),
   е) $(CH_3)_3CCH_2C(CH_3)_3$,
   ж) $(CH_3)_2CHCH_2CH_2CH(C_2H_5)_2$,
   з) $(CH_3)_2CHCH(CH_3)CH_2C(C_2H_5)_2CH_3$,
   и) $(CH_3)_2CHC(C_2H_5)_2CH_2CH_2CH_3$,
   к) $CH_3CH_2CHCH_2CHCHCH_3$ (CH₃ и $CH_2CH_2CH_3$).

3. Отметьте в задаче 1 или 2 соединения, в которых: а) нет третичного атома водорода; б) имеется один третичный атом водорода; в) есть два третичных атома водорода; г) нет вторичного атома водорода; д) имеются два вторичных атома водорода; е) первичных атомов водорода вдвое больше, чем вторичных.

4. Отметьте в задаче 1 или 2 соединения (если такие есть), которые имеют следующие группы:
   а) одну изопропильную,
   б) две изопропильные,
   в) одну изобутильную,
   г) две изобутильные,
   д) одну *втор*-бутильную,
   е) две *втор*-бутильные,
   ж) одну *трет*-бутильную,
   з) две *трет*-бутильные,
   и) изопропильную и *втор*-бутильную,
   к) *трет*-бутильную и изобутильную,
   л) метильную, этильную, *н*-пропильную и *втор*-бутильную.

5. Не учитывая стереоизомеров, какой алкан или какие алканы с молекулярным весом 86 дают монобромпроизводные: а) два; б) три; в) четыре; г) пять; д) сколько дибромпроизводных имеет алкан в (а)? е) Отметьте каждое монобромпроизводное как диссимметричное или недиссимметричное. ж) Напишите энантиометры для (е) и обозначьте каждый символом R или S.

6. Не учитывая стереоизомеров, сколько моно-, ди- и трихлорпроизводных возможно для циклопентана? (Строение приведено в разд. 9.6.)

7. Не заглядывая в таблицы, расположите следующие углеводороды в порядке уменьшения температур кипения:
   а) 3,3-диметилпентан,
   б) *н*-гептан,
   в) 2-метилгептан,
   г) *н*-пентан,
   д) 2-метилгексан.

8. а) Какой вы знаете диссимметричный алкан с наименьшим молекулярным весом? Напишите стереохимические формулы энантиомеров и обозначьте их символом R или S. б) Существует ли другой диссимметричный алкан с таким же молекулярным весом? Если такой имеется, напишите его структурную формулу, назовите и обозначьте энантиомеры R или S.

9. Напишите уравнения реакций и назовите все органические соединения в следующих реакциях:
   а) *н*-бутилбромид + Na,
   б) *втор*-бутилбромид + Na,
   в) изобутилбромид + Mg/эфир,
   г) *трет*-бутилбромид + Mg/эфир
   д) продукт реакции (в) + H_2O,
   е) продукт реакции (г) + H_2O,
   ж) продукт реакции (в) + D_2O.

10. Напишите уравнения реакций получения *н*-бутана из следующих соединений:
    а) *н*-бутилбромида,
    б) *втор*-бутилбромида,
    в) хлористого этила,
    г) бутена-1 $CH_3CH_2CH{=}CH_2$,
    д) бутена-2 $CH_3CH{=}CHCH_3$.

11. а) Какой из изомерных гексанов можно получить с хорошим выходом и в относительно чистом виде по реакции Вюрца? Почему этот метод непригоден для получения других изомеров? б) Какие изомерные октаны можно получить реакцией Вюрца?

12. а) Какие алканы образуются при реакции натрия со смесью (50 : 50) *н*-бутилхлорида и изобутилхлорида? б) Считая, что два алкилгалогенида реагируют с натрием с одинаковой скоростью и с одинаковой скоростью с каждым из натрийалкилов, укажите, в каком соотношении образуются эти алканы?

13. Не учитывая стереоизомеров, напишите структуры всех продуктов, образующихся при монохлорировании при комнатной температуре: а) *н*-гексана; б) изогексана; в) 2,2,4-триметилпентана; г) 2,2-диметилбутана.

14. Предскажите соотношение изомеров в задаче 13.

15. Какие вещества в задаче 13 диссимметричны? Напишите структуры всех энантиомеров и обозначьте их символом R или S.

16. а) При хлорировании пропана были выделены четыре продукта (А, Б, В и Г) общей формулы $C_3H_6Cl_2$. Напишите их структуры. б) Каждый из изомеров хлорировали дальше и количество трихлорпроизводных ($C_3H_5Cl_3$), полученных из каждого изомера, определили методом газожидкостной хроматографии. Из А образовалось одно трихлорпроизводное, из Б — два, из В и Г — по три. Напишите структуры соединений А, Б, В и Г. в) Другим синтетическим методом соединение В было получено в оптически активной форме. Каково строение В и Г? г) При хлорировании оптически активного соединения В один из трихлорпропанов (Е) оказался оптически активным, а два других — неактивными. Каково строение Е и двух других соединений?

17. Дипольный момент смеси соединений X и Y можно представить следующим выражением:

$$\mu^2 = N_X\mu_X^2 + N_Y\mu_Y^2$$

где N — мольная доля каждого типа молекул. Используя данные задачи 4.6 (стр. 102), рассчитайте конформационный состав 1,2-дихлорэтана при 32 °С в газовой фазе.

18. Исходя из данных энергий связей, приведенных в табл. 2.1 (стр. 50), добавьте следующие радикалы в ряд устойчивости, приведенный в разд. 4.26: а) *винил* $CH_2{=}CH\cdot$; б) *аллил* $CH_2{=}CHCH_2\cdot$; в) *бензил* $C_6H_5CH_2\cdot$. Проверьте ваш ответ на стр. 374.

19. На основании вашего ответа на задачу 18 предскажите, как следующие соединения укладываются в ряд (разд. 4.25), который показывает легкость отрыва атомов водорода: а) *винильный* водород $CH_2{=}CH{-}H$; б) *аллильный* водород $CH_2{=}CHCH_2{-}H$; в) *бензильный* водород $C_6H_5CH_2{-}H$. Сравните ваш ответ с экспериментальными данными на стр. 374.

20. а) Жидкофазный фотолиз диазометана в *н*-гептане приводит к следующим продуктам в указанных количествах: *н*-октан (38%), 2-метилгептан (25%), 3-метилгептан (24%) и 4-метилгептан (13%). Является ли внедрение произвольным или селективным? В какой форме реагирует метилен? б) Аналогичная реакция в 2,2,4-триметилпентане приводит к четырем продуктам с формулой C_9H_{20} в следующем соотношении: 51, 35, 10 и 4%. Исходя из (а), укажите, какие это продукты и каково процентное содержание каждого? в) Один из продуктов в (а) диссимметричен. Какой? Если бы этот продукт образовывался прямым внедрением метилена, можно было бы ожидать, что он будет оптически активным? Если бы он образовывался в результате отщепления — присоединения? Подробно объясните.

21. Если газофазный фотолиз диазометана в изобутане (задача 4.27, стр. 135) проводить в присутствии кислорода, то соотношение изопентан : неопентан в продукте значительно увеличивается. Как это объяснить?

22. Свободнорадикальное хлорирование пропил- или изопропилбромида приводит к 1-бром-2-хлорпропану, а изобутил- или *трет*-бутилбромида — к 1-бром-2-хлор-2-метилпропану. Что происходит? Есть ли какое-нибудь объяснение таким реакциям?

23. а) Если бы ракету заполнили керосином и жидким кислородом, какое количество кислорода потребовалось бы на каждый литр керосина (считайте, что керосин имеет средний состав *н*-$C_{14}H_{30}$)? Какое количество тепла выделилось бы при сгорании 1 л керосина [считайте 157 ккал/моль ($657{,}33\cdot10^3$ Дж/моль) на каждую CH_2-группу и 186 ккал/моль ($778{,}70\cdot10^3$ Дж/моль) на каждую CH_3-группу]? в) Если бы появилась возможность наполнять ракету свободными атомами водорода, какое количество топлива потребовалось бы для получения такого же количества тепла, какое дает 1 л керосина и соответствующее количество кислорода (считайте H_2O единственным продуктом)?

24. Какими двумя количественными методами можно показать, является ли продукт хлорирования пропана монохлор- или дихлорпроизводным пропана? Укажите точно, какие результаты следует ожидать в каждом методе.

25. Бромистый алкил (А) образует реактив Гриньяра, который под действием воды превращается в *н*-гексан. При обработке натрием получается 4,5-диэтилоктан. Каково строение А? Назовите его. Приведите путь вашего доказательства, включая уравнения.

26. Найдено, что неизвестный горючий газ нерастворим в концентрированной серной кислоте. При пропускании в раствор перманганата или в раствор брома в четыреххло

ристом углероде окраска растворов не изменяется. 142 мл газа, собранные при 20 °С и 760 мм рт. ст. ($10{,}13 \cdot 10^4$ Па) весят 0,337 г. Что это за газ? Если существует несколько возможных структур, предложите простой эксперимент (или эксперименты), чтобы их различить?

27. На основании определенных данных, включая ИК-спектры, предполагают, что соединение с формулой $C_{10}H_{22}$ является 2,7-диметилоктаном. Как можно подтвердить или опровергнуть эту предварительно предложенную структуру?

28. а) Раствор неизвестного количества метилового спирта (CH_3OH) в *н*-октане добавили к избытку метилмагнийиодида в высококипящем растворителе, *н*-бутиловом эфире. Выделившийся газ собрали и измерили его объем: 1,04 мл (условия нормальные). Что это за газ и как он образуется? Какое количество метилового спирта добавили к реактиву Гриньяра?

б) 4,12 мг неизвестного спирта ROH прибавили к метилмагнийиодиду, как описано выше; выделилось 1,56 мл газа (условия нормальные). Какой молекулярный вес спирта? Предложите возможную структуру или структуры спирта.

в) 1,79 мг соединения с молекулярным весом около 90 дало 1,34 мл газа (условия нормальные). Сколько активных (т. е. кислых) водородов имеется в молекуле? Считая, что все они находятся в виде ОН-групп, предложите структуру спирта. (Это пример определения активного водорода по Церевитинову.)

5 | Алкены. I. Строение и получение

ЭЛИМИНИРОВАНИЕ (ОТЩЕПЛЕНИЕ)

5.1. Ненасыщенные углеводороды

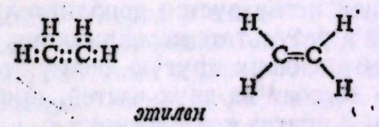
При обсуждении алканов кратко упоминался другой класс углеводородов — алкены, которые содержат меньше атомов водорода, чем алканы, и которые можно превратить в алканы присоединением водорода. Указывалось, что алкены получаются из алканов в результате потери водорода при крекинге.

Алкены содержат водорода меньше, чем максимально возможно, и поэтому их называют **ненасыщенными углеводородами**. Эта ненасыщенность может быть компенсирована и другими реагентами, кроме водорода, и характеризует химические свойства алкенов.

5.2. Строение этилена. Двойная углерод-углеродная связь

Простейшим представителем ряда алкенов является **этилен** C_2H_4. Поскольку этилен легко превращается в этан, можно ожидать определенных аналогий в строении этих двух соединений.

Сначала атомы углерода соединяют ковалентной связью и затем присоединяют по два атома водорода к каждому атому углерода. Таким образом, каждый атом углерода имеет только шесть электронов на своем валентном уровне вместо требуемых восьми; чтобы вся молекула была нейтральной, необходима еще пара электронов. Обе эти проблемы можно решить, если предположить, что оба атома углерода владеют совместно двумя парами электронов. Обычно говорят, что атомы углерода связаны *двойной связью*. **Двойная углерод-углеродная связь** *является отличительной особенностью строения алкенов.*



этилен

Квантовая механика дает более детальную картину этилена и двойной углерод-углеродной связи. Для образования связей с тремя другими атомами углерод использует три эквивалентные гибридные орбитали: sp^2-орбитали, образованные комбинацией *одной s-* и *двух p*-орбиталей. Как было показано в разд. 2.23, sp^2-орбитали лежат в одной плоскости, а именно плоскости ядра углерода, и направлены к углам правильного треугольника; угол между двумя орбиталями составляет 120° (2,094 рад). **Тригональное** расположение (рис. 5.1) предполагает максимальное удаление гибридных

орбиталей друг от друга. Так же как взаимное отталкивание приводит к тетраэдрическому расположению sp^3-орбиталей, так в данном случае оно приводит к тригональному.

Если расположить два атома углерода и четыре атома водорода этилена так, чтобы обеспечить максимальное перекрывание орбиталей, то получается структура, приведенная на рис. 5.2. Каждый атом углерода находится в центре треугольника, в углах которого расположены два атома водорода и второй углеродный атом. Каждый угол между связями равен 120° (2,094 рад). Эти связи хотя и расположены иначе относительно ядра углерода, очень похожи на связи в этане; они имеют цилиндрическую симметрию относительно линии связи и их также называют *σ-связями (сигма-связь)*.

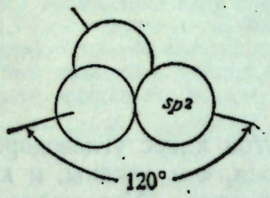


Рис. 5.1. Атомные гибридные sp^2-орбитали. Оси орбиталей направлены к углам правильного треугольника.

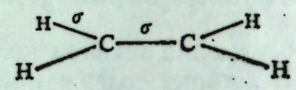


Рис. 5.2. Молекула этилена: приведены только σ-связи.

Но построение молекулы еще не закончено. При образовании sp^2-орбиталей каждый атом углерода использовал только две из трех имеющихся *p*-орбиталей. Оставшаяся *p*-орбиталь состоит из двух равных долей, из

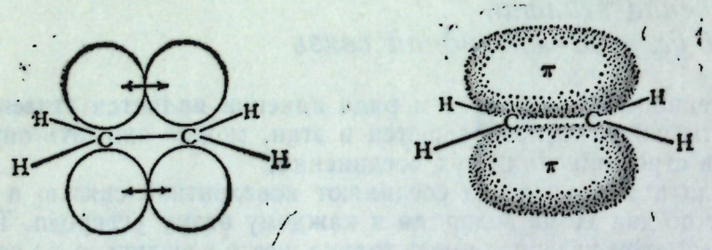


Рис. 5.3. Молекула этилена: двойная углерод-углеродная связь. Перекрывание *p*-орбиталей приводит к образованию π-связи; π-электронное облако расположено над и под плоскостью, в которой лежат атомы.

которых одна расположена над, а другая под плоскостью трех sp^2-орбиталей (рис. 5.3); она занята одним электроном. Если *p*-орбиталь одного атома углерода перекрывается с *p*-орбиталью другого углеродного атома, происходит спаривание электронов и образуется дополнительная связь.

Эта связь образуется в результате перекрывания *p*-орбиталей, и, чтобы отличить ее от σ-связей, имеющих другую форму, такую связь называют *π-связью (пи-связь)*. Она состоит из двух частей, причем одно электронное облако расположено над, а другое под плоскостью, в которой лежат атомы. Вследствие меньшего перекрывания π-связь менее прочна, чем углерод-углеродная σ-связь. Как видно из рис. 5.3, такое перекрывание может происходить только, когда шесть атомов лежат в одной плоскости. Следовательно, этилен — *плоская молекула*.

Таким образом, углерод-углеродная «двойная связь» построена из прочной σ-связи [83 ккал ($347{,}46 \cdot 10^3$ Дж), исходя из данных для этана] и менее прочной π-связи [62 ккал ($259{,}58 \cdot 10^3$ Дж)]. Общая энергия связи, равная 145 ккал ($607{,}09 \cdot 10^3$ Дж), больше, чем энергия простой углерод-

углеродной связи в этане [83 ккал ($347{,}46 \cdot 10^3$ Дж)]. Поскольку атомы углерода находятся ближе, расстояние С—С в этилене меньше, чем расстояние С—С в этане, т. е. двойная углерод-углеродная связь короче простой углерод-углеродной связи.

Эта квантовомеханическая картина этилена подтверждена экспериментально. Методом дифракции электронов и спектральными исследованиями показано, что этилен (рис. 5.4) представляет собой плоскую молекулу с углами между связями около 120° (2,094 рад). Расстояние С—С в этилене равно 1,34 Å ($13{,}4 \cdot 10^{-2}$ нм), а в этане 1,54 Å ($15{,}4 \cdot 10^{-2}$ нм).

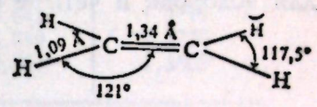


Рис. 5.4. Молекула этилена: форма и размеры.

Кроме этих цифровых данных, еще два важных аспекта химии алкенов находятся в соответствии с квантовомеханической картиной двойной связи и наиболее легко объяснимы с точки зрения этих представлений. Это, во-первых, концепция *затрудненного вращения* и связанное с ним явление *геометрической изомерии* (разд. 5.6) и, во-вторых, реакционная способность двойной углерод-углеродной связи (разд. 6.2).

5.3. Гибридизация и размер орбиталей

Спектральные исследования показали, что расстояние С—Н в этилене равно 1,086 Å ($10{,}86 \cdot 10^{-2}$ нм), т. е. значительно меньше, чем расстояние С—Н в этане, равное 1,102 Å ($11{,}02 \cdot 10^{-2}$ нм). Для объяснения такого различия необходимо принять, что гибридизация атомов в этих соединениях неодинакова.

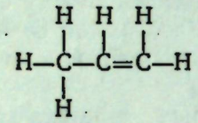
Связи углерод — водород в этилене являются простыми связями, как, например, в этане, но они образованы в результате перекрывания sp^2-, а не sp^3-орбиталей углерода, как в этане. По сравнению с sp^3-орбиталью sp^2-орбиталь имеет менее *p*-характер и более *s*-характер. *p*-Орбиталь находится на некотором расстоянии от ядра; *s*-орбиталь расположена ближе к ядру. По мере возрастания *s*-характера гибридной орбитали ее эффективный размер уменьшается и одновременно уменьшается длина связи с данным атомом. Таким образом, связь водорода с sp^2-гибридизованным атомом углерода (sp^2 — *s*) должна быть короче, чем с sp^3-гибридизованным (sp^3 — *s*).

Бензол, хотя и совершенно отличен от этилена (разд. 10.1); также содержит sp^2 — *s*-связи углерод — водород; длина связи С—Н в бензоле равна 1,084 Å ($10{,}84 \cdot 10^{-2}$ нм), т. е. точно такая же, как в этилене. Ацетилен (разд. 8.2) содержит *sp*-гибридизованный атом углерода, который с точки зрения еще большего *s*-характера орбиталей должен образовывать более короткие связи, чем sp^2-углерод в этилене. Это предположение оказалось правильным: длина *sp*—*s*-связи равна 1,057 Å ($10{,}57 \cdot 10^{-2}$ нм).

Рассмотрение гибридизации и размеров орбиталей помогает объяснить другие свойства молекул, кроме длин связей, например относительную кислотность некоторых углеводородов (разд. 8.10) и относительную основность некоторых аминов (разд. 36.11). Следовало ожидать, что более короткие связи будут более прочными; установлено, что энергия диссоциации связи С—Н в этилене [104—122 ккал ($435{,}43 \cdot 10^3$—$510{,}79 \cdot 10^3$ Дж)] больше, чем в метане [102 ккал ($427{,}05 \cdot 10^3$ Дж), разд. 2.16]. Как будет показано в разд. 10.18, изменение характера гибридизации может иметь большее значение, чем обычно считают, поскольку оно влияет на устойчивость молекул.

5.4. Пропилен

Следующим представителем класса алкенов является пропилен C_3H_6. По аналогии с этиленом ему можно приписать структуру с двойной углерод-углеродной связью. Начав с двух атомов углерода, соединенных двойной связью, и присоединив другие атомы, согласно правилу (одна связь для водорода и четыре связи для углерода), получаем структуру



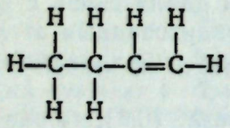
пропилен

Рассмотрение гибридизации и размеров орбиталей (разд. 5.3) позволяет предположить, что sp^2—sp^3-связь должна быть короче, чем sp^3—sp^3-связь. В соответствии с этим простая связь углерод — углерод в пропилене равна 1,501 Å ($15{,}01 \cdot 10^{-2}$ нм), т. е. короче, чем в этане [1,535 Å ($15{,}35 \cdot 10^{-2}$ нм)]; sp—sp^3-углерод-углеродная связь в метилацетилене еще короче [1,459 Å ($14{,}59 \cdot 10^{-2}$ нм), разд. 10.18].

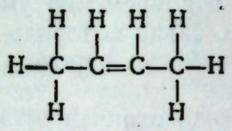
Эти различия в длинах углерод-углеродных связей больше, чем соответствующие различия в длинах связей углерод — водород, которые были рассмотрены в предыдущем разделе. Было высказано предположение, что характер гибридизации углерода сильнее влияет на углерод-углеродные связи, чем на связи углерод — водород; однако возможно влияние и другого фактора (разд. 10.17).

5.5. Бутилены

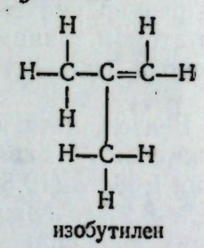
Для бутиленов C_4H_8 возможно несколько структур. Это прежде всего скелет с неразветвленной цепью, как в бутане, или с разветвленной, как в изобутане. Для структуры с неразветвленным скелетом возможно два изомера, отличающихся положением двойной связи в цепи. Таким образом, всего возможны три структуры: *бутен-1*, *бутен-2 и изобутилен*



бутен-1



бутен-2



изобутилен

Как же согласуются факты с предсказанием трех изомерных бутиленов? Эксперимент показал, что существует не три, а *четыре* алкена с формулой C_4H_8; их физические свойства приведены в табл. 5.1.

При гидрировании изомер с т. кип. —7 °С превращается в изобутан; этот бутилен, очевидно, содержит разветвленную цепь, и его называют изобутиленом.

Три других изомера при гидрировании превращаются в один и тот же *н*-бутан; следовательно, они имеют неразветвленную цепь. В разд. 6.22 будут рассмотрены методы, позволяющие расщепить молекулу алкена по двойной связи и по полученным фрагментам сделать вывод о положении двойной связи. В этом случае изомер с т. кип. —6 °С дает вещества, явно свидетельствующие о положении двойной связи на конце цепи; этому изомеру приписали строение бутена-1. В аналогичных условиях из двух других изомеров получается смесь одинаковых веществ, что свидетельствует о положении двойной связи в середине цепи.

Таблица 5.1

Физические свойства бутиленов

Название	Т. кип., °С	Т. пл., °С	Плотность при —20 °С	Показатель преломления при —12,7 °С
Изобутилен	—7	—141	0,640	1,3727
Бутен-1	—6	<—195	0,641	1,3711
транс-Бутен-2	1	—106	0,649	1,3778
цис-Бутен-2	4	—139	0,667	1,3868

Исходя из продуктов реакций гидрирования и расщепления, можно сделать вывод, что бутилены с т. кип. 1 и 4 °С *оба* имеют структуру бутена-2. Тем не менее различия в температурах кипения, температурах плавления и других физических свойствах свидетельствуют о том, что это не одно и то же соединение, т. е. эти соединения являются изомерами. В чем же их отличие?

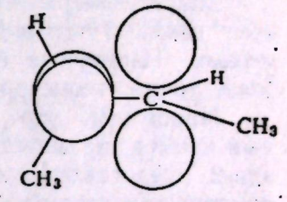
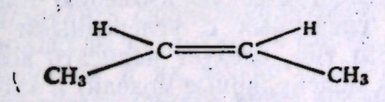


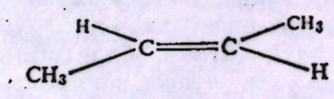
Рис. 5.5. Затрудненное вращение вокруг двойной углерод-углеродной связи. Вращение препятствует перекрыванию *p*-орбиталей и приводит к разрыву π-связи.

Чтобы понять, какой тип изомерии имеется в бутенах-2, следует рассмотреть более подробно строение алкенов и природу двойной углерод-углеродной связи. Этилен представляет собой плоскую молекулу. Плоское строение является результатом геометрического расположения связывающих орбиталей и, в частности, перекрывания, приводящего к образованию π-связи. По той же причине часть молекулы любого алкена также должна быть плоской, причем атомы углерода, соединенные двойной связью, и четыре связанных с ними атома лежат в одной плоскости.

Если рассмотреть структуру бутена-2 более подробно и особенно если использовать молекулярные модели, можно увидеть два возможных расположения атомов I и II (помимо бесчисленного множества возможностей, возникающих вследствие вращения вокруг простых связей). В одной структуре метильные группы расположены с одной стороны молекулы (I), а в другой — по разные стороны (II).



I



II

Возникает вопрос: можно ли выделить оба изомерных бутена-2, соответствующих этим двум различным структурам, или они легко превращаются друг в друга, как, например, конформации *н*-бутана (разд. 4.6)?

Превращение структуры I в II требует вращения вокруг двойной углерод-углеродной связи. Возможность выделения изомеров зависит от энергии, требуемой для вращения вокруг этой связи. π-Связь образуется в результате «бокового» перекрывания *p*-орбиталей, доли которых лежат над и под плоскостью σ-орбиталей. Чтобы перейти от одного из этих бутенов-2 к другому, молекулу надо свернуть так, чтобы нарушилось перекрывание *p*-орбиталей, т. е. необходимо разорвать π-связь (рис. 5.5).

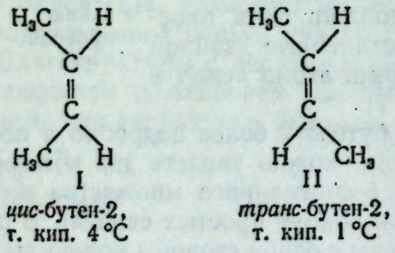
Разрыв π-связи требует около 60 ккал (251,21·10³ Дж); при комнатной температуре только незначительное число столкновений обладает достаточной энергией, и, следовательно, скорость взаимопревращения ничтожно мала. Следовательно, благодаря этому барьеру 60 ккал (251,21·10³ Дж) *существует* **затрудненное вращение** *вокруг двойной углерод-углеродной связи*. В результате этого затрудненного вращения оказывается возможным выделить два изомерных бутена-2. Это и есть бутилены с т. кип. 1 и 4 °С.

5.6. *Диастереомерия: геометрическая изомерия*

Поскольку изомерные бутены-2 отличаются друг от друга *только* расположением атомов в пространстве (но имеют один и тот же порядок связи атомов), они принадлежат к общему классу, который называют *стереоизомерами* (разд. 3.1). Они, однако, не являются зеркальными изображениями друг друга и, следовательно, энантиомерами. *Стереоизомеры, которые не являются зеркальными изображениями друг друга, называются* **диастереомерами**.

Диастереомеры, возникающие в результате затрудненного вращения вокруг двойной углерод-углеродной связи, называются **геометрическими изомерами**. Изомерные бутены-2, следовательно, будут диастереомерами или, более точно, геометрическими изомерами.

Напомним, что расположение атомов, характеризующее определенный изомер, называется его *конфигурацией*. Конфигурации изомерных бутенов-2 представлены структурами I и II. Конфигурации обозначают при помощи приставок ***цис*** (от латинского: на этой стороне) и ***транс*** (от латинского: через), которые показывают, что метильные группы расположены по одну или по разные стороны от плоскости двойной связи. Для изомера с т. кип. 4 °С методом, который здесь не обсуждается, установлена *цис*-конфигурация, а для изомера с т. кип. 1 °С — *транс*-конфигурация.

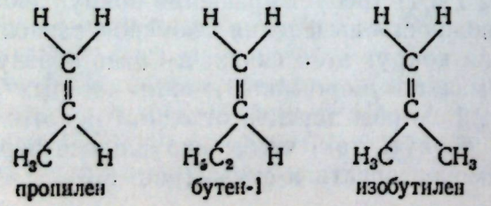


цис-бутен-2, т. кип. 4 °С

транс-бутен-2, т. кип. 1 °С

Геометрические изомеры

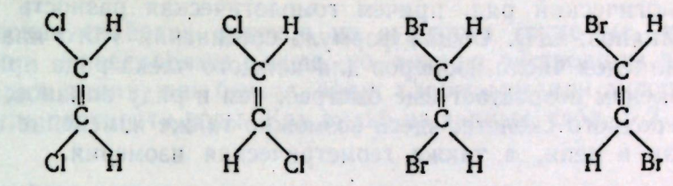
Затрудненное вращение существует вокруг *любой* двойной углерод-углеродной связи, но оно вызывает геометрическую изомерию только при определенном расположении групп, связанных с углеродными атомами двойной связи. Чтобы обнаружить этот тип, следует написать возможные структуры (или, лучше, построить их молекулярные модели) и затем выяснить, являются ли они изомерами, или они идентичны. Из рассмотрения структурных формул следует, что пропилен, бутен-1 и изобутилен не могут проявлять изомерии; этот вывод соответствует экспериментальным фактам. Очевидно, что многие высшие алкены могут существовать в виде геометрических изомеров.



пропилен бутен-1 изобутилен

Нет геометрической изомерии

Если рассмотреть не только углеводороды, то можно обнаружить, что *цис-транс*-изомерия невозможна для 1,1-дихлор- и 1,1-дибромэтиленов и возможна для 1,2-дихлор- и 1,2-дибромэтиленов. В обоих случаях эти предположения подтверждены экспериментально. Были выделены изомеры со следующими физическими свойствами:

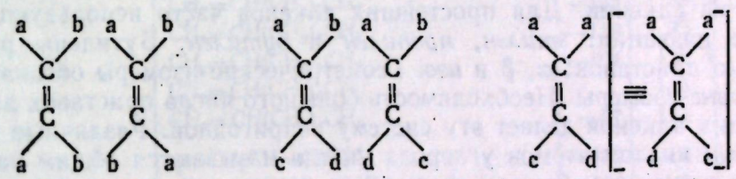


цис *транс* *цис* *транс*

1,2-дихлорэтилен 1,2-дибромэтилен

т. кип. 60 °С,	т. кип. 48 °С,	т. кип. 110 °С,	т. кип. 108 °С,
т. пл. —80 °С	т. пл. —50 °С	т. пл. —53 °С	т. пл. —6 °С

Из рассмотрения этих структур следует, что геометрическая изомерия невозможна, если заместители при любом атоме углерода одинаковы. Ниже приведен ряд примеров.



изомеры *изомеры* *одно и то же соединение*

Явление геометрической изомерии носит общий характер и присуще любому классу соединений, содержащих двойную углерод-углеродную связь (или двойную связь другого типа).

Из приведенных выше примеров видно, что геометрические изомеры имеют различные физические свойства. Это справедливо для всех диастереомеров.

Пара диастереомеров отличается друг от друга по своим физическим свойствам, причем различны температуры плавления и кипения, показатели преломления, растворимость, плотность и т. п. В результате этих различий в температурах кипения и растворимости их можно, в принципе по крайней мере, разделить фракционной перегонкой или фракционной кристаллизацией; молекулы различны по форме и полярности, поэтому они по-разному адсорбируются и их можно разделить хроматографически.

Пара диастереомеров имеет аналогичные химические свойства, поскольку они принадлежат к одному и тому же классу. Однако их химические свойства *не идентичны*, поскольку строение диастереомеров не идентично; они реагируют с данным реагентом с различной скоростью.

При рассмотрении физических свойств алкенов (разд. 5.10) обсуждается один из методов, позволяющих определить, является ли вещество *цис-* или *транс*-изомером, т. е. один из методов *установления конфигурации*.

Пара геометрических изомеров, следовательно, является диастереомерами. В какую группу они попадают по другой классификации, в которой критерием служит легкость взаимного превращения стереоизомеров (разд. 4.6)? Этот вопрос подробно обсуждается в разд. 7.1. С точки зрения возможности *выделения* геометрические изомеры сходны с конфигурационными изомерами, поскольку в обоих случаях взаимное превращение требует разрыва связей — π-связи в случае геометрических изомеров.

5.7. Высшие алкены

Бутилены содержат на один атом углерода и два атома водорода больше, чем пропилен, который в свою очередь имеет на один атом углерода и два атома водорода больше, чем этилен. Следовательно, алкены образуют другой гомологический ряд, причем гомологическая разность такая же, как и для алканов: CH_2. Общая формула соединений этого класса C_nH_{2n}.

В ряду алкенов число изомеров для каждого члена ряда при переходе к высшим алкенам возрастает еще быстрее, чем в ряду алканов; кроме изменения углеродного скелета, здесь возможно также изменение положения двойной связи в цепи, а также геометрическая изомерия.

Задача 5.1. Не учитывая энантиомеров, напишите структуры: а) шести изомерных пентиленов (C_5H_{10}); б) четырех изомерных хлорпропиленов (C_3H_5Cl); в) одиннадцати изомерных хлорбутиленов (C_4H_7Cl).

5.8. Общие названия

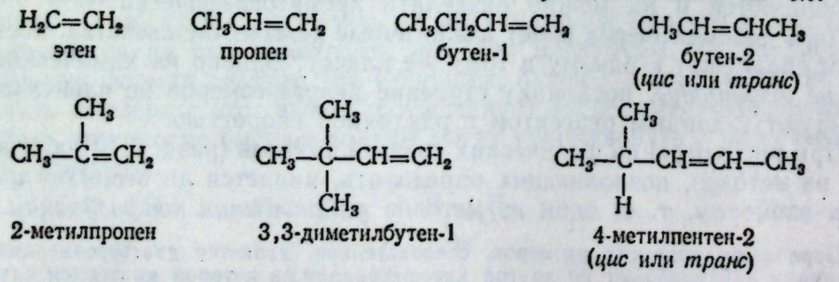
Как и в случае алканов, существует несколько различных систем номенклатуры алкенов. Для простейших алкенов часто используют их тривиальные названия: *этилен*, *пропилен* и *бутилен*. Бутилены различают с помощью приставок: α, β и *изо*. Геометрические изомеры обозначают как *цис-* и *транс*-изомеры. Необходимость большого числа приставок для названия высших алкенов делает эту систему непригодной. Различные алкены с одинаковым числом атомов углерода иногда называются общим названием, например *пентилены (амилены)*, *гексилены*, *гептилены* и т. д. [Иногда алкены обозначают как производные этилена, например *тетраметилэтилен* для углеводорода $(CH_3)_2C{=}C(CH_3)_2$.]

Как и в случае алкенов, для названия более сложных алкенов используется номенклатура IUPAC.

5.9. Номенклатура IUPAC

Правила этой системы номенклатуры следующие:

1. В качестве основы выбирается самая длинная цепь, *содержащая двойную углерод-углеродную связь*; соединение рассматривается как полученное из этой исходной структуры заменой атомов водорода на различные алкильные группы. Исходные структуры — это *этен*, *пропен*, *бутен*, *пентен* и т. д. в зависимости от числа атомов углерода; название алкенов получается изменением окончания *-ан* в соответствующем алкане на *-ен*.



2. Положение двойной связи в исходной цепи обозначают цифрой. Хотя двойная связь включает два атома углерода, нумеруется углеродный атом двойной связи, встречающийся *первым* при нумерации от конца цепи, который расположен ближе к двойной связи; таким образом, *бутен-1* и *бутен-2*.

3. Обозначают цифрой положения алкильных групп, присоединенных к исходной цепи.

5.10. Физические свойства

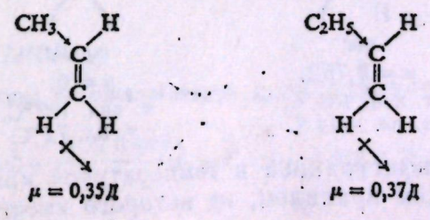
Физические свойства алкенов по существу такие же, как свойства алканов. Они нерастворимы в воде, но хорошо растворимы в неполярных растворителях, таких, как бензол, эфир, хлороформ или лигроин. Их плотность меньше плотности воды. Как видно из данных табл. 5.2, температуре

Таблица 5.2
Физические свойства алкенов

Название	Формула	Т. пл., °С	Т. кип., °С	Плотность при 20 °С
Этилен	$CH_2{=}CH_2$	—169	—102	
Пропилен	$CH_2{=}CH{-}CH_3$	—185	—48	
Бутен-1	$CH_2{=}CHCH_2CH_3$		—6,5	
Пентен-1	$CH_2{=}CH(CH_2)_2CH_3$		30	0,643
Гексен-1	$CH_2{=}CH(CH_2)_3CH_3$	—138	63,5	0,675
Гептен-1	$CH_2{=}CH(CH_2)_4CH_3$	—119	93	0,698
Октен-1	$CH_2{=}CH(CH_2)_5CH_3$	—104	122,5	0,716
Нонен-1	$CH_2{=}CH(CH_2)_6CH_3$		146	0,731
Децен-1	$CH_2{=}CH(CH_2)_7CH_3$	—87	171	0,743
цис-Бутен-2	*цис*-$CH_3CH{=}CHCH_3$	—139	4	
транс-Бутен-2	*транс*-$CH_3CH{=}CHCH_3$	—106	1	
Изобутилен	$CH_2{=}C(CH_3)_2$	—141	—7	
цис-Пентен-2	*цис*-$CH_3CH{=}CHCH_2CH_3$	—151	37	0,655
транс-Пентен-2	*транс*-$CH_3CH{=}CHCH_2CH_3$		36	0,647
3-Метилбутен-1	$CH_2{=}CHCH(CH_3)_2$	—135	25	0,648
2-Метилбутен-2	$CH_3CH{=}C(CH_3)_2$	—123	39	0,660
2,3-Диметилбутен-2	$(CH_3)_2C{=}C(CH_3)_2$	—74	73	0,705

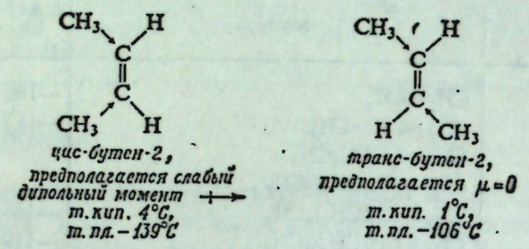
кипения повышаются с увеличением содержания углерода; так же как и в случае алканов, температуры кипения повышаются на 20—30 °С при увеличении длины цепи на один атом углерода, за исключением низших алкенов. Разветвление понижает температуру кипения. Сравнение данных табл. 5.2 и 4.3 (стр. 108) показывает, что температуры кипения алкенов очень близки к температурам кипения алканов с соответствующим углеродным скелетом.

Алканы совершенно неполярны. Некоторые алкены вследствие их определенной геометрии имеют небольшие дипольные моменты, которые приведены ниже. [Сравните эти дипольные моменты с дипольным моментом хлористого метила, равным 1,83 Д ($6{,}04\cdot10^{-30}$ Кл·м).]



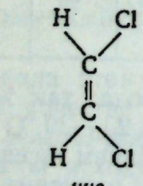
Связь алкильной группы с атомом углерода двойной связи мало полярна, и ее направление указано на рисунке: алкильная группа подает электроны к углероду двойной связи. Поскольку этот дипольный момент связи не компенсируется соответствующим дипольным моментом противоположного направления, то в результате возникает суммарный дипольный момент молекулы.

цис-Бутен-2 с двумя метильными группами по одну сторону двойной связи и двумя атомами водорода по другую должен иметь небольшой дипольный момент. В *транс*-бутене-2 с каждой стороны двойной связи в молекуле находятся метильная группа и водород, и моменты связей компенсируют друг друга. Хотя дипольные моменты непосредственно не измерены, небольшое различие в полярности находит отражение в более высокой температуре кипения *цис*-изомера.

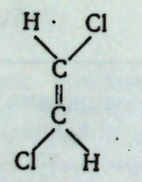


Такое же соотношение существует для многих пар геометрических изомеров. Вследствие своей большей полярности температура кипения *цис*-изомера обычно выше, чем *транс*-изомера. *цис*-Изомер менее симметричен, и поэтому его упаковка в кристаллической решетке менее плотная, что обусловливает, как правило, более низкую температуру плавления *цис*-изомера.

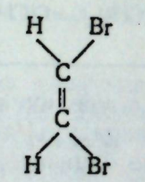
Различия в полярности и, следовательно, различия в температурах плавления и кипения больше для алкенов с заместителями, электроотрицательность которых сильно отличается от электроотрицательности углерода, например:



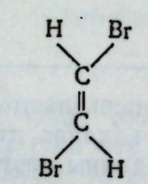
цис
$\mu = 1{,}85$Д,
т. кип. 60 °С,
т. пл. —80 °С



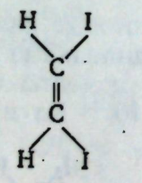
транс
$\mu = 0$,
т. кип. 48 °С,
т. пл. —50 °С



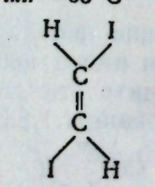
цис
$\mu = 1{,}35$Д,
т. кип. 110 °С,
т. пл. —53 °С



транс
$\mu = 0$,
т. кип. 108 °С,
т. пл. —6 °С



цис
$\mu = 0{,}75$Д,
т. кип. 188 °С,
т. пл. —14 °С



транс
$\mu = 0$,
т. кип. 192 °С,
т. пл. 72 °С

Связь между конфигурацией и температурой кипения или плавления является эмпирическим правилом, из которого имеется много исключений

(например, температуры кипения диподэтенов). В то же время измерение дипольных моментов часто позволяет приписать *цис*- или *транс*-строение определенному изомеру.

Задача 5.2. а) Определите направление суммарного дипольного момента всех дигалогенэтенов. б) Будет ли дипольный момент *цис*-2,3-дихлорбутена-2 больше или меньше, чем дипольный момент *цис*-1,2-дихлорэтена? в) Укажите направление суммарного дипольного момента *цис*-1,2-дибром-1,2-дихлорэтена. Будет ли он больше или меньше дипольного момента *цис*-1,2-дихлорэтена? Почему?

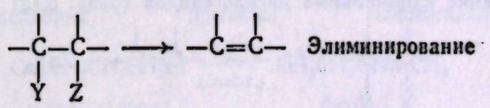
5.11. Промышленные источники

В промышленных масштабах алкены получают главным образом при крекинге нефти (разд. 4.35). Низшие алкены можно получать в чистом виде фракционной перегонкой, и поэтому они являются доступным сырьем синтеза большого числа важных алифатических соединений. Высшие алкены, которые нельзя выделить из сложной смеси после крекинга, входят как важные компоненты в состав бензина. Алкены-1 с четным числом атомов углерода, используемые в больших количествах в производстве детергентов, получают ионной полимеризацией этилена по методу Циглера — Натта (разд. 8.24).

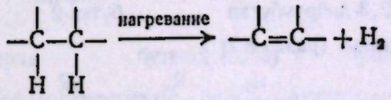
5.12. Методы синтеза

Алкены, содержащие меньше пяти атомов углерода, можно получить в чистом виде при переработке нефти. Чистые образцы более сложных алкенов обычно синтезируют одним из указанных ниже методов.

Введение двойной углерод-углеродной связи в молекулу, содержащую одну простую углерод-углеродную связь, обязательно протекает как элиминирование атомов или групп от соседних атомов углерода



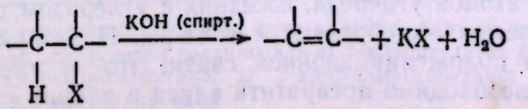
В процессе крекинга, например, отщепляются два атома водорода



Реакции элиминирования, приведенные ниже, можно использовать не только для синтеза простых алкенов; они, что более важно, представляют общие пути введения двойной углерод-углеродной связи в молекулы любого типа.

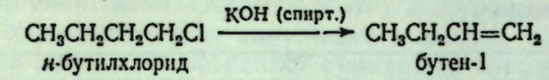
МЕТОДЫ СИНТЕЗА АЛКЕНОВ

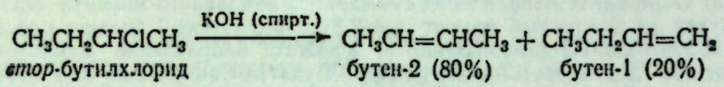
1. Дегидрогалогенирование алкилгалогенидов (разд. 5.13—5.15)



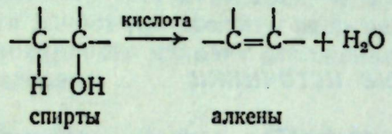
Легкость дегидрогалогенирования алкилгалогенидов: третичные>вторичные>первичные

Примеры:



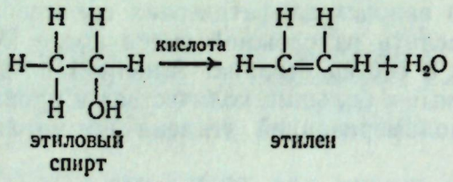


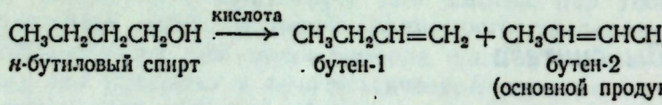
2. Дегидратация спиртов (разд. 5.16—5.18)

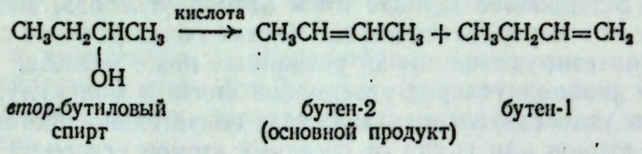


Легкость дегидратации спиртов: третичные > вторичные > первичные

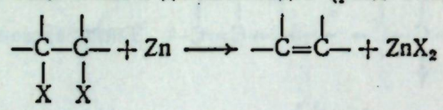
Примеры:



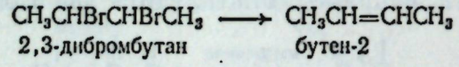




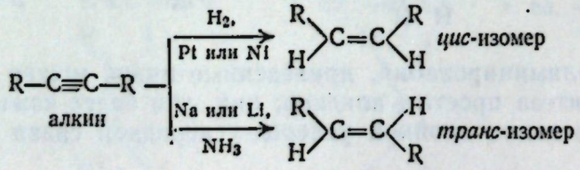
3. Дегалогенирование вицинальных дигалогенидов (разд. 5.12)



Пример:



4. Восстановление алкинов (разд. 8.9)



Важнейшие из этих методов синтеза, имеющие наиболее общее применение — дегидрогалогенирование алкилгалогенидов и дегидратация спиртов. Обоим методам присущ один и тот же недостаток: водород может отщепляться от любого из атомов углерода, соседних с углеродом, связанным с X или OH, вследствие чего часто образуются изомеры. Поскольку изомерия обычно касается только положения двойной связи, это не имеет значения в тех случаях, когда необходимо превратить алкен в алкан.

Как будет показано ниже, алкилгалогениды обычно получают из соответствующих спиртов и, следовательно, в обоих методах обязательно получение спиртов; однако дегидрогалогенирование обычно протекает с меньшими осложнениями и часто его предпочитают, несмотря на дополнительную стадию.

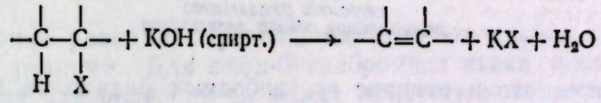
Дегалогенирование вицинальных (от латинского *vicinalis* — соседний) дигалогенидов часто ограничено тем, что эти дигалогениды обычно получают из алкенов. Однако иногда удобно использовать превращение алкена в дигалогенид, чтобы провести некоторые реакции с остальной частью молекулы и затем регенерировать алкен действием цинка; такая операция называется *защитой двойной связи*.

Для получения чистых *цис*- и *транс*-алкенов без примеси других изомеров часто можно использовать восстановление алкина соответствующим реагентом (разд. 8.9).

5.13. Дегидрогалогенирование алкилгалогенидов

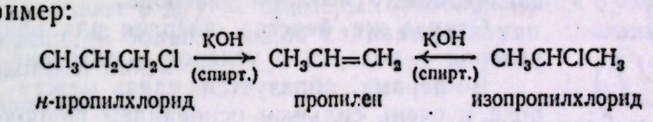
Алкилгалогениды превращаются в алкены реакцией **дегидрогалогенирования**, *т. е. в результате элиминирования элементов галогеноводорода*. Дегидрогалогенирование заключается в удалении атома галогена вместе с атомом водорода от соседнего углеродного атома.

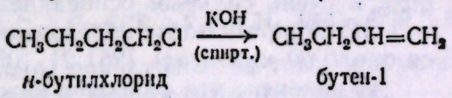
Дегидрогалогенирование: отщепление HX

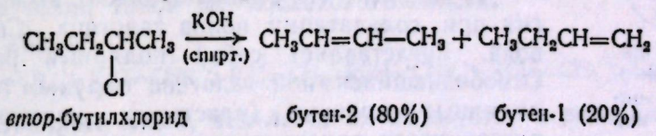


Не удивительно, что для элиминирования кислоты требуется сильное основание.

Алкен получают нагреванием алкилгалогенида со спиртовым раствором KOH, например:







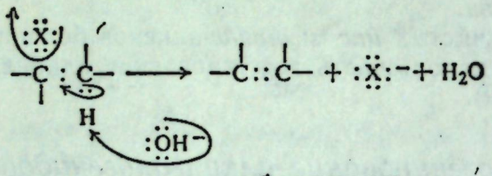
Из приведенных примеров видно, что в некоторых случаях в этой реакции образуется один алкен, а в других — смесь алкенов. *н*-Бутилхлорид, например, может отщеплять водород только от C_2 и, следовательно, дает только бутен-1. *втор*-Бутилхлорид может отщеплять водород или от C_1 или от C_3 и, следовательно, давать оба изомера: бутен-2 и бутен-1. Когда возможно образование двух изомеров, то главным продуктом является бутен-2; этот факт находится в соответствии с общей схемой дегидрогалогенирования, которая обсуждена в разд. 5.15.

Задача 5.3. Напишите структурные формулы всех алкенов, которые можно получить при дегидрогалогенировании следующих соединений: а) 1-хлорпентана; б) 2-хлорпентана; в) 3-хлорпентана; г) 2-хлор-2-метилбутана; д) 3-хлор-2-метилбутана; е) 2-хлор-2,3-диметилбутана; ж) 1-хлор-2,2-диметилпропана.

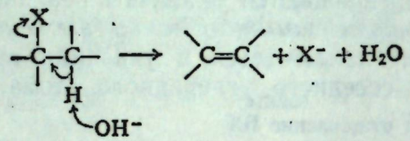
Задача 5.4. Какой алкилгалогенид (*если такой имеется*) даст при дегидрогалогенировании следующие алкены в чистом виде: а) изобутилен; б) пентен-1; в) пентен-2; г) 2-метилбутен-1; д) 2-метилбутен-2; е) 3-метилбутен-1?

5.14. Механизм дегидрогалогенирования

Роль гидроксил-иона заключается в отщеплении иона водорода от атома углерода; одновременно отщепляется ион галогена и образуется двойная связь.



часто изображают так



стрелка указывает направление сдвига электронов

Следует отметить, что в отличие от свободных радикалов разрыв связей C—H и C—X происходит несимметрично: водород оставляет *оба* электрона атому углерода, а галоген забирает *оба* электрона. Электроны, оставленные водородом, способны образовать вторую связь (π-связь) между атомами углерода.

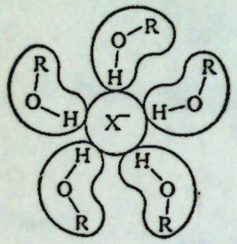


Рис. 5.6. Ион-дипольное взаимодействие: сольватированный ион галогена.

Откуда же берется энергия для разрыва связей углерод — водород и углерод — галоген?

Во-первых, образуется связь между ионом водорода и очень сильным основанием гидроксил-ионом.

Затем в результате образования π-связи выделяется около 60 ккал/моль ($251{,}21 \cdot 10^3$ Дж/моль).

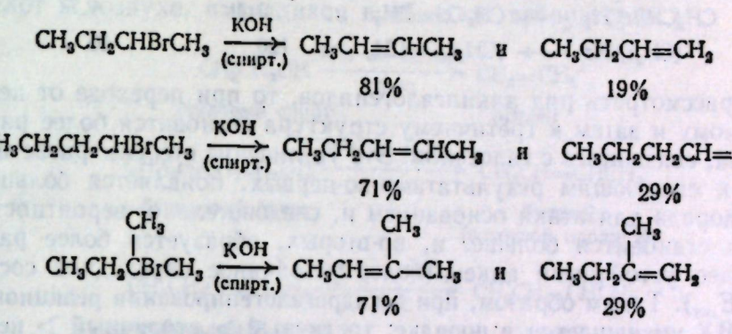
И наконец, что наиболее важно, выделяется энергия при сольватации ионов галогена. Спирт, как и вода, представляет собой полярный растворитель. Освободившийся ион галогена окружен гроздью этих полярных молекул (кластеры); каждая молекула растворителя ориентирована таким образом, что положительный конец ее диполя находится около отрицательного иона (рис. 5.6). Каждая *ион-дипольная связь* слаба, но при образовании большого числа таких связей выделяется много энергии. (Следует напомнить, что образование ион-дипольных связей при гидратации ионов натрия и хлора дает достаточное количество энергии для разрыва кристаллической решетки хлористого натрия; этот процесс в отсутствие воды происходит при температуре 801 °C.) *Так же как ион водорода вытягивается из молекулы гидроксил-ионом, ион галогена отщепляется из молекулы молекулами растворителя.*

Свободнорадикальные реакции алканов, рассмотренные в гл. 4, в основном протекают в газовой фазе. Ионные реакции (подобные только что описанной) происходят главным образом в растворах.

(Механизм дегидрогалогенирования и его *доказательство* будут рассмотрены в разд. 14.19.)

5.15. Направление реакции и реакционная способность при дегидрогалогенировании

Какой изомер преобладает в тех случаях, когда возможно образование нескольких изомерных алкенов? Исследование многих реакций дегидрогалогенирования показало, что обычно преобладает один изомер и что можно предсказать, какой это изомер, т. е. предсказать *направление* элиминирования, исходя из строения молекулы.



Направление реакции определяется относительными скоростями конкурирующих реакций. Для *втор*-бутилбромида атака основанием любого из трех атомов водорода при C_1 может привести к образованию бутена-1; атака любого из двух атомов водорода при C_3 может привести к бутену-2. Бутен-2 является основным продуктом, т. е. образуется быстрее, *несмотря* на фактор вероятности 3 : 2, который не благоприятствует его образованию. Этой схеме отвечают и другие примеры: преобладающим продуктом является алкен, имеющий большее число алкильных групп, связанных с атомами углерода двойной связи.

Легкость образования алкенов:

$$R_2C{=}CR_2 > R_2C{=}CHR > R_2C{=}CH_2,\ RHC{=}CHR > RCH{=}CH_2$$

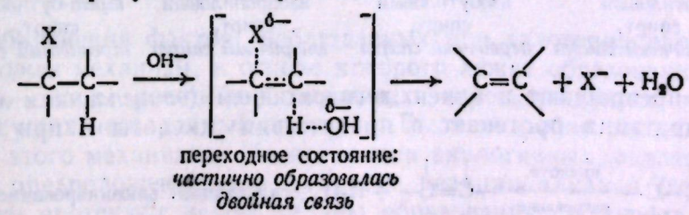
В разд. 6.4 будут даны доказательства того, что устойчивость алкенов изменяется в точно такой же последовательности.

Устойчивость алкенов:

$$R_2C{=}CR_2 > R_2C{=}CHR > R_2C{=}CH_2,\ RCH{=}CHR > RCH{=}CH_2 > CH_2{=}CH_2$$

Чем устойчивее алкен, тем легче он образуется в реакции дегидрогалогенирования.

Рассмотрение переходного состояния подтверждает, что более устойчивый алкен образуется быстрее



переходное состояние: *частично образовалась двойная связь*

Частично образовал ась двойная связь, и переходное состояние, таким образом, приобрело не который характер алкена. Факторы, стабилизующие

конечный алкен, также стабилизуют алкен, *возникающий* в переходном состоянии.

Устойчивость алкена не только определяет *направление* дегидрогалогенирования, но и служит важным фактором при оценке реакционной способности алкилгалогенида в реакции элиминирования, например:

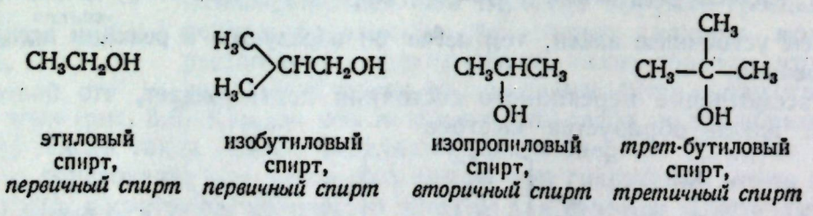
Исходное вещество	Конечное вещество	Относительная скорость	Относительная скорость в расчете на один атом водорода
CH_3CH_2Br	$CH_2=CH_2$	1,0	1,0
$CH_3CH_2CH_2Br$	$CH_3CH=CH_2$	3,3	5,0
$CH_3CHBrCH_3$	$CH_3CH=CH_2$	9,4	4,7
$(CH_3)_3CBr$	$(CH_3)_2C=CH_2$	120	40

Если рассмотреть ряд алкилгалогенидов, то при переходе от первичного ко вторичному и затем к третичному структура становится более разветвленной у атома, связанного с галогеном. Это увеличение степени разветвленности приводит к следующим результатам: во-первых, появляется большое число атомов водорода для атаки основанием и, следовательно, вероятность элиминирования становится больше, и, во-вторых, образуется более разветвленный и более устойчивый алкен (более устойчивое переходное состояние и меньшая $E_{акт}$). Таким образом, **при дегидрогалогенировании реакционная способность RX уменьшается в порядке: третичный > вторичный > первичный.**

Задача 5.5. Какой основной продукт образуется при дегидрогалогенировании соединений, приведенных в задаче 5.3, стр. 155?

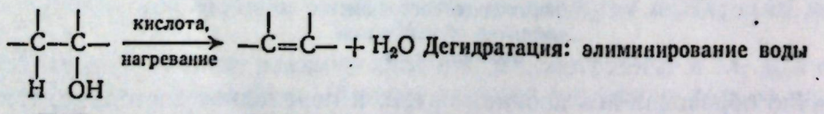
5.16. Дегидратация спиртов

Спирты представляют собой соединения общей формулы ROH, где R — алкильная группа; гидроксильная группа —OH характерна для спиртов так же, как двойная углерод-углеродная связь для алкенов. Названия спиртов образуются из названия соответствующей алкильной группы, связанной с гидроксильной, и слова *спирт*. Спирты подразделяются на *первичные*, *вторичные* или *третичные* в зависимости от природы атома углерода, связанного с гидроксильной группой (разд. 4.13), например:



этиловый спирт, *первичный спирт* — изобутиловый спирт, *первичный спирт* — изопропиловый спирт, *вторичный спирт* — *трет*-бутиловый спирт, *третичный спирт*

Спирт превращают в алкен **дегидратацией** (*отщеплением молекулы воды*). Дегидратация протекает в присутствии кислоты и при нагревании.



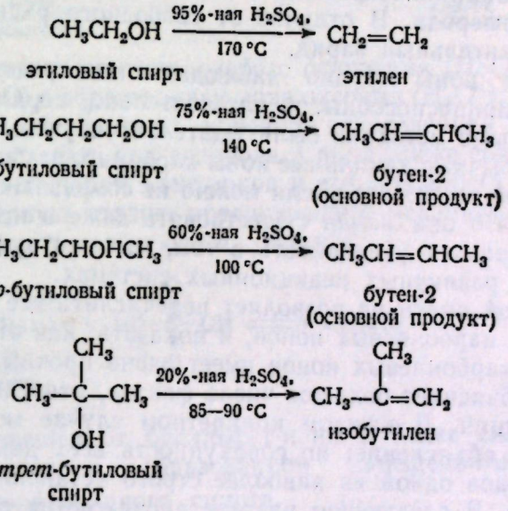
спирт — алкен **Дегидратация: элиминирование воды**

Дегидратацию обычно проводят, либо нагревая спирт с серной или фосфорной кислотой при температуре около 200 °C, либо пропуская пары спирта над окисью алюминия Al_2O_3 при 350—400 °C, при этом окись алюминия реагирует как кислота Льюиса (разд. 1.19).

Различные классы спиртов сильно отличаются по легкости дегидратации, причем реакционная способность изменяется в следующем порядке:

Легкость дегидратации спиртов: первичные < вторичные < третичные

На примере следующих реакций показано, как различия в реакционной способности спиртов влияют на экспериментальные условия дегидратации. (Некоторые третичные спирты дегидратируются настолько легко, что их можно перегнать, если только принять меры для тщательной защиты от паров кислот в воздухе, имеющихся в обычной лаборатории.)



Если возможно образование изомерных алкенов, то обычно преобладает один изомер. Так, *втор*-бутиловый спирт, который может дегидратироваться с образованием бутена-2 и бутена-1, дает почти исключительно бутен-2 (разд. 5.22).

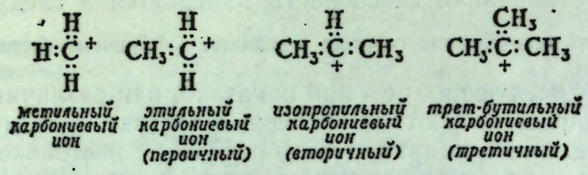
На примере образования бутена-2 из *н*-бутилового спирта можно иллюстрировать то, что характерно для дегидратации и не характерно для дегидрогалогенирования: двойная связь может образоваться в положении, удаленном от атома углерода, связанного с OH-группой. Эта особенность обсуждается в разд. 5.21. Для получения алкенов обычно предпочитают дегидрогалогенирование алкилгалогенидов, поскольку в этом случае направление образования двойной связи более определенно.

5.17. Теория карбониевых ионов

Для объяснения фактов, наблюдаемых при галогенировании алканов, был предложен механизм, в основе которого лежит образование свободных радикалов — очень реакционноспособных короткоживущих нейтральных частиц, несущих неспаренный электрон. Были подробно рассмотрены доказательства этого механизма. На основании аналогичных доказательств было высказано предположение, что и другие реакции алканов (горение, крекинг) также протекают через стадию образования свободных радикалов.

В данном случае для объяснения различных фактов, наблюдавшихся при изучении химии алкенов, а также спиртов, алкилгалогенидов и многих

других типов органических соединений, было предложено существование реакционноспособной частицы другого типа: карбониевого иона — *группы атомов, содержащих атом углерода только с шестью электронами*. Карбониевые ионы делятся на первичные, вторичные и третичные в зависимости от того, какой атом углерода несет положительный заряд, например:



По той же причине, что и свободные радикалы, карбониевые ионы являются очень реакционноспособными частицами: они стремятся заполнить октет у атома углерода. В отличие от свободного радикала карбониевый ион имеет положительный заряд.

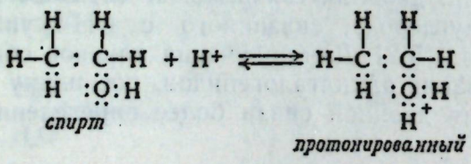
Карбониевые ионы трудно наблюдать непосредственно, поскольку они очень реакционноспособны, и, следовательно, период их жизни весьма мал. Спектральными методами были тщательно изучены устойчивые карбониевые ионы и обычные алкильные ионы карбония, стабилизованные особым окружением, и в настоящее время можно не сомневаться в их существовании. Тот факт, что они *могут* существовать даже в необычных условиях, еще больше укрепляет уверенность в том, что они *существуют* и играют важную роль в различных реакционных системах.

Объем данной книги не позволяет перечислить все факты, на которых основана теория карбониевых ионов, и показать, как эта теория объясняет факты. Теория карбониевых ионов имеет очень прочный фундамент. В общем виде она объясняет большое число фактов, относящихся к множеству различных реакций. В каждом конкретном случае можно предположить какое-то другое объяснение; но совокупность всех данных делает теорию карбониевых ионов одной из наиболее строго установленных теорий органической химии. В следующем разделе предлагается общепринятый механизм дегидратации спиртов, а в последующих главах на основе этой теории объясняются и другие экспериментальные факты.

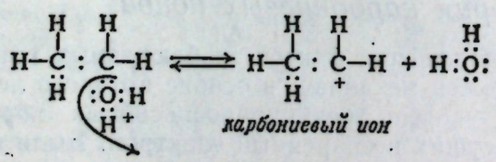
5.18. Механизм дегидратации спиртов

Общепринятый механизм дегидратации спиртов следующий (для простоты в качестве примера взят этиловый спирт):

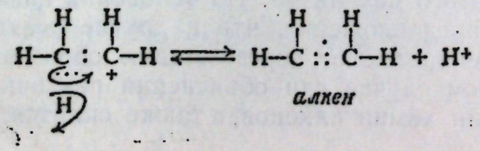
(1)



(2)



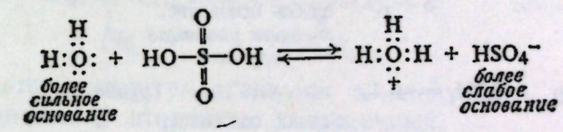
(3)



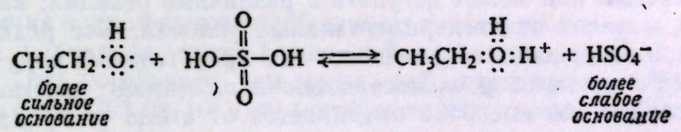
Спирт присоединяет ион водорода [стадия (1)] с образованием протонированного спирта, который диссоциирует [стадия (2)], давая молекулу воды и ион карбония; затем ион карбония [стадия (3)] теряет ион водорода и образуется алкен.

Таким образом, двойная связь образуется в две стадии: потеря гидроксильной группы в виде H_2O [стадия (2)] и потеря водорода [стадия (3)]. В этом отличие этой реакции от реакции дегидрогалогенирования, где отщепление водорода и галогена происходит одновременно.

Первая стадия представляет кислотно-основное равновесие по Бренстеду — Лоури (разд. 1.19). При растворении серной кислоты в воде, например, происходит следующая реакция:

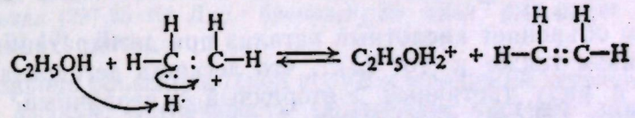


Ион водорода перешел от очень слабого основания (HSO_4^-) к более сильному основанию (H_2O) с образованием иона оксония (H_3O^+); основные свойства обоих соединений обусловлены, конечно, неподеленной парой электронов, которая может связывать ион водорода. Спирт также содержит атом кислорода с неподеленной парой электронов и его основность сравнима с основностью воды. Первую стадию предложенного механизма можно наиболее вероятно представить следующим образом:



Ион водорода перешел от бисульфат-иона к более сильному основанию (этиловому спирту) с образованием замещенного иона оксония ($C_2H_5OH_2^+$), протонированного спирта.

Аналогично стадия (3) является не выталкиванием свободного иона водорода, а его переходом к наиболее сильному из имеющихся оснований, а именно к C_2H_5OH.



Для удобства этот процесс часто изображают как присоединение или отщепление иона водорода H^+, но следует понимать, что во всех случаях на самом деле происходит перенос протона от одного основания к другому.

Все три реакции приведены как равновесные, поскольку каждая стадия обратима; как будет показано ниже, обратной реакцией является образование спиртов из алкенов (разд. 6.10). Равновесие (1) сдвинуто очень сильно вправо; известно, что серная кислота почти полностью ионизована в спиртовом растворе. Поскольку концентрация имеющихся в каждый момент карбониевых ионов очень мала, равновесие (2) сдвинуто сильно влево. В какой-то момент один из этих немногих карбониевых ионов реагирует по уравнению (3) с образованием алкена. При дегидратации, летучий алкен обычно отгоняется из реакционной смеси, и, таким образом, равновесие (3) сдвигается вправо. В результате вся реакция доходит до конца.

Карбониевый ион образуется в результате диссоциации протонированного спирта; при этом заряженная частица R^+ отделяется от нейтраль-

ной частицы H_2O. Очевидно, этот процесс требует значительно меньше энергии, чем образование карбониевого иона из самого спирта, поскольку в этом случае необходимо оторвать положительную частицу от отрицательной. В первом случае слабое основание (вода) отщепляется от иона карбония (кислоты Льюиса) значительно легче, чем очень сильное основание, гидроксил-ион, т. е. вода является лучшей *уходящей группой*, чем гидроксил-ион. Показано, что гидроксил-ион почти никогда не отщепляется от спирта; реакции расщепления связи C—O в спирте почти во всех случаях требуют кислого катализатора, роль которого, как и в настоящем случае, заключается в протонировании спирта.

$$ROH_2^+ \longrightarrow R^+ + H_2O \qquad \text{Легко}$$

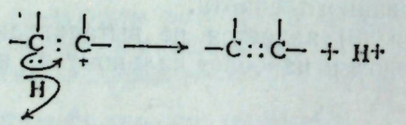
слабое основание, *хорошая уходящая группа*

$$ROH \longrightarrow R^+ + OH^- \qquad \text{Трудно}$$

сильное основание, *плохая уходящая группа*

Наконец, следует понимать, что диссоциация протонированного спирта становится возможной только благодаря сольватации карбониевого иона (ср. разд. 5.14). Энергия для разрыва связи углерод — кислород берется за счет образования большого числа ион-дипольных связей между ионом карбония и полярным растворителем.

Карбониевый ион может вступать в различные реакции; какая из них происходит, зависит от экспериментальных условий. Все реакции карбониевых ионов завершаются одинаково: *они приобретают пару электронов для заполнения октета у положительно заряженного атома углерода.* В данном случае ион водорода отщепляется от атома углерода, соседнего с положительно заряженным обедненном электронами атомом углерода; пара электронов, прежде осуществлявшая связь с этим водородом, теперь может образовать π-связь



Этот механизм объясняет кислотный катализ при дегидратации. Объясняет ли этот механизм также и тот факт, что легкость дегидратации спиртов уменьшается в ряду третичный > вторичный > первичный? Прежде чем ответить на этот вопрос, необходимо выяснить, как изменяется устойчивость карбониевых ионов.

Задача 5.6. Согласно **принципу микроскопической обратимости**, прямая и обратная реакции следуют по одному и тому же пути, но в противоположных направлениях. Исходя из этого, напишите подробный механизм гидратации алкенов — реакции, обратной реакции дегидратации спиртов. (Проверьте ваш ответ в разд. 6.10.)

5.19. Устойчивость карбониевых ионов. Распределение заряда

Энергия, необходимая для отрыва электрона от молекулы или атома, называется *потенциалом ионизации*. (В действительности это *энергия* ионизации.) По определению потенциал ионизации свободного радикала — это

ΔH для превращения радикала в карбониевый ион.

$$R\cdot \longrightarrow R^+ + e^- \qquad \Delta H = \text{потенциал ионизации}$$

Измерены потенциалы ионизации [ккал/моль ($4{,}187\cdot10^3$ Дж/моль)] многих свободных радикалов, например:

$$CH_3\cdot \longrightarrow CH_3^+ + e^- \qquad \Delta H = 230$$

$$CH_3CH_2\cdot \longrightarrow CH_3CH_2^+ + e^- \qquad \Delta H = 202$$

$$CH_3\dot{C}HCH_3 \longrightarrow CH_3\overset{+}{C}HCH_3 + e^- \qquad \Delta H = 182$$

$$CH_3-\overset{\cdot}{\underset{CH_3}{C}}-CH_3 \longrightarrow CH_3-\overset{+}{\underset{CH_3}{C}}-CH_3 + e^- \qquad \Delta H = 171$$

Величины потенциалов уменьшаются в следующей последовательности: $CH_3\cdot$ > первичный > вторичный > третичный.

Из таблицы значений энергии диссоциации связей (разд. 4.26) следует, что количество энергии, необходимое для образования свободного радикала из алканов, уменьшается в том же порядке: $CH_3\cdot$ > первичный > вторичный > третичный. Если совместить эти два ряда — потенциалы ионизации и энергии диссоциации связей, то видно, что (рис. 5.7) для рассмотренных алканов порядок устойчивости карбониевых ионов следующий:

Устойчивость карбониевых ионов: третичный > вторичный > первичный > CH_3^+

Различия в устойчивости карбониевых ионов больше, чем в устойчивости свободных радикалов. *трет*-Бутильный радикал, например, на 11 ккал ($46{,}05\cdot10^3$ Дж) устойчивее, чем метильный; *трет*-бутильный карбониевый ион на 70 ккал ($293{,}08\cdot10^3$ Дж) устойчивее метильного карбониевого иона.

В качестве стандартов устойчивости карбониевых ионов рассматривают типы соединений, из которых они образуются, в данном случае спирты или алкилгалогениды (гл. 14). Относительная устойчивость большинства обычных нейтральных молекул изменяется параллельно с изменением относительной устойчивости алканов; таким образом, полученный порядок изменения относительной устойчивости соответствует истинному независимо от того, из чего образуются карбониевые ионы. Различие в устойчивости *трет*-бутильного и метильного карбониевых ионов относительно алканов, как мы только что рассчитали, равно 70 ккал ($293{,}08\cdot10^3$ Дж). Различие в устойчивости относительно других стандартных соединений составляет: относительно спиртов 57 ккал ($238{,}65\cdot10^3$ Дж), хлоридов 71 ккал ($297{,}26\cdot10^3$ Дж), бромидов 83 ккал ($347{,}46\cdot10^3$ Дж) и иодидов 76 ккал ($318{,}20\cdot10^3$ Дж).

Как же можно объяснить такой порядок изменения устойчивости? Согласно законам физики, **устойчивость заряженной системы повышается при распределении заряда.** Следовательно, любой фактор, способствующий делокализации положительного заряда обедненного электронами атома углерода и распределению его в остальной части иона, должен стабилизовать ион карбония.

По определению различие между первичным, вторичным и третичным карбониевыми ионами заключается в числе атомов углерода и, следовательно, алкильных групп, связанных с атомом углерода, несущим положительный заряд.



метильный карбониевый ион | первичный карбониевый ион | вторичный карбониевый ион | третичный карбониевый ион

Подача электронов: *дисперсия заряда, стабилизация иона*

Как же влияет алкильная группа на устойчивость карбониевого иона? Существует много доказательств, физических и химических, указывающих на то, что алкильные группы по сравнению с атомом водорода имеют тенденцию подавать электроны. Алкильная группа, связанная с атомом углерода, несущим положительный заряд, стремится подать электроны на этот

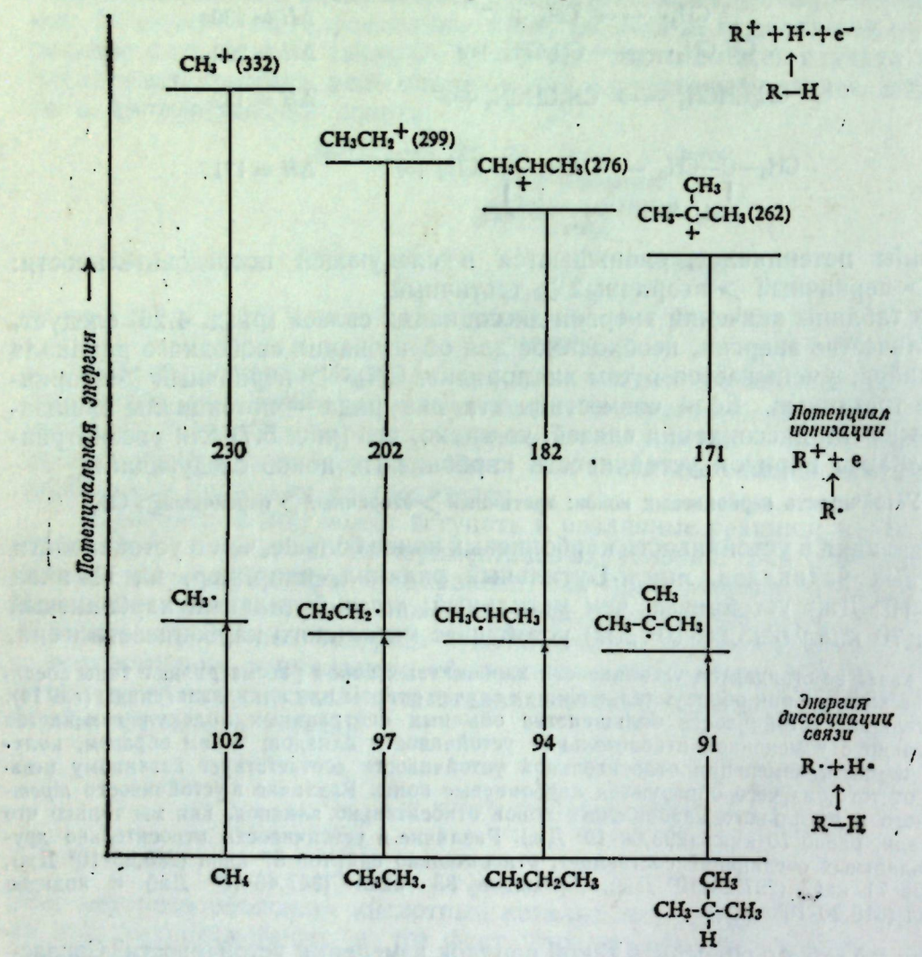


Рис. 5.7. Относительная устойчивость карбониевых ионов.

атом углерода и, таким образом, в какой-то мере уменьшить его положительный заряд; при этом сама алкильная группа становится в какой-то степени положительно заряженной. Это распределение заряда стабилизует карбониевый ион.

Третичный карбониевый ион с тремя алкильными группами поэтому устойчивее, чем вторичный с двумя алкильными группами, который в свою очередь устойчивее первичного с одной алкильной группой; метильный карбониевый ион, в котором нет алкильных групп, наименее устойчив из всех.

Эффект, обусловленный стремлением атома или группы атомов подавать или оттягивать электроны, называется **индуктивным эффектом**. В данном случае можно сказать, что алкильные группы проявляют *электронодонорный индуктивный эффект.*

Некоторые другие атомы и группы имеют тенденцию оттягивать электроны и проявляют *электроноакцепторный индуктивный эффект.* Наличие

атома или группы, оттягивающих электроны, увеличивает положительный заряд на обедненном электронами атоме углерода и, следовательно, обусловливает меньшую устойчивость иона карбония.

Устойчивость карбониевого иона *зависит главным образом от электронодонорного или электроноакцепторного характера заместителей.*

5.20. Легкость образования карбониевых ионов

Как уже говорилось, легкость дегидратации спиртов уменьшается при переходе от третичного спирта к вторичному и затем к первичному. Это доказывает, что контролирующим фактором при дегидратации является образование иона карбония и что один спирт дегидратируется легче другого главным образом потому, что он легче образует карбониевый ион.

Карбониевые ионы могут образовываться не только из спиртов и не только в реакциях элиминирования. Во всех случаях полученные данные свидетельствуют о том, что легкость образования ионов карбония изменяется в таком же порядке.

Легкость образования карбониевых ионов: третичный > вторичный > первичный > CH_3^+

Порядок легкости образования ионов карбония соответствует порядку изменения их устойчивости: **чем устойчивее карбониевый ион, тем легче он образуется.**

Логично ли то, что наиболее устойчивый карбониевый ион образуется легче всего? Для ответа на этот вопрос рассмотрим реакцию, в процессе которой возникает карбониевый ион, и природу переходного состояния.

При дегидратации спиртов ион карбония образуется в результате отщепления молекулы воды от протонированного спирта ROH_2^+, т. е. вследствие разрыва связи углерод — кислород. В исходном соединении положительный заряд в основном находится на кислороде, а в конечном продукте — на углероде. В переходном состоянии связь C—O должна быть частично разрушена, причем кислород частично оттягивает на себя электронную пару от углерода. Положительный заряд, который раньше был на кислороде, теперь уже распределен между кислородом и углеродом. Углерод уже частично приобрел положительный заряд, который он имеет в конечном карбониевом ионе.

$$\underset{\text{исходное вещество, } \textit{кислород имеет полный положительный заряд}}{R{:}OH_2^+} \longrightarrow \underset{\text{переходное состояние, } \textit{углерод и кислород имеют частичные положительные заряды}}{\left[R^{\delta+}\cdots{:}OH_2^{\delta+}\right]} \longrightarrow \underset{\text{конечные вещества, } \textit{углерод имеет полный положительный заряд}}{R^+ + {:}OH_2}$$

Группы, подающие электроны, стремятся погасить частичный положительный заряд (δ+), имеющийся на атоме углерода, тем самым стабилизуя переходное состояние. Стабилизация переходного состояния понижает $E_{акт}$ и вследствие этого ускоряет реакцию (рис. 5.8).

Таким образом, тот же самый фактор, подача электронов, который стабилизует ион карбония, также стабилизует *возникающий* в переходном состоянии карбониевый ион. Более устойчивый ион карбония образуется быстрее.

Мы будем снова и снова возвращаться к вопросу о взаимоотношении между индуктивным эффектом и распределением заряда, между распределением заряда и устойчивостью. Эти взаимоотношения помогают понять реак-

ции карбониевых ионов различного типа и все реакции, в которых появляется или исчезает заряд — положительный или отрицательный. Сюда отно-

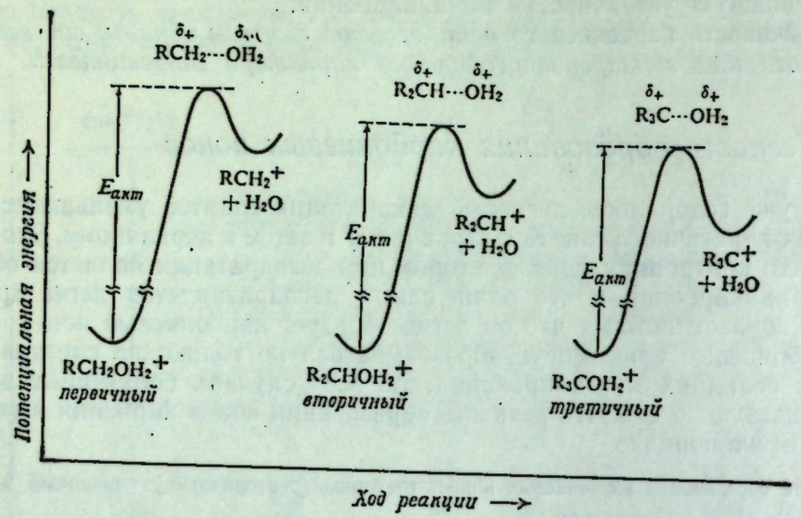
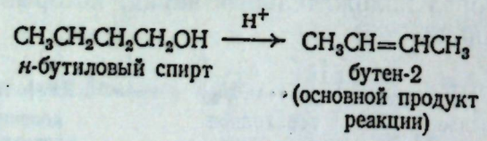


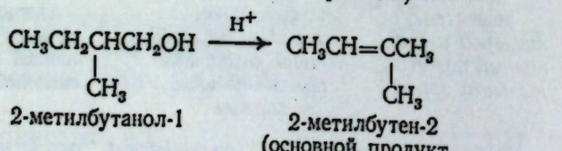
Рис. 5.8. Структура молекулы и скорость реакции. Устойчивость переходного состояния изменяется параллельно с устойчивостью карбониевого иона: более устойчивый ион карбония образуется быстрее.

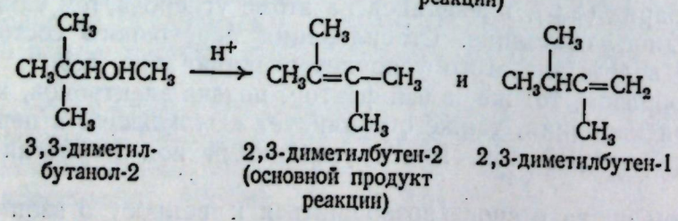
сятся и реакции, отличные от дегидратации спиртов: присоединение к алкенам, замещение в ароматическом и алифатическом рядах, перегруппировки, кислотно-основные равновесия.

5.21. *Перегруппировки карбониевых ионов*

Очень часто дегидратация спиртов приводит к алкенам, образование которых не согласуется с предложенным механизмом. Двойная связь появляется в неожиданных местах; в некоторых случаях происходит даже изменение углеродного скелета, например:







Рассмотрим образование бутена-2 из *н*-бутилового спирта. Отщепление воды от протонированного спирта приводит к *н*-бутильному карбониевому

иону. Отщепление водорода от атома углерода, соседнего с положительно заряженным атомом углерода, могло привести к бутену-1, но *не* к бутену-2, который в основном образуется:

$$CH_3CH_2CH_2CH_2\overset{+}{O}H_2 \longrightarrow H_2O + CH_3CH_2CH_2CH_2^+ \longrightarrow CH_3CH_2CH{=}CH_2$$

Другие примеры аналогичны. В каждом случае можно сделать вывод, что если алкен действительно образуется из карбониевого иона, то *это не тот ион карбония, который первоначально образовался из спирта.*

Аналогичная ситуация возникает не только в реакции дегидратации. Идея промежуточного карбониевого иона объясняет факты, *только* если ее объединить с другим положением: *ион карбония может перегруппироваться с образованием более устойчивого карбониевого иона.*

н-Бутиловый спирт, например, образует *н*-бутильный карбониевый ион; он перегруппировывается во *втор*-бутильный карбониевый ион, который теряет ион водорода и образует (преимущественно) бутен-2.

$$CH_3CH_2CH_2CH_2\overset{+}{O}H_2 \longrightarrow CH_3CH_2CH_2CH_2^+ + H_2O$$

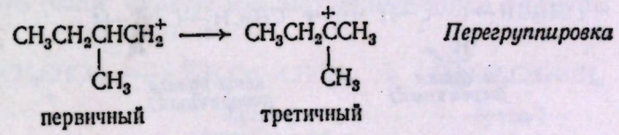
$$CH_3CH_2CH_2CH_2^+ \longrightarrow CH_3CH_2\overset{+}{C}HCH_3 \qquad \textit{Перегруппировка}$$

первичный вторичный

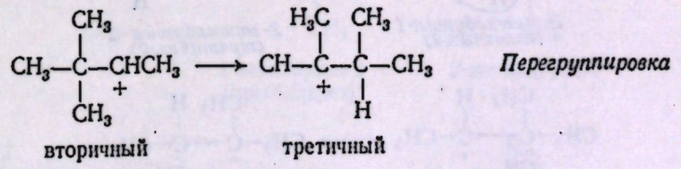
$$CH_3CH_2\overset{+}{C}HCH_3 \longrightarrow CH_3CH{=}CHCH_3 + H^+$$

бутен-2
(основной продукт реакции)

Аналогичным образом 2-метилбутильный-1 карбониевый ион перегруппировывается в карбониевый ион с положительным зарядом на третичном атоме углерода.



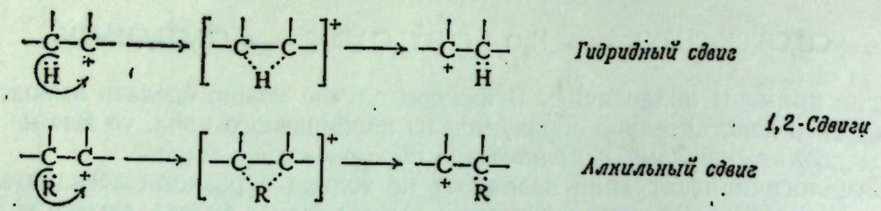
Вторичный ион из 3,3-диметилбутана также превращается в соответствующий третичный карбониевый ион



Можно заметить, что в каждом случае перегруппировка происходит в направлении образования более устойчивого иона карбония: вторичного из первичного, третичного из первичного или вторичного.

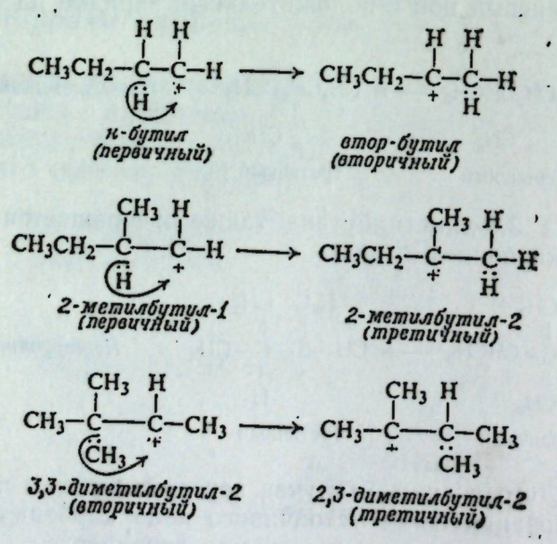
Как же происходит перегруппировка? Ф. Уитмор (Университет штата Пенсильвания) предложил следующий механизм перегруппировки: к углероду, несущему положительный заряд, мигрирует атом водорода или алкильная группа *с парой электронов* от соседнего атома углерода. Углерод, от которого уходит эта группа, приобретает положительный заряд. Миграция водорода с парой электронов известна как **гидридный сдвиг**; аналогичная миграция алкильной группы известна как **алкильный сдвиг**. Это два

примера наиболее общего типа перегруппировок — 1,2-сдвиги, в.которых мигрирующая группа перемещается к соседнему атому.



Перегруппировки при дегидратации можно объяснить следующим образом. Карбониевый ион образуется в результате отщепления воды от протонированного спирта. **Если при 1,2-сдвиге атома водорода или алкильной группы может образоваться более устойчивый карбониевый ион, то происходит перегруппировка.** Новый ион карбония теряет протон с образованием алкена.

В случае *н*-бутильного карбониевого иона, перемещение водорода приводит к более устойчивому *втор*-бутильному карбониевому иону; миграция этильной группы привела бы к образованию другого *н*-бутильного карбониевого иона. В случае 2-метилбутильного-1 карбониевого иона гидридный сдвиг приводит к третичному карбониевому иону и, следовательно, преобладает над метильным сдвигом, который приводит к образованию только вторичного иона карбония. В случае 3,3-диметилбутильного-2 карбониевого иона перемещение метильной группы может привести к образованию третичного карбониевого иона, что и происходит в действительности.



Исторически именно наличие перегруппировок привело к развитию теории карбониевых ионов. Реакции, которые кажутся различными, включают часто перегруппировки одного и того же типа. Поиски общего объяснения привели к концепции карбониевого иона. В настоящее время наличие (или отсутствие) перегруппировки такого типа является лучшим и иногда единственным доказательством в пользу (или против) промежуточного образования карбониевого иона.

При кратком рассмотрении химии карбониевых ионов будут обсуждены две реакции. **Ион карбония может:**

а) отщепить протон с образованием алкена,

б) перегруппироваться в более устойчивый карбониевый ион.

Этот список далее будет быстро расширяться.

При перегруппировке, как и в любой другой реакции карбониевого иона, атом углерода, обедненный электронами, приобретает пару электронов в данном случае от соседнего углеродного атома, который может лучше распределить положительный заряд.

5.22. Направление реакции и реакционная способность при дегидратации

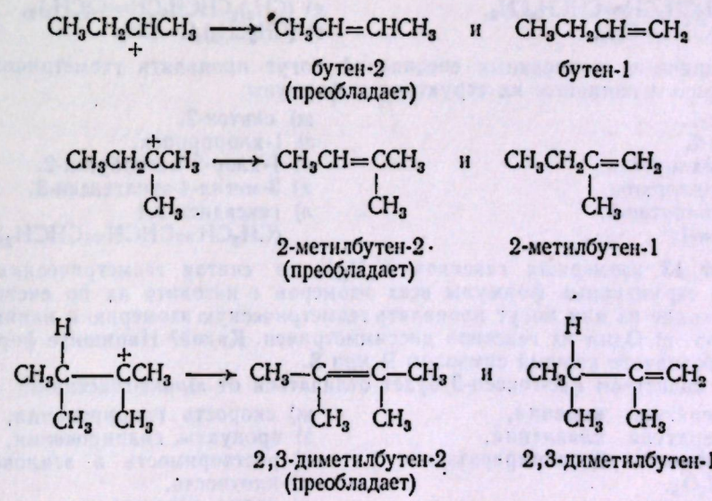
Что же известно на данном этапе о дегидратации спиртов.

1. Дегидратация протекает через стадию образования иона карбония. Скорость реакции зависит в основном от того, насколько быстро образуется карбониевый ион, что в свою очередь определяется его устойчивостью. Устойчивость иона карбония зависит от распределения положительного заряда, что определяется электронодонорными или электроноакцепторными свойствами заместителей.

2. Если образовавшийся ион карбония может перегруппироваться в результате 1,2-сдвига с образованием более устойчивого карбониевого иона, то он это делает.

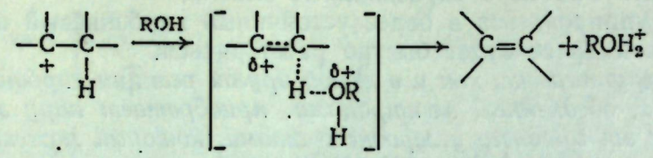
Это подводит нас к последней стадии дегидратации.

3. Карбониевый ион, первоначально образовавшийся или образовавшийся в результате перегруппировки, теряет протон, давая алкен. Если возможно возникновение изомерных алкенов на этой стадии, какой из них будет преобладать (если будет)? Рассмотренные ниже примеры дают ответ.



В данном случае, так же как и при дегидрогалогенировании, предпочтительно образуется наиболее замещенный алкен, т. е. *наиболее устойчивый* (разд. 6.4). **При дегидратации предпочтительным продуктом будет наиболее устойчивый алкен.**

Исследование переходного состояния показывает, что наиболее устойчивый алкен должен образоваться быстрее.



переходное состояние, *частично образовалась двойная связь*

Как только основание (растворитель) вырывает протон, оставшиеся электроны распределяются между двумя атомами углерода и связь углерод — углерод приобретает характер двойной связи. Факторы, обусловливающие устойчивость получаемого алкена, стабилизуют его и в переходном состоянии.

Задача 5.7. Укажите основное соединение, образующееся при дегидратации: а) $(CH_3)_2C(OH)CH_2CH_3$; б) $(CH_3)_2CHCHOHCH_3$; в) $(CH_3)_2C(OH)CH(CH_3)_2$.

ЗАДАЧИ

1. Напишите структурные формулы следующих соединений:
   - а) 2,3-диметилбутена-2,
   - б) 3-хлорпропена,
   - в) *цис*-2-метилгептена-3,
   - г) 3,6-диметилоктена-1,
   - д) 2,4,4-триметилпентена-2,
   - е) *транс*-3,4-диметилгексена-3,
   - ж) (R)-3-бромбутена-1,
   - з) (S)-*транс*-4-метилгексена-2.

2. Напишите структурные формулы и назовите по системе IUPAC каждое из следующих соединений:
   - а) изобутилен,
   - б) *цис*-$CH_3CH_2CH{=}CHCH_2CH_3$,
   - в) $(CH_3)_3CCH{=}CH_2$,
   - г) *транс*-$(CH_3)_2CHCH{=}CHCH(CH_3)_2$,
   - д) $(CH_3)_2CHCH_2CH{=}C(CH_3)_2$,
   - е) $(CH_3CH_2)_2C{=}CH_2$.

3. Укажите, какие из написанных соединений могут проявлять геометрическую (*цис-транс*) изомерию и напишите их структурные формулы:
   - а) бутен-1,
   - б) бутен-2,
   - в) 1,1-дихлорэтен,
   - г) 1,2-дихлорэтен,
   - д) 2-метилбутен-2,
   - е) пентен-1,
   - ж) пентен-2,
   - з) 1-хлорпропен,
   - и) 1-хлор-2-метилбутен-2,
   - к) 3-метил-4-этилгексен-3,
   - л) гексадиен-2,4 ($CH_3CH{=}CHCH{=}CHCH_3$).

4. Существует 13 изомерных гексенов (C_6H_{12}), не считая геометрических изомеров. а) Напишите структурные формулы всех изомеров и назовите их по системе IUPAC. б) Укажите, какие из них могут проявлять геометрическую изомерию и напишите структуры изомеров. в) Один из гексенов диссимметричен. Какой? Напишите формулы энантиомеров и обозначьте каждый символом R или S.

5. По каким свойствам *цис*-гексен-3 будет отличаться от *транс*-гексена-3?
   - а) температура кипения,
   - б) температура плавления,
   - в) способность адсорбцироваться на Al_2O_3,
   - г) ИК-спектр,
   - д) дипольный момент,
   - е) показатель преломления,
   - ж) скорость гидрирования,
   - з) продукты гидрирования,
   - и) растворимость в этиловом спирте,
   - к) плотность,
   - л) время удерживания в газовой хроматографии.

Какое из этих свойств будет абсолютно доказывать конфигурацию каждого изомера?

6. Напишите уравнения реакций получения пропилена из следующих соединений:
   - а) $CH_3CH_2CH_2OH$ (*н*-пропиловый спирт),
   - б) $CH_3CHOHCH_3$ (изопропиловый спирт),

   - в) изопропилхлорида,
   - г) алкина $CH_3C{\equiv}CH$,
   - д) бромистого пропилена (1,2-дибромпропан).

7. Напишите структурные формулы соединений, образования которых можно ожидать при дегидрогалогенировании следующих алкилгалогенидов:
   - а) 1-бромгексана,
   - б) 2-бромгексана,
   - в) 1-бром-2-метилпентана,
   - г) 2-бром-2-метилпентана,
   - д) 3-бром-2-метилпентана,
   - е) 4-бром-2-метилпентана,
   - ж) 1-бром-4-метилпентана,
   - з) 3-бром-2,3-диметилпентана.

8. В тех случаях, когда возможно образование более одного продукта (задача 7), укажите, какой из них будет преобладать?

9. Какой спирт из каждой приведенной пары будет дегидратироваться легче?
   - а) $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2OH$ или $CH_3CH_2CH_2CH(OH)CH_3$,
   - б) $(CH_3)_2C(OH)CH_2CH_3$ или $(CH_3)_2CHCH(OH)CH_3$,
   - в) $(CH_3)_2CHC(OH)(CH_3)_2$ или $(CH_3)_2CHCH(CH_3)CH_2OH$.

10. а) Напишите все стадии получения пропилена из пропана обычными лабораторными методами (не крекингом).
   б) Если провести все указанные в пункте (а) реакции с *н*-бутаном, получится один продукт или смесь?

11. а) При нагревании с кислотой неопентиловый спирт $(CH_3)_3CCH_2OH$ медленно превращается в смесь двух алкенов C_5H_{10} в отношении 85 : 15. Какие это алкены и как они образуются? Какой из них будет преобладать?
   б) Будет ли дегидрогалогенирование неопентилбромида $(CH_3)_3CCH_2Br$ протекать так, как описано в разд. 5.14? В действительности при нагревании в водно-спиртовом растворе неопентилбромид медленно реагирует с образованием тех же алкенов, которые образуются в (а). Предложите механизм этого дегидрогалогенирования. Почему эта реакция в отличие от (а) не требует кислого катализатора?

12. При обработке 3,3-диметилбутена-1 хлористым водородом образуется смесь 3-хлор-2,2-диметилбутана и 2-хлор-2,3-диметилбутана. Какие предположения можно сделать, исходя из образования второго продукта? Предложите возможный механизм этой реакции, которая служит примером *электрофильного присоединения*. Проверьте ваш ответ в разд. 6.10 и 6.12.

---

6 Алкены II. Реакции двойной углерод-углеродной связи

ЭЛЕКТРОФИЛЬНОЕ И СВОБОДНОРАДИКАЛЬНОЕ ПРИСОЕДИНЕНИЕ

6.1. Функциональная группа

Характерной особенностью строения алкенов является наличие двойной связи углерод — углерод, а характерными реакциями алкенов — реакции по этой двойной связи. *Атом или группа атомов, которая определяет строение данного класса органических соединений и одновременно их свойства, называется* **функциональной группой.**

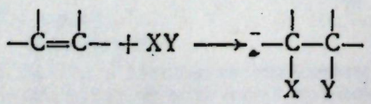
В алкилгалогенидах функциональной группой является атом галогена, в спиртах — ОН-группа; в алкенах это двойная углерод-углеродная связь. Нельзя забывать, что в алкилгалогениде, спирте или алкене функциональные группы связаны с алкильными группами; в определенных условиях алкильные группы в этих молекулах могут вступать в реакции, типичные для алканов. Однако *характерными* реакциями каждого из этих соединений являются реакции, протекающие по атому галогена, гидроксильной группе или двойной углерод-углеродной связи.

Органическая химия — это в основном химия различных функциональных групп. Надо научиться связывать определенные свойства с определенной группой, где бы она ни находилась. Когда имеется сложная молекула с несколькими функциональными группами, то можно ожидать, что свойства этой молекулы будут сочетать свойства различных функциональных групп. Свойства определенной группы могут изменяться под влиянием других групп, и важно понимать эти изменения; однако отправной точкой в данной книге будет химия отдельных функциональных групп.

6.2. Реакции двойной углерод-углеродной связи: присоединение

Химия алкенов — это химия двойной углерод-углеродной связи.

Какие же реакции характерны для двойной связи? Двойная связь состоит из прочной σ-связи и менее прочной π-связи; следовательно, можно ожидать, что реакции будут включать разрыв этой π-связи. Это действительно так: типичными реакциями двойной связи будут реакции, при которых происходит разрыв π-связи и образование вместо нее двух прочных σ-связей.



Реакции, в которых происходит соединение двух молекул с образованием одной молекулы нового вещества, называются **реакциями присоединения.**

Реагент *присоединяется* к органической молекуле в отличие от реакций замещения, при которых часть реагента *замещается* остатком органической молекулы. Реакции присоединения ограничены веществами, которые содержат атомы, связанные более чем одной парой электронов, т. е. соединениями, которые имеют кратные связи.

Какие реагенты могут присоединяться к двойной углерод-углеродной связи? Из рис. 6.1 видно, что облака π-электронов двойной связи расположены над и под плоскостью, в которой находятся атомы. π-Электроны в меньшей степени участвуют в связывании двух ядер углерода. В результате они сами удерживаются ядрами углерода менее прочно. Эти электроны особенно доступны для реагента с недостатком электронов. Не удивительно, что во многих реакциях двойная углерод-углеродная связь служит **донором электронов**, т. е. ведет себя как **основание**. Она реагирует с соединениями, которые обеднены электронами, т. е. с *кислотами. Эти кислые реагенты, не имеющие пары электронов, называются* **электрофильными агентами** (от греческого: любящие электрон). *Типичными реакциями алкенов являются* **реакции электрофильного присоединения**, или, другими словами, реакции присоединения кислых реагентов.

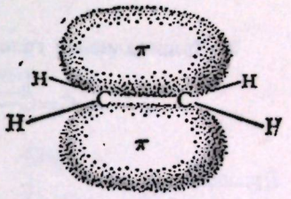


Рис. 6.1. Двойная углерод-углеродная связь: π-связь является донором электронов.

Существуют реагенты другого типа, также обедненные электронами, или, вернее, одним электроном, — *свободные радикалы*. Алкены также вступают в реакции **свободнорадикального присоединения.**

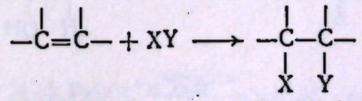
Большинство алкенов содержат не только двойную углерод-углеродную связь, но также и алкильные группы, представляющие собой по существу остатки алканов. Кроме реакций присоединения, характерных для двойной углерод-углеродной связи, алкены могут подвергаться свободнорадикальному замещению, характерному для алканов. Наиболее важные реакции присоединения и замещения приведены ниже и подробно обсуждаются в следующих разделах.

Известно, что один и тот же реагент может присоединяться как кислота и как свободный радикал, причем образуются различные продукты; существуют реагенты, способные как присоединяться по двойной связи, так и вступать в реакции замещения. Изменяя условия, можно заставить эти реагенты реагировать по определенному типу — электрофильного или свободнорадикального присоединения или замещения.

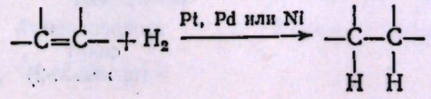
Алкильные группы, связанные с атомами углерода двойной связи, влияют на ее свойства; двойная связь в свою очередь влияет на свойства алкильных групп. В последующих разделах обсуждаются эти влияния и их причины.

РЕАКЦИИ АЛКЕНОВ

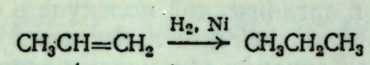
РЕАКЦИИ ПРИСОЕДИНЕНИЯ



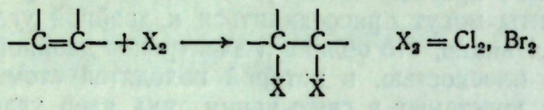
1. Присоединение водорода. Каталитическое гидрирование (разд. 6.3)



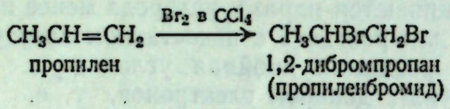
Пример:



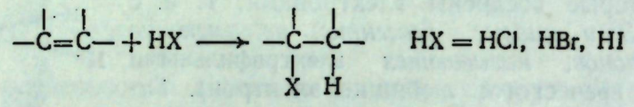
2. Присоединение галогенов (разд. 6.5, 6.13, 9.17—9,18 и 28.18)



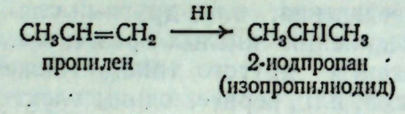
Пример:

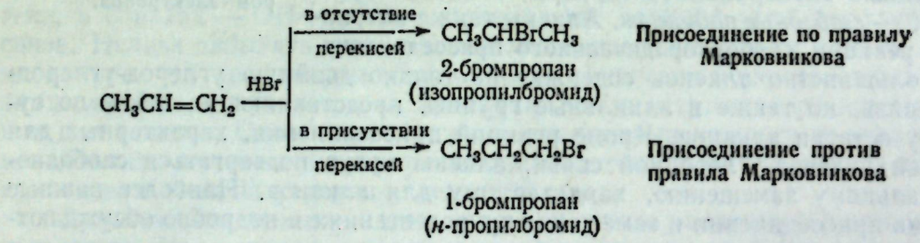


3. Присоединение галогеноводородов (разд. 6.6, 6.7 и 6.17)

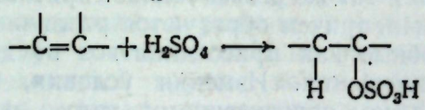


Примеры:

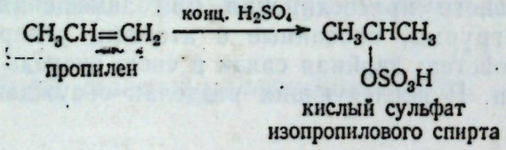




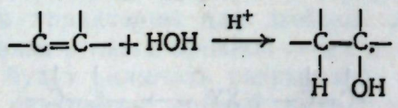
4. Присоединение серной кислоты (разд. 6.8)



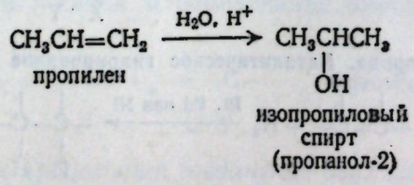
Пример:



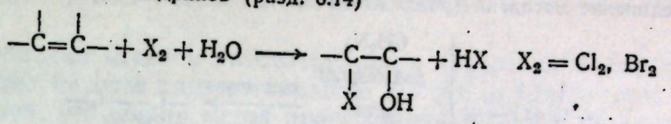
5. Присоединение воды. Гидратация (разд. 6.9)



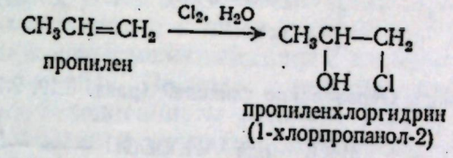
Пример:



6. Образование галогенгидринов (разд. 6.14)

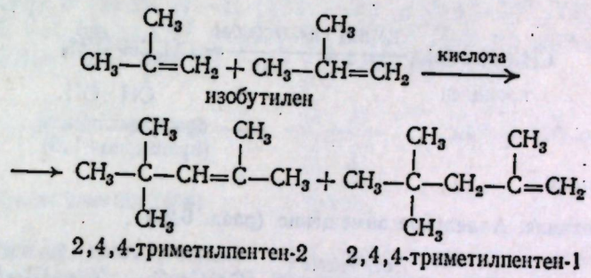


Пример:

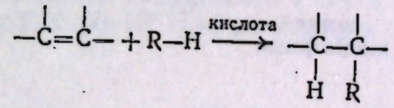


7. Димеризация (разд. 6.15)

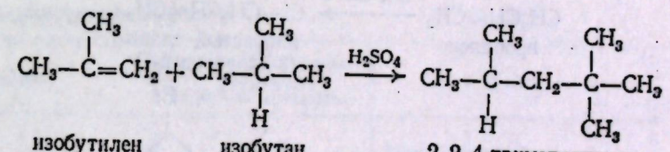
Пример:



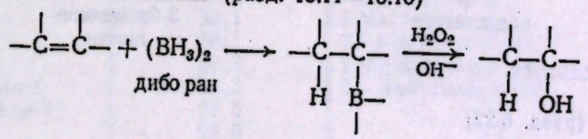
8. Алкилирование (разд. 6.16)



Пример:

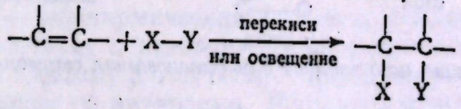


9. Гидроборирование — окисление (разд. 15.11—15.13)

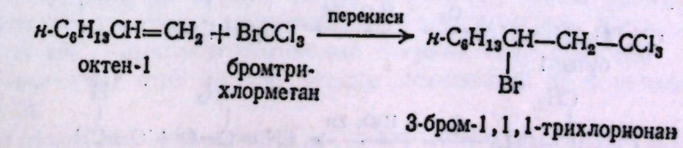


Против правила Марковникова

10. Присоединение свободных радикалов (разд. 6.17, 6.18)

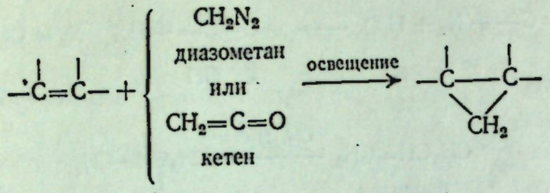


Пример:

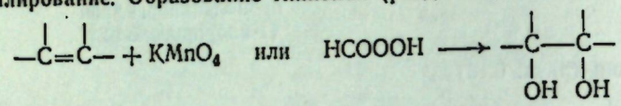


11. Полимеризация (разд. 8.21—8.24)

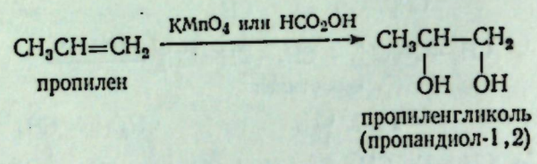
12. Присоединение метилена (разд. 9.19 и 9.20)



13. Гидроксилирование. Образование гликолей (разд. 6.19, 9.17, 9.18, 28.16, 28.17)

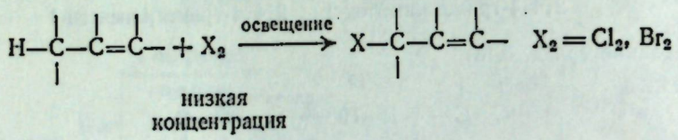


Пример:

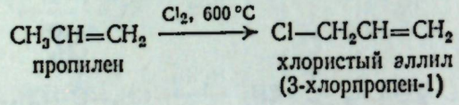


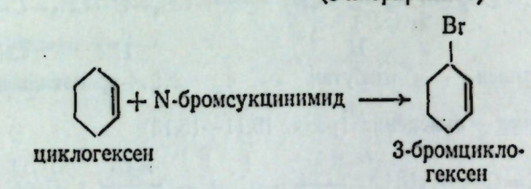
РЕАКЦИИ ЗАМЕЩЕНИЯ

14. Галогенирование. Аллильное замещение (разд. 6.20)



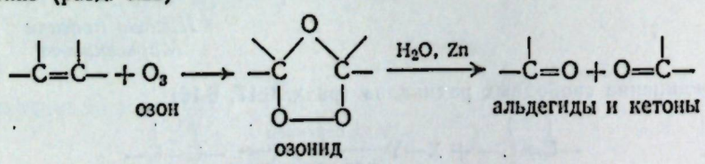
Примеры:





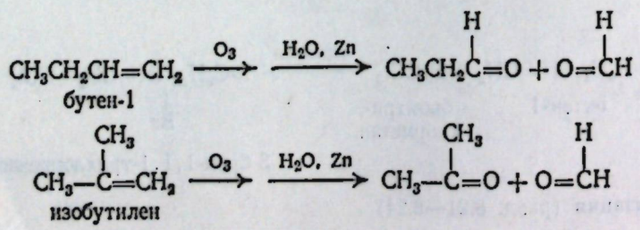
РЕАКЦИИ РАСЩЕПЛЕНИЯ

15. Озонолиз (разд. 6.22)



Реакция используется для установления структуры

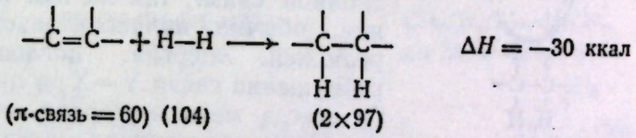
Примеры:



6.3. Гидрирование. Теплота гидрирования

Гидрирование алкенов рассматривалось в разд. 4.17 как один из наиболее удобных методов синтеза алканов. Но оно не ограничено только синтезом алканов; это общий метод превращения двойной углерод-углеродной связи в простую углерод-углеродную связь: используя один и тот же прибор, один и тот же катализатор и почти одинаковые условия, можно превратить алкен в алкан, ненасыщенный спирт в насыщенный, ненасыщенный эфир кислоты в насыщенный. Поскольку реакция обычно протекает количественно и объем израсходованного водорода можно легко измерить, гидрирование часто используют в аналитических целях; например, гидрированием можно определить число двойных связей в соединении.

В процессе гидрирования происходит разрыв π-связи [около 60 ккал ($251{,}21 \cdot 10^3$ Дж)] и связи H—H [104 ккал ($435{,}43 \cdot 10^3$ Дж)] и образование двух связей C—H [около 97 ккал ($406{,}12 \cdot 10^3$ Дж) на каждую связь], в результате выделяется около 30 ккал ($125{,}60 \cdot 10^3$ Дж).



Количество тепла, выделяющееся при гидрировании 1 моля ненасыщенного соединения, называется **теплотой гидрирования.** Это просто ΔH реакции, но без знака минус. Теплоты гидрирования почти всех алкенов равны приблизительно 30 ккал ($125{,}60 \cdot 10^3$ Дж) на каждую двойную связь в соединении (табл. 6.1).

Таблица 6.1

Теплоты гидрирования алкенов

Алкен	Теплота гидрирования, ккал/моль ($4{,}187 \cdot 10^3$ Дж/моль)	Алкен	Теплота гидрирования, ккал/моль ($4{,}187 \cdot 10^3$ Дж/моль)
Этилен	32,8	Изобутилен	28,4
Пропилен	30,1	*цис*-Пентен-2	28,6
Бутен-1	30,3	*транс*-Пентен-2	27,6
Пентен-1	30,1	2-Метилбутен-1	28,5
Гептен-1	30,1	2,3-Диметилбутен-1	28,0
3-Метилбутен-1	30,3	2-Метилбутен-2	26,9
3,3-Диметилбутен-1	30,3	2,3-Диметилбутен-2	26,6
4,4-Диметилпентен-1	29,5		
цис-Бутен-2	28,6		
транс-Бутен-2	27,6		

Гидрирование — экзотермическая реакция, однако в отсутствие катализатора оно протекает с незначительной скоростью, даже при повышенной температуре. Поэтому в отсутствие катализатора реакции должны иметь очень большую энергию активации. Роль катализатора заключается в понижении энергии активации ($E_{акт}$) настолько, чтобы реакция могла достаточно быстро протекать при комнатной температуре. Катализатор, конечно, не влияет на суммарное изменение энергии всей реакции; он просто понижает энергетический барьер между исходными и конечными веществами (рис. 6.2).

Катализатор, понижая $E_{акт}$, направляет реакцию по другому пути, т. е. по другому механизму. В этом случае реагенты адсорбируются на

огромной поверхности тонко измельченного металла, где на самом деле и происходит реакция. Реакция адсорбированных молекул сильно отличается от реакции обычных молекул; предполагают, что на поверхности катализатора сначала происходит разрушение π-связи алкена, а затем уже реакция с водородом.

Уменьшение энергетического барьера понижает также и энергию активации обратной реакции и, таким образом, увеличивает скорость дегидрирования. Поэтому платина, палладий и никель в соответствующих условиях служат катализаторами дегидрирования. Известно, что катализатор ускоряет реакцию, но не сдвигает равновесия; это действительно так, поскольку ускоряются обе реакции — прямая и обратная (разд. 35.7).

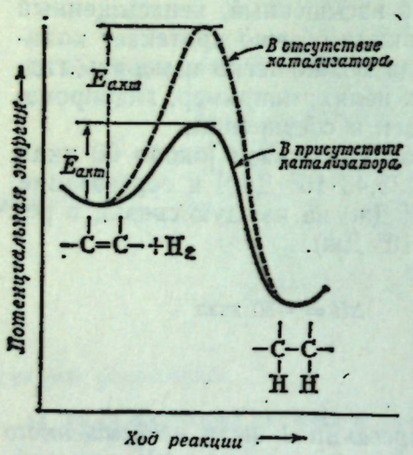
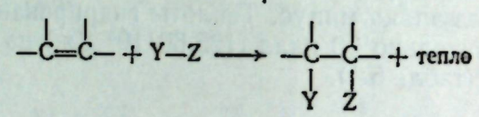


Рис. 6.2. Изменение потенциальной энергии в процессе реакции: влияние катализатора.
——— в присутствии катализатора; — — — в отсутствие катализатора.

Присоединение других реагентов по двойной связи, так же как и гидрирование, обычно является экзотермической реакцией. Энергия, поглощаемая при разрушении связи Y—X и π-связей, почти всегда меньше энергии, выделяющейся при образовании связей C—Y и C—Z.



6.4. Теплота гидрирования и устойчивость алкенов

Теплоты гидрирования часто дают ценную информацию об относительной устойчивости ненасыщенных соединений. Например, изомерные бутены-2: *цис*-изомер имеет теплоту гидрирования 28,6 ккал (119,74·10³ Дж),

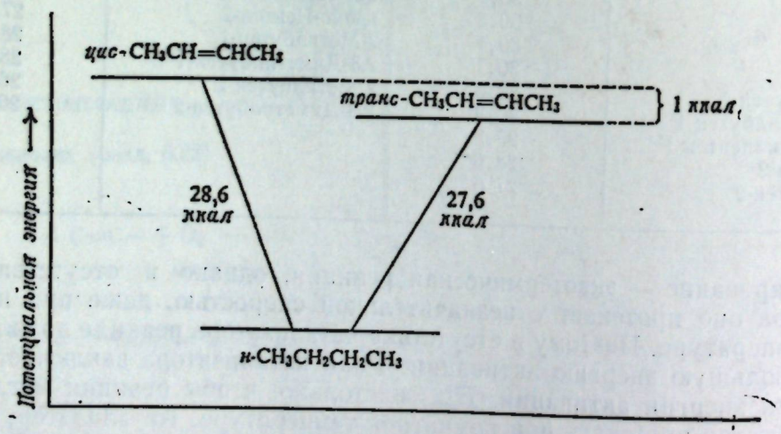


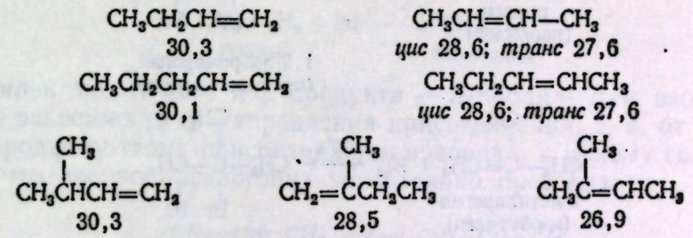
Рис. 6.3. Теплоты гидрирования и устойчивость *цис*- и *транс*-бутенов-2.

транс-изомер — 27,6 ккал (115,56·10³ Дж). В обеих реакциях поглощается 1 моль водорода и образуется один и тот же продукт — *н*-бутан. При гидрировании *транс*-изомера *выделяется* на 1 ккал (4,187·10³ Дж) энергии

меньше, чем при гидрировании *цис*-изомера; это означает, что *содержание* энергии в нем на 1 ккал (4,187·10³ Дж) меньше; другими словами, *транс*-изомер на 1 ккал (4,187·10³ Дж) *устойчивее цис*-изомера (рис. 6.3). Аналогично *транс*-пентен-2 [теплота гидрирования 27,6 ккал (115,56·10³ Дж)] на 1 ккал (4,187·10³ Дж) устойчивее *цис*-пентена-2 [теплота гидрирования 28,6 ккал (119,74·10³ Дж)].

Для простых дизамещенных этиленов обычно более устойчив *транс*-изомер. Два объемистых заместителя расположены по разные стороны двойной связи, т. е. расстояние между ними больше, чем в *цис*-изомере; поэтому как пространственные препятствия, так и вандерваальсовы силы отталкивания меньше (разд. 4.5).

Теплоты гидрирования показывают, что устойчивость алкенов зависит также и от положения двойной связи. Ниже приведены теплоты гидрирования [ккал (4,187·10³ Дж)] некоторых соединений:



Каждая группа изомерных алкенов дает один и тот же алкан. Следовательно, различие в теплотах гидрирования обусловлено их неодинаковой устойчивостью. В каждом случае, чем больше степень замещения при двойной связи, тем устойчивее алкен.

Устойчивость алкенов:

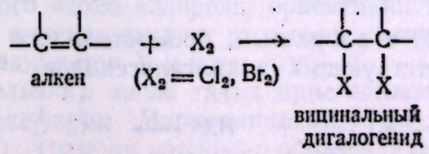
$$R_2C{=}CR_2 > R_2C{=}CHR > R_2C{=}CH_2 > RCH{=}CHR > RCH{=}CH_2 > CH_2{=}CH_2$$

В разд. 5.15 и 5.22 было показано, что устойчивость алкенов определяет ориентацию дегидрогалогенирования и дегидратации.

Задача 6.1. а) Напишите уравнение реакции горения бутена-1. б) Сравните это уравнение с соответствующими уравнениями для *цис*- и *транс*-бутенов-2. в) Для этих трех бутенов-2 были найдены следующие теплоты сгорания: 648,1, 647,1 и 649,1 ккал (2713,46·10³, 270,93·10³ и 271,77·10³ Дж). Какая теплота сгорания соответствует каждому бутену? г) Какому изомеру — пентену-1, *цис*- или *транс*-пентену-2 — соответствуют следующие теплоты сгорания: 804,3, 806,9 и 805,3 ккал (336,70·10³, 337,79·10³ и 337,12·10³ Дж)?

6.5. Присоединение галогенов

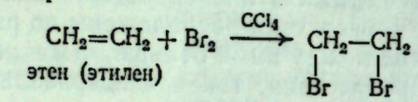
Алкены легко реагируют с хлором и бромом с образованием насыщенных соединений, которые содержат два атома галогена у соседних атомов углерода; иод обычно не реагирует.



Реакция легко протекает при смешивании двух реагентов обычно в инертном растворителе, таком, как четыреххлористый углерод. Присоеди-

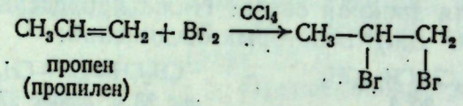
нение происходит быстро при комнатной или даже более низкой температуре и не требует освещения ультрафиолетовым светом; необходимо избегать высокой температуры и сильного освещения, так же как и присутствия избытка галогена, поскольку в этих условиях может стать значительной побочная реакция замещения.

Эта реакция до сих пор является лучшим методом получения **вицинальных дигалогенидов**, например:



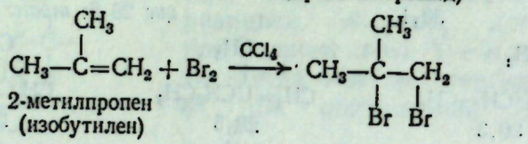
этен (этилен)

1,2-дибромэтан (этиленбромид)



пропен (пропилен)

1,2-дибромпропан (пропиленбромид)



2-метилпропен (изобутилен)

1,2-дибром-2-метилпропан (изобутиленбромид)

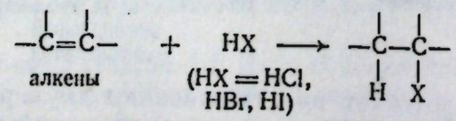
Присоединение брома обычно используется для обнаружения двойной углерод-углеродной связи. Раствор брома в четыреххлористом углероде окрашен в красный цвет, а дигалогениды, так же как и алкены, бесцветны. Быстрое обесцвечивание раствора брома характерно для соединений, содержащих двойную углерод-углеродную связь (разд. 6.23).

Ниже приведен общий способ названия производных алкенов. Продукт реакции между этиленом и бромом по системе IUPAC называется 1,2-дибромэтаном. Его часто называют также *этиленбромидом*; слово *этилен* остается в названии, даже если соединение фактически является насыщенным. Это старое тривиальное название продукта реакции этилена с бромом, так же как и название бромид натрия для продукта реакции натрия с бромом; его не следует путать с названиями других соединений, например 1,2-дибромэтеном BrCH=CHBr. Аналогично называются и другие соединения: *пропиленбромид*, *изобутиленбромид* и т. д.

Уже кратко упоминались другие насыщенные соединения с аналогичными названиями, например *этиленбромгидрин* и *этиленгликоль*. Эти названия состоят из двух слов, причем первое — название алкена; по этому признаку можно узнать, что они использованы для обозначения соединений, уже не содержащих двойной связи.

6.6. Присоединение галогеноводородов. Правило Марковникова

Алкены реагируют с хлористым, бромистым или иодистым водородом с образованием соответствующих алкилгалогенидов

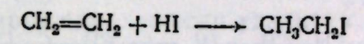


алкены (HX = HCl, HBr, HI) алкилгалогенид

Реакцию обычно проводят, пропуская газообразный галогеноводород непосредственно в алкен. Иногда используют растворитель средней полярности, уксусную кислоту, которая растворяет и полярный галогеноводород, и неполярный алкен. Водные растворы галогеноводородов, как правило, не применяют, чтобы не происходило присоединения воды к алкенам (разд. 6.9).

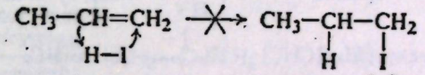
Задача 6.2. а) Какая кислота присутствует в водном растворе HBr? В сухом HBr? Какая кислота сильнее? Какая кислота легче отдает ион водорода алкену?

Таким образом, этилен превращается в этилгалогенид, причем водород присоединяется к одному атому углерода двойной связи, а галоген — к другому

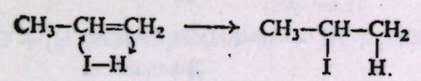


этилен этилиодид

Пропилен может дать два продукта — *н*-пропил- или изопропилгалогенид — в зависимости от направления присоединения, т. е. от того, к какому углеродному атому присоединяется водород и к какому галоген. Установлено, что изопропилгалогенид значительно преобладает.

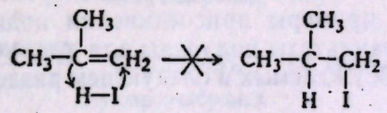


н-пропилиодид

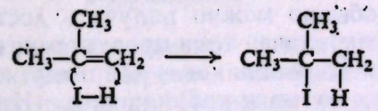


изопропилиодид

Таким же образом изобутилен может дать два продукта — изобутил- или *трет*-бутилгалогенид; в данном случае значительно преобладает *трет*-бутилгалогенид.



изобутилиодид



трет-бутилиодид

В реакциях замещения алканов (разд. 4.23) ориентация зависит от характера замещаемого атома водорода; ориентация в реакциях присоединения реагента YZ к алкенам зависит от того, к какому углеродному атому двойной связи присоединяется Y и к какому — Z.

Исследование большого числа таких присоединений, проведенное русским химиком Владимиром Марковниковым (Казанский университет), позволило установить, что если возможно образование двух изомерных продуктов, то один продукт обычно преобладает. В 1869 г. Марковников сформулировал следующее правило, согласно которому *при ионном присоединении кислоты к двойной углерод-углеродной связи алкена водород кислоты присо-*

обычаем к атому углерода, который несет наибольшее число атомов водорода. Это так называемое правило Марковникова.

Например, в реакции с пропиленом водород присоединяется к атому углерода, имеющему два водородных атома, а не к атому углерода с одним атомом водорода. В реакции с изобутиленом водород быстрее присоединяется к углероду, имеющему два атома водорода, чем к углероду, не имеющему ни одного атома водорода.

На основании правила Марковникова можно точно предсказать, какое соединение будет в основном образовываться в результате многих реакций, например:

$CH_3CH_2CH{=}CH_2 + HI \longrightarrow CH_3CH_2CHICH_3$
бутен-1 — втор-бутилиодид (2-иодбутан)

$CH_3{-}C(CH_3){=}CH{-}CH_3 + HI \longrightarrow CH_3{-}C(CH_3)I{-}CH_2{-}CH_3$
2-метилбутен-2 — трет-пентилиодид (2-иод-2-метилбутан)

$CH_3CH{=}CHCH_3 + HI \longrightarrow CH_3CHICH_2CH_3$
бутен-2 — втор-бутилиодид (2-иодбутан)

$CH_2{=}CHCl + HI \longrightarrow CH_3CHICl$
винилхлорид (хлорэтен) — 1-хлор-1-иодэтан

$CH_3CH_2CH{=}CHCH_3 + HI \longrightarrow CH_3CH_2CHICH_2CH_3 + CH_3CH_2CH_2CHICH_3$
пентен-2 — 3-иодпентан — 2-иодпентан

В пентене-2 каждый из атомов углерода, связанных двойной связью, имеет один атом водорода, так что нельзя ожидать предпочтительного образования ни одного из двух возможных продуктов. И действительно, получены приблизительно равные количества двух изомеров.

Выше приведены примеры присоединения иодистого водорода; совершенно аналогичные результаты получены для хлористого водорода и в определенных условиях, обсуждаемых в следующем разделе, в случае бромистого водорода.

Присоединение галогеноводородов к алкенам можно использовать для получения алкилгалогенидов. Присоединение происходит в соответствии с правилом Марковникова, а не произвольно, что является достоинством реакции, поскольку обычно можно получить достаточно чистое вещество. В то же время синтез ограничен теми продуктами, которые образуются в соответствии с правилом Марковникова; например, таким путем можно получить изопропилиодид, но не *н*-пропилиодид. (Ниже будет показано, что имеются другие, более важные методы получения алкилгалогенидов.)

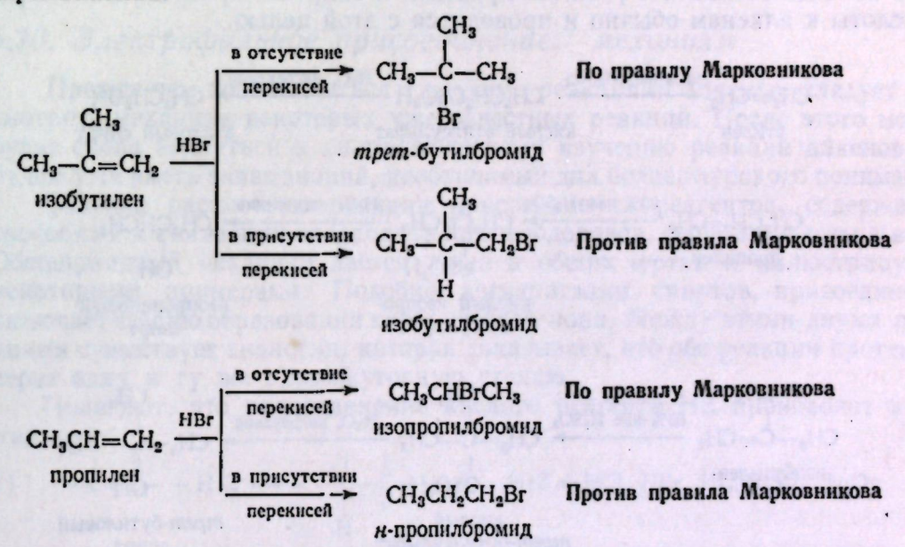
6.7. Присоединение бромистого водорода. Влияние перекисей

Присоединение хлористого водорода и иодистого водорода к алкенам происходит согласно правилу Марковникова. Что же касается бромистого водорода, то до 1933 г. картина была очень запутанной. Одни авторы сообщали, что присоединение бромистого водорода к некоторым алкенам протекает в соответствии с правилом Марковникова, другие — что присоединение идет не по правилу Марковникова, и третьи — что образуется смесь обоих продуктов. Высказывались различные соображения о том, что направление реакции зависит от освещения, присутствия воды или некоторых галогенидов металлов; сообщалось также, что направление реакции зависит от растворителя или природы поверхности реакционного сосуда.

В 1933 г. М. Хараш и Ф. Майо (Чикагский университет) внесли ясность в вопрос о присоединении бромистого водорода. Они показали, что направление присоединения бромистого водорода к двойной углерод-углеродной связи определяется исключительно присутствием или отсутствием перекисей.

Органические перекиси — это соединения, содержащие цепь —O—O—. Они встречаются обычно лишь в очень небольших количествах в качестве примеси во многих органических соединениях, где они медленно образуются под действием кислорода. Некоторые перекиси специально синтезируют и используют в качестве реагентов.

Хараш и Майо обнаружили, что если удалить следы перекисей из реакционной системы или если прибавить определенные ингибиторы, например *гидрохинон* (стр. 750) или *дифениламин* (стр. 685), то присоединение бромистого водорода к алкенам происходит по правилу Марковникова. Другими словами, если не удалить перекиси или специально их ввести в реакционную систему, то бромистый водород присоединяется к алкенам против правила Марковникова.

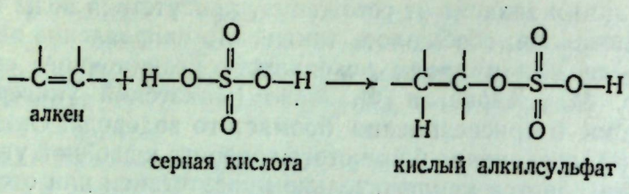


Это изменение направления присоединения в присутствии перекисей называют «перекисным эффектом». Перекисный эффект известен *только* для присоединения бромистого водорода. Перекиси не влияют на направление присоединения хлористого водорода, иодистого водорода, серной кислоты, воды и т. п. Правило Марковникова и перекисный эффект можно легко объяснить (разд. 6.11 и 6.17) на основании уже рассмотренных данных.

6.8. Присоединение серной кислоты

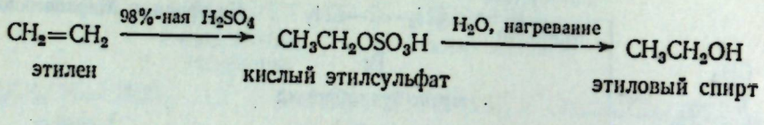
Алкены реагируют на холоду с концентрированной серной кислотой с образованием кислых алкилсульфатов общей формулы $ROSO_3H$. Эти вещества образуются в результате присоединения иона водорода к одному из атомов углерода, связанных двойной связью, и бисульфат-иона — к дру-

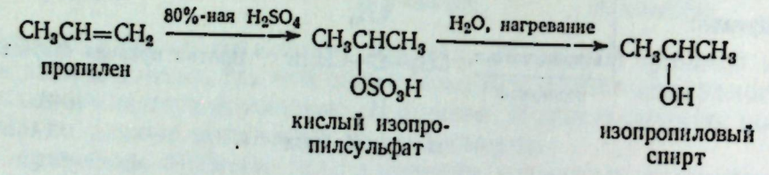
гому. Важно отметить, что углерод образует связь с кислородом, а не с серой.

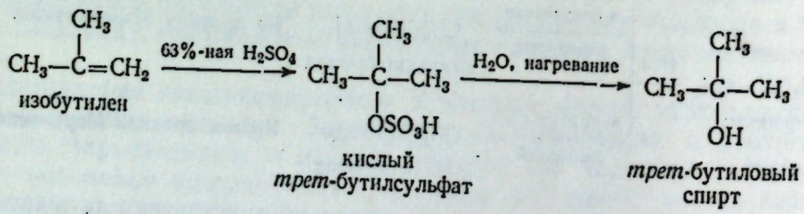


Реакция протекает легко: газообразный алкен пропускают в кислоту, жидкий алкен перемешивают или встряхивают с кислотой. Поскольку кислые алкилсульфаты растворяются в серной кислоте, образуется прозрачный раствор. Кислые алкилсульфаты — твердые гигроскопичные вещества, которые трудно выделить. Как видно из приведенных ниже примеров, концентрация серной кислоты зависит от вводимого в реакцию алкена; объяснение приведено в разд. 6.11.

Если раствор кислого алкилсульфата в серной кислоте разбавить водой и нагреть, то образуется спирт, имеющий ту же алкильную группу, что и исходный кислый алкилсульфат. Кислые алкилсульфаты разлагаются водой с образованием спирта и серной кислоты, т. е. происходит *гидролиз*. Эта последовательность реакций приводит к спиртам; присоединение серной кислоты к алкенам обычно и проводится с этой целью.





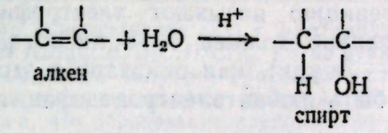


Это хороший метод получения спиртов в больших масштабах, поскольку алкены сравнительно легко получаются при крекинге нефти. Присоединение серной кислоты происходит по правилу Марковникова, и поэтому некоторые спирты нельзя получить этим методом. Например, можно получить изопропиловый спирт, но не *н*-пропиловый спирт; можно синтезировать *трет*-бутиловый спирт, но не изобутиловый.

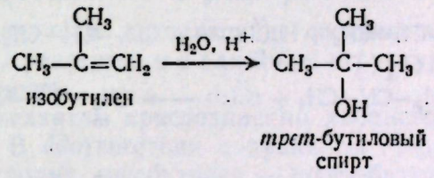
Свойство алкенов растворяться в холодной концентрированной серной кислоте с образованием кислых алкилсульфатов используется при очистке некоторых других соединений. Например, алканы или алкилгалогениды, которые не растворяются в серной кислоте, можно очистить от примеси алкена обработкой серной кислотой. Газообразный алкан пропускают через несколько сосудов с серной кислотой, а жидкие алканы встряхивают с серной кислотой в делительной воронке.

6.9. Присоединение воды. Гидратация

Вода присоединяется к наиболее реакционноспособным алкенам в присутствии кислот с образованием спиртов



Поскольку такое присоединение происходит по правилу Марковникова, то получаются те же спирты, что и в результате уже описанных двухстадийных синтезов; конечно, такая непосредственная гидратация — наиболее простой и дешевый из двух способов. Гидратация широко используется в промышленности для синтеза низших спиртов, которые образуются в соответствии с правилом Марковникова.

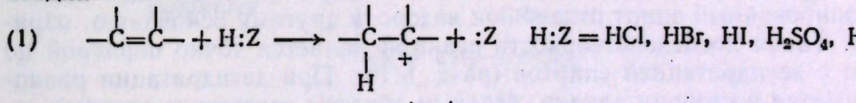


6.10. Электрофильное присоединение:* механизм

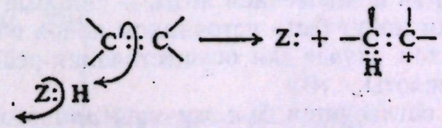
Прежде чем познакомиться с другими реакциями алкенов, следует рассмотреть механизм некоторых уже известных реакций. После этого можно будет снова вернуться к систематическому изучению реакций алкенов. Мы будем уже иметь запас знаний, необходимый для более глубокого понимания.

Сначала рассмотрим реакции присоединения реагентов, содержащих способный к ионизации водород: галогеноводородов, серной кислоты и воды. Общепринятый механизм дается лишь в общих чертах и иллюстрируется некоторыми примерами. Подобно дегидратации спиртов, присоединение включает стадию образования карбониевого иона. Между этими двумя реакциями существует аналогия, которая доказывает, что обе реакции протекают через одну и ту же промежуточную стадию.

Полагают, что присоединение кислого реагента HZ происходит в две стадии:



Стадия (1) заключается в переносе иона водорода от :Z к алкену с образованием карбониевого иона; это переход протона от одного основания к другому.



* Утверждение, что та или иная реакция является электрофильной или нуклеофильной, всегда относится к реагенту. Из двух взаимодействующих веществ реагентом обычно считают вещество, более простое по своей структуре. — *Прим. ред.*

Стадия (2) — присоединение основания :Z к карбониевому иону.

Стадия (1) протекает с трудом, и ее скорость в значительной степени или полностью определяет общую скорость присоединения. Эта стадия заключается в атаке кислым, ищущим электрон, т. е. *электрофильным* реагентом, и поэтому реакцию называют **электрофильным присоединением.** Электрофил не обязательно должен быть кислотой, переносящей протон (в смысле Бренстеда — Лоури), как показано в этом примере; мы увидим ниже, что это может быть любая электронодефицитная молекула (кислота Льюиса).

Стадия (2) позволяет расширить ряд реакций ионов карбония, приведенный в разд. 5.21. Карбониевый ион может:

в) присоединять отрицательный ион или другую основную молекулу с образованием галогенида, бисульфата, спирта и т. д. В этой реакции, так же как и в ранее рассмотренных, электронодефицитный углерод получает пару электронов. Ниже приведены некоторые примеры.

(1) $CH_3-CH=CH_2 + H:\ddot{Cl}: \longrightarrow CH_3-\overset{+}{C}H-CH_3 + :\ddot{Cl}:^-$

(2) $CH_3-\overset{+}{C}H-CH_3 + :\ddot{Cl}:^- \longrightarrow CH_3-\underset{Cl}{CH}-CH_3$

(1) $CH_3-CH=CH_2 + H:OSO_3H \longrightarrow CH_3-\overset{+}{C}H-CH_3 + :OSO_3H^-$

(2) $CH_3-\overset{+}{C}H-CH_3 + :OSO_3H^- \longrightarrow CH_3-\underset{OSO_3H}{CH}-CH_3$

(1) $CH_3-CH=CH_2 + H:OH_2^+ \rightleftharpoons CH_3-\overset{+}{C}H-CH_3 + :OH_2$

(2а) $CH_3-\overset{+}{C}H-CH_3 + :OH_2 \rightleftharpoons CH_3-\underset{+OH_2}{CH}-CH_3$

(2б) $CH_3-\underset{+OH_2}{CH}-CH_3 + :OH_2 \rightleftharpoons CH_3-\underset{OH}{CH}-CH_3 + H:OH_2^+$

Мы подчеркивали, что карбониевый ион присоединяет молекулу воды и образует протонированный спирт, а не сам спирт; на следующей стадии этот протонированный спирт отдает ион водорода другому основанию, образуя спирт. Такая последовательность реакций является точно обратной по сравнению с дегидратацией спиртов (разд. 5.18). При дегидратации равновесие смещается в сторону алкена, главным образом вследствие отгонки алкена из реакционной смеси; при гидратации положение равновесия смещается в сторону спирта, частично за счет высокой концентрации воды.

Теперь рассмотрим, как этот механизм объясняет некоторые факты.

Во-первых, предложенный механизм согласуется а) *с кислотной природой реагентов.* В соответствии с этим механизмом первая стадия во всех этих реакциях — переход иона водорода к алкену. Это согласуется с тем, что все эти реагенты, за исключением воды, — сильные кислоты в классическом смысле, т. е. они могут быть источником ионов водорода. Исключение составляет вода, в этом случае для осуществления реакции требуется присутствие сильной кислоты.

Далее, механизм согласуется б) *с основной природой алкена.* Алкен выступает как основание, поставляющее электроны атакующей кислоте. Это согласуется со структурой двойной углерод-углеродной связи: ее основность обусловлена слабо удерживаемыми подвижными π-электронами.

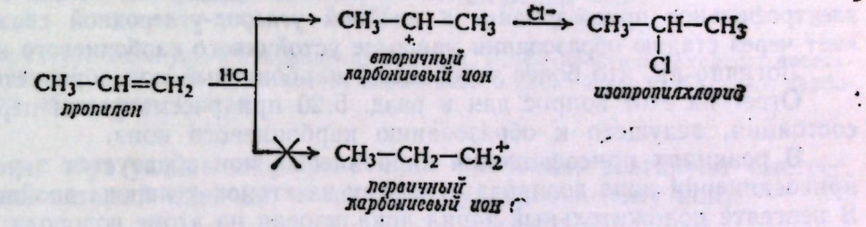
В следующем разделе будет показано, что этот механизм согласуется также в) *с направлением присоединения*, г) *с относительной реакционной способностью алкенов* и д) *с наличием перегруппировок.*

Задача 6.3. Установлено, что присоединение D_2O к 2-метилбутену-2 (в присутствии D+), как и ожидалось, дает спирт $(CH_3)_2C(OD)CHDCH_3$. Когда реакция прошла более чем наполовину, ее прервали и выделили непрореагировавший алкен; масс-спектрометрический анализ показал, что он почти не содержит дейтерия. Этот факт можно рассматривать как доказательство того, что образование карбониевого иона определяет скорость реакции: как только ион карбония образуется, он быстро реагирует с водой, давая спирт. Как подтвердить правильность этого вывода? (*Указание*: какие результаты можно было ожидать, если бы карбониевые ионы образовывались быстро и обратимо?)

6.11. Электрофильное присоединение: направление присоединения и реакционная способность

Предлагаемый механизм находится в соответствии с направлением присоединения кислых реагентов и с влиянием структуры на относительную реакционную способность.

Двухстадийный механизм присоединения хлористого водорода к алкенам приведен ниже. В соответствии с правилом Марковникова пропилен образует изопропилхлорид, изобутилен — *трет*-бутилхлорид, а 2-метилбутен-2 — *трет*-пентилхлорид.



Направление реакции зависит от того, какой промежуточный карбониевый ион образуется. Это в свою очередь зависит от природы алкена и от того, к какому атому углерода двойной связи присоединяется водород. Пропилен, например, может образовать *н*-пропильный карбониевый ион, если водород присоединяется к С-2, или изопропильный карбониевый ион, если водород присоединяется к С-1.

Направление присоединения определяется относительными скоростями двух конкурирующих реакций образования различных карбониевых ионов. Тот факт, что пропилен превращается в изопропильный карбониевый ион, а не в *н*-пропильный, означает, что изопропильный карбониевый ион образуется *быстрее*, чем *н*-пропильный.

Полученные в приведенных выше примерах продукты реакции показывают, что в начальной стадии вторичный карбониевый ион образуется быстрее, чем первичный, а третичный — быстрее, чем первичный или вторичный. Изучение присоединения многих кислот к алкенам показывает, что это является общим правилом. Направление присоединения определяется легкостью образования карбониевого иона и изменяется в следующей последовательности: третичный > вторичный > первичный.

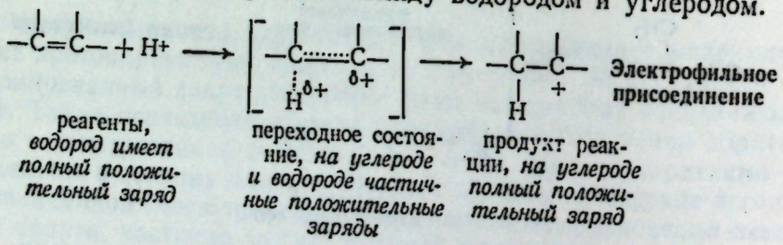
Легкость образования карбониевых ионов изменяется в том же порядке, что и их устойчивость (разд. 5.19).

Устойчивость карбониевых ионов: третичный > вторичный > первичный > CH_3^+

Теперь можно заменить правило Марковникова более общим правилом: **электрофильное присоединение к двойной углерод-углеродной связи протекает через стадию образования наиболее устойчивого карбониевого иона.**

Логично ли, что более устойчивый карбониевый ион образуется легче? Ответ на этот вопрос дан в разд. 5.20 при рассмотрении переходного состояния, ведущего к образованию карбониевого иона.

В реакциях присоединения карбониевый ион образуется в результате присоединения иона водорода к одному из атомов углерода двойной связи. В реагенте положительный заряд локализован на атоме водорода, а в продукте — на атоме углерода. В переходном состоянии связь С—Н частично образовалась, а двойная связь — частично разрушилась. В результате положительный заряд распределен между водородом и углеродом.



Электронодонорные группы стремятся погасить частичный положительный заряд (δ+), появляющийся на углероде, и таким образом стабилизовать переходное состояние. Стабилизация переходного состояния понижает $E_{акт}$ и благоприятствует более быстрому течению реакции (рис. 6.4).

Как и в предыдущих случаях, подача электронов, стабилизующая конечный карбониевый ион, стабилизует также карбониевый ион, *возникающий* в переходном состоянии. Более устойчивый карбониевый ион образуется быстрее.

Итак, скорость присоединения иона водорода к двойной связи зависит от устойчивости образующегося карбониевого иона. Вероятно, этот фактор определяет не только **направление присоединения**, но и **относительную реакционную способность** различных алкенов.

Реакционная способность алкенов по отношению к кислотам изменяется в следующем порядке:

Реакционная способность алкенов по отношению к кислотам:

$$(CH_3)_2C{=}CH_2 > CH_3CH{=}CHCH_3 > CH_3CH_2CH{=}CH_2,$$

$$CH_3CH{=}CH_2 > CH_2{=}CH_2 > CH_2{=}CHCl$$

Изобутилен, из которого образуется третичный карбониевый ион, реагирует быстрее, чем бутен-2, дающий вторичный карбониевый ион. Бутен-1, бутен-2

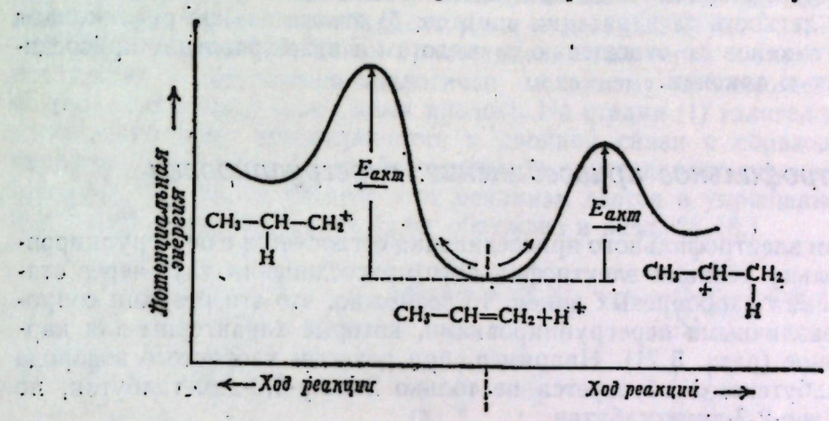


Рис. 6.4. Структура молекулы и направление реакции. Устойчивость переходного состояния изменяется параллельно устойчивости карбониевого иона: более стабильный карбониевый ион образуется быстрее.

и пропилен, образующие вторичные ионы карбония, реагируют быстрее, чем этилен, который приводит к первичному карбониевому иону.

$$CH_3-C(CH_3)=CH_2 + H^+ \longrightarrow CH_3-C^+(CH_3)-CH_3$$
изобутилен — третичный карбониевый ион

$$CH_3-CH=CH-CH_3 + H^+ \longrightarrow CH_3-CH^+-CH_2-CH_3$$
бутен-2 — вторичный карбониевый ион

$$CH_3-CH_2-CH=CH_2 + H^+ \longrightarrow CH_3-CH_2-CH^+-CH_3$$
бутен-1 — вторичный карбониевый ион

$$CH_3-CH=CH_2 + H^+ \longrightarrow CH_3-CH^+-CH_2$$
пропилен — вторичный карбониевый ион

$$CH_2=CH_2 + H^+ \longrightarrow CH_3-CH_2^+$$
этилен — первичный карбониевый ион

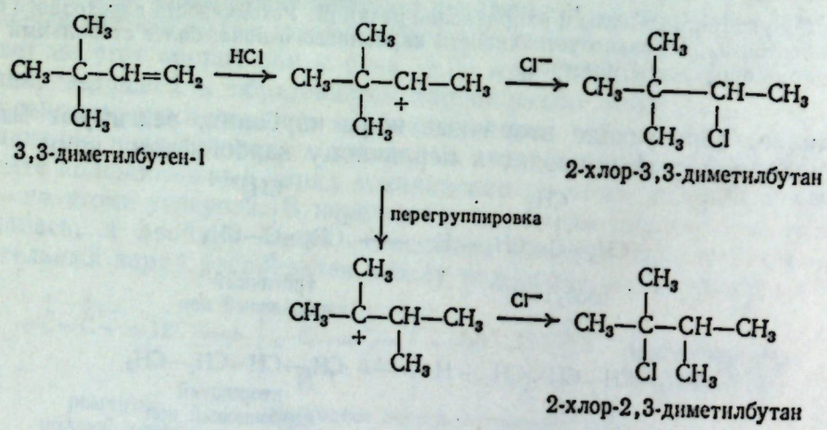
Галогены, так же как и другие элементы, находящиеся в верхнем правом углу периодической системы, имеют тенденцию оттягивать электроны. Электронодонорные алкильные группы частично погашают положительный заряд и стабилизуют карбониевый ион; в то же время галогены, оттягивая

электроны, увеличивают положительный заряд и дестабилизуют карбониевый ион. Поэтому не удивительно, что винилхлорид $CH_2=CHCl$ менее реакционноспособен, чем этилен.

Из вышесказанного очевидно, какое мощное орудие мы имеем для решения проблем, которые возникают в связи с большим разнообразием реакций, идущих через стадии образования карбониевых ионов. Известно, что более устойчивый карбониевый ион образуется быстрее; его устойчивость зависит от распределения заряда, а распределение заряда определяется индуктивным эффектом заместителей. Мы уже установили, что этот же подход позволяет объяснить такие кажущиеся различными факты, как: а) относительная легкость дегидратации спиртов; б) относительная реакционная способность алкенов по отношению к кислотам и в) направление присоединения кислот к алкенам.

6.12. Электрофильное присоединение: перегруппировки

Механизм электрофильного присоединения согласуется с перегруппировками. Поскольку реакции электрофильного присоединения идут через стадию образования карбониевых ионов, то возможно, что эти реакции сопровождаются различными перегруппировками, которые характерны для карбониевых ионов (разд. 5.21). Например, при реакции хлористого водорода с 3,3-диметилбутеном-1 образуется не только 2-хлор-3,3-диметилбутан, но также и 2-хлор-2,3-диметилбутан



1,2-Миграция метильной группы может превратить первоначально образовавшийся вторичный ион карбония в более устойчивый третичный карбониевый ион; такая перегруппировка действительно происходит, и из этого нового иона образуется значительное количество продукта. [Если сравнить это изменение углеродного скелета с изменением, происходящим при дегидратации 3,3-диметилбутанола-2 (стр. 166), то возникает мысль о том, что эти различные реакции протекают через одно и то же промежуточное соединение.]

Задача 6.4. При присоединении HCl к 3-метилбутену-1 образуется смесь двух алкилхлоридов. Что это за соединения и как они образовались? Напишите подробные уравнения реакции.

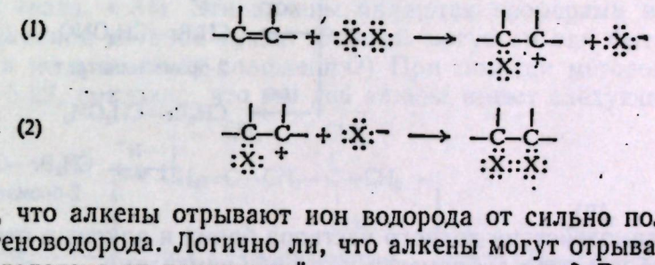
Задача 6.5. Реакция водного раствора HCl с 3,3-диметилбутанолом-2 приводит к 2,3-диметил-2-хлорбутану. *Используя только уже известные вам стадии реакции*, предложите подробный механизм этой реакции. (Проверьте ваш ответ в разд. 16.5.)

6.13. Механизм присоединения галогенов

Электрофильное присоединение кислот к алкенам протекает в две стадии. Первая стадия — присоединение иона водорода с образованием карбониевого иона. Каков же механизм присоединения хлора и брома?

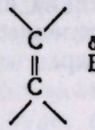
Исходя из структуры двойной связи, можно ожидать, что она и в этом случае служит источником электронов, основанием, а галоген выступает как электрофильный агент, кислота. Эта мысль подтверждается тем, что реакционная способность алкенов по отношению к галогенам изменяется так же, как и по отношению к кислотам: электронодонорные заместители активируют, а электроноакцепторные — дезактивируют алкены.

Общепринятый механизм присоединения галогенов к алкенам включает две стадии и совершенно аналогичен механизму присоединения водородсодержащих кислот (протонных кислот). На стадии (1) галоген в виде положительного иона присоединяется к двойной связи с образованием иона карбония. На стадии (2) карбониевый ион присоединяет отрицательный ион галогена. (В данном разделе этот механизм дается в упрощенном виде и в несколько измененном виде будет обсужден в разд. 28.18.)



Понятно, что алкены отрывают ион водорода от сильно полярной молекулы галогеноводорода. Логично ли, что алкены могут отрывать положительный ион галогена от неполярной молекулы галогена? Рассмотрим эту проблему подробнее.

Молекула галогена неполярна, поскольку электроны находятся в совместном пользовании двух одинаковых атомов. Однако положение изменяется, когда такая молекула находится под влиянием сильного электрического поля находящейся рядом двойной углерод-углеродной связи. Электронное облако двойной связи стремится оттолкнуть электронное облако молекулы галогена; это отталкивание приводит к тому, что атом галогена, который находится ближе к двойной связи, приобретает частичный положительный заряд, а другой атом — частичный отрицательный.



Поляризация молекулы Br_2 двойной связью

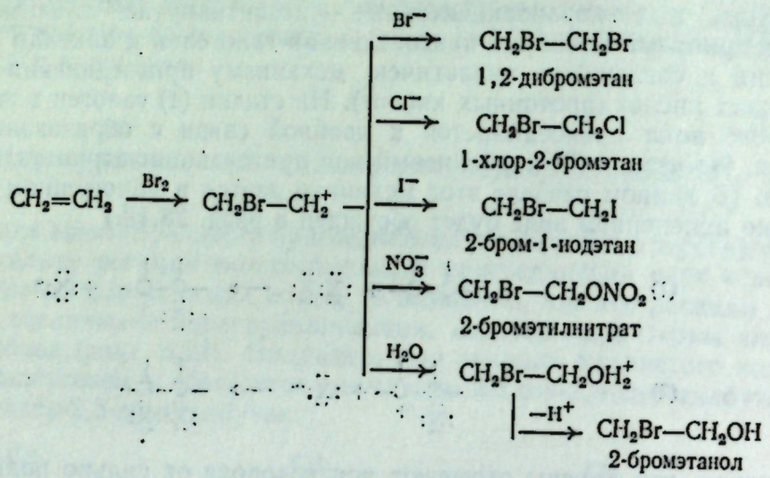
Изменение распределения электронов в одной молекуле под влиянием другой молекулы называется **поляризацией.** В данном случае алкен *поляризует* молекулу галогена.

Затем более положительный атом этой поляризованной молекулы галогена присоединяется к алкену с образованием карбониевого иона, оставляя отрицательный ион галогена. Этот ион галогена или другой, подобный ему ион присоединяется к карбониевому иону, давая дигалогенид.

Рассмотрим некоторые доказательства этого механизма. Если карбониевый ион является промежуточным соединением, то можно ожидать, что он будет реагировать почти с любым отрицательным ионом или основной молекулой, которые имеются в реакционной среде. Например, карбониевый ион, образующийся при взаимодействии этилена с бромом, может вступать в реак-

ции не только с анионом брома, но также и с анионом хлора, иода, нитрат-ионом или водой, если они имеются в реакционной смеси.

Факты находятся в полном соответствии с этим объяснением. При пропускании этилена в раствор брома и хлористого натрия образуется не только дибромид, но также и бромхлорэтан и этиленбромгидрин. Этилен не реагирует с водным раствором хлористого натрия; анион хлора или вода могут реагировать лишь после того, как при действии брома образовался ион карбония. Аналогично реагирует этилен с бромом и водным раствором иодистого натрия или нитрата натрия: образуется не только бромиодэтан или бромэтилнитрат, а также дибромэтан и этиленбромгидрин.

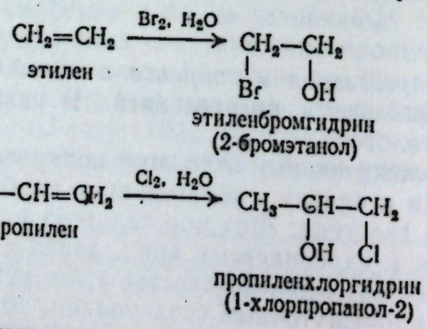


При взаимодействии водного раствора брома и алкена в отсутствие других ионов образуются дибромэтан и этиленбромгидрин.

Кроме этой элегантной работы, подтверждением двухстадийного присоединения галогенов могут служить результаты изучения стереохимии реакции (разд. 9.18). В то же время стереохимические данные требуют некоторого видоизменения механизма, которое обсуждается в разд. 28.18.

6.14. Образование галогенгидринов

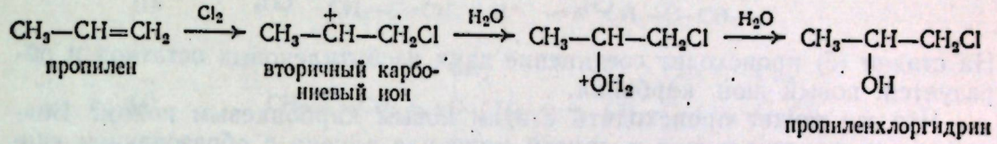
Присоединение хлора или брома в присутствии воды может дать соединение, содержащее галоген и гидроксильную группу у соседних атомов углерода. Эти соединения называют **галогенгидринами**. В определенных условиях они могут быть основными продуктами реакции, например:



Существуют доказательства того, что эти соединения образуются в результате реакции галогена и воды (как показано в разд. 6.13), а не присоединения гипогалогенной кислоты HOX. Каков бы ни был механизм этой реак-

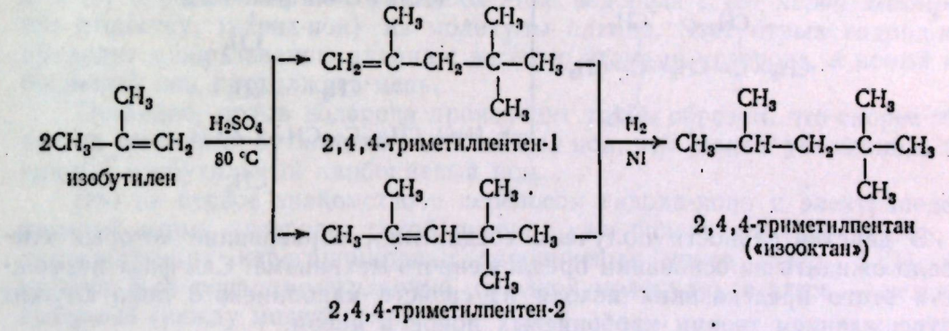
ции, происходит присоединение элементов гипогалогенной кислоты (HO и X), и реакцию часто рассматривают именно таким образом.

В пропиленхлоргидрине хлор присоединен к концевому атому углерода. Такое направление присоединения вполне понятно в свете рассмотренного ранее механизма образования карбониевых ионов. Первоначальное присоединение хлора происходит таким образом, что образуется более устойчивый вторичный карбониевый ион.



6.15. Присоединение алкенов. Димеризация

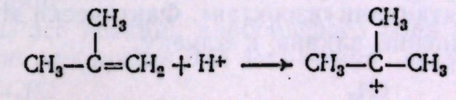
В определенных условиях изобутилен под действием серной или фосфорной кислот превращается в смесь двух алкенов общей формулы C_8H_{16}. Гидрирование каждого из этих алкенов дает один и тот же алкан — 2,2,4-триметилпентан (разд. 4.34). Эти алкены являются изомерами и отличаются только положением двойной связи. (*Задача*: могут ли они быть *цис-транс*-изомерами, а не изомерами положения?) При помощи методов, обсуждаемых в разд. 6.22, показано, что эти два алкена имеют следующее строение:



Полученные алкены содержат в два раза больше атомов углерода и водорода, чем исходный изобутилен, поэтому их называют **димерами** изобутилена (*ди* = два, *мера* = часть), а реакцию — **реакцией димеризации**. Аналогично подвергаются димеризации и другие алкены.

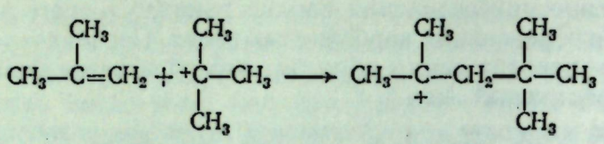
Можно ли предложить приемлемый механизм этой димеризации? Имеется большое число изомерных октенов; если предложенный механизм объясняет образование тех двух соединений, которые действительно получаются, то это и будет его подтверждением.

Реакция катализируется кислотами; следовательно, можно написать стадию (1) — присоединение протона к изобутилену с образованием карбониевого иона, причем предпочтительным должно быть образование третичного карбониевого иона.

(1) 

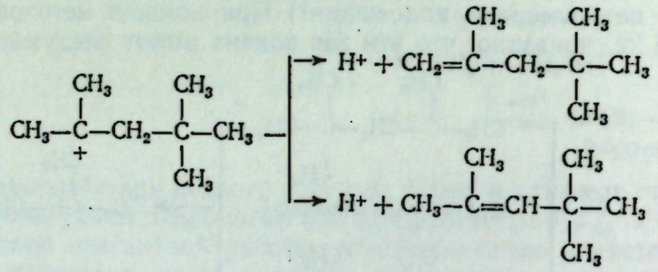
Карбониевый ион вступает в реакции, в процессе которых оболочка положительного заряженного атома углерода заполняется электронами до октета. Двойная углерод-углеродная связь является донором электронов, и карбониевый ион может легко образовать связь, приняв эти электроны.

Следовательно, можно написать стадию (2) — присоединение третичного бутильного карбониевого иона к изобутилену; в результате присоединения образуется более устойчивый *трет*-бутильный карбониевый ион.

(2) 

На стадии (2) происходит соединение двух изобутиленовых остатков и образуется новый ион карбония.

Что же может происходить с этим новым карбониевым ионом? Возможно, он присоединится к другой молекуле алкена с образованием еще большей молекулы; при определенных условиях это действительно так. Однако известно, что в данных условиях реакция останавливается на стадии образования алкенов, содержащих восемь атомов углерода. Очевидно, карбониевый ион претерпевает уже известную нам реакцию, а именно теряет ион водорода [стадия (3)]. Поскольку отщепление иона водорода может происходить от любого из атомов углерода, находящихся рядом с положительно заряженным углеродом, то возможно образование двух соединений.

(3) 

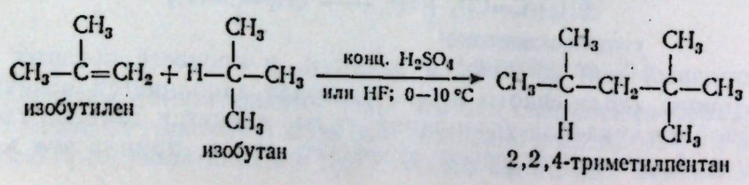
В действительности получены соединения, образование которых следовало ожидать на основании предложенного механизма. Сам факт возможности этого предсказания исходя из свойств карбониевого иона служит подтверждением теории карбониевых ионов в целом.

Следовательно, к списку реакций карбониевых ионов можно прибавить еще одну реакцию. **Карбониевый ион может:**

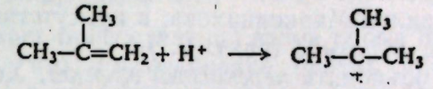
г) присоединяться к алкену с образованием большего карбониевого иона.

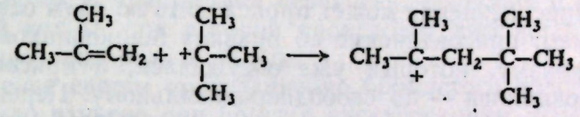
6.16. Присоединение алканов. Алкилирование

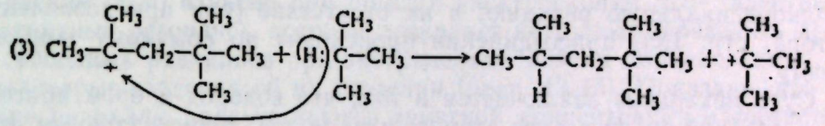
Большие количества 2,2,4-триметилпентана, используемого в качестве авиационного топлива, сегодня могут быть получены не только уже описанной реакцией димеризации, но и другим более дешевым способом. Изобутилен и изобутан реагируют в присутствии кислого катализатора, образуя 2,2,4-триметилпентан, или «изооктан». Фактически эта реакция представляет собой присоединение алкана к алкену.



Общепринятый механизм этого алкилирования основан на изучении многих родственных реакций; стадия (3) — это реакция карбониевого иона, с которой мы еще не встречались.

(1) 

(2) 

(3) 

затем (2), (3), (2), (3), *и т.д.*

Первые две стадии такие же, как и в реакции димеризации. На стадии (3) карбониевый ион вырывает атом водорода *с его парой электронов* (по существу, **гидрид-ион**) из молекулы алкана. Этот отрыв гидрид-иона приводит к образованию алкана с восемью атомами углерода, а новый карбониевый ион продолжает цепь.

Очевидно, отрыв водорода происходит таким образом, что скорее образуется третичный бутильный карбониевый ион, чем менее устойчивый первичный изобутильный карбониевый ион.

Это не первое знакомство с переносом гидрид-иона к электронодефицитному атому углерода; такой перенос уже описан для 1,2-сдвигов, сопровождающих перегруппировки карбониевых ионов (разд. 5.21). Там перенос был *внутримолекулярный* (в одной молекуле), а здесь — *межмолекулярный* (между молекулами).

В гл. 19 описан гидридный перенос, имеющий важное значение в химии карбонильных соединений.

Теперь можно расширить список реакций карбониевых ионов. **Карбониевый ион может:**

а) отщеплять ион водорода с образованием алкена;

б) перегруппировываться в более устойчивый карбониевый ион;

в) соединяться с отрицательным ионом или другой основной молекулой;

г) присоединяться к алкену с образованием большего карбониевого иона;

д) отрывать гидрид-ион от алкана.

Карбониевый ион, образующийся в (б) или (г), может затем вступать в любую из реакций.

Таким образом, все реакции карбониевого иона заканчиваются одинаково: *подается пара электронов для заполнения октета положительно заряженного углерода.*

Задача 6.6. При алкилировании этилена изобутаном в присутствии кислоты образуется не неогексан $(CH_3)_3CCH_2CH_3$, а в основном 2,3-диметилбутан. Объясните образование этого продукта.

6.17. Свободнорадикальное присоединение. Механизм присоединения бромистого водорода, инициируемый перекисями

В отсутствие перекисей бромистый водород присоединяется к алкенам в соответствии с правилом Марковникова; в присутствии перекисей направление присоединения обратное (разд. 6.7).

Для того чтобы объяснить *перекисный эффект*, Хараш и Майо предположили, что присоединение может происходить по двум совершенно различным механизмам: присоединение по правилу Марковникова происходит по ионному механизму, который уже обсуждался, а присоединение против правила Марковникова — по свободнорадикальному. Перекиси инициируют свободнорадикальную реакцию; в их отсутствие (или при добавлении ингибитора, стр. 183) присоединение происходит по обычному ионному механизму.

Суть механизма заключается в том, что водород и бром присоединяются к двойной связи в виде атомов, а не ионов; промежуточным соединением является *свободный радикал*, а не ион карбония. Так же как и галогенирование алканов, это цепная реакция.

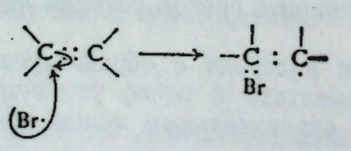
(1) Перекиси $\longrightarrow$ R· (радикал)
(2) R· + H:Br $\longrightarrow$ R:H + Br·
} Стадии инициирования цепи

(3) $Br\cdot + -\overset{|}{C}=\overset{|}{C}- \longrightarrow -\overset{|}{C}-\overset{|}{C}\cdot$ (Br)

(4) $-\overset{|}{C}-\overset{|}{C}\cdot + H:Br \longrightarrow -\overset{|}{C}-\overset{|}{C}- + Br\cdot$ (Br; Br H)
} Стадии роста цепи

затем (3), (4), (3), (4) и т. д.

Разложение перекиси [стадия (1)] с образованием свободных радикалов — хорошо известная реакция. Образовавшиеся при этом свободные радикалы отщепляют водород от бромистого водорода [стадия (2)], оставляя атом брома. Атом брома присоединяется по двойной связи [стадия (3)] и превращает алкен в свободный радикал



Этот свободный радикал, подобно свободному радикалу, образованному из перекиси, отщепляет водород от бромистого водорода [стадия (4)]. Теперь присоединение завершено: образовался новый атом брома, чтобы продолжить цепь. Как и при галогенировании алканов, очень часто реакционноспособная частица реагирует с другой такой же частицей или захватывается стенками реакционного сосуда—цепь обрывается.

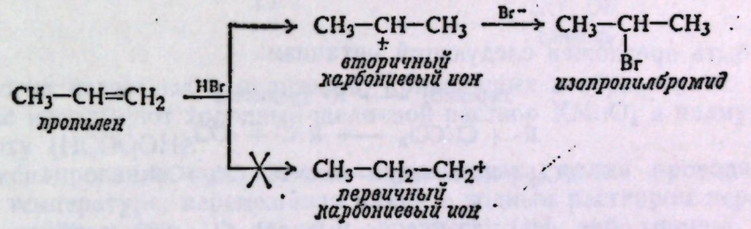
Предложенный механизм подтверждается экспериментальными данными. Поскольку небольшое количество перекиси может изменить направление присоединения многих молекул бромистого водорода, реакция носит цепной характер. Об этом же свидетельствует и тот факт, что ничтожное количество ингибитора может предотвратить это изменение направления реакции. Не удивительно, что эти же самые соединения служат эффективными ингибиторами многих других цепных реакций. Хотя точный механизм их действия непонятен, ясно, что они обрывают цепь, образуя, по-видимому, нереакционноспособные радикалы.

Нельзя путать влияние перекисей, которые могут быть получены действием кислорода, с влиянием самого кислорода. Перекиси инициируют свободнорадикальные реакции, а кислород их ингибирует (разд. 2.14)

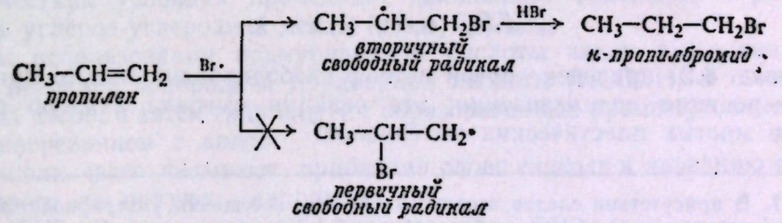
Механизм включает присоединение атома брома по двойной связи. Это подтверждается тем, что присоединение против правила Марковникова происходит не только в присутствии перекисей, но также и при освещении светом с длиной волны, при которой происходит диссоциация бромистого водорода на атомы водорода и брома.

Катализируемое светом присоединение бромистого водорода к некоторым алкенам было изучено при помощи спектроскопии ЭПР (электронный парамагнитный резонанс), которая позволяет не только определить присутствие свободных радикалов при экстремально низких концентрациях, но и дать некоторые сведения об их строении (разд. 13.15). Показано, что органические радикалы присутствуют в заметной концентрации в соответствии с предложенным механизмом. Логично ли, что направление свободнорадикального присоединения бромистого водорода противоположно направлению ионного присоединения? Сравним оба вида присоединения к пропилену.

Ионное присоединение: *по правилу Марковникова*



Свободнорадикальное присоединение: *против правила Марковникова*



Ионное присоединение приводит к изопропилбромиду, так как вторичный карбониевый ион образуется быстрее, чем первичный. Свободнорадикальное присоединение приводит к *н*-пропилбромиду, так как вторичный свободный радикал образуется быстрее, чем первичный. Исследование многих примеров присоединения против правила Марковникова показало, что направление присоединения определяется легкостью образования свободных радикалов, которая изменяется в следующем порядке: третичный > вторичный > первичный.

Легкость образования свободных радикалов из алкенов изменяется в том же порядке, что и их устойчивость (разд. 4.26).

Устойчивость свободных радикалов: третичный > вторичный > первичный > $CH_3\cdot$

Свободнорадикальное присоединение к двойной углерод-углеродной связи протекает через стадию образования наиболее устойчивого свободного радикала.

Таким образом, реакции свободных радикалов и реакции карбониевых ионов подчиняются одному и тому же правилу: более устойчивая частица образуется легче независимо от характера реакции — отщепления, диссоциации или присоединения по двойной связи. Устойчивость этих двух типов частиц изменяется в одинаковом порядке: третичный>вторичный>первичный>CH_3. В данном конкретном случае присоединение имеет противоположное направление просто потому, что в ионной реакции сначала присоединяется водород, а в свободнорадикальной — бром.

6.18. Другие реакции свободнорадикального присоединения

После того как было установлено влияние перекисей, Хараш показал, что многие реагенты присоединяются к алкенам в присутствии перекиси или при освещении. Эти реакции также протекают по свободнорадикальному механизму.

Для присоединения четыреххлористого углерода к алкенам, например:

$$RCH{=}CH_2 + CCl_4 \xrightarrow{\text{перекиси}} \underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{RCH}}{-}CH_2{-}CCl_3$$

может быть предложен следующий механизм:

(1) $$\text{перекиси} \longrightarrow R\cdot \text{ (радикал)}$$

(2) $$R\cdot + Cl{:}CCl_3 \longrightarrow R{:}Cl + \cdot CCl_3$$

(3) $$\cdot CCl_3 + RCH{=}CH_2 \longrightarrow \underset{\displaystyle \cdot}{RCH}{-}CH_2{-}CCl_3$$

(4) $$\underset{\displaystyle \cdot}{RCH}{-}CH_2{-}CCl_3 + Cl{:}CCl_3 \longrightarrow \underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{R{-}CH}}{-}CH_2{-}CCl_3 + \cdot CCl_3$$

затем (3), (4), (3), (4) и т. д.

В разд. 8.21 приведен другой пример свободнорадикального присоединения — реакция *полимеризации*; эта реакция сыграла важную роль в создании многих пластических материалов.

Задача 6.7. В присутствии следов перекисей или при освещении ультрафиолетовым светом октен-1 реагирует: а) с $CHCl_3$ с образованием 1,1,1-трихлорнонана; б) с $CHBr_3$ с образованием 1,1,3-трибромнонана; в) с $CBrCl_3$ с образованием 1,1,1-трихлор-3-бромнонана; з) с $H{-}S{-}CH_2COOH$ (тиогликолевая кислота) с образованием $н\text{-}C_8H_{17}{-}S{-}CH_2COOH$; д) с альдегидами $R{-}\underset{\displaystyle H}{\underset{|}{C}}{=}O$ с образованием кетонов $н\text{-}C_8H_{17}{-}\underset{\displaystyle O}{\underset{\|}{C}}{-}R$. Напишите все стадии возможного механизма этих реакций.

Задача 6.8. При присоединении CCl_4 к алкенам $R{-}CH{=}CH_2$ получены не только $RCHClCH_2CCl_3$, но также и $RCH\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{Cl}}CH_2{-}\underset{\displaystyle CH_2CCl_3}{\underset{|}{CH}}$. *Используя только известные вам реакции*, предложите механизм образования второго продукта.

Задача 6.9. В темноте при комнатной температуре раствор хлора в тетрахлорэтилене сохраняется длительное время без признаков реакции. Однако при освещении ультрафиолетовым светом хлор быстро поглощается с образованием гексахлорэтана; эта реакция заметно замедляется, если через раствор пропускать кислород.

а) Чем объясняется отсутствие реакции в темноте? б) Напишите все стадии наиболее вероятного механизма фотохимической реакции. Покажите, как на основании этого механизма можно объяснить наблюдаемые факты, включая и влияние кислорода.

Возможно, что свободнорадикальное присоединение является даже более общим процессом, чем предполагается. Недавно показано, что для инициирования свободнорадикальной цепи не всегда необходимо освещение или разложение нестабильных соединений, например перекисей. Возможно, в некоторых случаях цепи возникают в результате расщепления (*гомолитического*, разд. 8.2) довольно устойчивых молекул (например, галогенов), чему способствует разрушение и образование других связей. Если неизвестен метод инициирования цепи, то свободнорадикальный характер таких реакций установить трудно; критериями служат ингибирование кислородом, подробный анализ кинетики реакции или характерные признаки свободнорадикальной реакции.

6.19. Гидроксилирование. Образование гликолей

Обычные окислители превращают алкены в **гликоли**. Гликоли — это двухатомные спирты; они образуются в результате присоединения двух гидроксильных групп по двойной связи.

$$-\underset{|}{\overset{|}{C}}{=}\underset{|}{\overset{|}{C}}- \xrightarrow[\text{или } HCO_2OH]{\text{холодный щелочной раствор } KMnO_4} -\underset{\displaystyle HO}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}-$$

гликоль

Из многих известных окислителей, приводящих к образованию гликолей, обычно используют холодный щелочной раствор $KMnO_4$ и надмуравьиную кислоту (HCOOOH).

Гидроксилирование при помощи перманганата калия проводят при комнатной температуре, перемешивая алкен с водным раствором перманганата: либо нейтрального — в реакции образуется OH, либо, лучше, слабощелочного. Нагревания и добавления кислоты избегают, поскольку в этих более жестких условиях происходит дальнейшее окисление с разрывом двойной углерод-углеродной связи (разд. 6.22).

При использовании надмуравьиной кислоты алкен выдерживают со смесью перекиси водорода и муравьиной кислоты (HCOOH) в течение нескольких часов, а затем гидролизуют образовавшиеся промежуточные соединения нагреванием с водой.

Гликоли часто называют, прибавляя слово *гликоль* к названию алкена, из которого он получен, например:

$$\underset{\text{этилен}}{3CH_2{=}CH_2} + 2KMnO_4 + 4H_2O \longrightarrow \underset{\text{этиленгликоль}}{3\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH_2}}{-}\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH_2}}} + 2MnO_2 + 2KOH$$

$$\underset{\text{пропилен}}{CH_3{-}CH{=}CH_2} \xrightarrow{HCO_2OH} \xrightarrow{H_2O} \underset{\text{пропиленгликоль}}{CH_3{-}\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}{-}\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH_2}}}$$

Гидроксилирование алкенов — наиболее важный метод синтеза гликолей (гл. 28). Кроме того, окисление перманганатом калия лежит в основе часто используемой аналитической реакции, известной как **проба Байера*** (разд. 6.23).

---

* Окисление алкенов перманганатом калия с образованием гликолей было впервые осуществлено Г. Вагнером. — *Прим. ред.*

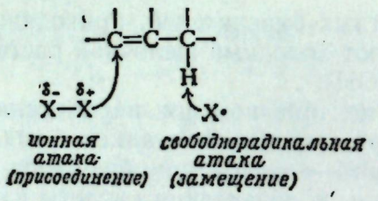
(*Стереохимия* образования гликолей обсуждается в разд. 9.17 и 9.18, а *механизм* реакции — в разд. 28.16.)

6.20. Реакции замещения. Галогенирование. Аллильный водород

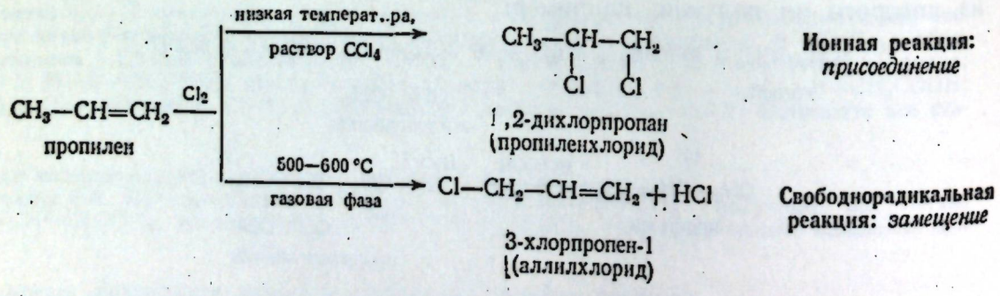
До сих пор обсуждались только реакции присоединения по двойной углерод-углеродной связи. В этом разделе рассматриваются реакции алкильных групп, которые присутствуют в большинстве алкенов.

Поскольку алкильные группы имеют структуру алканов, они должны вступать в реакции, характерные для алканов, например реакции замещения галогенами. Но в молекуле алкена имеется *два* центра, по которым может идти атака галогеном, — двойная связь и алкильная группа. Можно ли направить атаку только по одному из этих центров? Да, можно, создав *определенные экспериментальные условия*.

Известно, что алканы галогенируются при высокой температуре или при освещении ультрафиолетовым светом и в основном в газовой фазе, т. е. в условиях, благоприятствующих образованию свободных радикалов. Алкены присоединяют галогены при низкой температуре и в темноте и в основном в жидкой фазе, т. е. в условиях, которые благоприятствуют ионной реакции или, по крайней мере, не способствуют образованию радикалов.



Если необходимо провести галогенирование алкильной части молекулы алкена, то реакцию проводят в условиях свободнорадикального замещения. Химики фирмы «Шелл» установили, что при температурах 500—600 °С смесь газообразных пропилена и хлора дает главным образом продукт замещения — 3-хлорпропен-1, *аллилхлорид* (CH_2=CH—CH_2 — аллил)*. Бром в таких реакциях ведет себя аналогично.

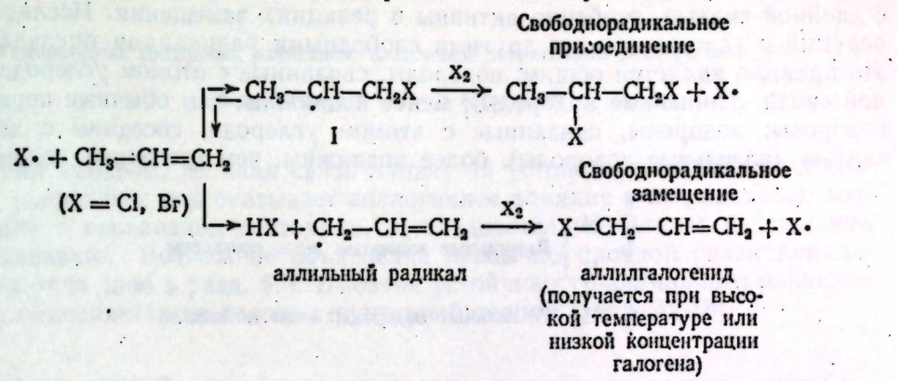


Если вспомнить то, о чем говорилось в разд. 6.17 и 6.18, то возникает вопрос, почему атом галогена не присоединяется по двойной связи, а отрывает атом водорода.

---

* Хлорирование пропилена в аллильное положение при высокой температуре наблюдал М. Д. Львов (1883 г.). — *Прим. ред.*

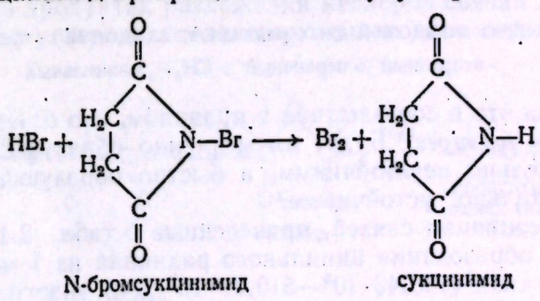
Браун (Лафайетский университет) предположил, что атом галогена присоединяется, но при высокой температуре отщепляется раньше, чем может произойти вторая стадия свободнорадикального присоединения.



Предположение Брауна находится в соответствии с тем, что можно использовать *низкую концентрацию* галогена вместо высокой температуры для того, чтобы замещение превалировало над свободнорадикальным присоединением. Присоединение атома галогена дает радикал I, который распадается (превращаясь в исходное вещество), если температура реакции высока или если он не встречает молекулу галогена для завершения присоединения. С другой стороны, у образовавшегося аллильного радикала не остается другого выбора, кроме реакции с молекулой галогена, независимо от того, какова температура и насколько низка концентрация галогена.

Задача 6.10. а) Каким образом аллильный радикал может превратиться в исходное вещество? б) Из энергии диссоциации связей рассчитайте минимальную $E_{акт}$ для этой реакции.

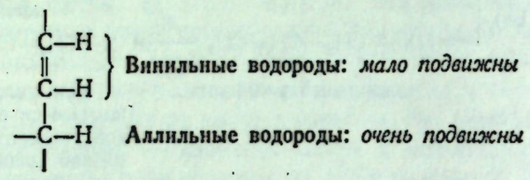
N-Бромсукцинимид используется *для бромирования алкенов в аллильное положение*; этот реагент создает постоянную низкую концентрацию брома (разд. 29.8). Каждую молекулу HBr, образующуюся при галогенировании, N-бромсукцинимид превращает в молекулу Br_2.



6.21. Ориентация и реакционная способность при замещении

Реакции замещения алкенов протекают по такому же механизму, как и для алканов. Алкильные группы влияют на реакционную способность двойной связи в реакциях присоединения, однако и двойная связь влияет на реакционную способность алкильных групп в реакциях замещения.

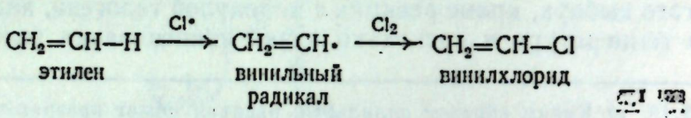
Галогенирование различных алкенов показало, что атомы водорода, находящиеся у атома углерода, связанного двойной связью, замещаются с трудом и что атомы водорода, связанные с атомами углерода, соседними с двойной связью, особенно активны в реакциях замещения. Исследование реакций с галогенами и с другими свободными радикалами показало, что это правило является общим: водороды, связанные с атомом углерода двойной связи (**винильные** водороды), менее подвижны, чем обычные первичные водороды; водороды, связанные с атомом углерода, соседним с двойной связью (**аллильные** водороды), более подвижны, чем третичные водороды.



Теперь можно расширить ряд реакционной способности, приведеный в разд. 4.25.

Легкость отщепления атомов водорода: аллильный > третичный > вторичный > > первичный > CH_4 > винильный

Замещение в алкенах, по-видимому, происходит по тому же механизму, что и замещение в алканах, например:



Очевидно, винильный радикал образуется очень медленно, а аллильный радикал — очень быстро. Таким образом, можно расширить и ряд, приведенный в разд. 4.27.

Легкость образования свободных радикалов: аллильный > третичный > > вторичный > первичный > $CH_3\cdot$ > винильный

Находится ли это в соответствии с правилом, что *более стабильный радикал образуется быстрее*? Будет ли медленно образующийся винильный радикал относительно неустойчивым, а быстро образующийся аллильный радикал относительно устойчивым?

Энергии диссоциации связей, приведенные в табл. 2.1 (стр. 46), показывают, что для образования винильного радикала из 1 моля этилена требуется 104—122 ккал ($435{,}43\cdot10^3$—$510{,}79\cdot10^3$ Дж) энергии, тогда как для образования метильных радикалов из метана необходимо 102 ккал ($427{,}05\cdot10^3$ Дж). Таким образом, винильный радикал содержит больше энергии и менее устойчив, чем метильный радикал.

Из таблицы энергий диссоциации связей видно, что для образования аллильного радикала из пропилена требуется всего 77 ккал ($322{,}38\cdot10^3$ Дж), в то время как для образования третичного бутильного радикала необходимо 81 ккал/моль ($339{,}09\cdot10^3$ Дж/моль). Если сравнивать с углеводородами, из которых они образуются, то аллильный радикал содержит меньше энергии и более устойчив, чем третичный бутильный радикал.

Теперь можно еще расширить ряд, приведенный в разд. 4.26; устойчивость свободных радикалов относительно углеводородов, из которых они образуются, изменяется в следующем порядке:

Устойчивость свободных радикалов: аллильный > третичный > вторичный > > первичный > $CH_3\cdot$ > винильный

Таким образом, двойная связь влияет на устойчивость некоторых свободных радикалов; она оказывает аналогичное влияние и на радикалы, возникающие в переходном состоянии, и, следовательно, влияет на скорость их образования. Возможное объяснение необычно прочной связи винильного водорода дано в разд. 5.3. Высокая устойчивость аллильного радикала хорошо объясняется на основе структурной теории (разд. 12.18).

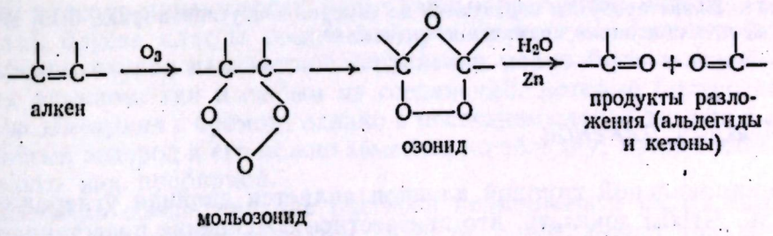
6.22. *Озонолиз. Определение структуры методом расщепления*

Наряду с присоединением и замещением необходимо рассмотреть третий основной тип реакций алкенов — расщепление: это реакция, в которой полностью разрушается двойная связь и молекула алкена превращается в две меньшие молекулы.

Для расщепления двойной углерод-углеродной связи обычно используют озон. **Озонолиз** (разрушение озоном) протекает в две стадии: первая — присоединение озона по двойной связи с образованием *озонида*, вторая — гидролиз озонида с образованием продуктов расщепления.

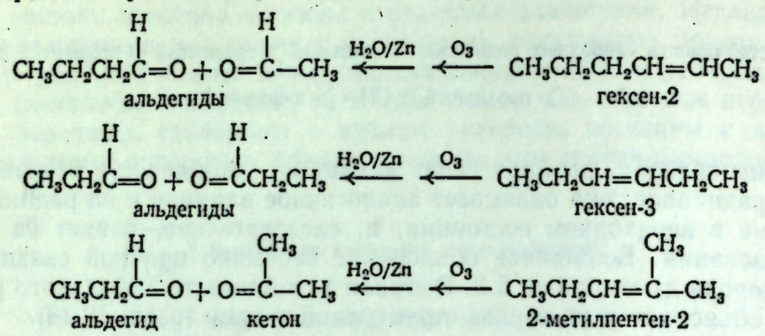
Озон пропускают через раствор алкена в каком-либо инертном растворителе, например четыреххлористом углероде; после упаривания растворителя остается озонид в виде вязкого масла. Это неустойчивое взрывчатое соединение не очищают, а обрабатывают водой, обычно в присутствии восстанавливающего агента.

Найдено, что в продуктах разложения кислород связан двойной связью с каждым из атомов углерода, соединенных в исходном соединении двойной связью.



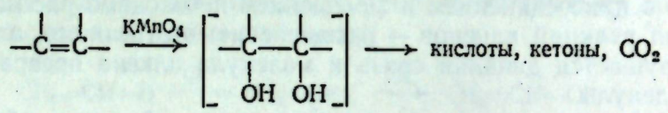
Эти соединения, содержащие группу C=O, называются *альдегидами* и *кетонами*; на данном этапе нам нужно знать только то, что эти соединения можно легко идентифицировать (разд. 19.19). Восстанавливающий агент, в качестве которого часто используют цинковую пыль, необходим для того, чтобы не происходило образования перекиси водорода, которая реагирует с альдегидами и кетонами. (Альдегиды RCHO часто превращают в кислоты RCOOH; поскольку их легче выделить.)

Зная число и порядок расположения атомов углерода в полученных альдегидах и кетонах, можно установить структуру исходного алкена. Например, для трех изомерных гексенов (гексиленов):

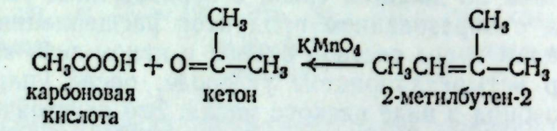


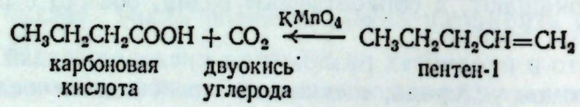
В основе одного из общих подходов к определению структуры неизвестного соединения лежит разрушение его на несколько меньших легче идентифицируемых фрагментов. В качестве примера можно привести озонолиз.

Другой метод расщепления, дающий по существу такую же информацию, хотя и в какой-то степени менее надежную, — окисление перманганатом калия в жестких условиях, которое, как считают, протекает через стадию образования гликолей и затем их разрушение (разд. 6.19).



Вместо альдегидов RCHO получают карбоновые кислоты RCOOH. Концевая группа $=CH_2$ окисляется до CO_2, например:





Задача 6.11. Какие продукты образуются из димеров изобутилена (разд. 6.15) а) при озонолизе и б) при окислении перманганатом калия?

6.23. Анализ алкенов

Функциональной группой алкенов является двойная углерод-углеродная связь. Чтобы доказать, что неизвестное соединение представляет собой алкен, необходимо показать, что оно вступает в реакции, типичные для двойной углерод-углеродной связи. Подобных реакций известно много, поэтому выбирают такую, которую легко осуществить. Рассмотрим эту проблему подробнее.

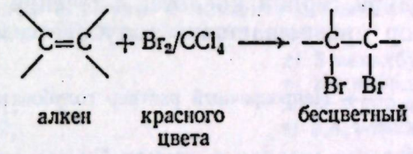
Прежде всего, какую из многих реакций алкенов выбрать для идентификации двойной связи? Присоединение бромистого водорода? Гидрирование? Представим себя в лаборатории работающими с газами, жидкостями и твердыми веществами, с колбами, пробирками и склянками.

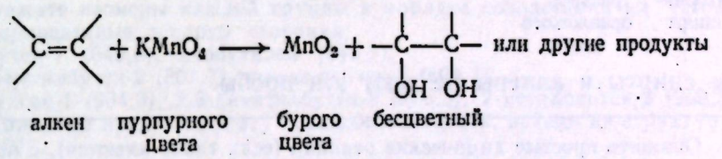
Пропустим сухой бромистый водород из баллона в пробирку с неизвестной жидкостью. Что мы увидим? Каким образом мы различим, происходит реакция или нет? Бесцветный газ пропускается через бесцветную жидкость; возможно, образуется другая бесцветная жидкость, а возможно, и нет.

Теперь попытаемся гидрировать неизвестное соединение. В данном случае можно сказать, идет реакция или нет: понижение давления водорода показывает, что реакция происходит. И действительно, гидрирование можно использовать для аналитических целей. Но для этого необходимы катализатор и совершенная, тщательно разработанная аппаратура; кроме того, реакция требует времени.

Всегда, когда возможно, *в качестве характерной пробы выбирают реакцию, которая протекает быстро, которую удобно проводить и которая вызывает легко наблюдаемые изменения*. Выбирают реакцию, которая требует для своего проведения нескольких минут и нескольких пробирок, реакцию, в которой либо появляется или исчезает окраска, либо наблюдается выделение газа, либо образуется или исчезает осадок.

Опыт показал, что алкены лучше всего идентифицировать по обесцвечиванию раствора брома в четыреххлористом углероде (разд. 6.5) или холодного разбавленного нейтрального раствора перманганата калия (проба Байера) (разд. 6.19). Обе реакции легко выполнимы; в первом случае исчезает красное окрашивание, а во втором — фиолетовое окрашивание исчезает и появляется осадок бурой двуокиси марганца.





Предположим, что выбраны наилучшие пробы для характеристики алкенов; рассмотрим другой вопрос. Если при прибавлении брома в четыреххлористом углероде к неизвестному органическому соединению исчезает красное окрашивание, то о чем это говорит? О том, что неизвестное соединение реагирует с бромом. Это *может быть* алкен. Но недостаточно знать, что определенный класс соединения реагирует с данным реагентом; необходимо также знать, как *другие* классы соединений реагируют с этим реагентом. В рассматриваемом случае неизвестное соединение может быть в такой же степени как алкином, так и любым из соединений, которые быстро вступают в *реакцию замещения* с бромом; однако в последнем случае должен выделяться бромистый водород и его можно заметить по облачку, которое образуется, если подуть над пробиркой.

Аналогично обесцвечивание раствора перманганата калия еще не доказывает, что соединение является алкеном, а показывает только то, что оно содержит такую функциональную группу, которая может быть окислена перманганатом. Соединение *может быть* алкеном; но также оно может быть альдегидом или каким-либо другим легко окисляемым соединением. Это может быть даже вещество, которое загрязнено легко окисляемой *примесью*; например, спирты не окисляются в этих условиях, но часто *содержат* легко окисляющиеся примеси. Обычно можно исключить эти случаи, убедившись, что обесцвечивается более одной или двух капель реагента.

Одна проба редко доказывает, что неизвестное соединение принадлежит к какому-то определенному классу соединений. Она может ограничить выбор, а окончательный вывод можно сделать на основании дополнительных тестов. Или, наоборот, если какие-то возможности уже исключены, одна проба может позволить сделать окончательный выбор. Так, реакция с бромом или перманганатом калия достаточна для того, чтобы отличить алкен от алкана, алкен от алкилгалогенида или алкен от спирта.

Для характеристики алкенов чаще всего используются следующие реакции: (а) быстрое обесцвечивание раствора брома в четыреххлористом углероде без выделения HBr; положительная проба также и для алкинов; (б) обесцвечивание холодного разбавленного нейтрального водного раствора перманганата; положительная проба также для алкинов и альдегидов. Кроме того, используют растворимость алкенов в холодной концентрированной серной кислоте; проба положительна и для многих других соединений, включая все соединения, содержащие кислород (они образуют растворимые оксониевые соли), и соединения, которые быстро сульфируются (разд. 12.13 и 17.10). Алканы или алкилгалогениды нерастворимы в холодной концентрированной серной кислоте.

Из известных уже соединений в серной кислоте растворимы также спирты. Их можно отличить от алкенов по тому, что они не реагируют с бромом в четыреххлористом углероде и дают отрицательную реакцию Байера, если не мешают примеси. Первичные и вторичные спирты окисляются хромовым ангидридом CrO_3 в водной серной кислоте: в течение *двух секунд* прозрачный оранжевый раствор превращается в голубовато-зеленый и становится непрозрачным.

ROH	+	$HCrO_4^-$	⟶	Непрозрачный раствор голубовато-зеленого цвета
первичный или вторичный спирт		прозрачный раствор оранжевого цвета		

Третичные спирты и алкены не дают эти пробы.

Задача 6.12. Опишите простые химические реакции (если такие имеются), с помощью которых можно было бы различить: а) алкен и алкан, б) алкен и алкилгалогенид, в) алкены и вторичный спирт, г) алкен, алкан, алкилгалогенид и вторичный спирт. Укажите точно, что вы будете делать и что вы будете при этом наблюдать?

Задача 6.13. Считая, что выбор ограничен алканом, алкеном, алкилгалогенидом, вторичным и третичным спиртами, охарактеризуйте соединения А, Б, В, Г и Д на основании приведенных ниже данных.

Соединение	Качественный элементный анализ	H_2SO_4	Br_2/CCl_4	$KMnO_4$	CrO_3
А	Cl	Нерастворимо	—	—	—
Б		Растворимо	—	—	+
В		Нерастворимо	—	—	—
Г		Растворимо	+	+	—
Д		»	—	—	—

Если установлено, что неизвестное соединение представляет собой алкен, то его можно идентифицировать как ранее описанный алкен на основании его физических свойств, включая ИК-спектр и молекулярный вес. Доказательство структуры нового соединения лучше завершить его расщеплением: озонолизом или окислением перманганатом с последующей идентификацией образовавшихся фрагментов (разд. 6.22).

(Спектральный анализ алкенов обсуждается в разд. 13.16—13.18.)

ЗАДАЧИ

1. Напишите структурные формулы и дайте (если можно) альтернативные названия следующих соединений:

а) этиленбромида,
б) этилбромида,
в) бромэтилена,
г) этиленгликоля,
д) пропиленгликоля,
е) пропиленбромгидрина,
ж) винилбромида,
з) аллилхлорида.

2. Напишите структурные формулы и назовите продукты, образование которых ожидается в реакциях изобутилена со следующими реагентами:

а) H_2, Ni,
б) Cl_2,
в) Br_2,
г) I_2,
д) HBr,
е) HBr (перекиси),
ж) HI,
з) HI (перекиси),
и) H_2SO_4,
к) H_2O, H^+,
л) Br_2, H_2O,
м) Br_2 + NaCl (водный),
н) H_2SO_4 (⟶ C_8H_{16}),
о) изобутан + HF,
п) холодный щелочной раствор $KMnO_4$,
р) горячий $KMnO_4$,
с) HCO_2OH,
т) O_3, затем Zn, H_2O.

3. Какой алкен из каждой пары более активен в реакции присоединения H_2SO_4?

а) этилен или пропилен,
б) этилен или винилбромид,
в) пропилен или бутен-2,
г) бутен-2 или изобутилен,
д) винилхлорид или 1,2-дихлорэтен,
е) пентен-1 или 2-метилбутен-1,
ж) этилен или CH_2=CHCOOH,
з) пропилен или 3,3,3-трифторпропен.

4. Напишите структурные формулы и назовите основные продукты, образующиеся в результате присоединения HI к следующим алкенам:

а) бутену-2,
б) пентену-2,
в) 2-метилбутену-1,
г) 2-метилбутену-2,
д) 3-метилбутену-1 (два продукта),
е) винилбромиду,
ж) 2,3-диметилбутену-1,
з) 2,4,4-триметилпентену-2.

5. Расположите изомеры каждой группы в порядке возрастания их устойчивости, используя приведенные теплоты сгорания:

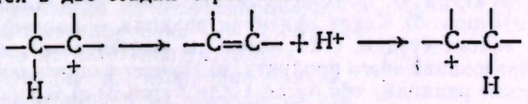
а) бутен-1 (649,8), изобутилен (646,1);
б) 2-метилбутен-2 (801,7), *транс*-пентен-2 (804,3);
в) гексен-1 (964,3), 2,3-диметилбутен-2 (958,3), 2-метилпентен-2 (959,3).
г) Можно ли предсказать эту последовательность, исходя из структуры указанных соединений?
д) Почему в этих отдельных случаях можно вывести ряд относительной устойчивости, исходя из теплот сгорания, а не из теплот гидрирования? (*Указание*: какие продукты сгорания и гидрирования образуются в каждом из примеров?)

6. Напишите структурную формулу 6-метилгептена-2. Обозначьте цифрами группы атомов водорода в порядке уменьшения их реакционной способности по отношению к атомам хлора: 1 — наиболее активный, 2 — следующий и т. д.

7. Объясните, почему присоединение $CBrCl_3$ в присутствии перекисей происходит быстрее к 2-этилгексену, чем к октену-1.

8. В растворе метилового спирта (CH_3OH) бром, присоединяясь к этилену, образует не только этиленбромид, но также и Br—CH_2CH_2—OCH_3. Объясните. Напишите уравнения всех стадий.

9. Вместо одностадийного механизма 1,2-гидридного сдвига, описанного в разд. 5.21, можно предположить, исходя из рассмотренных в этой главе реакций, что ион карбония перегруппировывается в две стадии через алкен:



При образовании изобутильного карбониевого иона (в результате реакции, которая еще не рассмотрена) в D_2O, содержащей D_3O^+, был получен *трет*-бутиловый спирт, не содержащий дейтерия, связанного с атомом углерода. Почему этот экспериментальный факт позволяет исключить двухстадийный механизм?

10. В разд. 6.17 был приведен механизм свободнорадикального присоединения бромистого водорода. С этими данными в равной степени совпадает и приведенный ниже механизм:

(2a) R· (радикал) + HBr ⟶ R—Br + H·

(3а) $H\cdot + -\overset{|}{C}=\overset{|}{C}- \longrightarrow -\underset{\underset{H}{|}}{\overset{|}{C}}-\overset{|}{\underset{\cdot}{C}}-$

(4а) $-\underset{\underset{H}{|}}{\overset{|}{C}}-\overset{|}{\underset{\cdot}{C}}- + HBr \longrightarrow -\underset{\underset{H}{|}}{\overset{|}{C}}-\underset{\underset{Br}{|}}{\overset{|}{C}}- + H\cdot$

затем (3а), (4а), (3а), (4а) и т. д.

а) В стадии (2а) и (4а) алкильный радикал отнимает вместо водорода бром от бромистого водорода. На основании энергии диссоциации связей (табл. 2.1, стр. 50) покажите вероятность этого механизма по сравнению со стадиями (2)—(4), приведенными на стр. 196. Объясните.

б) Исследования ЭПР (стр. 197) показали, что из данного алкена образуется *один и тот же* промежуточный свободный радикал независимо от того, присоединяется по двойной связи HBr или DBr (бромистый дейтерий). Объясните, как это доказательство позволяет сделать выбор между механизмами (2а)—(4а) и (2)—(4).

11. а) Напишите все стадии свободнорадикального присоединения бромистого водорода к пропилену. б) Напишите все стадии свободнорадикального присоединения HCl к пропилену. в) Напишите ΔH для каждой реакции в (а) и (б), принимая следующие значения для энергии диссоциации связей: π-связь 60 ккал ($251{,}21\cdot10^3$ Дж); первичный R—Br 65 ккал ($272{,}14\cdot10^3$ Дж); первичный R—Cl 77 ккал ($322{,}38\cdot10^3$ Дж); вторичный R—H 94 ккал ($393{,}56\cdot10^3$ Дж). г) Почему перекисный эффект наблюдается в случае присоединения HBr и отсутствует для HCl?

12. а) Перекись *трет*-бутила — устойчивая, удобная в обращении жидкость, которая служит хорошим источником свободных радикалов:

$$(CH_3)_3CO—OC(CH_3)_3 \xrightarrow[\text{или освещение}]{130\,^\circ C} 2(CH_3)_3CO\cdot$$

Смесь изобутана и четыреххлористого углерода достаточно устойчива при 130—140 °С. Если к ней прибавить небольшое количество перекиси *трет*-бутила, то протекает реакция, в результате которой образуется (в основном) *трет*-бутилхлорид и хлороформ. Было выделено также небольшое количество (эквивалентное количеству использованной перекиси) *трет*-бутилового спирта. Напишите все стадии вероятного механизма этой реакции.

б) *трет*-Бутилгипохлорит $(CH_3)_3C—O—Cl$ при облучении ультрафиолетовым светом или в присутствии небольших количеств перекисей реагирует с алкенами, давая эквимолярные количества алкилхлорида и *трет*-бутилового спирта. Напишите все стадии вероятного механизма этой реакции.

13. Изобутилен и хлор реагируют в темноте при 0 °С в отсутствие перекисей с образованием в основном не продукта присоединения, а металлилхлорида (3-хлор-2-метилпропен-1). Пропускание кислорода через реакционную смесь не изменяет процесс.

Эта реакция была проведена с меченым изобутиленом [1-^{14}C-2-метилпропен-1 $(CH_3)_2C={}^{14}CH_2$], и полученный металлилхлорид выделен, очищен и подвергнут озонолизу. Были получены формальдегид ($H_2C=O$) и хлорацетон ($ClCH_2COCH_3$); весь (97% и более) радиоактивный ^{14}C присутствовал в хлорацетоне.

а) Напишите структурную формулу полученного металлилхлорида, учитывая положение меченого изотопа. б) Каков механизм реакции — ионный или свободнорадикальный? Используя только стадии, с которыми вы уже знакомы, напишите механизм, который объясняет образование этого продукта. в) Почему изобутилен более охотно вступает в эти специфические реакции, чем бутен-1 или бутен-2? г) В аналогичных условиях и в присутствии кислорода из 3,3-диметилбутена-1 образуется главным образом продукт присоединения и только в небольших количествах 4-хлор-2,3-диметилбутен-1. Исходя из вашего ответа на вопрос (в), объясните образование этого второго продукта?

14. Напишите простые химические реакции, с помощью которых можно различить следующие соединения:

а) 2-хлорпентан и *н*-гептан,
б) гексен-2 и *трет*-бутилбромид,
в) изобутан и изобутилен,
г) аллилбромид и гексен-1,

д) *втор*-бутиловый спирт и *н*-гептан,
е) октен-1 и *н*-пентиловый спирт,
ж) *трет*-пентиловый спирт и 2,2-диметилгексан,
з) *н*-пропиловый и аллиловый ($CH_2=CHCH_2OH$) спирты.

Расскажите точно, что вы будете *делать* и что вы будете *наблюдать*. (Качественный элементный анализ можно считать простой химической реакцией; расщепления нет.)

15. Напишите структурные формулы алкенов, из которых при озонолизе образуются следующие продукты:

а) $CH_3CH_2CH_2CHO$ и $HCHO$,
б) $CH_3—\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}—CHO$ и CH_3CHO,
в) только $CH_3—CO—CH_3$,
г) CH_3CHO и $HCHO$ и $OHC—CH_2—CHO$.

д) Что даст каждый из этих алкенов при реакции с перманганатом калия?

16. Углеводород А в присутствии платинового катализатора присоединяет 1 моль водорода и образует *н*-гексан. Когда А окислили в жестких условиях перманганатом калия, то выделили одну карбоновую кислоту, содержащую три атома углерода. Напишите уравнения всех реакций.

17. Когда *трет*-бутилхлорид реагирует в эфире с магнием, то выход реактива Гриньяра редко превышает 80%. Пользуясь следующими данными, укажите, какая (по крайней мере одна) побочная реакция здесь возможна? Напишите уравнение этой побочной реакции.

Данные. В процессе получения этого реактива Гриньяра наблюдается выделение газа. Когда газ пропускают через раствор Br_2 в CCl_4, то раствор брома быстро обесцвечивается; этот газ оказывает аналогичное действие и на раствор $KMnO_4$. При взвешивании образца газа в стеклянной груше было найдено, что его плотность в 2 раза больше плотности воздуха. При встряхивании образца газа с концентрированной серной кислотой в закрытом сосуде давление газа в нем понизилось от 742 мм рт. ст. ($98{,}92\cdot10^3$ Па) до 373 мм рт. ст. ($49{,}73\cdot10^3$ Па); плотность оставшегося газа снова была в 2 раза больше плотности воздуха.

18. Какое соединение, содержащее двойную углерод-углеродную связь, и с каким реагентом реагирует с образованием следующих соединений:

а) 2-бром-2-метилбутана,
б) 3-хлор-2-метилпропена,
в) $(CH_3)_2CHC(OH)(CH_3)_2$,
г) CH_3CHCl_2,
д) CH_2BrCH_2Cl,
е) $CH_2BrCHBrCOOH$,
ж) $ClCH_2CH(OH)CH_2Cl$,
з) $ClCH_2CHClCH_2Cl$.

19. Напишите все стадии возможных лабораторных синтезов следующих соединений, используя только данное исходное органическое вещество и некоторые необходимые растворители и неорганические реагенты (см. приведенную ниже общую инструкцию о синтезах):

а) этилена из этана,
б) пропилена из пропана,
в) этилиодида из этана,
г) 2-бромпропана из пропана (*замечание*: простое монобромирование пропана дает, естественно, смесь 1- и 2-бромпропана и поэтому не годится для этого синтеза, однако смесь может быть использована в качестве промежуточного продукта),
д) 1,2-дибромпропана из пропана,
е) 1,2-дибромбутана из 1-бромбутана,
ж) 2-иодбутана из 1-хлорбутана,
з) 2,3-диметилбутана из пропилена,
и) 3,4-диметилгексана из *н*-бутилбромида,
к) 1,2-дибром-2-метилпропана из изобутана,
л) 2-иодбутана из *н*-бутилового спирта,
м) *н*-пропилбромида из изопропилбромида,
н) пропиленхлоргидрина из *н*-пропилиодида,
о) изогексана из $(CH_3)_2C(OH)CH_2CH_2CH_3$,
п) 2,2-диметилбутана из 3-хлор-2,2-диметилбутана.

О СИНТЕЗАХ

Каждый синтез должен давать чистое вещество с достаточно хорошим выходом. Не обязательно составлять полное уравнение. Можно только написать структурные формулы органических соединений, а над стрелками указать необходимые реагенты

и условия реакции, например:

$$CH_3CH_2OH \xrightarrow{H^+,\ \text{нагревание}} CH_2{=}CH_2 \xrightarrow{H_2,\ Ni} CH_3CH_3$$

На данном этапе вам могут предложить синтезировать индивидуальное соединение по методу, который никогда в действительности не использовался для этого соединения: например, приведенный выше синтез этана. Но вы можете использовать метод, который позволяет синтезировать этан из этилового спирта, для получения сложного алкана из какого-то сложного спирта, т. е. для замены HO-группы на водород в любом встретившемся вам соединении. Кроме того, вы приобретете навык в сопоставлении различных классов органических соединений, которые вы уже изучили.

7 Стереохимия. II

7.1. Классификация стереоизомеров

В гл. 3 было дано представление о стереоизомерах как изомерах, отличающихся друг от друга только расположением атомов в пространстве.

В гл. 3 описаны стереоизомеры, называемые *энантиомерами* (зеркальными изомерами); показано, что они могут быть оптически активными и что их существование и их оптическая активность являются результатом *диссимметрии* определенных молекул, т. е. несовместимости таких молекул с их зеркальным изображением; показано, как путем простого рассмотрения структуры молекулы предсказать, может ли данное соединение проявлять этот тип изомерии; даны правила для обозначения конфигурации (R или S) определенного энантиомера.

В разд. 5.6 описаны *диастереомеры*, т. е. стереоизомеры, которые не являются зеркальными изображениями друг друга. Эти диастереомеры принадлежат к типу геометрических изомеров, существование которых обусловлено затрудненным вращением вокруг двойной связи.

В разд. 4.6 показано, что стереоизомеры можно классифицировать не только на основании того, являются ли они зеркальными изображениями друг друга, но также с помощью другой, совершенно независимой классификации, а именно каким путем можно превратить их друг в друга. Таким образом, существуют: а) *конфигурационные изомеры*, превращаемые друг в друга инверсией (обращением) при асимметрическом атоме; б) *геометрические изомеры*, превращаемые в принципе друг в друга вращением вокруг двойной связи; в) *конформационные изомеры*, взаимопревращаемые вращением вокруг простых связей.

Как для геометрических, так и для конформационных изомеров необходимо вращение для превращения изомеров друг в друга, поэтому было предложено называть эти изомеры *поворотными* (или *торсионными*). Геометрические изомеры, таким образом, являются вращательными изомерами относительно двойной связи, а конформационные изомеры — вращательными изомерами относительно простой связи.

Однако с точки зрения возможности практического *выделения* геометрические изомеры ближе к конфигурационным изомерам: взаимопревращение требует разрыва π-связи, и, следовательно, этот процесс протекает с трудом. Конформационные изомеры обычно легко взаимопревращаются благодаря свободному вращению вокруг простых связей.

Для удобства обсуждения и решения задач в данной книге принято следующее (разд. 4.6) «основное правило»: если специально не оговорено, то *термины «стереоизомеры», «энантиомеры» и «диастереомеры» относятся только к конфигурационным изомерам, включая и геометрические изомеры*, но не к конформационным изомерам. Последние будут называться «кон-

формационными изомерами», «конформерами», «конформационными энантиомерами» и «конформационными диастереомерами».

7.2. Реакции стереоизомеров

В разд. 4.32 обсужден простейший тип реакции образования стереоизомеров — синтез диссимметричного соединения из недиссимметричного исходного вещества — и показано, что такой синтез всегда приводит к рацемической модификации.

В настоящей главе можно уже остановиться и на пространственных аспектах химических реакций. Будут обсуждены реакции, в которых *образуются* стереоизомеры, и реакции, в которых они *исчезают*, а также реакции, в которых реагент оптически неактивен, и реакции, в которых реагент оптически активен.

В разд. 4.32 рассмотрено а) превращение недиссимметричной молекулы в диссимметричную с образованием асимметрического атома углерода.

Теперь обсудим следующие реакции:

б) Реакции диссимметричных молекул, при которых не происходит разрыва связей у асимметрического атома углерода. (Одновременно выясним, как такие реакции можно использовать для сопоставления конфигурации одного соединения с другим.)

в) Реакции типа (б), при которых образуется второй асимметрический атом углерода. (При этом познакомимся с диастереомерами другого типа по сравнению с геометрическими изомерами, а также с концепцией *мезо*-формы.)

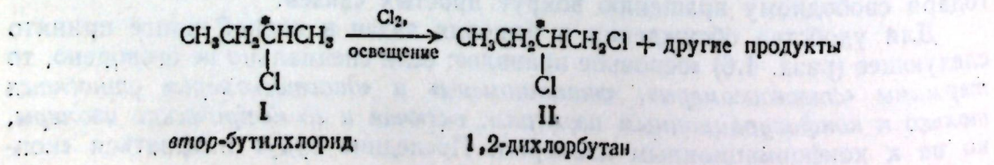
г) Реакции диссимметричного соединения, в которых затрагивается асимметрический атом углерода. (Выясним также, какую информацию о механизмах реакций можно получить из стереохимических исследований.)

д) Реакции диссимметричных соединений с оптически активными реагентами. (Выясним также, как на самом деле получается большинство оптически активных соединений, о которых уже шла речь.)

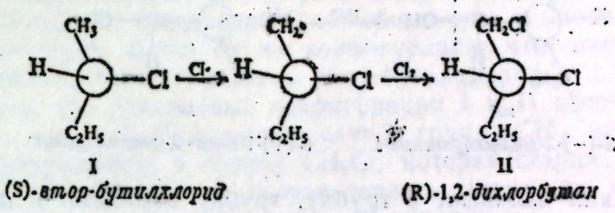
7.3. Реакции диссимметричных молекул. Разрыв связи

Из реакций диссимметричных соединений прежде всего следует рассмотреть реакции с обычными (оптически неактивными) реагентами, в которых *не затрагивается* асимметрический атом углерода. Почему же возник вопрос о разрыве связей?

В качестве примера образования диссимметричных соединений (разд. 4.32) было приведено получение *втор*-бутилхлорида в результате свободнорадикального хлорирования *н*-бутана. Вернемся к полученному *втор*-бутилхлориду и посмотрим, что происходит с ним в условиях свободнорадикального хлорирования. Образуется ряд изомерных дихлорбутанов в зависимости от того, какие положения в молекуле атакуются. (Какие это изомеры?)



Можно взять, например, (S)-*втор*-бутилхлорид (который, как было показано в разд. 4.32, вращает плоскость поляризации вправо) и рассмотреть только реакцию, приводящую к образованию 1,2-дихлорбутана. Собираем модель I исходной молекулы, используя один шар для $—C_2H_5$ и отдельный шар для каждого атома в $—CH_3$. Следуя уже известному механизму, берем —H из $—CH_3$ и заменяем его на —Cl. Поскольку ни на одной из стадий не разрывается ни одна из связей асимметрического атома углерода, получен-



I — (S)-*втор*-бутилхлорид; II — (R)-1,2-дихлорбутан

ная модель обязательно будет иметь конфигурацию II, в которой пространственное расположение относительно асимметрического углерода не изменилось, или, как говорят, *конфигурация сохранилась*: CH_2Cl-группа занимает то же самое положение, которое раньше занимала CH_3-группа. Это является аксиомой стереохимии: молекулы ведут себя точно так же и *реакция, не затрагивающая связи асимметрического атома углерода, происходит с сохранением конфигурации асимметрического атома углерода.*

[Если в процессе реакции *происходит разрыв* связи асимметрического атома углерода, то общее окончательное заключение о стереохимии реакции сделать невозможно, за исключением того, что *более вероятно изменение*, чем сохранение конфигурации. Что происходит на самом деле, зависит от механизма данной реакции (разд. 7.9).]

Задача 7.1. Проводят реакцию свободнорадикального хлорирования (S)-*втор*-бутилхлорида и фракционной перегонкой выделяют различные изомерные продукты. а) Напишите пространственные формулы 1,2-, 2,2- и 1,3-дихлорбутанов, полученных таким путем. Обозначьте каждый энантиомер символом R или S. б) Какие из выделенных фракций будут оптически активными, а какие — оптически неактивными?

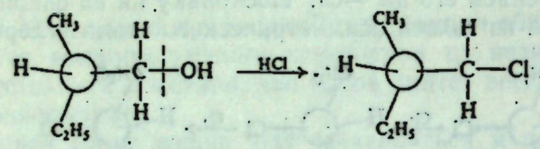
Рассмотрим теперь использование этой аксиомы о разрыве связи для установления взаимоотношений между диссимметричными соединениями.

7.4. Реакции диссимметричных молекул. Относительные конфигурации

В разд. 3.14 говорилось о том, что конфигурацию определенного изомера можно непосредственно установить методом дифракции рентгеновских лучей, который был впервые применен в 1949 г. Бийо к (+)-винной кислоте. Однако это очень трудная и трудоемкая операция и ее можно применить только к некоторым соединениям. Несмотря на это ограничение, в настоящее время известны конфигурации сотен других соединений, поскольку они были сведены химическими методами к (+)-винной кислоте. Большинство этих взаимоотношений было установлено на основании приведенной выше аксиомы, согласно которой *конфигурационная связь между двумя оптически активными соединениями может быть установлена превращением одного в другое реакциями, не затрагивающими асимметрического атома углерода.*

Возьмем в качестве примера (—)-2-метилбутанол-1 (энантиомер, найденный в сивушном масле); он имеет (S)-конфигурацию III. При обработке этого спирта хлористым водородом образуется хлористый алкил, 1-хлор-

2-метилбутан. Не зная механизма этой реакции, можно сказать, что в процессе реакции происходит разрыв связи углерод — кислород. *Ни одна из связей асимметрического атома углерода не затрагивается*, и, следовательно, конфигурация сохраняется, причем $—CH_2Cl$-группа занимает то же самое положение, какое занимала $—CH_2OH$-группа в исходном веществе

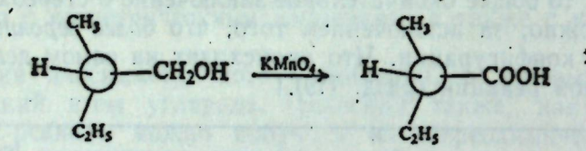


III IV

S-(−)-2-*метилбутанол-1* S-(+)-1-*хлор*-2-*метилбутан*

Хлористый алкил наливают в трубку, трубку помещают в поляриметр и находят, что плоскость поляризации повернута вправо, т. е. продуктом является (+)-1-хлор-2-метилбутан. Так как (—)-2-метилбутанол-1 имеет конфигурацию III, то (+)-1-хлор-2-метилбутан должен иметь конфигурацию IV.

При окислении (—)-2-метилбутанола-1 перманганатом калия образуется 2-метилбутановая кислота, которая вращает плоскость поляризации света вправо. И в этом случае асимметрический атом углерода не затрагивается и (+)-2-метилбутановой кислоте можно приписать конфигурацию V.



III V

(S)-(−)-2-*метилбутанол-1* (S)-(+)-2-*метилбутановая кислота*

Затрагивается ли асимметрический атом углерода в процессе реакции, можно сказать и не зная механизма реакции при рассмотрении формул исходного и конечного веществ, как и было сделано в этих случаях. Однако следует помнить, что в процессе реакции связь может разорваться и образоваться вновь, что может остаться незамеченным. Такого рода ситуации встречаются не часто, и химик-органик может их предвидеть. Стереохимия играет ведущую роль в исследовании реакций: одним из лучших путей обнаружения скрытого разрыва связи является планирование эксперимента таким образом, чтобы разрыв, если он происходит, затрагивал связь с асимметрическим атомом.

Но как же было установлено, что (—)-2-метилбутанол-1 имеет конфигурацию III? Его конфигурация была отнесена к конфигурации другого соединения, а конфигурация этого соединения связана с конфигурацией еще одного и т. д., пока не была получена (+)-винная кислота, конфигурация которой установлена Бийо методом рентгеноструктурного анализа.

Таким образом, (—)-2-метилбутанол-1, (+)-хлорид и (+)-кислота имеют *аналогичные* (или *одинаковые*) конфигурации. Энантиомеры этих соединений — (+)-спирт, (—)-хлорид и (—)-кислота — образуют другой ряд соединений с одинаковой конфигурацией; (—)-спирт и (—)-хлорид, например, имеют *противоположные* конфигурации. Обычно важно узнать, имеют ли два соединения одинаковые или противоположные конфигурации, а не какова истинная конфигурация каждого соединения, т. е. больший интерес представляют *относительные*, а не *абсолютные* конфигурации.

В рассмотренном ряду соединений два из них являются правовращающими, а одно левовращающим. Знак вращения важен как средство для

идентификации определенного изомера (так же как температура кипения или показатель преломления свидетельствует о *цис-* или *транс*-конфигурации бутена-2, *после того как установлены их конфигурации*), но сам факт, что два соединения имеют одинаковый или противоположный знак вращения, значит очень мало; они могут иметь, но могут и не иметь одинаковые конфигурации.

Все три соединения обозначены одинаково символом S только потому, что CH_2Cl и COOH старше, чем CH_2OH. Если заменить хлор на дейтерий, (как это сделать?), то соединение будет обозначено символом R, хотя очевидно, что оно будет иметь ту же конфигурацию, что спирт, галогенид и кислота. Действительно, сравнивая *втор*-бутилхлорид и 1,2-дихлорбутан, можно увидеть, что одинаковые конфигурации I и II обозначены различно — одна S, а другая R; в данном случае группа CH_3, которая младше, чем C_2H_5, превращается в группу CH_2Cl, которая старше. По символам, обозначающим конфигурацию, нельзя сказать, имеют ли два соединения одинаковые или противоположные конфигурации.

Задача 7.2. Какие из приведенных реакций можно использовать для установления относительных конфигураций?

а) $(+)\text{-}C_6H_5CH(OH)CH_3 + PBr_3 \longrightarrow C_6H_5CHBrCH_3$,

б) $(+)\text{-}CH_3CH_2CHClCH_3 + C_6H_6 + AlCl_3 \longrightarrow C_6H_5CH(CH_3)CH_2CH_3$,

в) $(-)\text{-}C_6H_5CH(OC_2H_5)CH_2OH + HBr \longrightarrow C_6H_5CH(OC_2H_5)CH_2Br$,

г) $(+)\text{-}CH_3CH(OH)CH_2Br + NaCN \longrightarrow CH_3CH(OH)CH_2CN$,

д) $(+)\text{-}CH_3CH_2\overset{\overset{O}{\|}}{C}—{}^{18}OCH(CH_3)C_2H_5 + OH^- \longrightarrow$

$\longrightarrow CH_3CH_2COO^- + CH_3CH_2CH({}^{18}OH)CH_3$,

е) $(-)\text{-}CH_3CH_2CHBrCH_3 + C_2H_5O^-Na^+ \longrightarrow C_2H_5—O—CH(CH_3)CH_2CH_3$,

ж) $(+)\text{-}CH_3CH_2CHOHCH_3 \xrightarrow{Na} CH_3CH_2CH(ONa)CH_3 \xrightarrow{C_2H_5Br} C_2H_5OCH(CH_3)CH_2CH_3$.

Задача 7.3. Какой вывод можно сделать из приведенных ниже наблюдений? а) При стоянии в кислом водном растворе оптически активный $CH_3CH_2CH(OH)CH_3$ теряет оптическую активность. б) При стоянии в растворе с иодистым калием оптически активный $C_6H_{13}CHICH_3$ теряет оптическую активность. в) Как вы экспериментально проверите ваши выводы? (См. разд. 4.31).

7.5. *Оптическая чистота*

Реакции, при которых не затрагивается асимметрический атом углерода, могут быть использованы для получения более важной информации — определения удельных вращений оптически чистых соединений. Например, 2-метилбутанол-1, полученный из сивушного масла [и имеющий удельное вращение —5,756° (0,100 рад)], является *оптически чистым*, как и большинство других диссимметричных соединений, выделяемых из природных источников, т. е. он состоит только из одного оптического изомера. При обработке этого соединения хлористым водородом образуется 1-хлор-2-метилбутан, который имеет удельное вращение +1,64° (0,029 рад). В процессе реакции асимметрический центр не затрагивается, и, следовательно, каждая молекула спирта, имеющая конфигурацию III, превращается в молекулу хлорида с конфигурацией IV; поскольку спирт был оптически чистым, то и хлорид с удельным вращением +1,64° (0,029 рад) также будет оптически чистым. Если *максимальное вращение* известно, то можно опреде-

лить оптическую чистоту любого образца 1-хлор-2-метилбутана в течение нескольких минут, измерив его вращение.

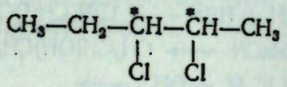
Если вращение образца хлорида составляет +0,82° (0,014 рад), т. е. 50% максимально возможного, то говорят, что его *оптическая чистота* 50%. Образец рассматривают как состоящий из (+)- и (±)-изомеров [а не (+)- и (—)-изомеров]. [*Задача.* Каково процентное содержание (+)- и (—)-изомеров в образце?]

Задача 7.4. Какое удельное вращение будет иметь хлорид, полученный при действии хлористого водорода на 2-метилбутанол-1 с удельным вращением +3,12° (0,054 рад)?

7.6. Стереоизомеры: диастереомеры

Продолжая изучение реакций диссимметричных молекул, в которых не затрагивается асимметрический центр, рассмотрим особый тип реакций, в процессе которых в молекуле возникает новый асимметрический центр. Но прежде необходимо выяснить, какие же стереоизомеры возможны для соединений, содержащих более одного асимметрического атома углерода.

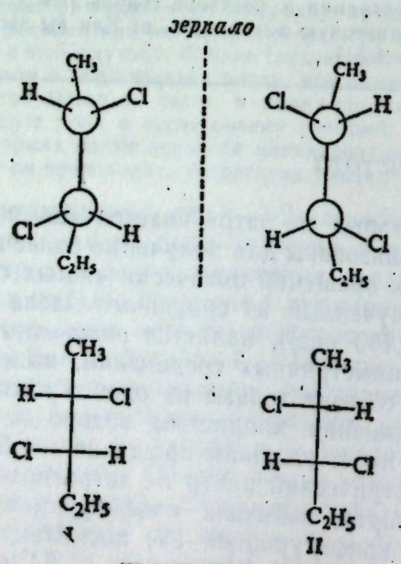
Начнем с 2,3-дихлорпентана.



2,3-дихлорпентан

Это соединение имеет два асимметрических атома углерода (С-2 и С-3). (Какие четыре различные группы связаны с этими углеродными атомами?) Сколько возможно изомеров?

Используя модели, соберем модели структуры I и ее зеркального изображения — структуры II и посмотрим, совместимы ли они. Структуры I и II несовместимы и, следовательно, являются энантиомерами. [Как



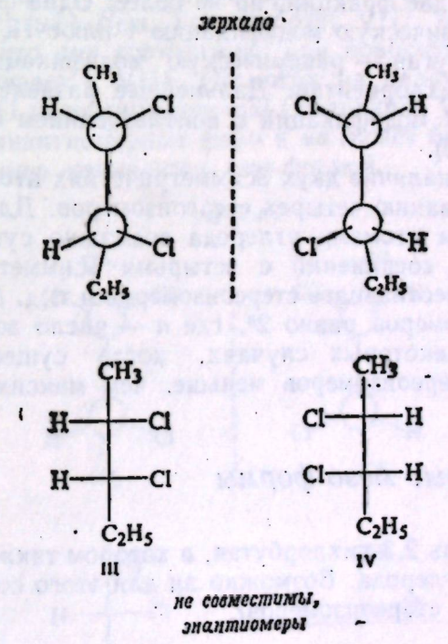
и раньше, можно представить структуры в виде рисунков и мысленно попытаться их совместить. Или можно использовать простые изображения при помощи проекционных формул, не забывая о том, что рисунки нельзя (разд. 3.10) выводить из плоскости бумаги или доски.]

Затем попытаемся превратить структуру I в структуру II вращением вокруг углерод-углеродных связей. Оказывается, что их нельзя превратить друг в друга таким путем, и, следовательно, это не конформационные изомеры. Они являются конфигурационными изомерами; каждый из них может сохранять свою идентичность и, если его отделить от соответствующего зеркального изомера, проявлять оптическую активность.

Существуют ли какие-нибудь другие стереоизомеры 2,3-дихлорпентана? Можно собрать структуру III, которая несовместима ни с I, ни II; структура III, естественно, не является зеркальным изображением ни одной из них. Как же относятся III и I друг к другу; III и II? Как уже говорилось, *стереоизомеры, которые не являются энантиомерами, называются* диастереомерами. Соединение III — диастереомер по отношению к соединениям I и II.

Структуру III нельзя превратить в структуру I или II вращением вокруг простых связей, и, следовательно, в данном случае имеются конфигурационные стереоизомеры, которые будут сохранять свою идентичность и которые в принципе можно выделить.

Будет ли структура III диссимметричной? Используя модели, построим ее зеркальное изображение — структуру IV; легко обнаружить, что она несовместима со структурой III (и не превращается в нее).



Структуры III и IV представляют вторую пару энантиомеров. Как и соединение III, соединение IV является диастереомером соединений I и II.

Используя правила, данные в разд. 3.17, можно обозначить соединение I как (2S,3S)-2,3-дихлорпентан, а II — как (2R,3R)-2,3-дихлорпентан; аналогично соединения III и IV являются соответственно (2S,3R)- и (2R,3S)-изомерами. Эти обозначения помогают проанализировать связь между стереоизомерами. Как энантиомеры, соединения I и II имеют противоположные, т. е. зеркальные, конфигурации обоих асимметрических атомов

углерода: 2S,3S и 2R,3R. Как диастереомеры, соединения I и III имеют противоположные конфигурации одного асимметрического атома углерода и одинаковую конфигурацию другого: 2S,3S и 2S,3R.

Что касается химических и физических свойств, то эти диастереомеры относятся друг к другу, как и другие уже рассмотренные диастереомеры (геометрические изомеры, разд. 5.6). Диастереомеры имеют одинаковые функциональные группы и, следовательно, проявляют сходные химические свойства; однако эти свойства не идентичны. В реакции двух диастереомеров с данным реагентом ни исходные вещества, ни переходные состояния не являются зеркальными изображениями друг друга, и, следовательно, кроме как в результате случайного совпадения, не будут иметь одинаковые энергии. Величины $E_{акт}$ будут различными, и, следовательно, будут различными и скорости реакции.

Диастереомерам присущи различные физические свойства: температуры плавления и кипения, растворимость в данном растворителе, плотности, показатели преломления и т. д. Удельное вращение диастереомеров различно, вращение может быть одинакового или противоположного знака или даже быть равным нулю.

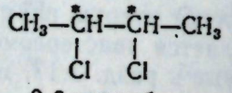
Как и в случае геометрических изомеров, диастереомеры можно, по крайней мере в принципе, разделить: фракционной перегонкой, поскольку различны их температуры кипения; фракционной перекристаллизацией, так как различна их растворимость; хроматографически, поскольку различны форма и полярность их молекул.

Если дана смесь четырех стереоизомерных 2,3-дихлорпентанов, то ее можно разделить на две фракции, но не более. Одна фракция будет представлять собой рацемическую модификацию I плюс II, (2S,3S; 2R,3R)-2,3-дихлорпентан, а другая — рацемическую модификацию III плюс IV, (2S,3R; 2R,3S)-2,3-дихлорпентан. Дальнейшее разделение требует расщепления рацемических модификаций с использованием оптически активных реагентов (разд. 7.10).

Таким образом, наличие двух асимметрических атомов углерода может привести к существованию четырех стереоизомеров. Для соединений с тремя асимметрическими атомами углерода возможно существование восьми стереоизомеров; для соединений с четырьмя асимметрическими атомами углерода возможно шестнадцать стереоизомеров и т. д. Максимальное число возможных стереоизомеров равно 2^n, где n — число асимметрических атомов углерода. [В некоторых случаях, когда существуют *мезо*-формы разд. 7.7), число стереоизомеров меньше, чем максимально возможное.]

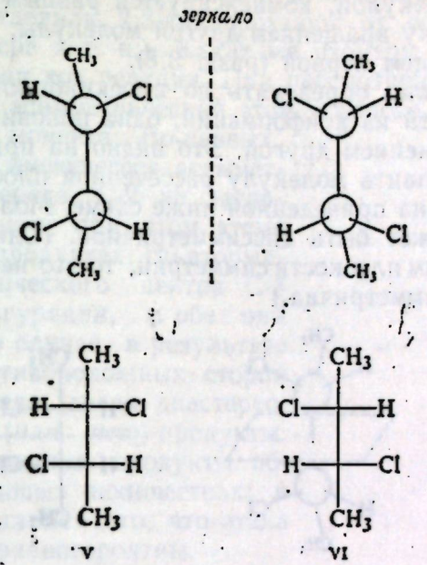
7.7. Стереоизомеры: мезо-формы

Рассмотрим теперь 2,3-дихлорбутан, в котором также имеется два асимметрических атома углерода. Возможно ли для этого соединения существование тоже четырех стереоизомеров?

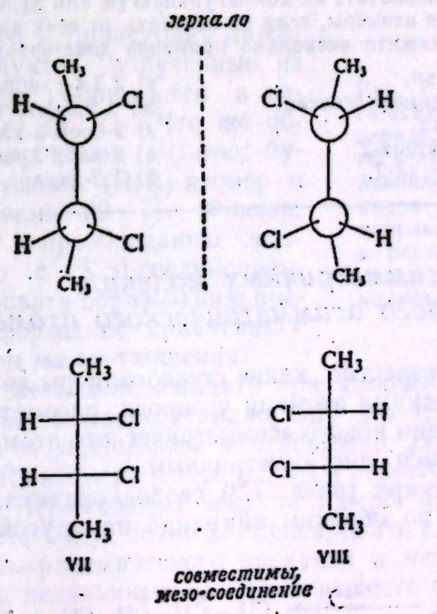


2,3-дихлорбутан

Используя модели, как это делалось ранее, получаем сначала две структуры V и VI. Это зеркальные изображения, которые не совместимы и не взаимопревращаемы; поэтому они являются энантиомерами (конфигурационными изомерами), и каждый из них должен быть оптически активным.



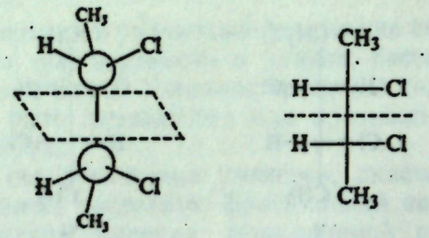
Далее соберем модель VII и увидим, что этот изомер является диастереомером по отношению к V и VI. Таким образом, имеется три стереоизомера; существует ли четвертый? *Нет*. Если собрать VIII, зеркальное изображение VII, то видно, что они совместимы; при повороте на 180° (3,141 рад) структура VII совпадает с VIII. Несмотря на наличие асимметрических атомов, молекула VII недиссимметрична. Соединение VII не может существовать в виде двух энантиомерных форм и не может быть оптически активным. Этот стереоизомер называется *мезо*-формой.



***мезо*-Форма** — *это соединение, молекулы которого совместимы с их зеркальными изображениями, хотя они и имеют асимметрические атомы углерода.* *мезо*-Форма оптически неактивна по той же причине, что и любое

другое соединение, молекулы которого недиссимметричны: вращение, вызываемое одной молекулой, компенсируется равным по величине и противоположным по знаку вращением другой молекулы, которая является зеркальным изображением первой (разд. 3.8).

мезо-Форму можно определить по проекционной формуле; в ней, по крайней мере в одной из конформаций, одна половина молекулы является зеркальным изображением другой. Это видно на примере *мезо*-2,3-дихлорбутана, если представить молекулу рассеченной плоскостью, как показано пунктирной линией на приведенной ниже схеме. Молекула имеет плоскость симметрии и не может быть диссимметричной. (Однако следует помнить, что если мы не видим плоскости симметрии, то это не обязательно означает, что молекула диссимметрична.)



Следуя правилам, данным в разд. 3.17, можно обозначить структуру V как (S,S)-2,3-дихлорбутан и структуру VI как (R,R)-2,3-дихлорбутан. *мезо*-Форма VII обозначается как (R,S)-2,3-дихлорбутан; зеркальное отношение между концами молекулы находится в соответствии с противоположным обозначением R и S двух асимметрических атомов углерода. [Конечно, не все (R,S)-изомеры являются *мезо*-формами, а только те, у которых две половины молекулы химически эквивалентны.]

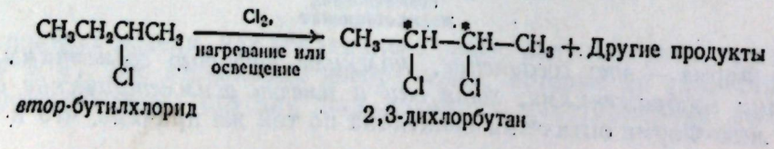
Задача 7.5. Напишите стереохимические формулы всех возможных стереоизомеров следующих соединений и обозначьте их конфигурацию (R или S). Отметьте пары энантиомеров и *мезо*-формы. Какие изомеры, если их отделить от всех других изомеров, будут оптически активными. Укажите несколько примеров диастереомеров.

а) 1,2-дибромпропан,
б) 3,4-дибром-3,4-диметилгексан,
в) 2,4-дибромпентан,
г) гликоль из пентена-2,
д) гликоль из бутена-2,
е) 2,3,4-трибромгексан,
ж) 1,2,3,4-тетрабромбутан,
з) 2-бром-3-хлорбутан,
и) 1-хлор-2-метилбутан,
к) 1,3-дихлор-2-метилбутан.

7.8. Реакции диссимметричных молекул. Образование второго асимметрического атома углерода

Поскольку уже известно, какие стереоизомеры возможны у соединений с двумя асимметрическими атомами углерода, рассмотрим, что же происходит при возникновении нового асимметрического атома углерода в соединении, уже являющемся диссимметричным.

Вернемся к примеру (разд. 7.3) свободнорадикального хлорирования *втор*-бутилхлорида, но обратим внимание на другой продукт реакции — 2,3-дихлорбутан



Предположим, что в реакцию вводился оптически активный *втор*-бутилхлорид, например (S)-изомер; после окончания хлорирования и фракционной перегонки отделили 2,3-дихлорбутаны от остальных продуктов (1,2-изомера, 2,2-изомера и т. п.). Какие же изомеры следует ожидать?

На рис. 7.1 показан ход реакции. При рассмотрении реакций, в которых возникает второй асимметрический атом углерода, необходимо учитывать следующие три момента. Во-первых, поскольку связи уже имеющегося асимметрического атома углерода С-2 не затрагиваются, конфигурация при этом атоме сохраняется во всех продуктах. Во-вторых, для нового асимметрического центра С-3 возможны две конфигурации, и обе они возникают, в данном случае в результате атаки (*а*) и (*б*) с противоположных сторон плоской части радикала, давая диастереомерные S,S- и R,S (или *мезо*)-продукты. В-третьих, диастереомерные продукты образуются в неодинаковых количествах; в данном случае вследствие того, что атака (*а*) и атака (*б*) не равновероятны.

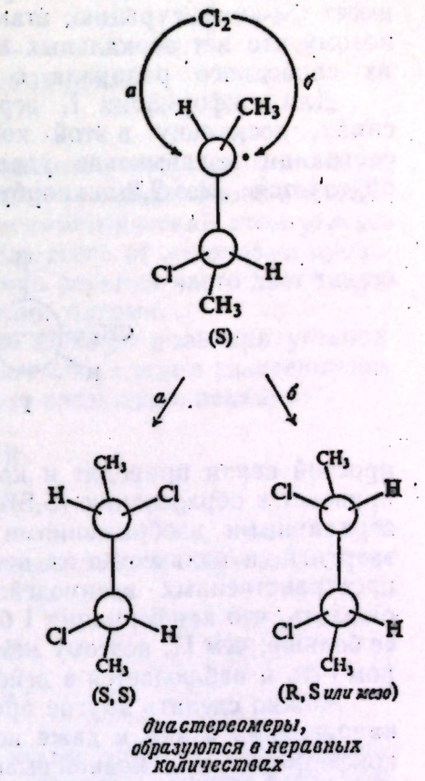


Рис. 7.1. Образование второго асимметрического атома углерода. Конфигурация первого асимметрического атома не изменяется. Присоединение хлора происходит по двум направлениям, (*а*) или (*б*), в результате чего образуются диастереомеры в неравных количествах.

В разд. 4.32 было показано, что возникновение первого асимметрического атома углерода в соединении приводит к равным количествам энантиомеров, т. е. к оптически неактивной рацемической модификации. В данном случае возникновение нового асимметрического атома углерода в соединении, которое уже было оптически активным, приводит к оптически активному продукту, содержащему неодинаковые количества диастереомеров.

Предположим (это и происходит на самом деле), что продукты, полученные из (S)-*втор*-бутилхлорида, образуются в отношении S,S : *мезо* = 29 : 71. Что же образуется при хлорировании (R)-*втор*-бутилхлорида? Образуются (R,R)-изомер и *мезо*-форма в отношении 29 : 71. Фактор, благоприятствующий преобладанию *мезо*-формы по сравнению с (S,S)-соединением, будет благоприятствовать образованию преимущественно *мезо*-формы по сравнению с (R,R)-продуктом в том же соотношении.

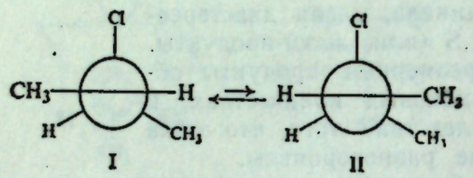
И наконец, что же можно ожидать при хлорировании оптически неактивного рацемического *втор*-бутилхлорида? Из (S)-изомера образуется смесь (S,S)-продукта и *мезо*-формы в отношении 29 : 71; из (R)-изомера образуется смесь (R,R)-изомера и *мезо*-формы в отношении 29 : 71. Поскольку количества (S)- и (R)-исходных веществ совершенно одинаковы, то два ряда конечных веществ будут точно компенсировать друг друга, и в результате получается смесь рацемического продукта и *мезо*-формы в отношении 29 : 71. Из оптически неактивных исходных веществ образуются оптически неактивные конечные вещества.

Дополнительного рассмотрения требует вопрос, почему диастереомерные продукты образуются в неодинаковых количествах? Почему атака сво-

бодного радикала, как показано на рис. 7.1, не равновероятна? Это связано с тем, что в радикале уже есть асимметрический атом углерода.

В разд. 4.32 было показано, что произвольная атака с двух сторон *втор*-бутильного радикала обусловлена не симметрией любой свободнорадикальной молекулы, а произвольным распределением этих молекул между их зеркальными конформациями. Но рассматриваемый в данном случае свободный радикал уже содержит асимметрический атом углерода, который имеет (S)-конфигурацию; атака такого радикала не является произвольной, потому что нет зеркальных конформаций: они могут образоваться только из свободного радикала с (R)-конфигурацией.

Для конформации I, вероятно, более предпочтительной будет атака снизу, поскольку в этой конформации два атома хлора в переходном состоянии максимально удалены друг от друга; в результате этой атаки образуется *мезо*-2,3-дихлорбутан. Вращение на 180° (3,14 рад) вокруг



простой связи приводит к конформации II. Атака снизу конформации II приведет к образованию (S,S)-изомера. Но конформации I и II не являются зеркальными изображениями друг друга, они не обладают одинаковой энергией, и количества их неодинаковы. В частности, вследствие меньших пространственных взаимодействий между метильными группами можно ожидать, что конформация I будет более устойчивой и, следовательно, доля ее больше, чем II, поэтому *мезо*-форма должна преобладать над (S,S)-изомером (что и наблюдается в действительности).

Можно сделать другое предположение относительно предпочтительного направления атаки и даже по-иному оценить относительные устойчивости конформеров, но основной вывод будет тот же: два диастереомера образуются в неодинаковых количествах.

В данном случае, так же как и раньше, принято, что относительные скорости конкурирующих реакций — образование *мезо*-формы и образование (S,S)-изомера — зависят от относительных количеств конформеров исходных веществ (разд. 4.32). Если же относительные скорости зависят от относительной устойчивости двух переходных состояний, то все равно приходят к тому же самому выводу: скорости образования двух продуктов не будут одинаковыми — в данном случае вследствие того, что переходные состояния не являются зеркальными изображениями друг друга и, следовательно, устойчивость их будет различна. (Можно даже предсказать, что *мезо*-форма будет преобладать, поскольку то же самое взаимоотношение между метильными группами, которое делает конформацию I более устойчивой, сделает более устойчивым переходное состояние, соответствующее конформации I.)

Задача 7.6. Ответьте на следующие вопросы об образовании 2,3-дихлорбутана из (R)-*втор*-бутилхлорида: а) Нарисуйте конформации (III и IV) промежуточных радикалов, соответствующих приведенным выше соединениям I и II. б) Как конформации III и IV относятся друг к другу? в) Сравните отношение III : IV и отношение I : II. г) Считая, что направление предпочтительной атаки хлором такое же, как и для I и II, предскажите, какие стереоизомерные продукты можно ожидать из III; из IV? д) Какой продукт будет преобладать? е) Исходя из соотношения продуктов, реально полученных из (S)-*втор*-бутилхлорида, каково будет соотношение продуктов, полученных из (R)-*втор*-бутилхлорида?

Задача 7.7. Полученные в результате каждой из приведенных ниже реакций продукты разделены тщательной фракционной перегонкой. Сколько фракций будет в каждой реакции? Напишите пространственные формулы соединений, составляющих каждую фракцию, и обозначьте их по системе R, S. Будут ли все собранные фракции оптически активны?

а) Монохлорирование (R)-*втор*-бутилхлорида при 300 °С,
б) монохлорирование рацемического *втор*-бутилхлорида при 300 °С,
в) монохлорирование рацемического 1-хлор-2-метилбутана при 300 °С,
г) присоединение брома к (S)-3-бромбутену-1.

7.9. *Реакции диссимметричных молекул. Механизм свободнорадикального хлорирования*

До сих пор обсуждались только те реакции диссимметричных молекул, в которых не затрагивался асимметрический атом углерода. Какова же стереохимия реакций, в которых затрагивается асимметрический атом углерода? Она *зависит* от многих факторов, и прежде всего от *механизма* происходящей реакции, поэтому изучение стереохимии реакции часто дает такую информацию, которую нельзя получить другими путями.

Например, изучение стереохимии сыграло важную роль при установлении механизма, который лежит в основе всего обсуждения галогенирования алканов (гл. 4). Стадиями роста цепи будут следующие реакции:

(2а) $$X\cdot + RH \longrightarrow HX + R\cdot$$

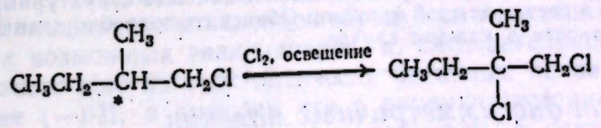
(3а) $$R\cdot + X_2 \longrightarrow RX + X\cdot$$

До 1940 г. имевшиеся данные находились в соответствии и с другим альтернативным механизмом

(2б) $$X\cdot + RH \longrightarrow RX + H\cdot$$

(3б) $$H\cdot + X_2 \longrightarrow HX + X\cdot$$

Для того чтобы сделать выбор между этими двумя механизмами, Х. Браун, М. Хараш и Т. Чао (Чикагский университет) провели фотохимическое галогенирование оптически активного (S)-(+)-1-хлор-2-метилбутана. Число полученных изомерных продуктов соответствовало атаке различных положений молекулы. (*Задача.* Какие это продукты?) Ученые сконцентрировали свое внимание только на одном из этих продуктов, а именно на 1,2-дихлор-2-метилбутане, образующемся в результате замещения у асимметрического атома углерода (С-2).

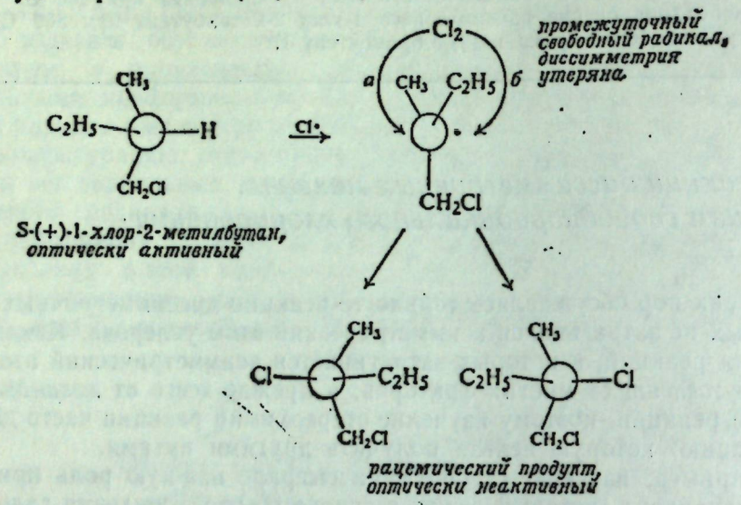


(S)-(+)-1-хлор-2-метилбутан, оптически активный

(±)-1,2-дихлор-2-метилбутан, оптически неактивный

Они планировали эксперимент следующим образом. Два механизма отличаются лишь тем, является ли свободный алкильный радикал промежуточным соединением или нет. Предполагалось, что наиболее вероятной структурой для такого радикала будет *плоская* (как оказывается, она очень вероятна) и радикал должен потерять свою диссимметрию. Присоединение хлора с любой из сторон будет равновероятно, и в результате должен обра-

зоваться оптически неактивный рацемический продукт. Другими словами, реакция будет протекать *с рацемизацией*.



В случае альтернативного механизма, при котором хлор непосредственно замещает водород в молекуле, нельзя было предсказать точного результата реакции; можно было только предположить, что образование оптически неактивного продукта крайне мало вероятно: нет причин ожидать, что атака *с тыльной стороны* (со стороны, противоположной водороду) будет происходить в такой же степени, как и атака *с фронта*. (В аналогичных ионных реакциях атака происходит исключительно со стороны, противоположной уходящей группе.)

Тщательной фракционной перегонкой был выделен 1,2-дихлор-2-метилбутан из реакционной смеси, который оказался оптически неактивным. Из этого исследователи сделали вывод, что правильным будет механизм, включающий стадию образования свободного радикала [(2а), (3а)]. Этот механизм принят в настоящее время, и на работу Брауна, Хараша и Чао часто ссылаются как на доказательство стереохимического поведения свободных радикалов, хотя первоначальная цель работы была иной.

Стереохимические исследования позволяют химику-органику выяснить, что же действительно происходит в химической реакции.

Задача 7.8. При свободнорадикальном хлорировании (S)-(+)-1-хлор-2-метилбутана образуется всего шесть фракций, имеющих формулу $C_5H_{10}Cl_2$. Четыре фракции оптически активны, а две фракции оптически неактивны. Напишите структурные формулы соединений, входящих в состав каждой фракции. Объясните подробно наличие или отсутствие оптической активности в каждом случае.

7.10. Реакции диссимметричных молекул с оптически активным реагентами. Расщепление

До сих пор в этой главе рассматривались реакции диссимметричных соединений с оптически неактивными реагентами. Теперь обратимся к реакциям с оптически активными реагентами и рассмотрим одно из наиболее важных применений этих реагентов: **расщепление рацемической модификации**, т. е. *разделение рацемической модификации на энантиомеры.*

Известно (разд. 4.32), что при образовании диссимметричных соединений из оптически неактивных соединений продукт представляет собой рацемическую модификацию. Уже указывалось, что энантиомеры, входящие

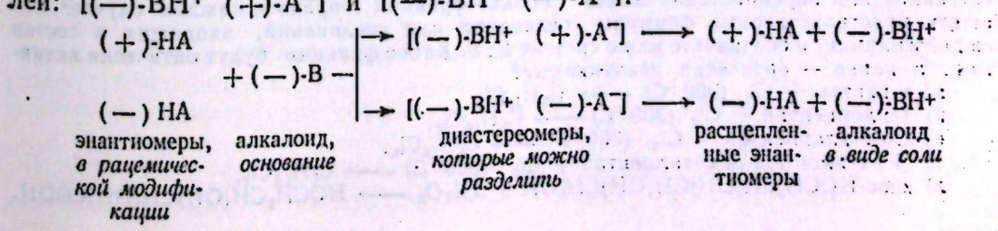
в состав рацемической модификации, имеют одинаковые физические свойства (кроме направления вращения поляризованного света) и, следовательно, их нельзя разделить обычными методами: фракционной перегонкой или фракционной кристаллизацией. В этой книге часто упоминаются эксперименты, проводимые с оптически активными соединениями, такими, как (+)-*втор*-бутиловый спирт, (—)-2-бромоктан, (—)-α-фенилэтилхлорид, (+)-α-фенилпропиоамид. Как же получаются такие оптически активные соединения?

Некоторые оптически активные соединения выделяют из природных источников, поскольку в живых организмах обычно образуется только один из двух возможных энантиомеров. Так, только (—)-2-метилбутанол-1 образуется при ферментативном брожении зерна и только (+)-молочная кислота $CH_3CH(OH)COOH$ возникает в работающей мышце; только (—)-яблочная кислота $HOOCCH_2CH(OH)COOH$ образуется во фруктовом соке и только (—)-хинин выделяют из коры хинного дерева. Нам приходится иметь дело с оптически активными веществами гораздо чаще, чем можно было бы предположить. Мы едим оптически активный хлеб и оптически активное мясо, живем в дома.., носим одежду и читаем книги из оптически активной целлюлозы. Белки, из которых состоят наши мускулы и другие органы, гликоген в печени и в крови человека, ферменты и гормоны, которые обеспечивают рост и регулируют жизненные процессы в организме человека, — все они оптически активны. Природные вещества оптически активны, потому что ферменты, которые катализируют их образование (и часто являются сырьем, из которого они образуются), сами по себе оптически активны. Что же касается первоначального появления оптически активных веществ в природе, то здесь можно только высказывать предположения.

Из природных оптически активных соединений можно получить другие оптически активные соединения. Например, было показано, как можно превратить (—)-2-метилбутанол-1 в соответствующий хлорид или кислоту без потери оптической активности (разд. 7.4); эти оптически активные соединения можно превратить во многие другие.

Большинство оптически активных соединений получают расщеплением рацемической модификации, т. е. разделением рацемической модификации на энантиомеры. Большинство таких расщеплений проводится с помощью оптически активных реагентов; эти реагенты обычно выделяют из природного сырья.

Бóльшая часть известных процессов расщепления основана на реакции органических оснований с органическими кислотами с образованием солей. Предположим, например, что имеется рацемическая кислота (±)-HA. Из различных растений выделены очень сложные основания, называемые *алкалоидами* (т. е. *подобные основанию*), например кокаин, морфин, стрихнин и хинин. Большинство алкалоидов образуется в растениях только в виде одного из двух возможных энантиомеров, и, следовательно, они оптически активны. Возьмем одно из этих оптически активных оснований, например левовращающее (—)-B, и смешаем его с рацемической кислотой (±)-HA. Кислота присутствует в виде двух энантиомеров, а основание — только в виде одного; следовательно, они образуют кристаллы двух различных солей: [(—)-BH^+ (+)-A^-] и [(—)-BH^+ (—)-A^-].



Каково же взаимоотношение между солями? Молекулы их не совместимы, поскольку их кислотные части не совместимы. Они не являются зеркальными изображениями, поскольку фрагменты основания не будут зеркальным изображением друг друга. Эти соли представляют собой стереоизомеры, но не энантиомеры, а *диастереомеры*.

Эти диастереомерные соли, естественно, имеют различные физические свойства, в том числе и растворимость в данном растворителе. Поэтому их можно разделить фракционной кристаллизацией. После того как соли разделены, из них можно выделить оптически активные кислоты добавлением сильной минеральной кислоты, которая вытесняет более слабую органическую кислоту. Если соль тщательно очищена рядом повторных кристаллизаций для удаления следов ее диастереомера, то полученная кислота будет *оптически чистой*. Для расщепления кислот обычно используют алкалоиды: (—)-бруцин, (—)-хинин, (—)-стрихнин и (+)-цинхонин.

Расщепление органических оснований проводится с помощью обратного процесса — с использованием природных оптически активных кислот, например (—)-молочной кислоты. Расщепление спиртов, которое имеет важное значение в синтезе, представляет особую проблему: поскольку спирты не являются ни кислотами, ни основаниями, их нельзя расщепить непосредственно через соли. Тем не менее их можно расщепить с помощью довольно остроумного изменения только что описанного метода: к спирту присоединяют кислотное звено, которое позволяет получить соль, а после разделения солей, когда оно уже не нужно, его удаляют (разд. 29.7).

Можно расщепить и другие соединения, кроме кислот, оснований и спиртов. И хотя конкретные химические процессы могут отличаться от только что описанного процесса образования соли, принцип остается тот же: **рацемическая модификация действием оптически активного реагента превращается в смесь диастереомеров, которую затем можно разделить.**

ЗАДАЧИ

1. Напишите пространственные формулы всех возможных стереоизомеров для следующих соединений. Укажите пары энантиомеров и *мезо*-формы. Укажите, какие изомеры, если их отделить от всех других стереоизомеров, будут оптически активными. Обозначьте один из изомеров для каждого соединения по системе R, S.

а) $CH_3CHBrCH(OH)CH_3$,

б) $CH_3CHBrCHBrCOOH$,

в) $C_6H_5CH(CH_3)CH(CH_3)C_6H_5$,

г) $CH_3CH_2CH(CH_3)CH_2CH_2CH(CH_3)CH_2CH_3$,

д) $CH_3CH(C_6H_5)CHOHCH_3$,

е) $CH_3CH(OH)CH(OH)CH(OH)COOH$,

ж) $HOCH_2(CHOH)_3CH_2OH$,

з) CH_2—$CHCl$; соберите модели,
CH_2—$CHCl$

и) CH_2——$CHCl$
$CHCl$—CH_2

к) 3,6-диметилоктен-4,

л) метилэтил-*н*-пропил-*н*-бутиламмонийхлорид $(RR'R''R'''N)^+Cl^-$ (разд. 1.10),

м) метилэтил-*н*-пропил-*втор*-бутиламмонийхлорид.

2. Продукты каждой из приведенных ниже реакций разделены тщательной фракционной перегонкой или перекристаллизацией. Сколько фракций собрано в каждом случае? Напишите пространственные формулы соединения или соединений, входящих в состав каждой фракции, и обозначьте их по системе R, S. Какие фракции будут оптически активными, а какие — оптически неактивными?

а) *н*-пентан + Cl_2 (300 °C) ⟶ $C_5H_{11}Cl$,

б) 1-хлорпентан + Cl_2 (300 °C) ⟶ $C_5H_{10}Cl_2$,

в) (S)-2-хлорпентан + Cl_2 (300 °C) ⟶ $C_5H_{10}Cl_2$,

г) (R)-2-хлор-2,3-диметилпентан + Cl_2 (300 °C) ⟶ $C_7H_{14}Cl_2$,

д) *мезо*-$HOCH_2CH(OH)CH(OH)CH_2OH$ + HNO_3 ⟶ $HOCH_2CH(OH)CH(OH)COOH$,

е) (R)-*втор*-бутилхлорид + KOH (спирт.),

ж) 2-метилпентан + CH_2N_2 (освещение),

з) (S)-3-хлорбутен-1 + HCl,

и) рацемический $C_6H_5COCH(OH)C_6H_5$ + H_2, катализатор ⟶ $C_6H_5CH(OH)CH(OH)C_6H_5$.

3. Укажите абсолютные конфигурации и обозначьте по системе R, S соединения A—E.

а) (R)-$HOCH_2CH(OH)CH{=}CH_2$ + холодный щелочной раствор $KMnO_4$ ⟶ А (оптически активное) + Б (оптически неактивное),

б) (S)-1-хлор-2-метилбутан + Na ⟶ В,

в) (R,R)-$HOCH_2CH(OH)CH(OH)CH_2OH$ + HBr ⟶ Г [$HOCH_2CH(OH)CH(OH)CH_2Br$],

г) (R)-3-метил-2-этилпентен-1 + H_2/Ni ⟶ Д (оптически активное) + Е (оптически неактивное).

4. Избыток рацемической кислоты $CH_3CHClCOOH$ реагирует с (S)-2-метилбутанолом-1 с образованием эфира $CH_3CHClCOOCH_2CH(CH_3)CH_2CH_3$; реакционную смесь тщательно разгоняют и собирают три фракции, каждая из которых оптически активна. Напишите пространственные формулы соединения или соединений, входящих в состав каждой фракции.

5. Объяснение рацемизации, сопровождающей хлорирование 1-хлор-2-метилбутана (разд. 7.9), основано на допущении плоского строения радикала; тем не менее не считают, что работа Брауна, Хараша и Чао установила плоское строение свободного радикала. Почему? Какое другое строение свободного радикала также находится в соответствии со стереохимией хлорирования? (См. разд. 22.6.)

---

8 | Алкины и диены

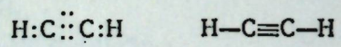
8.1. Введение

Общая формула алканов C_nH_{2n+2}, общая формула алкенов C_nH_{2n}. В этой главе рассматриваются два типа углеводородов, имеющих одну и ту же общую формулу C_nH_{2n-2}, — **алкины** и **диены**. Как видно из формулы, они содержат еще меньше водорода, чем алкены, и проявляют еще большую степень ненасыщенности. Несмотря на одинаковую общую формулу, алкины и диены имеют различные функциональные группы и, следовательно, обладают различными свойствами.

АЛКИНЫ

8.2. Строение ацетилена. Тройная углерод-углеродная связь

Простейший представитель ряда алкинов — ацетилен C_2H_2. Тот же подход, что был использован при построении этилена (разд. 5.2), приводит к строению, в котором атомы углерода имеют *три* общие электронные пары, т. е. связаны *тройной связью*. **Тройная углерод-углеродная связь** *является отличительной особенностью строения алкинов.*



ацетилен

Квантовомеханический подход дает следующее представление о тройной углерод-углеродной связи. Для образования связей с двумя другими атомами углерод использует две эквивалентные гибридные орбитали: *sp*-орбитали, образованные комбинацией *одной* *s*- и *одной* из *p*-орбиталей. Эти *sp*-орбитали расположены на прямой линии, проходящей через ядра атомов углерода; угол между двумя орбиталями составляет, таким образом, 180° (3,141 рад). При таком **линейном** расположении гибридные орбитали максимально удалены друг от друга (рис. 8.1). Так же как взаимное отталкивание орбиталей приводит к четырем тетраэдрическим или трем тригональным связям, так в данном случае оно приводит к двум линейным связям.

Если расположить два атома углерода и два атома водорода ацетилена так, чтобы орбитали максимально перекрывались, то получается структура, приведенная на рис. 8.2.

Ацетилен — *линейная молекула*, в которой все четыре атома расположены на одной прямой. Связи углерод — водород и углерод — углерод обладают цилиндрической симметрией относительно линии, соединяющей ядра, и, следовательно, являются σ-связями.

Однако построение молекулы еще не закончено. При образовании уже описанных *sp*-орбиталей каждый атом углерода использует только одну из трех имеющихся *p*-орбиталей; остается еще две *p*-орбитали. Каждая из

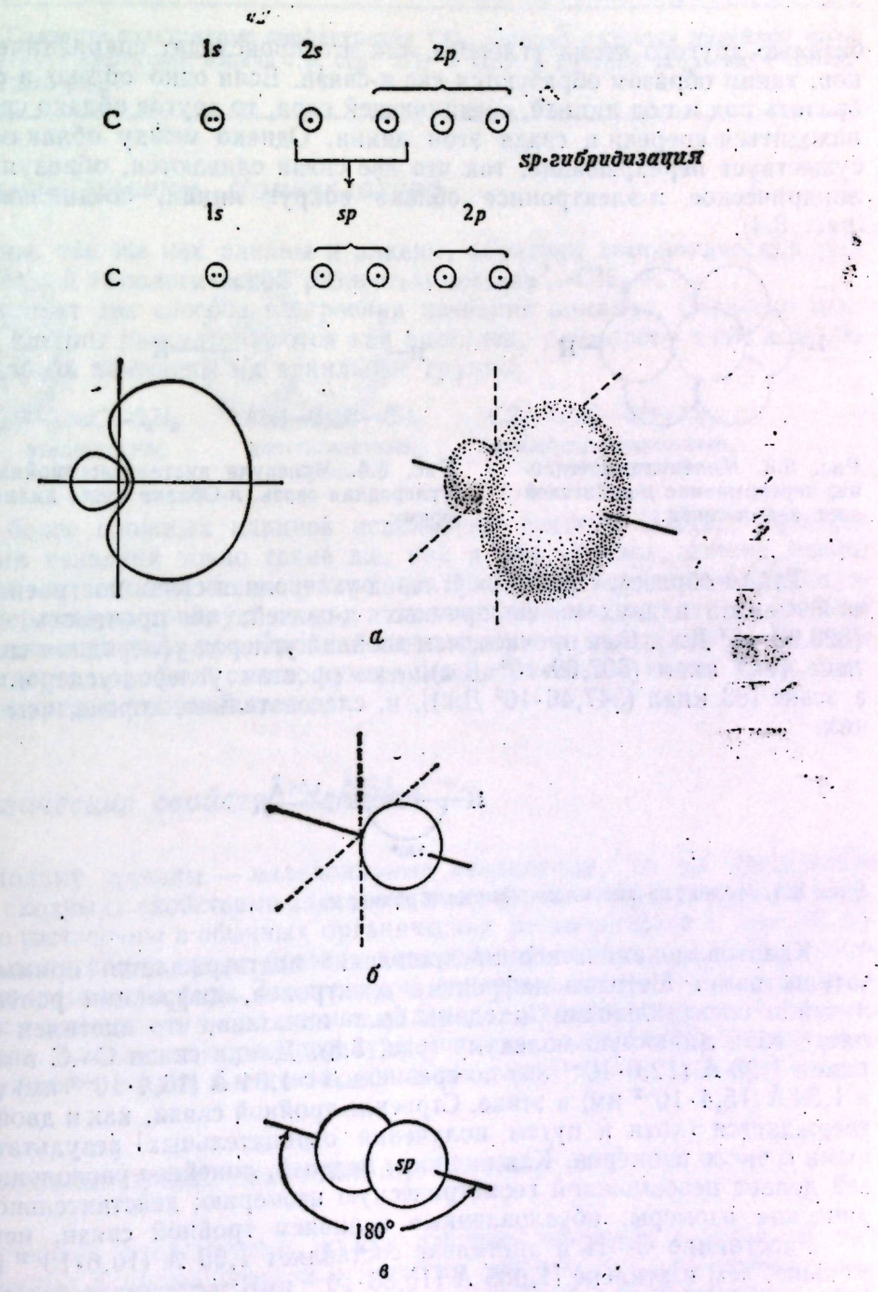


Рис. 8.1. Атомные гибридные *sp*-орбитали.

а — поперечный разрез и приблизительная форма одной орбитали; орбиталь сильно ориентирована вдоль одной оси; *б* — изображение в виде сферы (маленькая часть за плоскостью рисунка не представлена); *в* — две орбитали, оси которых лежат на одной прямой.

них состоит из двух равных частей, оси которых перпендикулярны осям другой *p*-орбитали и линии *sp*-орбиталей (рис. 8.3); каждая *p*-орбиталь занята одним электроном. Каждая *p*-орбиталь может перекрываться с *p*-ор-

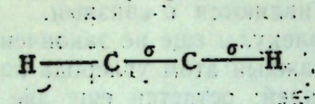


Рис. 8.2. Молекула ацетилена; показаны только σ-связи.

биталью другого атома углерода, так что происходит спаривание электронов; таким образом образуются две π-связи. Если одно облако π-связи изобразить над и под линией, соединяющей ядра, то другое облако связи будет находиться спереди и сзади этой линии. Однако между облаками связей существует перекрывание, так что две связи сливаются, образуя одно цилиндрическое π-электронное облако вокруг линии, соединяющей ядра (рис. 8.4).

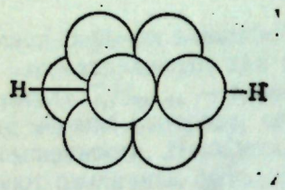


Рис. 8.3. Молекула ацетилена; перекрывание *p*-орбиталей дает две π-связи.

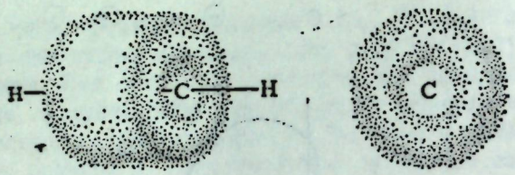


Рис. 8.4. Молекула ацетилена; тройная углерод-углеродная связь. π-Облако имеет цилиндрическую форму.

Таким образом «тройная» углерод-углеродная связь построена из прочной σ-связи и двух менее прочных π-связей; ее прочность 198 ккал ($828{,}98 \cdot 10^3$ Дж). Она прочнее, чем двойная углерод-углеродная связь в этилене [145 ккал ($607{,}09 \cdot 10^3$ Дж)] или простая углерод-углеродная связь в этане [83 ккал ($347{,}46 \cdot 10^3$ Дж)], и, следовательно, короче, чем любая из них.

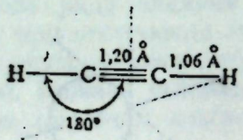


Рис. 8.5. Молекула ацетилена; форма и размеры.

Квантовомеханическое представление подтверждается прямыми доказательствами. Методом дифракции электронов, дифракции рентгеновских лучей и спектральными методами было показано, что ацетилен представляет собой линейную молекулу (рис. 8.5). Длина связи C—C в ацетилене равна 1,20 Å ($12{,}0 \cdot 10^{-2}$ нм) по сравнению с 1,34 Å ($13{,}4 \cdot 10^{-2}$ нм) в этилене и 1,54 Å ($15{,}4 \cdot 10^{-2}$ нм) в этане. Строение тройной связи, как и двойной, подтверждается (хотя и путем получения отрицательных результатов) данными о числе изомеров. Как видно из моделей, линейное расположение связей делает невозможной геометрическую изомерию; действительно, геометрические изомеры, обусловленные наличием тройной связи, неизвестны.

Расстояние C—H в ацетилене составляет 1,06 Å ($10{,}6 \cdot 10^{-2}$ нм), т. е. меньше, чем в этилене [1,086 Å ($10{,}86 \cdot 10^{-2}$ нм)]; вследствие большего *s*-характера *sp*-орбитали меньше, чем sp^2-орбитали, и *sp*-гибридизованный углерод образует более короткие связи, чем sp^2-гибридизованный. Энергия диссоциации связи C—H в ацетилене неизвестна, но, вероятно, она больше,

чем в этилене. В данном случае *sp*-гибридизация, которая затрудняет *гомолитический* разрыв связи C—H с образованием радикалов, облегчает *гетеролитический* разрыв этой связи с образованием ионов (разд. 8.10).

$$H{-}C{\equiv}C{:}H \longrightarrow HC{\equiv}C\cdot + H\cdot$$

Гомолитический разрыв: один электрон на каждой частице

$$HC{\equiv}C{:}H \longrightarrow HC{\equiv}C{:}^- + H^+$$

Гетеролитический разрыв: оба электрона принадлежат одной частице

Задача 8.1. Сравните электронные конфигурации CO_2, которая является линейной молекулой (проверьте ваш ответ, задача 1.5, стр. 27), и H_2O, в которой угол связи составляет 105° (1,832 рад).

8.3. Высшие алкины. Номенклатура

Алкины, так же как алканы и алкены, образуют гомологический ряд с той же самой гомологической разностью состава $-CH_2-$.

Существует два способа построения названий алкинов. Согласно первому, все алкины рассматриваются как ацетилен, у которого один или оба атома водорода замещены на алкильные группы.

$H{-}C{\equiv}C{-}C_2H_5$	$CH_3{-}C{\equiv}C{-}CH_3$	$CH_3{-}C{\equiv}C{-}CH(CH_3)_2$
этилацетилен, бутин-1	диметилацетилен, бутин-2	метилизопропилацетилен, 4-метилпентин-2

Для более сложных алкинов используют систему IUPAC. Правила построения названий точно такие же, как и для алкенов, только вместо окончания *-ен* используют окончание *-ин*. За основу берут самую длинную цепь, содержащую тройную связь, а положения заместителей и тройной связи обозначают цифрами. Тройная связь получает номер *первого* из двух атомов углерода тройной связи; нумерация начинается с конца цепи, наиболее близкого к тройной связи.

8.4. Физические свойства алкинов

Поскольку алкины — малополярные соединения, то их физические свойства сходны со свойствами алканов и алкенов. Они нерастворимы в воде, но хорошо растворимы в обычных органических растворителях с низкой полярностью: лигроине, эфире, бензоле, четыреххлористом углероде. Плотность их меньше плотности воды. Температуры кипения алкинов (табл. 8.1) повышаются с увеличением числа атомов углерода; разветвление цепи влияет, как обычно. Алкины имеют температуры кипения, очень близкие к температурам кипения алканов и алкенов, имеющих такой же углеродный скелет,

8.5. Промышленный источник ацетилена

Простейший представитель класса алкинов, **ацетилен**, — один из наиболее важных в промышленном отношении соединений. Его можно синтезировать действием воды на карбид кальция CaC_2, который получают реакцией окиси кальция с углем при очень высоких температурах в электрической печи. Окись кальция и кокс получают соответственно из известняка

Таблица 8.1

Физические свойства алкинов

Название	Формула	Т. пл., °С	Т. кип., °С	Плотность при 20 °С
Ацетилен	$HC{\equiv}CH$	—82	—75	
Пропин	$HC{\equiv}CCH_3$	—101,5	—23	
Бутин-1	$HC{\equiv}CCH_2CH_3$	—122	9	
Пентин-1	$HC{\equiv}C(CH_2)_2CH_3$	—98	40	0,695
Гексин-1	$HC{\equiv}C(CH_2)_3CH_3$	—124	72	0,719
Гептин-1	$HC{\equiv}C(CH_2)_4CH_3$	—80	100	0,733
Октин-1	$HC{\equiv}C(CH_2)_5CH_3$	—70	126	0,747
Нонин-1	$HC{\equiv}C(CH_2)_6CH_3$	—65	151	0,763
Децин-1	$HC{\equiv}C(CH_2)_7CH_3$	—36	182	0,770
Бутин-2	$CH_3C{\equiv}CCH_3$	—24	27	0,694
Пентин-2	$CH_3C{\equiv}CCH_2CH_3$	—101	55	0,714
3-Метилбутин-1	$HC{\equiv}CCH(CH_3)_2$		29	0,665
Гексин-2	$CH_3C{\equiv}C(CH_2)_2CH_3$	—92	84	0,730
Гексин-3	$CH_3CH_2C{\equiv}CCH_2CH_3$	—51	81	0,725
3,3-Диметилбутин-1	$HC{\equiv}CC(CH_3)_3$	—81	38	0,669
Октин-4	$CH_3(CH_2)_2C{\equiv}C(CH_2)_2CH_3$		131	0,748
Децин-5	$CH_3(CH_2)_3C{\equiv}C(CH_2)_3CH_3$		175	0,769

и угля. Таким образом, ацетилен синтезируют в несколько стадий из доступного и дешевого сырья: воды, угля и известняка.

$$\left.\begin{array}{l}\text{Уголь} \longrightarrow \text{кокс} \\ \text{Известняк} \longrightarrow CaO\end{array}\right\} \xrightarrow{2000\,^\circ C} CaC_2 \xrightarrow{H_2O} H{-}C{\equiv}C{-}H$$

Другой метод синтеза, на основе нефти, может заменить процесс с использованием карбида кальция. В этом случае ацетилен получают частичным окислением метана при высокой температуре

$$6CH_4 + O_2 \xrightarrow{1500\,^\circ C} 2HC{\equiv}CH + 2CO + 10H_2$$

[Экономически этот процесс частично оправдывается использованием побочных продуктов — окиси углерода и водорода — для получения спиртов, разд. 15.6, и некоторого количества водорода в качестве топлива для поддержания температуры окисления.]

Каждый год потребляются колоссальные количества ацетилена. Ацетилен, применяемый для сварки, растворяют под давлением в ацетоне и хранят в специальных баллонах. Ацетилен служит исходным веществом для промышленного синтеза важных органических соединений, включая уксусную кислоту и ряд ненасыщенных соединений, которые используются для производства пластических масс и синтетического каучука. Многие направления синтетического использования ацетилена стали возможными в результате работ, проведенных В. Реппе в Германии до и в течение второй мировой войны (в фирме «Фарбениндустри»)*. Его работы, целью которых была замена нефти (которой нет в Германии) как сырья для синтеза органических веществ более доступным углем, произвели революцию в промышленной химии ацетилена.

* Основы химии ацетилена и его производных были заложены работами А. Е. Фаворского в конце XIX и начале XX в. — *Прим. ред.*

8.6. Методы синтеза алкинов

Тройная углерод-углеродная связь образуется таким же путем, как и двойная: в результате отщепления атомов или групп от двух соседних атомов углерода. Отщепляемые группы и используемые реагенты те же самые, что и в синтезе алкенов.

$$-\overset{W}{\underset{Y}{C}}-\overset{X}{\underset{Z}{C}}- \longrightarrow -\overset{W}{C}=\overset{X}{C}- \longrightarrow -C{\equiv}C-$$

МЕТОДЫ СИНТЕЗА АЛКИНОВ

1. Дегидрогалогенирование дигалогеналканов (разд. 8.6)

$$\left[-\overset{H}{C}=\overset{H}{C}-\right] \xrightarrow{X_2} -\overset{H}{\underset{X}{C}}-\overset{H}{\underset{X}{C}}- \xrightarrow{\text{KOH (спирт.)}} -\overset{H}{C}=\overset{}{\underset{X}{C}}- \xrightarrow{NaNH_2} -C{\equiv}C-$$

Пример:

$$CH_3CH{=}CH_2 \xrightarrow{Br_2} \underset{\substack{|\\Br}}{\overset{}{CH_3CH}}-\underset{\substack{|\\Br}}{\overset{}{CH_2}} \xrightarrow{\text{KOH (спирт.)}} \underset{\text{1-бромпропен-1}}{CH_3CH{=}CHBr} \xrightarrow{NaNH_2} \underset{\text{пропин}}{CH_3C{\equiv}CH}$$

1,2-дибромпропан (бромистый пропилен)

2. Реакция ацетиленидов натрия с первичными алкилгалогенидами (разд. 8.12)

$$-C{\equiv}CH \xrightarrow[Na]{NaNH_2 \text{ или}} -C{\equiv}C{:}^{-}\,Na^{+} + RX \longrightarrow -C{\equiv}C{-}R + NaX$$

R = первичный алкил

Примеры:

$$\underset{\substack{\text{ацетиленид}\\\text{натрия}}}{HC{\equiv}C{:}^{-}\,Na^{+}} + \underset{\substack{n\text{-бромистый}\\\text{бутил}}}{CH_3CH_2CH_2CH_2Br} \longrightarrow \underset{\substack{\text{гексин-1}\\(n\text{-бутилацетилен})}}{HC{\equiv}CCH_2CH_2CH_2CH_3}$$

$$\underset{\substack{\text{метилацетиленид}\\\text{натрия}}}{CH_3C{\equiv}C^{-}{:}Na^{+}} + \underset{\substack{\text{бромистый}\\\text{этил}}}{CH_3CH_2Br} \longrightarrow \underset{\substack{\text{пентин-2}\\(\text{метилэтилацетилен})}}{CH_3C{\equiv}CCH_2CH_3}$$

3. Дегалогенирование тетрагалогенидов (разд. 8.6)

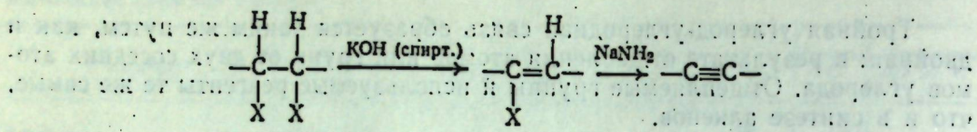
$$-\overset{X}{\underset{X}{C}}-\overset{X}{\underset{X}{C}}- + 2Zn \longrightarrow -C{\equiv}C- + 2ZnX_2$$

Пример:

$$CH_3-\overset{Br}{\underset{Br}{C}}-\overset{Br}{\underset{Br}{C}}-H \xrightarrow{Zn} \underset{\text{пропин}}{CH_3-C{\equiv}CH}$$

Дегидрогалогенирование вицинальных дигалогенидов имеет особое значение, поскольку дигалогениды легко можно получить из соответствующих алкенов присоединением галогена, т. е. это метод превращения (в несколько стадий) двойной связи в тройную.

Дегидрогалогенирование можно проводить в две стадии, как показано ниже.



винилгалогенид
(очень инертный)

Первая стадия представляет собой важный метод получения ненасыщенных галогенидов. Такие ненасыщенные галогениды с галогеном у двойной связи называются **винилгалогенидами**, и они очень инертны (разд. 26.7). Следовательно, в мягких условиях дегидрогалогенирование останавливается на стадии винилгалогенида; в более жестких условиях (при использовании более сильного основания) образуется алкин.

Реакция ацетиленидов натрия с алкилгалогенидами позволяет превратить более простой алкин в более сложный. Практически реакция ограничена использованием первичных алкилгалогенидов вследствие сильной тенденции вторичных и третичных алкилгалогенидов к побочной реакции элиминирования; этот вопрос обсуждается в разд. 8.12 после рассмотрения ацетиленидов.

Дегалогенирование тетрагалогенидов несколько ограничено, потому что эти галогениды обычно получаются из алкинов. Как и в случае двойной связи и дигалогенида, тройную связь можно защитить превращением в тетрагалогенид с последующим образованием тройной связи под действием цинка.

8.7. Реакции алкинов

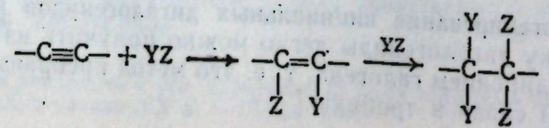
Так же как химия алкенов является химией двойной углерод-углеродной связи, так и химия алкинов — по существу химия тройной углерод-углеродной связи. Алкины, как и алкены, вступают в реакцию электрофильного присоединения, поскольку в них имеются довольно доступные для атаки π-электроны. По непонятным причинам тройная углерод-углеродная связь менее реакционноспособна по отношению к электрофильным реагентам, чем двойная.

Тройная связь по сравнению с двойной *более* реакционноспособна по отношению к реагентам, которые сами имеют электроны, т. е. к нуклеофилам. Так, алкины вступают в реакции *нуклеофильного присоединения*, которые неизвестны для простых алкенов. В данной главе эти реакции не обсуждаются, а нуклеофильное присоединение будет рассмотрено на примере других соединений (гл. 19 и 32).

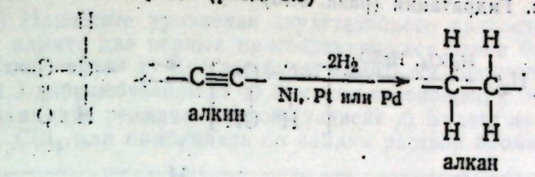
Кроме реакций присоединения, для алкинов характерны реакции замещения, которые обусловлены кислотностью водородного атома, связанного с атомом углерода тройной связи.

РЕАКЦИИ АЛКИНОВ

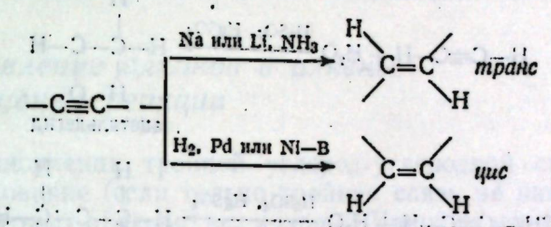
РЕАКЦИИ ПРИСОЕДИНЕНИЯ



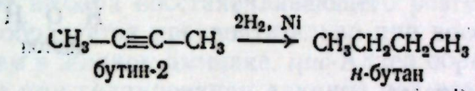
1. Присоединение водорода (разд. 8.9)



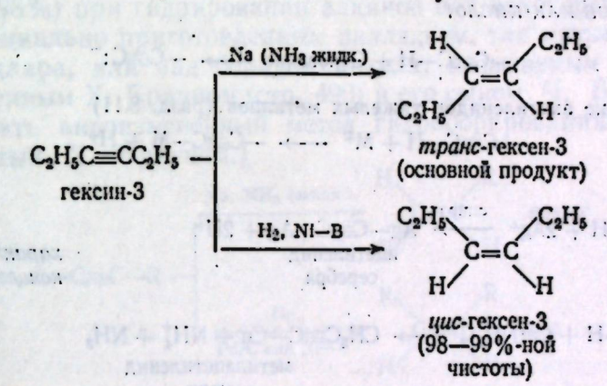
алкин → алкан



Примеры:

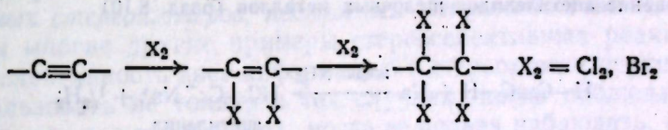


$CH_3-C\equiv C-CH_3$ (бутин-2) → $CH_3CH_2CH_2CH_3$ (*н*-бутан)



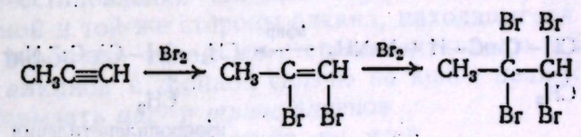
$C_2H_5C\equiv CC_2H_5$ (гексин-3) → *транс*-гексен-3 (основной продукт); *цис*-гексен-3 (98—99%-ной чистоты)

2. Присоединение галогенов (разд. 8.8)



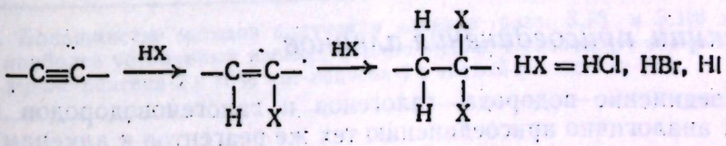
$X_2 = Cl_2, Br_2$

Пример:



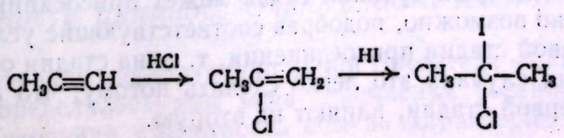
$CH_3C\equiv CH \rightarrow CH_3-C(Br)=CH(Br) \rightarrow CH_3-C(Br_2)-CH(Br_2)$

3. Присоединение галогеноводородов (разд. 8.8)



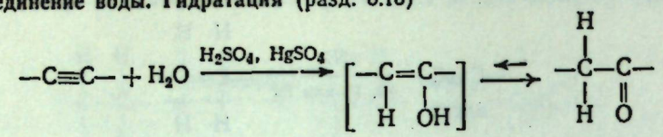
$HX = HCl, HBr, HI$

Пример:

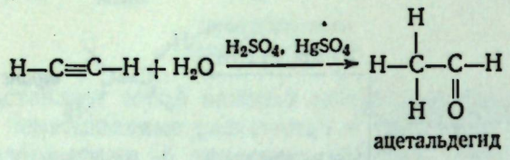


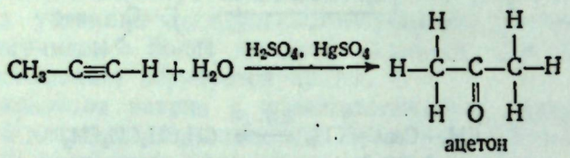
$CH_3C\equiv CH \rightarrow CH_3C(Cl)=CH_2 \rightarrow CH_3-C(I)(Cl)-CH_3$

4. Присоединение воды. Гидратация (разд. 8.13)

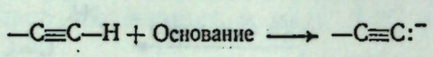


Примеры:

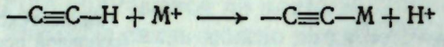




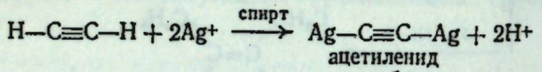
РЕАКЦИИ АЛКИНОВ КАК КИСЛОТ



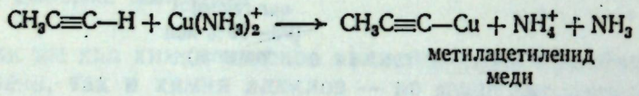
5. Образование ацетиленидов тяжелых металлов (разд. 8.11)



Примеры:

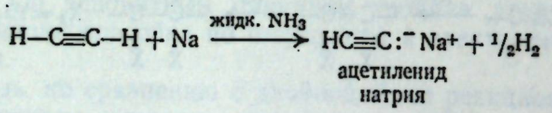


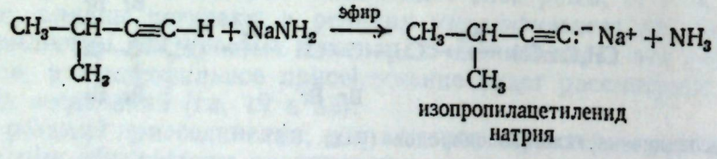
характерные реакции на концевую тройную связь



6. Образование ацетиленидов щелочных металлов (разд. 8.10)

Примеры:





8.8. Реакции присоединения алкинов

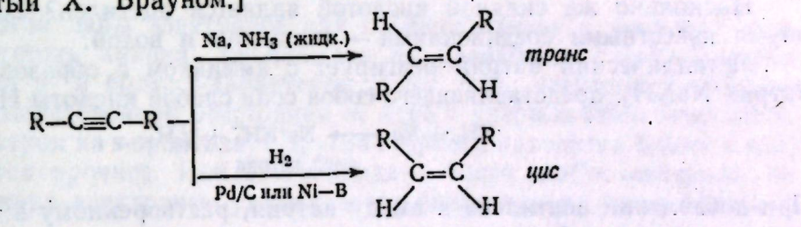
Присоединение водорода, галогенов и галогеноводородов к алкинам протекает аналогично присоединению тех же реагентов к алкенам, за исключением того, что каждая тройная связь может присоединить *две* молекулы реагента. Обычно возможно, подобрав соответствующие условия, остановить реакцию на первой стадии присоединения, т. е. на стадии образования алкена. В некоторых случаях это легко сделать потому, что атомы, присоединившиеся на первой стадии, влияют на вторую.

Задача 8.2. а) Напишите уравнение двухстадийного присоединения брома к бутину-2. б) Как будут влиять два первых присоединившихся атома брома на реакционную способность двойной связи? в) Как это будет влиять на конкурентную реакцию галогена с бутином-2 и 2,3-дибромбутеном-2? г) В каком соотношении необходимо смешать реагенты, чтобы ограничить реакцию первой стадией? д) Будете ли вы пропускать бутин-2 в раствор Br_2 в CCl_4 или прибавлять по каплям раствор брома к раствору бутина-2?

8.9. Восстановление алкинов в алкены. Стереоселективные реакции

При восстановлении тройной углерод-углеродной связи до двойной возможно образование (если только тройная связь не находится на конце цепи) двух изомерных алкенов: *цис* и *транс*. Какой из изомеров будет преобладать, зависит от выбора восстанавливающего реагента.

транс-Алкен образуется предпочтительно при восстановлении алкинов натрием или литием в жидком аммиаке. *цис*-Алкен образуется почти исключительно (до 98%) при гидрировании алкинов над некоторыми катализаторами: над специально приготовленным палладием, так называемым катализатором Линдлара, или над боридом никеля, называемым катализатором Р-2, предложенным Х. Брауном (стр. 490) и его сыном Ч. Брауном. [Можно использовать видоизмененный метод гидроборирования (разд. 15.11), также открытый Х. Брауном.]



Подобная реакция, *приводящая преимущественно к одному из нескольких возможных стереоизомеров, называется* **стереоселективной**. Ниже будут рассмотрены многие другие примеры стереоселективных реакций.

Стереоселективность дает информацию о стереохимии реакции, которую можно использовать не только в тех случаях, когда наблюдается стереоселективность, но и в тех случаях, когда ее нельзя наблюдать. Стереоселективность *цис*-восстановления алкинов обусловлена присоединением двух водородов с одной и той же стороны алкина, находящегося на поверхности катализатора; вероятно, такая же стереоселективность характерна и для гидрирования алкинов с тройной связью на конце цепи RC≡CH, которые не могут образовывать *цис*- и *транс*-алкенов.

Механизм *транс*-восстановления не ясен.

Задача 8.3. Большинство методов получения алкенов (разд. 5.13 и 5.16) дают преимущественно наиболее устойчивый изомер, обычно *транс*. Предложите схему превращения смеси 75% *транс*-пентена-2 и 25% *цис*-пентена-2 в чистый *цис*-пентен-2.

8.10. Кислотность алкинов. Очень слабые кислоты

При рассмотрении кислот (в понимании Бренстеда — Лоури; разд. 1.19) *кислотность* определялась как мера стремления соединения отдать ион водорода. Значительная кислотность обычно характерна для соединений,

в которых водород связан с электроотрицательным атомом (например, N, O, S, X). Связь, удерживающая водород, полярна, и относительно положительный водород может отщепляться в виде положительного иона; с другой точки зрения, электроотрицательный элемент может лучше удерживать оставшуюся пару электронов. На основании изменения электроотрицательности в ряду $F > O > N > C$ не удивительно, что HF довольно сильная кислота, H_2O сравнительно слабая, NH_3 еще более слабая и CH_4 настолько слабая, что ее обычно не считают кислотой.

В органической химии часто приходится иметь дело с кислотностью соединений, которые не окрашивают лакмуса в красный цвет или не имеют кислого вкуса и тем не менее имеют тенденцию, хотя и слабую, отдавать ион водорода.

Углерод, связанный тройной связью, ведет себя как совершенно другой элемент — более электроотрицательный по сравнению с углеродом, связанным простой или двойной связью. В результате водород, связанный с атомом углерода тройной связи, как в ацетилене или любом другом алкине с тройной связью на конце цепи (R—C≡C—H), проявляет значительную кислотность. Например, натрий реагирует с ацетиленом с выделением газообразного водорода и образованием *ацетиленида натрия*

$$HC{\equiv}C{-}H + Na \longrightarrow \underset{\text{ацетиленид натрия}}{HC{\equiv}C{:}^{-}Na^{+}} + {}^{2}/_{2}H_2$$

Насколько же сильной кислотой является ацетилен? Сравним его с двумя известными соединениями — аммиаком и водой.

Металлический натрий реагирует с аммиаком с образованием амида натрия $NaNH_2$, представляющего собой соль слабой кислоты $H{-}NH_2$

$$NH_3 + Na \longrightarrow \underset{\text{амид натрия}}{Na^{+}NH_2^{-}} + {}^{1}/_{2}H_2$$

При добавлении ацетилена к амиду натрия, растворенному в эфире, выделяется аммиак и образуется ацетиленид натрия

$$\underset{\substack{\text{более сильная}\\\text{кислота}}}{H{-}C{\equiv}C{-}H} + \underset{\substack{\text{более сильное}\\\text{основание}}}{Na^{+}NH_2^{-}} \rightleftharpoons \underset{\substack{\text{более слабая}\\\text{кислота}}}{H{-}NH_2} + \underset{\substack{\text{более слабое}\\\text{основание}}}{HC{\equiv}C^{-}Na^{+}}$$

Более слабая кислота ($H{-}NH_2$) вытесняется из ее соли более сильной кислотой ($HC{\equiv}C{-}H$). Другими словами, более сильное основание (NH_2^-) оттягивает ион водорода от более слабого основания ($HC{\equiv}C^-$); если NH_2^- удерживает ион водорода сильнее, чем $HC{\equiv}C^-$, то $H{-}NH_2$ должен быть обязательно более слабой кислотой, чем $HC{\equiv}C{-}H$.

При добавлении воды к ацетиленида натрия образуется гидроокись натрия и ацетилен. Более слабая кислота ($HC{\equiv}C{-}H$) вытесняется из ее соли более сильной кислотой ($H{-}OH$).

$$\underset{\substack{\text{более сильная}\\\text{кислота}}}{H{-}OH} + \underset{\substack{\text{более сильное}\\\text{основание}}}{HC{\equiv}C^{-}Na^{+}} \rightleftharpoons \underset{\substack{\text{более слабая}\\\text{кислота}}}{HC{\equiv}C{-}H} + \underset{\substack{\text{более слабое}\\\text{основание}}}{Na^{+}OH^{-}}$$

Таким образом, ацетилен — более сильная кислота, чем аммиак, но более слабая, чем вода.

Кислотность: $H_2O > HC{\equiv}CH > NH_3$

Такую же кислотность проявляют и другие алкины, имеющие водород у тройной связи.

Описанный только что метод сравнения кислотности ацетилена, аммиака и воды является общим методом и используется для определения

относительной кислотности ряда очень слабых кислот. *Одно соединение будет более сильной кислотой, чем другое, если оно способно вытеснять это второе соединение из его соли.*

$$\underset{\substack{\text{более}\\\text{сильная}\\\text{кислота}}}{A{-}H} + B^{-}M^{+} \longrightarrow \underset{\substack{\text{более}\\\text{слабая}\\\text{кислота}}}{B{-}H} + A^{-}M^{+}$$

Как же можно объяснить кислые свойства водорода у тройной связи? Как можно объяснить тот факт, что ацетилен — более сильная кислота, чем, например, этан? Возможное объяснение дает рассмотрение электронной конфигурации анионов.

Если ацетилен — более сильная кислота, чем этан, то ацетиленид-ион должен быть более слабым основанием, чем этил-ион $C_2H_5^-$. В анионе ацетиленида свободная пара электронов занимает *sp*-орбиталь; в этил-ионе свободная пара занимает sp^3-орбиталь.

$$\underset{\substack{\text{ацетилен, более}\\\text{сильная кислота}}}{HC{\equiv}C{:}H} \rightleftharpoons H^{+} + \underset{\substack{\text{ион ацетиленида, более слабое основание}}}{HC{\equiv}C{:}^{-}}$$

$$\underset{\substack{\text{этан, более}\\\text{слабая кислота}}}{CH_3CH_2{:}H} \rightleftharpoons H^{+} + \underset{\substack{\text{этил-ион,}\\\text{более сильное}\\\text{основание}}}{CH_3CH_2{:}^{-}}$$

Доступность этой пары электронов для обобществления с кислотой определяет кислотность аниона. *sp*-Орбиталь по сравнению с sp^3-орбиталью обладает менее *p*- и более *s*-характером (разд. 5.3). Электрон *p*-орбитали находится на определенном расстоянии от ядра и удерживается относительно слабо; электрон на *s*-орбитали, с другой стороны, находится ближе к ядру и удерживается прочнее. Ион ацетиленида — более слабое основание, поскольку его пара электронов удерживается более прочно на *sp*-орбитали.

Задача 8.4. Если добавлять гексин-1 к раствору *н*-пропилмагнийбромида, то выделяется газ. Его молекулярный вес, определенный по плотности пара, равен 44. При пропускании газа в водный раствор $KMnO_4$ или в раствор Br_2 в CCl_4 никаких изменений не наблюдалось. а) Какой это газ? б) Напишите уравнение реакции для объяснения его образования. в) Как вы могли бы предсказать такую реакцию?

8.11. Образование ацетиленидов тяжелых металлов

Кислые ацетилены реагируют с некоторыми ионами тяжелых металлов, главным образом Ag^+ и Cu^+, давая нерастворимые ацетилениды. Например, образование осадка при добавлении алкина к раствору $AgNO_3$ в спирте является качественной реакцией на водород у тройной связи. Эту реакцию можно использовать, чтобы отличить алкины с тройной связью *на конце* цепи от алкинов с тройной связью в ином положении.

$$\underset{\substack{\text{бутин-1, алкин с тройной связью на конце цепи}}}{CH_3CH_2C{\equiv}C{-}H} \xrightarrow{Ag^{+}} \underset{\text{осадок}}{CH_3CH_2C{\equiv}C{-}Ag} \left[\xrightarrow{HNO_3} \underset{\text{бутин-1}}{CH_3CH_2C{\equiv}C{-}H} + Ag^{+}\right]$$

$$\underset{\substack{\text{бутин-2, алкин с тройной связью не на конце цепи}}}{CH_3{-}C{\equiv}C{-}CH_3} \xrightarrow{Ag^{+}} \text{не реагирует}$$

При высушивании ацетилениды тяжелых металлов взрывают. Их следует разлагать нагреванием с азотной кислотой, пока они еще влажные; сильные минеральные кислоты вытесняют слабую кислоту — ацетилен.

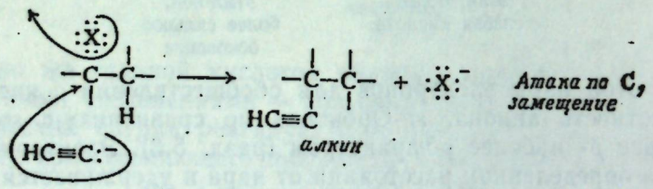
8.12. Реакция ацетиленидов натрия с алкилгалогенидами. Сравнение реакций замещения и элиминирования

Ацетилениды натрия используются для синтеза высших алкинов, например:

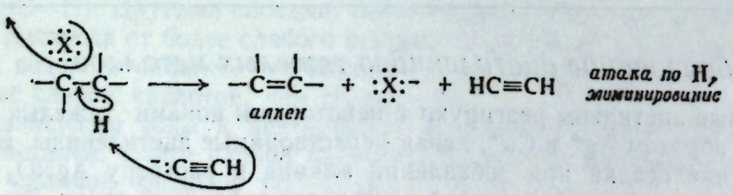
$$HC{\equiv}C{:}^{-}Na^{+} + C_2H_5{:}\ddot{X}{:} \longrightarrow \underset{\text{бутин-1}}{HC{\equiv}C{-}C_2H_5} + Na^{+}{:}\ddot{X}{:}^{-}$$

$$C_2H_5C{\equiv}C{:}^{-}Na^{+} + CH_3{:}\ddot{X}{:} \longrightarrow \underset{\text{пентин-2}}{C_2H_5{-}C{\equiv}C{-}CH_3} + Na^{+}{:}\ddot{X}{:}^{-}$$

Ион ацетиленида атакует атом углерода, при этом происходит замещение иона галогена на ацетиленид-ион и образуется алкин



Поскольку ацетиленид натрия представляет собой соль очень слабой кислоты, ацетилена, ион ацетиленида является очень сильным основанием — фактически более сильным, чем ион гидроксила. При обсуждении синтеза алкенов из алкилгалогенидов (разд. 5.14) было показано, что основной ион гидроксила отщепляет ион водорода, т. е. вызывает элиминирование. И не удивительно, что еще более основной ион ацетиленида также дает продукт элиминирования.



Ион ацетиленида может реагировать с алкилгалогенидом по двум направлениям: атакуя углерод (**реакция замещения**) или атакуя водород (**реакция элиминирования**). Показано (разд. 5.15), что реакционная способность алкилгалогенидов в реакции элиминирования уменьшается в следующем порядке: третичный > вторичный > первичный. При замещении (обсуждаемого типа) порядок изменения реакционной способности (разд. 14.11) обратный: первичный > вторичный > третичный. *Если замещение и элиминирование являются конкурирующими реакциями, то количество продуктов элиминирования возрастает при переходе от первичного алкилгалогенида ко вторичному и третичному.* Многие третичные галогениды, которые быстрее вступают

в реакцию элиминирования и медленнее в реакцию замещения, в данных условиях дают исключительно алкены.

$$RX = \underset{\text{Замещение возрастает}}{\overset{\text{Элиминирование возрастает}}{\text{первичный, вторичный, третичный}}} \quad \text{Конкуренция элиминирования (E 2) и замещения (S_N 2)}$$

Если атакующий реагент — *сильное* основание, такое, как гидроксил- или ацетиленид-ион, т. е. когда реагент имеет большую склонность к иону водорода, реакция элиминирования особенно важна. Практически, *только первичные галогениды дают хорошие выходы продукта замещения алкина.* Со вторичными и третичными галогенидами элиминирование преобладает настолько, что этот метод нельзя использовать для синтеза соответствующих замещенных алкинов. При изучении органической химии мы будем вновь и вновь возвращаться к конкурирующим реакциям замещения и элиминирования.

8.13. Гидратация алкинов. Таутомерия

Присоединение воды к ацетилену с образованием ацетальдегида*, который можно окислить в *уксусную кислоту*, представляет собой очень важный промышленный процесс.

На первый взгляд, исходя из строения ацетальдегида, можно предположить, что эта реакция протекает по иному механизму, чем другие, в которых две группы присоединяются к двум атомам углерода, связанным тройной связью. В действительности можно довольно просто объяснить образование ацетальдегида.

$$\underset{\text{ацетилен}}{H{-}C{\equiv}C{-}H} \xrightarrow{H_2O,\ H_2SO_4,\ HgSO_4} \underset{\text{виниловый спирт}}{H{-}C{=}C{-}H} \rightleftharpoons \underset{\text{ацетальдегид}}{H{-}\overset{H}{\overset{|}{C}}{-}C{=}O}$$

Если гидратация ацетилена протекает так же, как и гидратация алкенов, то следует ожидать присоединения H и OH к тройной связи с образованием структуры, которую называют *виниловым спиртом.* Но все попытки получить виниловый спирт приводят, так же как и гидратация ацетилена, к образованию ацетальдегида.

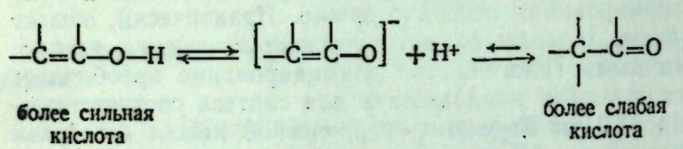
Структура с HO-группой у двойной связи называется **енолом** (*ен* обозначает двойную углерод-углеродную связь, *ол* — OH-группу спирта). Всегда, когда пытаются получить соединение с енольной структурой, получают соединение с кетонной структурой (соединение, содержащее группу C=O).

$$\underset{\text{енольная структура}}{-C{=}C{-}OH} \rightleftharpoons \underset{\text{кетонная структура}}{-\overset{H}{\overset{|}{C}}{-}C{=}O} \quad \text{Кето-енольная таутомерия}$$

Существует равновесие между двумя структурами, но обычно оно очень сильно сдвинуто в сторону кетонной формы. Таким образом при гидратации ацетилена сначала образуется виниловый спирт, но он быстро превращается в равновесную смесь, которая в основном состоит из ацетальдегида.

* Эта реакция была открыта М. Г. Кучеровым в 1881 г. — *Прим. ред.*

Такие кето-енольные перегруппировки протекают особенно легко вследствие полярности связи O—H. Ион водорода легко отщепляется от кислорода, но при обратном присоединении ион водорода (более вероятно, *другой* ион) может присоединиться как к кислороду, так и к углероду. Если он присоединяется к кислороду, он может очень легко снова отщепиться; но если он присоединяется к углероду, то он там и остается. Эта реакция служит еще одним примером превращения более сильной кислоты в более слабую (разд. 8.10).



Кето-енольная таутомерия

Структурные изомеры, существующие в равновесии, называются **таутомерами.** К наиболее общему типу **таутомерии** относятся структуры, которые отличаются местом присоединения *водорода*. В этих случаях, как в **кето-енольной таутомерии**, таутомерное равновесие обычно благоприятствует существованию структуры, в которой водород связан с атомом углерода, а не с более электроотрицательным атомом, т. е. равновесие смещено в сторону более слабой кислоты. Факторы, влияющие на положение равновесия, обсуждаются в разд. 30.8.

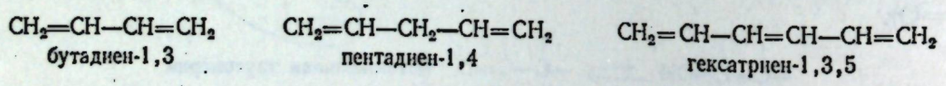
Задача 8.5. Гидратация пропина приводит к кетону, *ацетону* CH_3COCH_3, а не к альдегиду CH_3CH_2CHO. Что можно предположить о направлении первоначального присоединения?

ДИЕНЫ

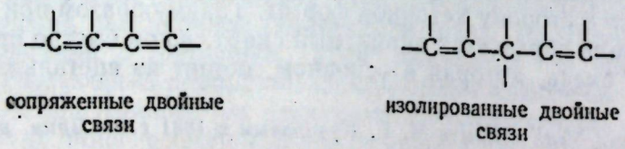
8.14. Строение и номенклатура диенов

Диены — это алкены с двумя двойными углерод-углеродными связями. Поэтому они имеют такие же свойства, как и описанные выше алкены. Для некоторых диенов эти свойства *отличны* от свойств простых алкенов; именно таким отличиям будет уделено особое внимание, хотя в этом разделе в основном рассматриваются диены. Все сказанное в равной мере применимо к соединениям с бо́льшим числом двойных связей.

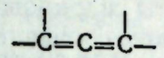
По системе IUPAC диены называются так же, как алкены, только используется окончание **-диен** с *двумя* цифрами для обозначения положения *двух* двойных связей. Эту систему легко распространить на соединения с любым числом двойных связей.



Диены делятся на два важных класса в зависимости от расположения двойных связей. Если двойные связи чередуются с простыми, то говорят, что они **сопряжены**; если двойные связи разделены более чем одной простой связью, то говорят, что они изолированы.



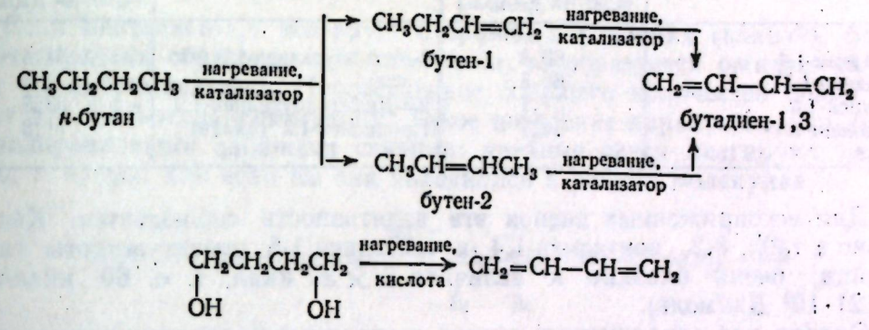
Третий, менее важный класс диенов имеет *кумулированные* двойные связи; эти соединения известны под названием **алленов.**

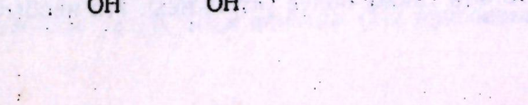


Кумулированные двойные связи: аллены

8.15. Методы синтеза и свойства диенов

Диены обычно получают теми же методами, что и простые алкены. Например, наиболее важный диен, **бутадиен-1,3** (используемый для получения синтетического каучука, разд. 8.22), получался в США при крекинге, а в Германии — дегидратацией спирта, содержащего две OH-группы*.





Химические свойства диена зависят от расположения двойных связей. Изолированные двойные связи мало влияют друг на друга, т. е. каждая реагирует так, как если бы она была единственной двойной связью в молекуле. Различие с алкенами состоит в том, что требуется большее количество реагента; химические свойства несопряженных диенов идентичны свойствам простых алкенов.

Сопряженные диены отличаются от простых алкенов тем, что они: а) *более устойчивы*, б) вступают в реакцию *1,4-присоединения* и в) *более реакционноспособны.*

---

* В СССР применяется промышленный синтез бутадиена-1,3 по методу С. В. Лебедева (1933 г.) из этилового спирта при 400—500 °C над катализатором MgO—ZnO.

$$2C_2H_5OH \longrightarrow CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2$$

Реакция включает следующие стадии: дегидрирование спирта до альдегида, альдольную конденсацию альдегида, восстановление альдоля до бутандиола-1,3 и, наконец, дегидратацию последнего

$$2C_2H_5OH \longrightarrow 2CH_3CHO + 2H_2$$

$$2CH_3CHO \longrightarrow CH_3{-}\underset{\displaystyle OH}{CH}{-}CH_2{-}CHO \xrightarrow{H_2}$$

$$\longrightarrow CH_3{-}\underset{\displaystyle OH}{CH}{-}CH_2{-}\underset{\displaystyle OH}{CH_2} \xrightarrow{-2H_2O} CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2$$

Прим. ред.

8.16. Устойчивость сопряженных диенов

Из данных табл. 6.1 (стр. 177) видно, что теплоты гидрирования алкенов одинакового строения почти одинаковы. Для монозамещенных алкенов ($RCH{=}CH_2$) эти величины близки к 30 ккал/моль ($125{,}60\cdot10^3$ Дж/моль), для дизамещенных алкенов ($R_2C{=}CH_2$ или $RCH{=}CHR$) 28 ккал/моль ($117{,}23\cdot10^3$ Дж/моль), для тризамещенных алкенов ($R_2C{=}CHR$) 27 ккал/моль ($113{,}04\cdot10^3$ Дж/моль). Для соединений с бо́льшим числом двойных связей можно было ожидать, что теплота гидрирования будет суммой теплот гидрирования индивидуальных двойных связей.

Таблица 8.2

Теплоты гидрирования диенов

Диен	ΔH гидрирования, ккал/моль ($4{,}187\cdot10^3$ Дж/моль)	Диен	ΔH гидрирования, ккал/моль ($4{,}187\cdot10^3$ Дж/моль)
Пентадиен-1,4	60,8	2-Метилбутадиен-1,3 (изопрен)	53,4
Гексадиен-1,5	60,5		
Бутадиен-1,3	57,1	2,3-Диметилбутадиен-1,3	53,9
Пентадиен-1,3	54,1	Пропадиен-1,2 (аллен)	71,3

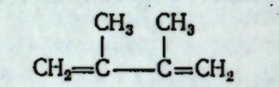
Для несопряженных диенов эта аддитивность соблюдается. Как показано в табл. 8.2, пентадиен-1,4 и гексадиен-1,5 имеют теплоты гидрирования, очень близкие к величине 2×30 ккал, т. е. 60 ккал/моль ($251{,}21\cdot10^3$ Дж/моль).

Однако для сопряженных диенов измеренные величины немного меньше, чем рассчитанные. Для бутадиена-1,3 следовало ожидать величины 2×30, или 60 ккал ($251{,}21\cdot10^3$ Дж): найденное значение 57 ккал ($238{,}65\cdot10^3$ Дж) на 3 ккал ($12{,}56\cdot10^3$ Дж) меньше. Аналогично величины теплот гидрирования для пентадиена-1,3 и 2,3-диметилбутадиена-1,3 также на 2—4 ккал ($8{,}37\cdot10^3$—$16{,}75\cdot10^3$ Дж) меньше, чем рассчитанные.

Теплоты гидрирования, ккал ($4{,}187\cdot10^3$ Дж)

$CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2$
рассчитано: 30 + 30 = 60
найдено: 57

$CH_3{-}CH{=}CH{-}CH{=}CH_2$
рассчитано: 28 + 30 = 58
найдено: 54



рассчитано: 28 + 28 = 56
найдено: 54

О чем же свидетельствуют эти величины теплот гидрирования сопряженных диенов? Используя подход, рассмотренный в разд. 6.4, сравним пентадиен-1,3 [теплота гидрирования 54 ккал ($226{,}09\cdot10^3$ Дж)] и пентадиен-1,4 [теплота гидрирования 61 ккал ($255{,}39\cdot10^3$ Дж)]. Оба они поглощают по 2 моля водорода и превращаются в один и тот же продукт, *н*-пентан. Если при гидрировании пентадиена-1,3 *выделяется* меньше энергии, чем при гидрировании пентадиена-1,4, то это может означать только то, что он *содержит* меньше энергии, т. е. сопряженный пентадиен-1,3 более устойчив, чем несопряженный пентадиен-1,4.

Хотя не существует диенов с изолированными двойными связями, которые можно было бы непосредственно сравнить с бутадиенами, тот факт, что они выделяют меньше энергии, чем можно было ожидать, позволяет предположить, что они также более устойчивы. На необычную устойчивость

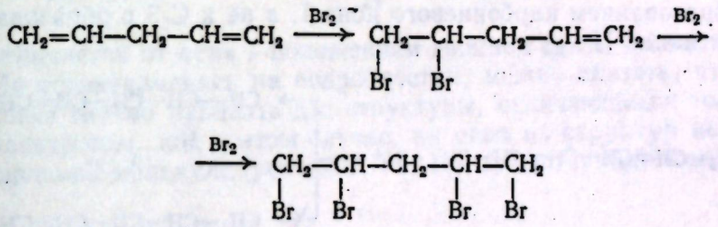
сопряженных диенов указывает и то, что в тех случаях, когда это возможно, они являются основными продуктами в реакциях элиминирования (разд. 5.15). Причины такой устойчивости обсуждаются в разд. 10.16.

Задача 8.6. Какие основные продукты образуются при дегидрогалогенировании 4-бромгексена-1?

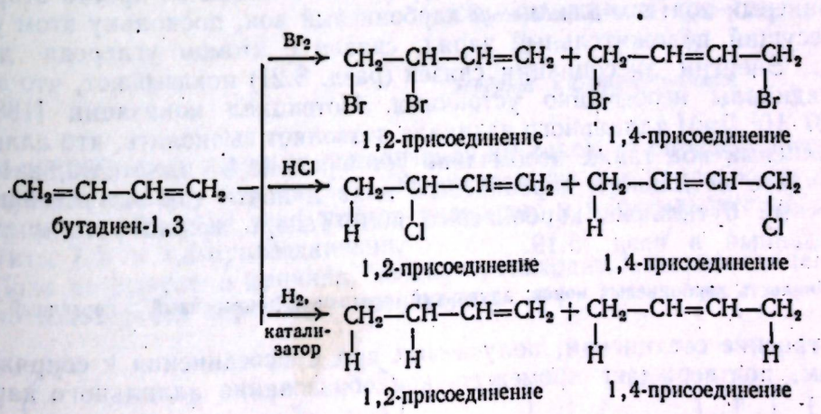
Задача 8.7. а) Рассчитайте теплоту гидрирования аллена $CH_2{=}C{=}CH_2$. б) Истинная величина составляет 71 ккал (297,26·10³ Дж). Что вы можете сказать об устойчивости кумулированного диена?

8.17. Электрофильное присоединение к сопряженным диенам. 1,4-Присоединение

Если пентадиен-1,4 реагирует с бромом в условиях (каких?), благоприятствующих образованию *дигалогенида*, то образуется ожидаемый продукт 4,5-дибромпентен-1. Присоединение большего количества брома приводит к 1,2,4,5-тетрабромпентану. Такое поведение характерно для диенов с изолированными двойными связями: двойные связи реагируют независимо, т. е. так, как если бы они находились в разных молекулах.

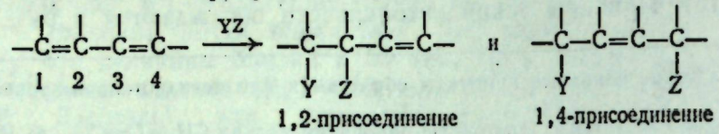


При реакции бутадиена-1,3 с бромом в тех же условиях образуется не только предполагаемый 3,4-дибромбутен-1, но также и 1,4-дибромбутен-2. При действии HCl выделен не только 3-хлорбутен-1, но также и 1-хлорбутен-2. Гидрирование приводит как к бутену-1, так и к бутену-2.

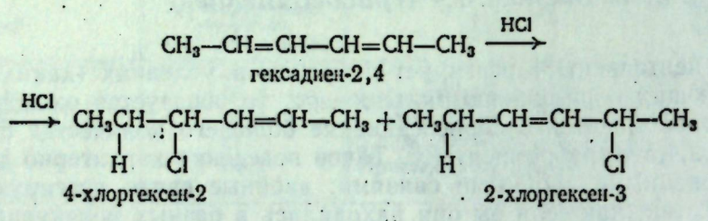


Исследование взаимодействия многих сопряженных диенов с многочисленными реагентами показало, что такое поведение характерно для **сопряженных диенов:** *в случае сопряженных диенов реагент может присоединяться не только к соседним углеродным атомам* **(1,2-присоединение),** *но также*

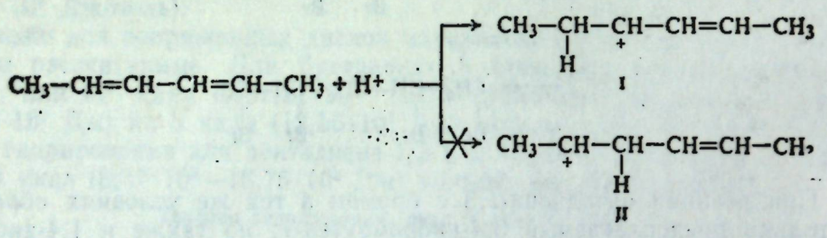
и к двум концам сопряженной системы (1,4-присоединение). Очень часто образуется в основном продукт 1,4-присоединения*.



Как же можно объяснить образование таких продуктов? В разд. 6.10 и 6.11 было показано, что электрофильное присоединение представляет собой двухстадийный процесс и первая стадия протекает в направлении образования наиболее устойчивого карбониевого иона. Применим этот же принцип и для случая присоединения, например, HCl к гексадиену-2,4, которое приводит к 4-хлоргексену-2 и 2-хлоргексену-3



Образование этих продуктов показывает, что водород присоединяется к С-2 с образованием карбониевого иона I, а не к С-3 с образованием карбониевого иона II



Как же можно объяснить то, что один из ионов предпочтительнее, хотя они оба являются вторичными? Ион I представляет собой не просто вторичный карбониевый ион: это *аллильный* карбониевый ион, поскольку атом углерода, несущий положительный заряд, связан с атомом углерода двойной связи. Энергии диссоциации связей (разд. 6.21) показывают, что аллильные радикалы необычайно устойчивы. Потенциал ионизации [188 ккал (787,07·10³ Дж)] аллильного радикала позволяет вычислить, что аллильный карбониевый ион также необычайно устойчив: на 67 ккал (280,52·10³ Дж) устойчивее метильного карбониевого иона и почти так же устойчив, как третичный бутильный карбониевый ион. Теперь можно расширить ряд, приведенный в разд. 5.19.

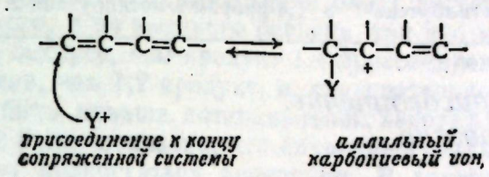
Устойчивость карбониевых ионов: аллильный, третичный > вторичный > первичный > CH_3^+

Строение соединений, получаемых при присоединении к сопряженным диенам, подтверждает промежуточное образование аллильного карбонie-

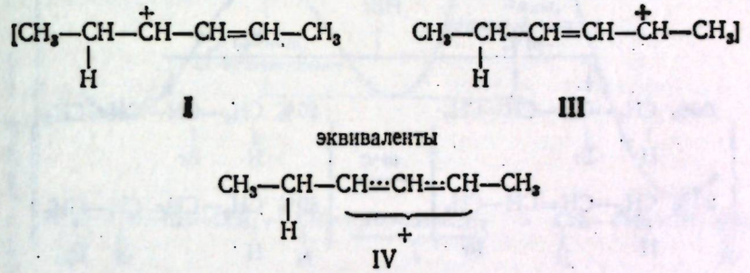
---

* Важной реакцией сопряженных диенов, которая также проходит в положении 1, 4, яв ляется реакция диенового синтеза, открытая О. Дильсом и К. Альдером в 1929 г. (Кильский университет); в 1950 г. они были удостоены Нобелевской премии. Подробнее см. разд. 32.9. — *Прим. ред.*

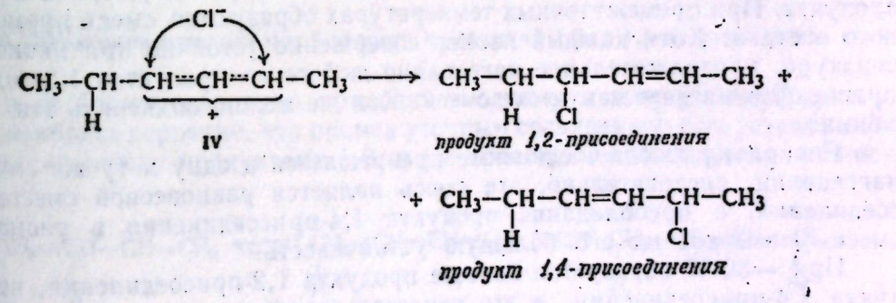
вого иона, т. е. на первой стадии должно происходить присоединение к одному из концов сопряженной системы.



Как же на второй стадии присоединения к гексадиену-2,4 происходит образование и 1,2- и 1,4-продуктов? Если рассмотреть более подробно аллильный карбониевый ион (I), то видно, что его можно написать в виде структуры III.

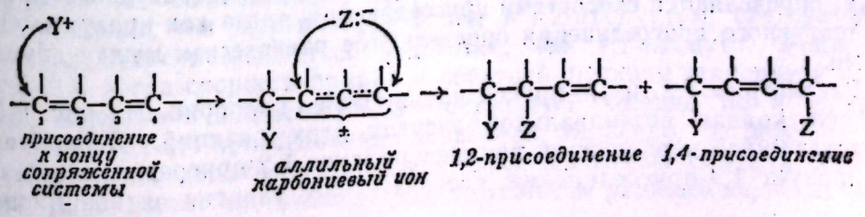


Ион III отличается от иона I положением двойной связи и положительного заряда. Не останавливаясь на подробностях, можно сказать, что в любом случае, когда можно написать две структуры, отличающиеся только положением электронов, как в этом случае, ни одна из структур не адекватна рассматриваемой молекуле (резонанс, гл. 10). В настоящий момент примем,



что положительный заряд не локализован на каком-то определенном атоме, а распределен между обоими (IV). Отрицательный ион хлора может присоединиться к любому из этих атомов углерода, и в результате образуются продукты 1,2- и 1,4-присоединения.

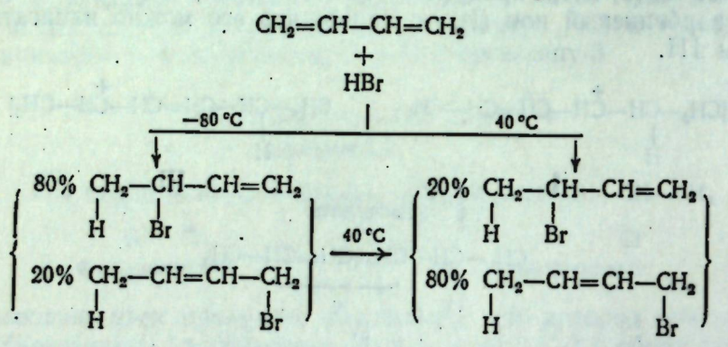
Пока не выяснена причина, *почему* происходит 1,4-присоединение; показано только, что оно может происходить.



Задача 8.8. Объясните, почему 2-метилбутадиен-1,3 реагирует а) с HCl с образованием только 3-хлор-3-метилбутена-1 и 1-хлор-3-метилбутена-2 и б) с бромом с образованием только 3,4-дибром-3-метилбутена-1 и 1,4-дибром-2-метилбутена-2.

8.18. 1,2- и 1,4-Присоединение. Скорость и равновесие

Очень важная проблема возникает при рассмотрении относительных количеств образующихся продуктов 1,2- и 1,4-присоединения.



Присоединение HBr к бутадиену-1,3 дает оба продукта: как 1,2-, так и 1,4-присоединения. *Соотношение* этих соединений в значительной мере зависит от температуры проведения реакции: при низкой температуре (—80 °С) образуется смесь, содержащая 20% продукта 1,4-присоединения и 80% продукта 1,2-присоединения, а при более высокой температуре (40 °С) получается смесь совершенно иного состава — 80% 1,4- и 20% 1,2-продукта. При промежуточных температурах образуются смеси промежуточного состава. Хотя каждый изомер совершенно устойчив при низкой температуре, продолжительное нагревание любого из продуктов 1,2- или 1,4-присоединения дает такую же смесь. Как же можно объяснить эти наблюдения?

Поскольку любое соединение превращается в одну и ту же смесь при нагревании, следовательно, эта смесь является равновесной смесью двух соединений, а преобладание продукта 1,4-присоединения в равновесной смеси указывает на его бо́льшую устойчивость.

При —80 °С образуется больше продукта 1,2-присоединения, чем продукта 1,4-присоединения, и это свидетельствует о том, что первый образуется *быстрее*; поскольку при —80 °С оба соединения не изменяются, соотношение, в котором их выделяют, показывает соотношение, в котором они первоначально образуются. Если поднимать температуру реакции, то соотношение первоначально образующихся продуктов может оставаться тем же, но превращение первоначально образовавшихся продуктов в равновесную смесь будет происходить быстрее.

Количества веществ, выделяемых после низкотемпературного присоединения, определяются скоростями присоединения, тогда как продукты высокотемпературного присоединения определяются равновесием между двумя изомерами.

Рассмотрим 1,2- и 1,4-присоединение более подробно. На рис. 8.6 изображена кривая потенциальной энергии этих реакций. Первоначально образовавшийся карбониевый ион дает продукт 1,2-присоединения быстрее, чем продукт 1,4-присоединения; следовательно, энергия активации первой

реакции должна быть меньше энергии активации второй. Это представлено более низким энергетическим барьером между ионом и продуктом 1,2-присоединения. Большее число столкновений имеет достаточную энергию для преодоления низкого, а не высокого барьера, так что продукт 1,2-присоединения образуется быстрее, чем продукт 1,4-присоединения. Однако 1,4-продукт более устойчив, чем 1,2-продукт, и, следовательно, его потенциальная энергия должна быть меньше потенциальной энергии 1,2-продукта.

В разд. 14.12 будет показано, что алкилгалогениды, и особенно аллилгалогениды, могут подвергаться ионизации. В данном случае ионизация

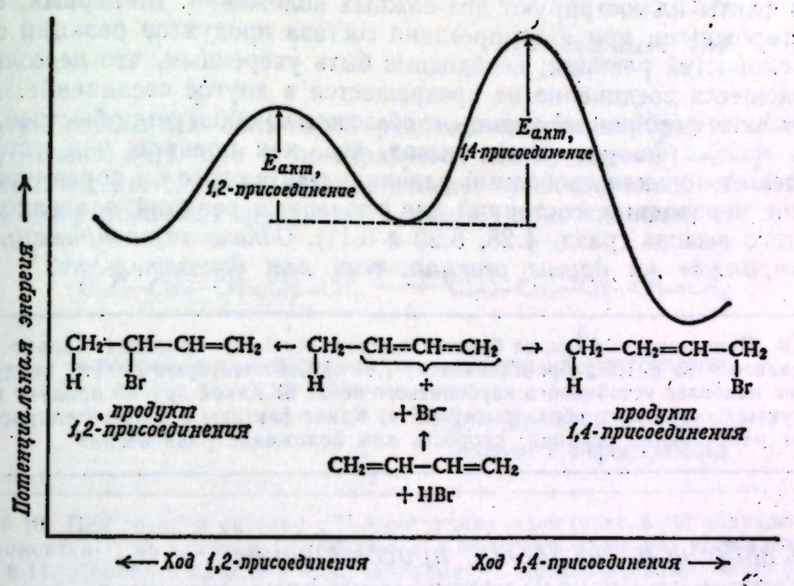
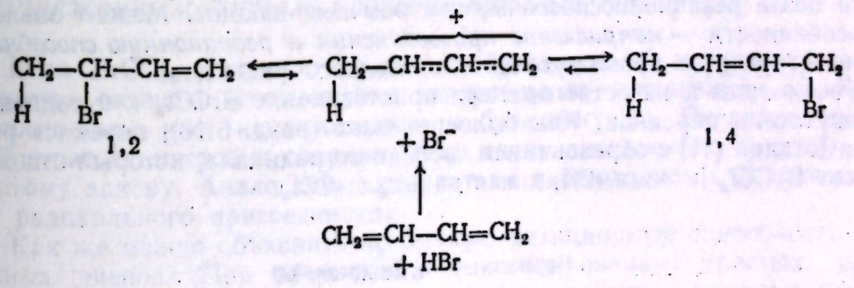


Рис. 8.6. Изменение потенциальной энергии в реакциях 1,2- и 1,4-присоединения.

любого из бромпроизводных приводит к одному и тому же карбониевому иону; наиболее вероятно, что промежуточным соединением при установлении равновесия между продуктами 1,2- и 1,4-присоединения является этот ион.



Ионизация бромидов заключается в переходе через энергетический барьер обратно к карбониевому иону. Но барьер, разделяющий ион и 1,4-продукт, больше, чем барьер между ионом и 1,2-продуктом; следовательно, 1,4-продукт будет ионизоваться медленнее, чем 1,2-продукт. Равновесие достигается, когда скорости прямой и обратной реакций становятся одинаковыми. Продукт 1,2-присоединения образуется быстро, но и ионизует быстро. Продукт 1,4-присоединения образуется медленно, но ионизует еще медленнее; образовавшийся 1,4-продукт имеет тенденцию сохраняться. При температурах, достаточно высоких для достижения равновесия, т. е. доста-

точно высоких для быстрой ионизации, преобладает более устойчивый 1,4-продукт.

Мы не пытались объяснить то, что 1,2-присоединение протекает быстрее, чем 1,4-присоединение, или то, что 1,4-продукт устойчивее, чем 1,2-продукт (хотя указывалось, что это находится в соответствии с большей устойчивостью дизамещенных алкенов по сравнению с монозамещенными). Мы приняли эти факты и попытались показать, что́ они обозначают с точки зрения энергетических факторов. Аналогичные взаимоотношения наблюдались и для других диенов и реагентов.

Эти факты иллюстрируют два важных положения. Во-первых, следует быть осторожными при интерпретации состава продуктов реакции с точки зрения скоростей реакции; необходимо быть уверенным, что *первоначально* образовавшееся соединение не превращается в другое соединение. Во-вторых, наиболее устойчивый изомер *не обязательно* образуется быстрее. *На основании многих данных* сделан вывод, что, как правило, чем устойчивее карбониевый ион или свободный радикал, тем быстрее он образуется; рассмотрение переходных состояний для различных реакций показало логичность этого вывода (разд. 4.28, 5.20 и 6.11). *Однако этот принцип нельзя распространять на другие реакции, если нет доказательств.*

Задача 8.9. Присоединение 1 моля брома к гексатриену-1,3,5 приводит только к 5,6-дибромгексадиену-1,3 и 1,6-дибромгексадиену-1,3. а) Соответствуют ли эти продукты образованию наиболее устойчивого карбониевого иона? б) Какой другой продукт или другие продукты будут также образовываться? в) Какие факторы в действительности контролируют направление реакции: скорость или положение равновесия?

8.19. Свободнорадикальное присоединение к сопряженным диенам: направление присоединения

Как и другие алкены, сопряженные диены присоединяют не только электрофильные реагенты, но также и свободные радикалы. Для свободнорадикального присоединения к сопряженным диенам характерны две особенности: они присоединяют в 1,4-положение так же, как и в 1,2-положение, и они значительно более реакционноспособны, чем обычные алкены. Можно объяснить обе особенности — *направление присоединения* и *реакционную способность*, изучив структуру промежуточного свободного радикала.

Рассмотрим в качестве примера присоединение $BrCCl_3$ к бутадиену-1,3 в присутствии перекиси. Как было показано (разд. 6.18), перекись разлагается [стадия (1)] с образованием свободного радикала, который отщепляет бром от $BrCCl_3$ [стадия (2)], давая радикал $\cdot CCl_3$:

(1) $$\text{Перекись} \longrightarrow R\cdot \text{ (радикал)}$$

(2) $$R\cdot + BrCCl_3 \longrightarrow R{-}Br + \cdot CCl_3$$

Образовавшийся таким образом радикал присоединяется к бутадиену [стадия (3)]. Присоединение к одному из *концов* сопряженной системы предпочтительно, поскольку в этом случае образуется аллильный радикал, который, как известно, очень устойчив (разд. 6.21). Свободный *аллильный* радикал (как и аллильный карбониевый ион) можно представить двумя структурами, которые различаются только расположением электронов,

т. е. радикал имеет какое-то промежуточное строение и неспаренный электрон распределен между двумя атомами углерода (см. резонанс, гл. 10).

(3) $CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 + \cdot CCl_3 \longrightarrow$ [$Cl_3C{-}CH_2{-}\dot{C}H{-}CH{=}CH_2$ ⟷ $Cl_3C{-}CH_2{-}CH{=}CH{-}\dot{C}H_2$]

1 2 3 4

присоединение к концу сопряженной системы

эквивалентны

$Cl_3C{-}CH_2{-}CH{\cdot\cdot}CH{\cdot\cdot}CH_2$

свободный аллильный радикал

Затем свободный аллильный радикал отщепляет бром от молекулы $BrCCl_3$ [стадия (4)], при этом образуется новый радикал $\cdot CCl_3$, который продолжает цепь. На стадии (4) бром может присоединиться как к С-2, так и к С-4 с образованием продукта 1,2- или 1,4-присоединения

(4) $Cl_3C{-}CH_2{-}CH{\cdot\cdot}CH{\cdot\cdot}CH_2 \xrightarrow{BrCCl_3} Cl_3C{-}CH_2{-}\underset{\displaystyle Br}{CH}{-}CH{=}CH_2$

свободный аллильный радикал — продукт 1,2-присоединения

+

$Cl_3C{-}CH_2{-}CH{=}CH{-}CH_2{-}Br$

продукт 1,4-присоединения

Задача 8.10. При реакции октена-1 с N-бромсукцинимидом (разд. 6.20) получают не только 3-бромоктен-1, но также и 1-бромоктен-2. Как можно объяснить этот факт?

Задача 8.11. Пропилен $CH_3CH{=}{}^{14}CH_2$, меченный ^{14}C (радиоактивный изотоп), превращают в бромистый аллил в результате свободнорадикального бромирования (разд. 6.20). Что можно сказать о положении меченого атома (^{14}C) в полученном веществе?

8.20. Свободнорадикальное присоединение к сопряженным диенам: реакционная способность

Если $BrCCl_3$ реагирует со смесью бутадиена-1,3 и простого алкена, например октена-1 (соотношение непредельных соединений 50 : 50), то присоединение идет исключительно к бутадиену-1,3. Очевидно, радикал $\cdot CCl_3$ присоединяется к сопряженному диену значительно быстрее, чем к простому алкену. Аналогичные результаты наблюдались для многих реакций радикального присоединения.

Как же можно объяснить необычную реакционную способность сопряженных диенов? При обсуждении галогенирования простых алкенов (разд. 4.29) было показано, что не только направление присоединения, но и относительная реакционная способность связаны с устойчивостью свободного радикала, образующегося на первой стадии. Основываясь только на этом факте, можно ожидать, что присоединение к сопряженному диену, которое приводит к устойчивому аллильному свободному радикалу, будет происходить быстрее, чем присоединение к простому алкену.

С другой стороны, показано (разд. 8.16), что сопряженные диены более устойчивы, чем простые алкены. Только на этом основании можно было ожидать, что присоединение к сопряженным диенам будет протекать медленнее, чем к простым алкенам.

Относительные скорости двух реакций зависят главным образом от энергий активации $E_{акт}$. Стабилизация возникающего свободного аллильного радикала понижает энергетический уровень переходного состояния, а стабилизация диена понижает энергию исходных веществ. Будет ли суммарная энергия активации $E_{акт}$ больше или меньше, чем для присоединения к простому алкену, зависит от того, какой из них стабилизован в большей степени (рис. 8.7).

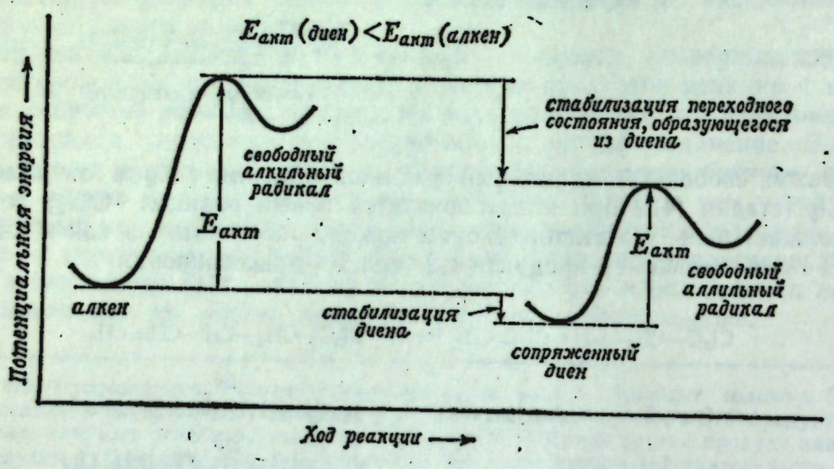


Рис. 8.7. Строение молекулы и скорость реакции.
Переходное состояние, образующееся при реакции диена, стабилизовано в большей степени, чем сам диен; $E_{акт}$ понижается.

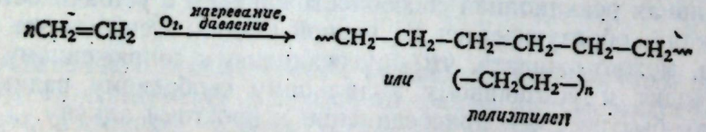
В действительности сопряженные диены более реакционноспособны, чем простые алкены. В данном случае, как и в большинстве случаев для алкенов и свободных радикалов или для алкенов и карбониевых ионов, факторы, стабилизующие переходное состояние, важнее, чем факторы, стабилизующие исходные вещества. Однако это не всегда так.

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

8.21. Свободнорадикальная полимеризация алкенов

Одной из наиболее важных реакций алкенов и сопряженных диенов является реакция полимеризации.

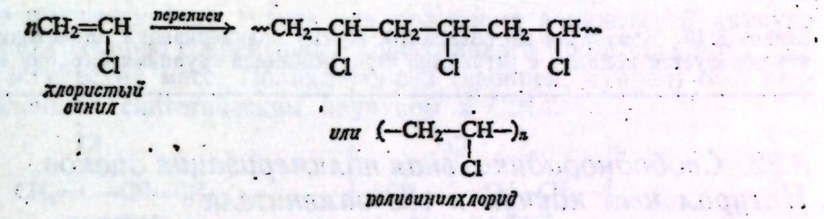
При нагревании этилена под давлением с кислородом образуется соединение с большим молекулярным весом (около 20 000), которое по существу является алканом с очень длинной цепью. Это соединение состоит из многих единиц этилена и поэтому называется *полиэтиленом* (поли = много). Он известен большинству из нас как материал, из которого делают пленку для упаковки.



Образование полиэтилена представляет собой простой пример процесса, называемого полимеризацией: *соединения большого числа маленьких молекул с образованием очень большой молекулы*. Соединение, состоящее из этих очень больших молекул, называется полимером (от греческого *poly* + + *meros* — много частей). Простые соединения, из которых образуются полимеры, называются мономерами (*моно* = один).

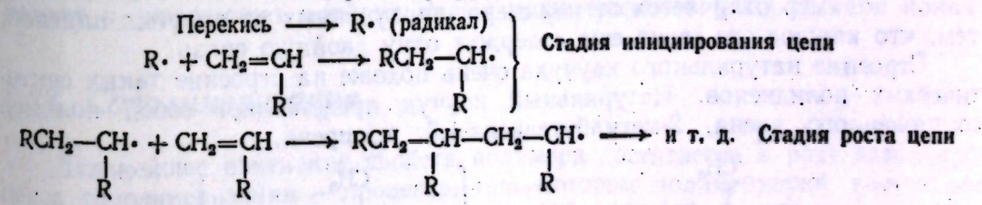
Определенный тип полимеризации, например этилена, при котором большое число молекул мономера просто присоединяются друг к другу, называется *полимеризацией**. (Ниже, в разд. 29.5, будет рассмотрена *поликонденсация***, при которой молекулы мономера соединяются с потерей некоторых простых молекул, обычно воды.) Полимеризация — одна из наиболее важных реакций алкенов и сопряженных диенов, а также соединений всех типов, содержащих двойные углерод-углеродные связи.

Полимеризация замещенных этиленов приводит к соединениям, содержащим длинную цепь полиэтилена с заместителями, присоединенными через более или менее регулярные интервалы. Например, хлористый винил образует *поливинилхлорид*, используемый для производства пластинок, пластмассовых труб; поливинилхлорид, пластифицированный высококипящими эфирами, применяют для изготовления плащей, занавесей, покрытий для металлов и обивочных материалов.



К атомам углерода двойной связи могут быть присоединены самые различные группы (например, $-COOCH_3$, $-CN$, $-C_6H_5$). Такие замещенные этилены полимеризуются более или менее легко, в результате чего образуются пластические массы с самыми различными физическими свойствами и применением, но процесс полимеризации и строение полимера в основном такие же, как для этилена или хлористого винила.

Для полимеризации необходимо присутствие небольшого количества инициатора. Наиболее часто в качестве инициаторов используют перекиси, т. е. те же соединения, которые вызывают свободнорадикальное присоединение к алкенам (разд. 6.17). Предполагают, что и в этом случае перекись разрушается с образованием свободного радикала. Этот радикал присоединяется к молекуле алкена, при этом образуется другой свободный радикал, который присоединяется к следующей молекуле алкена, и т. д. Цепь может оборваться в результате, например, соединения двух радикалов, когда радикалы исчезают и не регенерируются.



Поскольку даже следы некоторых примесей действуют как ингибиторы или как агенты передачи цепи (прерывающие одну цепь, чтобы начать другую), и, следовательно, сильно влияют на процесс полимеризации, то ис-

---

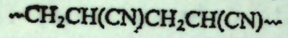
* Термин *присоединительная полимеризация*, который используют авторы книги, в русской химической литературе не употребляется. — *Прим. ред.*

** Термин *конденсационная полимеризация*, который используют авторы книги, в русской химической литературе не употребляется. — *Прим. ред.*

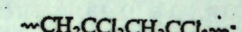
пользуют чистые мономеры. Мономеры — одни из наиболее чистых органических соединений, производимых в промышленном масштабе.

Задача 8.12. Напишите структуру мономера, из которого наиболее вероятно получен каждый из следующих полимеров:

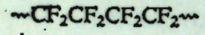
а) орлон (волокно, ткани)



б) саран (упаковочная пленка, покрытия)



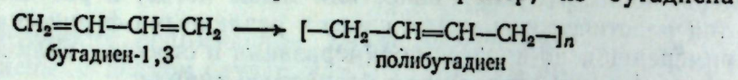
в) тефлон (химически устойчивый материал)



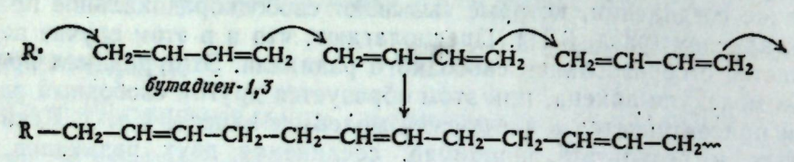
Задача 8.13. Можете ли вы объяснить, почему полимеризация происходит таким путем, что образуется полимер с регулярно чередующимися группами («голова к хвосту»)?

8.22. *Свободнорадикальная полимеризация диенов. Натуральный каучук и его заменители*

Сопряженные диены, подобно замещенным этиленам, вступают в реакцию свободнорадикальной полимеризации. Например, из бутадиена-1,3

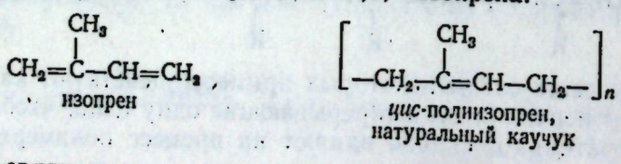


получен полимер, строение которого указывает на предпочтительность 1,4-присоединения.



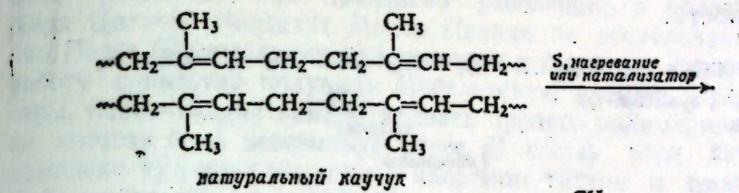
Такой полимер отличается от полимеров, полученных из простых алкенов, тем, что каждое его звено еще содержит одну двойную связь.

Строение натурального каучука очень похоже на строение таких синтетических полидиенов. Натуральный каучук представляет собой полимер сопряженного диена, 2-метилбутадиена-1,3, изопрена.

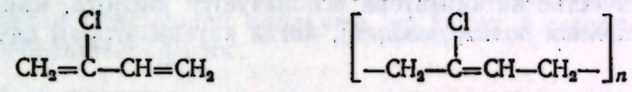


Двойные связи в молекуле каучука играют большую роль, поскольку они обусловливают реакционную способность водорода в аллильном положении; наличие таких атомов водорода позволяет проводить *вулканизацию* — процесс, состоящий в образовании сульфидных мостиков между

различными цепями. Эти *поперечные* связи придают каучуку эластичность и прочность и избавляют его от липкости, которой обладает натуральный каучук.



Изучение полимеризации диенов для получения заменителей каучука предшествовало созданию современного колоссального промышленного производства пластических масс. Полихлоропрен (неопрен, дупрен) был первым промышленным синтетическим каучуком в США.



Свойства заменителей каучука, так же как и свойства других полимеров, определяются в какой-то мере природой заместителей. Полихлоропрен, например, по некоторым свойствам хуже природного каучука, но устойчивее его к нефти, газолину и другим органическим растворителям.

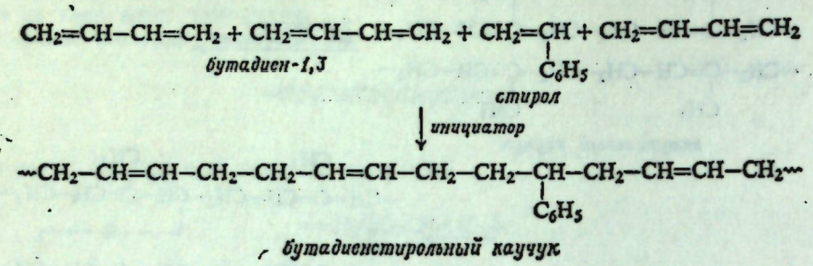
Полимеры изопрена можно получить искусственным путем: они имеют ту же самую непредельную цепь и те же заместители (CH_3-группу), что и натуральный каучук. Но полиизопрен, полученный в результате свободнорадикальной полимеризации, о которой уже говорилось выше, совсем не похож на натуральный каучук по *пространственному строению*: натуральный каучук имеет *цис*-конфигурацию (почти) всех двойных связей, а синтетический каучук представляет смесь *цис-* и *транс*-изомеров. Синтетический *каучук*, полностью сходный с натуральным по своему пространственному строению, не удалось получить вплоть до 1955 г., поскольку для его получения потребовался совершенно новый тип катализатора, который обусловливает и совершенно иной механизм полимеризации (разд. 8.24).

8.23. *Сополимеризация*

Дальнейшее изменение свойств полимера достигается в результате процесса **сополимеризации** — процесса, при котором полимеризуют вместе два (или более) ненасыщенных соединения. Образующийся полимер содержит звенья обоих типов, распределение которых может меняться от полностью беспорядочного до регулярного чередования вдоль цепи.

Наиболее важным сополимером является сополимер бутадиена и *стирола* ($C_6H_5CH{=}CH_2$). Этот сополимер, обычно состоящий из примерно трех частей бутадиена и одной части стирола, известен под названием бутадиен-стирольного каучука, и во время второй мировой войны это был наиболее

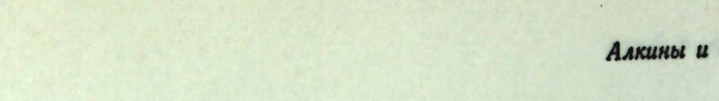
важный синтетический каучук, производившийся для замены недоступного натурального каучука. С тех пор производство синтетического каучука продолжало расширяться в основном из-за все возрастающей потребности в нем промышленности.



8.24. Ионная полимеризация

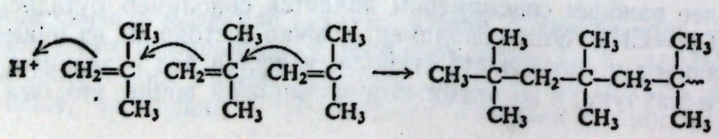
До сих пор обсуждался только один тип полимеризации, протекающей через свободные радикалы. Однако использование других инициаторов или катализаторов позволяет провести полимеризацию через стадию образования промежуточных ионов: положительных ионов (*катионная полимеризация*), если в качестве катализатора используется кислота, или отрицательных ионов (*анионная полимеризация*), когда катализатором служит основание.

Катионная полимеризация

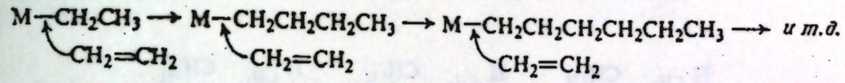


Анионная полимеризация

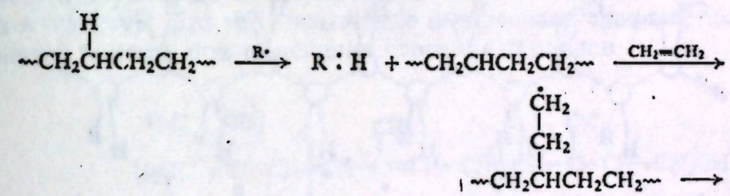
До 1953 г. почти все процессы полимеризации, имевшие промышленное значение, были свободнорадикального типа. Исключение составляла только полимеризация изобутилена, которая протекала в присутствии кислоты (катионная) и небольшого количества изопрена и приводила к *бутилкаучуку*, используемому для изготовления шлангов для автомобилей. Этот процесс можно рассматривать как расширение обсуждавшейся в разд. 6.15 димеризации



Однако с 1953 г. использование ионной полимеризации возросло до таких размеров, что произвело революцию в области полимеризации. Карл Циглер (Институт Макса Планка по исследованиям угля) и Джулио Натта (Политехнический институт в Милане), которые в 1963 г. за эту работу совместно получили Нобелевскую премию, предложили катализаторы, позволяющие контролировать процесс полимеризации в такой степени, которая была невозможна ранее. В состав этих катализаторов входят комплекс триэтилалюминия с хлоридом титана и тщательно раздробленный металлический литий. По-видимому, реакция заключается во внедрении молекул алкена в связь между металлом и растущей алкильной группой. Например, при образовании полиэтилена



В связи с использованием катализаторов Циглера — Натта рассмотрим только два аспекта. Во-первых, существует проблема *разветвления цепи*. Полиэтилен, получаемый в результате свободнорадикального процесса, сильно разветвлен. При высокой температуре, необходимой для этого процесса, растущие свободные радикалы *присоединяются* не только по двойной связи мономерной молекулы, но также и *отщепляют* водород от уже образовавшейся цепи



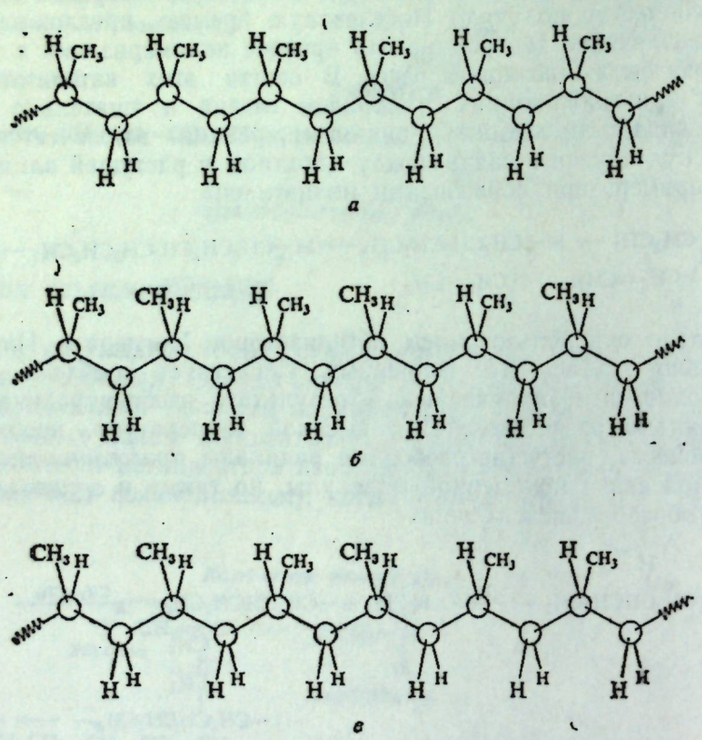
В результате такого отщепления образуется свободнорадикальный центр, к которому может присоединиться молекула этилена, положив начало новому ответвлению. Эти сильно разветвленные молекулы полиэтилена слабо удерживаются вместе и находятся в беспорядочном состоянии; говорят, что соединение имеет низкую степень *кристалличности*. Температура плавления такого полиэтилена низка, и он обладает плохими механическими свойствами.

Полиэтилен, полученный в мягких условиях (не в результате свободнорадикальной полимеризации), содержит неразветвленные цепи. Он обладает высокой степенью кристалличности, имеет высокую температуру плавления и хорошие механические свойства.

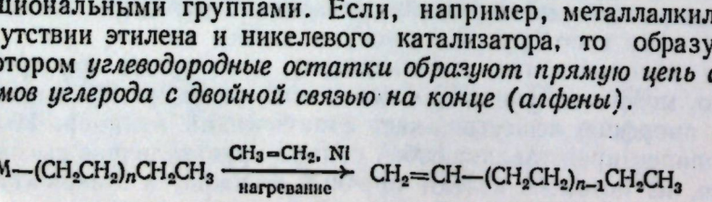
Во-вторых, при использовании катализаторов Циглера — Натта можно осуществлять *стереохимический контроль* над процессом ионной полимеризации. Например, из пропилена можно получить любой из трех полимеров (рис. 8.8): *изотактический*, в котором все метильные группы расположены по одну сторону от цепи, *синдиотактический*, в котором метильные группы попеременно расположены то по одну, то по другую сторону цепи, и *атактический*, в котором метильные группы расположены беспорядочно по одну и по другую сторону от цепи.

При использовании катализатора, нанесенного на кристаллическое вещество, можно получить изотактический полимер. Катализатор, нанесенный на аморфное вещество, дает атактический полимер. Изотактический полипропилен представляет собой сильно кристалличное высокоплавящееся вещество, из которого делают прочные волокна, а атактический полипропилен — мягкий эластичный каучукообразный материал.

Катализатор Циглера — Натта позволил заполимеризовать изопрен в вещество, фактически идентичное натуральному каучуку, — в *цис*-полиизопрен-1,4. Этот процесс, так же как и образование изотактического поли-



а

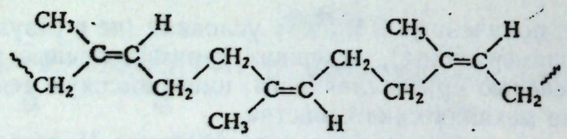


б

в

Рис. 8.8. Полипропилен.
а — изотактический; *б* — синдиотактический; *в* — атактический.

пропилена, представляет собой пример стереоселективного синтеза (разд. 8.9).



натуральный каучук
(полностью цис-конфигурация)

Полимеризацию этилена по Циглеру — Натта можно видоизменить для получения молекул только среднего размера (C_6—C_{20}) и с определенными функциональными группами. Если, например, металлалкилы нагревать в присутствии этилена и никелевого катализатора, то образуется полимер, в котором *углеводородные остатки образуют прямую цепь с четным числом атомов углерода с двойной связью на конце (алфены)*.

$$M{-}(CH_2CH_2)_nCH_2CH_3 \xrightarrow[\text{нагревание}]{CH_2{=}CH_2,\ Ni} CH_2{=}CH{-}(CH_2CH_2)_{n-1}CH_2CH_3$$

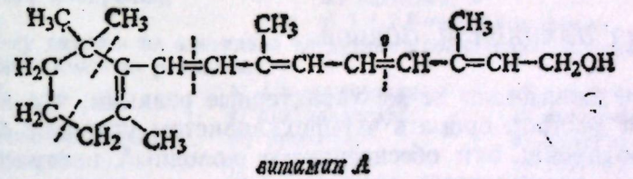
алфены (α-алкены)

Большие количества таких C_{12}—C_{20} алкенов используются в производстве детергентов. (Видоизмененный процесс, описанный в разд. 15.6, приводит к *алфол-спиртам*.)

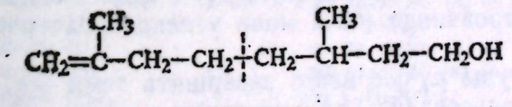
«Химик, собирающийся построить гигантскую молекулу, находится в таком же положении, как и архитектор, проектирующий здание. В его распоряжении имеется ряд строительных блоков определенных форм и размеров, и он должен соединить их вместе в структуру, которая будет служить определенной цели... Химия полимеров в настоящее время становится все более привлекательной областью исследований; в последние несколько лет открыты новые пути соединения блоков вместе — открытия, которые сулят получение большого количества материалов, прежде никогда не существовавших на Земле» (Дж. Натта, Scientific American, Sept. 1957, стр. 98).

8.25. Изопрен и изопреновое правило

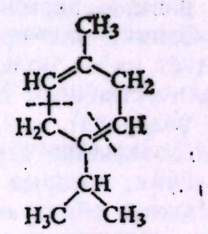
Изопреновое звено — один из наиболее распространенных в природе блоков. Оно встречается не только в каучуке, но и в большом числе соединений, выделенных из растений и животных. Например, почти все *терпены* (найденные в эфирных маслах многих растений) имеют углеродный скелет, построенный из изопреновых звеньев, соединенных регулярно «голова к хвосту». Это так называемое изопреновое правило, которое оказало большую помощь при выяснении строения терпенов.



витамин А

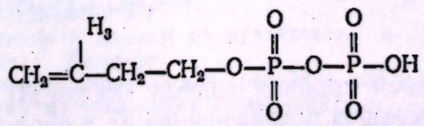


цитронеллол
(терпен, найден в масле герани)



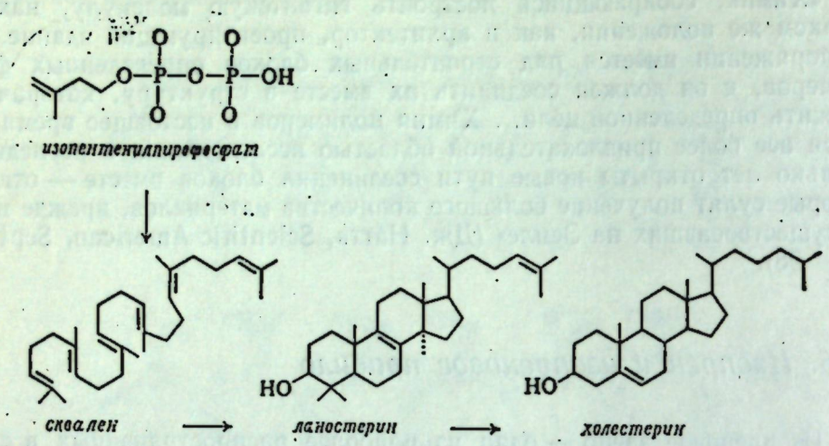
γ-терпинен
(терпен, найден в масле кориандра)

Увлекательная область на границе органической химии и биологии — *биогенез* природных соединений, т. е. изучение точной последовательности реакций, в результате которых соединение образовалось в растении или животном организме. По-видимому, все изопреновые звенья в природе возникают из одного и того же соединения — изопентенилпирофосфата.



изопентенилпирофосфат

Работы, начатые примерно в 1950 г., показали, как из изопреновых звеньев по стадиям строятся соединения, кажущиеся очень отличными от каучука, например *холестерин* (стр. 491).

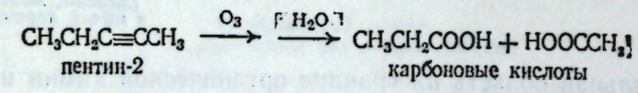


Задача 8.14. а) Отметьте изопреновые звенья, из которых построена молекула сквалена. б) Существует одно отклонение от последовательности «голова к хвосту». Где оно? Можно ли на основании этого определенного расположения предположить в общих чертах биогенез данной молекулы? в) Какие изменения скелета, если они есть, сопровождают превращение сквалена в ланостерин; ланостерина в холестерин?

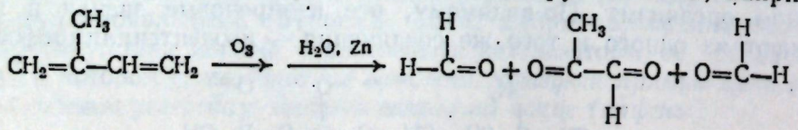
8.26. Анализ алкинов и диенов

Алкины и диены дают те же характерные реакции, что и алкены: они обесцвечивают раствор брома в четыреххлористом углероде без выделения бромистого водорода; они обесцвечивают холодный нейтральный разбавленный раствор перманганата калия; они не окисляются хромовым ангидридом. Однако они представляют собой более ненасыщенные соединения, что следует из их молекулярной формулы (C_nH_{2n-2}) и может быть установлено количественным гидрированием (на 1 моль углеводорода расходуется 2 моля водорода).

Доказательство структуры лучше всего завершить теми же методами расщепления, которые использовались при изучении алкенов. При озонолизе алкинов образуются карбоновые кислоты, тогда как алкены дают альдегиды и кетоны, например:



Озонолиз диенов приводит к альдегидам и кетонам, включая и такие, которые содержат в одной молекуле две концевые группы C=O, например:



Алкины с концевой тройной связью ($RC{\equiv}CH$) можно охарактеризовать и отличить от изомеров превращением их в нерастворимые ацетилениды серебра и меди (разд. 8.11).

(Спектральный анализ алкинов и диенов обсуждается в разд. 13.16—13.18)

Задача 8.15. Сравните продукты озонолиза следующих изомеров: а) пентина-1; б) пентина-2; в) 3-метилбутина-1; г) пентадиена-1,3; д) пентадиена-1,4; е) изопрена (2 метилбутадиена-1,3).

Задача 8.16. Какие продукты образуются при озонолизе полибутадиена $(C_4H_6)_n$, если полимеризация происходит а) как 1,2-присоединение и б) как 1,4-присоединение?

Задача 8.17. Озонолиз натурального каучука приводит в основном (90%) к соединению $O{=}CH{-}CH_2{-}CH_2{-}C(CH_3){=}O$. Что вы можете сказать о строении каучука?

ЗАДАЧИ

1. а) Напишите структурные формулы семи изомерных алкинов, имеющих состав C_6H_{10}. б) Назовите их по номенклатуре IUPAC и по рациональной номенклатуре. в) Укажите, какие из них будут реагировать с Ag^+ или $Cu(NH_3)_2^+$. г) Напишите строение продуктов озонолиза каждого изомера.
2. а) Напишите структурные формулы всех изомерных диенов общей формулы C_6H_{10}, за исключением кумуленов. б) Назовите каждый изомер. в) Укажите сопряженные диены. г) Укажите, какие изомеры могут проявлять геометрическую изомерию, и напишите изомерные структуры. д) Напишите строение продуктов озонолиза каждого изомера. е) Какие изомеры (кроме пар *цис-транс*-изомеров) нельзя различить таким путем?
3. Напишите уравнения всех стадий синтеза ацетилена из угля и известняка.
4. Напишите все стадии синтеза пропина из приведенных ниже соединений, используя любые необходимые органические и неорганические реагенты. Помните указания, приведенные на стр. 210.
   а) 1,2-дибромпропан,
   б) пропилен,
   в) бромистый изопропил,
   г) пропан,
   д) *н*-пропиловый спирт,
   е) 1,1-дихлорпропан,
   ж) ацетилен,
   з) 1,1,2,2-тетрабромпропан.
5. Напишите схему синтеза из ацетилена следующих соединений, используя любые органические и неорганические реагенты:
   а) этилена,
   б) этана,
   в) бромистого этилидена (1,1-дибромэтана),
   г) хлористого винила,
   д) 1,2-дихлорэтана,
   е) ацетальдегида,
   ж) пропина,
   з) бутина-1,
   и) бутина-2,
   к) *цис*-бутена-2,
   л) *транс*-бутена-2,
   м) пентина-1,
   н) пентина-2,
   о) гексина-3.
6. Напишите формулы и названия органических соединений, получающихся при реакции (если она идет) бутина-1 со следующими соединениями:
   а) 1 моль H_2, Ni,
   б) 2 моля H_2, Ni,
   в) 1 моль Br_2,
   г) 2 моля Br_2,
   д) 1 моль HCl,
   е) 2 моля HCl,
   ж) H_2O, H^+, Hg^{2+}
   з) Ag^+,
   и) продукт (з) + HNO_3,
   к) $NaNH_2$,
   л) продукт (к) + C_2H_5Br,
   м) продукт (к) + *трет*-бутилхлорид,
   н) C_2H_5MgBr,
   о) продукт (н) + H_2O,
   п) O_3, затем H_2O,
   р) горячий $KMnO_4$.
7. Ответьте на вопросы задачи 6 для бутадиена-1,3.
8. Ответьте на вопросы задачи 6 для пентадиена-1,4.
9. Напишите формулы и названия продуктов дегидрогалогенирования каждого из следующих галогенидов. В тех случаях, когда возможно образование более чем одного вещества, укажите, какой будет преобладать.
   а) 1-хлорбутан и 2-хлорбутан,
   б) 1-хлорбутан и 4-хлорбутен-1,
   в) 2-бром-2-метилбутан и 3-бром-2-метилбутан,
   г) 1-бром-2-метилбутан и 4-бром-2-метилбутан,
   д) 1-хлор-2,3-диметилбутан и 2-хлор-2,3-диметилбутан,
   е) 4-хлорбутен-1 и 5-хлорпентен-1.
10. Какой из алкилгалогенидов в каждой из приведенных в предыдущей задаче пар будет дегидрогалогенироваться быстрее?
11. Напишите строение основного продукта или продуктов, образующихся при присоединении 1 моля HCl к каждому из следующих соединений:
   а) бутадиен-1,3 и бутен-1,
   б) бутадиен-1,3 и пентадиен-1,4,
   в) бутадиен-1,3 и 2-метилбутадиен-1,3,
   г) бутадиен-1,3 и пентадиен-1,3.

12. Какое из соединений в каждой из приведенных в предыдущем упражнении пар будет более реакционноспособным по отношению к HCl?
13. Ответьте на вопросы задач 11 и 12 для случая присоединения не HCl, а $BrCCl_3$ в присутствии перекиси (разд. 6.18).
14. а) Теплота гидрирования ацетилена (до этана) составляет 75,0 ккал/моль ($314{,}01 \cdot 10^3$ Дж/моль). Рассчитайте теплоту гидрирования ацетилена до этилена. б) Как устойчивость алкина относительно алкена сравнима со стабильностью алкена относительно алкана? в) Укажите, исходя только из своего ответа на вопрос (б), будет ли ацетилен более или менее реакционноспособным по сравнению с этиленом при присоединении метильного радикала $CH_3\cdot$. г) Напишите строение свободного радикала, который может образоваться при присоединении $CH_3\cdot$ к ацетилену. При присоединении $CH_3\cdot$ к этилену. Исходя только из относительной устойчивости образующихся радикалов, скажите, будет ли $CH_3\cdot$ присоединяться к ацетилену быстрее или медленнее, чем к этилену. д) Найдено, что $CH_3\cdot$ присоединяется к ацетилену медленнее, чем к этилену. Какой фактор — устойчивость исходного вещества или устойчивость радикала — более важен в данном случае?
15. а) Соберите модель *аллена* $CH_2{=}C{=}CH_2$, кумулированного диена. Каково пространственное отношение между парой атомов водорода на одном конце молекулы и парой атомов водорода на другом ее конце? б) Замещенные аллены типа RCH=C=CHR получены в оптически активной форме. Находится ли это в соответствии с формой молекулы в (а)? Какой атом углерода в замещенном аллене асимметрический? в) Напишите электронную конфигурацию аллена. (*Указание*: сколько атомов связано со средним углеродным атомом? С каждым из концевых атомов углерода?) Приводит ли это к той же самой форме молекулы, которая предложена для (а) и (б)?
16. Удобный метод синтеза алкенов-1 состоит в реакции реактивов Гриньяра с очень реакционноспособным галогенидом — бромистым аллилом

$$RMgX + BrCH_2CH{=}CH_2 \longrightarrow RCH_2CH{=}CH_2$$

При получении гексена-1 (т. кип. 63,5 °С) таким путем в качестве побочных продуктов образуются *н*-гексан (т. кип. 69 °С) и гексадиен-1,5 (т. кип. 60 °С); разделить их трудно вследствие близких температур кипения. Смесь обрабатывают бромом и затем разгоняют. Получают три фракции: с т. кип. 68—69 °С; 77—78 °С/15 мм и высококипящий остаток. а) Каков состав каждой фракции? б) Что теперь необходимо сделать, чтобы получить чистый гексен-1? в) Как можно таким же путем разделить *н*-пентан (т. кип. 36 °С) и пентен-1 (т. кип. 30 °С); децен-1 (т. кип. 171 °С) и децин-5 (т. кип. 175 °С).
17. *Гуттаперча* — природный неэластичный полимер, используемый для покрытия мячей для гольфа и подводных кабелей. Она имеет такую же формулу $(C_5H_8)_n$, что и натуральный каучук, и превращается в тот же самый продукт при гидрировании и при озонолизе (задача 8.17, стр. 261). Используя структурные формулы, покажите наиболее вероятное различие между гуттаперчей и каучуком.
18. Изобутилен не образует стереоизомерных полимеров (изотактического и т. п.), как пропилен. Почему? Что можно сказать о бутене-1?
19. Спирты, как и другие кислородсодержащие вещества, растворимы в холодной концентрированной серной кислоте (разд. 6.23). В случае некоторых вторичных и третичных спиртов после растворения наблюдается постепенное отделение нерастворимого слоя с высокой температурой кипения. Как можно объяснить эти факты?
20. Для какой цели при производстве бутилкаучука в изобутилен добавляют небольшое количество изопрена?
21. а) При синтезе алкана 2,4,6,8-тетраметилнонана методом, не вызывающим сомнений (задача 15, *л*, стр. 525), было получено вещество, которое методом газовой хроматографии разделили на два — А и Б. Оба вещества имели одинаковый молекулярный вес и элементный состав, но различные температуры кипения и плавления, ИК- и ЯМР-спектры. Исходя из строения ожидаемого продукта, скажите, что это за соединения? б) При проведении такого же синтеза из оптически активного исходного вещества соединение Б было получено в оптически активной форме, а соединение А было оптически неактивно. Каково строение А и Б? в) ЯМР- и ИК-спектры А и Б сравнили со спектрами изотактического и синдиотактического полипропиленов (рис. 8.8). Спектры А очень похожи на спектры одного полимера, а спектры Б — на спектры другого. Сделан вывод, что результаты «подтверждают структуры, первоначально приписанные (Натта, стр. 257) двум кристаллическим полимерам пропилена». Какому полимеру соответствует А и какому Б?
22. При помощи каких простых химических реакций можно различить следующие соединения:

а) пентин-1 и *н*-пентан,
б) пентин-1 и пентен-1,
в) пентин-1 и пентин-2,
г) пентадиен-1,3 и *н*-пентан,
д) пентадиен-1,3 и пентин-1,
е) гексин-2 и изопропиловый спирт,
ж) бромистый аллил и 2,3-диметилбутадиен-1,3.

Укажите точно, что вы будете *делать* и что вы будете *наблюдать*.

23. При помощи каких химических методов (не обязательно простых реакций) можно различить следующие соединения:

а) пентин-2 и пентен-2,
б) пентадиен-1,4 и пентен-2,
в) пентадиен-1,4 и пентин-2,
г) пентадиен-1,4 и пентадиен-1,3.

24. На основании физических свойств было предположено, что неизвестное вещество является одним из следующих соединений: *н*-пентаном (т. кип. 36 °С), пентеном-2 (т. кип. 36 °С), 1-хлорпропеном (т. кип. 37 °С), триметилэтиленом (т. кип. 39 °С), пентином-1 (т. кип. 40 °С), хлористым метиленом (т. кип. 40 °С), 3,3-диметилбутеном-1 (т. кип. 41 °С), пентадиеном-1,3 (т. кип. 42 °С). Как вы установите, какому из возможных соединений соответствует неизвестное вещество? Используйте, где возможно, простые химические реакции, а где необходимо, более тонкие химические методы, как, например, количественное гидрирование и расщепление. Укажите точно, что вы будете делать и что вы будете наблюдать.
25. Углеводород формулы C_6H_{10} поглощает только 1 моль водорода при каталитическом гидрировании. При озонолизе образуется $O{=}CHCH_2CH_2CH_2CH_2CH{=}O$. Каково строение углеводорода? (Проверьте ваш ответ в разд. 9.21.)
26. Найдено, что углеводород имеет молекулярный вес 80—85. 10,02 мг образца поглотили 8,40 мл H_2, измеренного при 0 °С и 760 мм рт. ст. ($10{,}13 \cdot 10^4$ Па). Озонолиз дал только $CH_2{=}O$ и CHO—CHO. Что это за углеводород?
27. *Мирцен* $C_{10}H_{16}$ — терпен, выделенный из листьев *Pimenta acris* Kostel, поглощает 3 моля водорода и превращается в $C_{10}H_{22}$. При озонолизе мирцена образуется CH_3COCH_3, CH_2O и $CHOCH_2CH_2COCHO$. а) Какая структура соответствует этим фактам? б) На основании изопренового правила предложите наиболее вероятную структуру мирцена.
28. *Дигидромирцен* $C_{10}H_{18}$, получаемый из мирцена (задача 27), поглощает 2 моля водорода с образованием $C_{10}H_{22}$, При действии $KMnO_4$ дигидромирцен превращается в CH_3COCH_3, CH_3COOH, $CH_3COCH_2CH_2COOH$. а) На основании изопренового правила предложите наиболее вероятную структуру дигидромирцена. б) Удивительно ли, что соединение с такой структурой образуется при восстановлении мирцена?
29. В начале биогенеза сквалена (разд. 8.25) изопентенилпирофосфат $CH_2{=}C(CH_3)CH_2CH_2O\Phi\Phi$ (ФФ — пирофосфатная группа) ферментативно изомеризуется в диметилаллилпирофосфат $(CH_3)_2C{=}CHCH_2O\Phi\Phi$. Эти два соединения затем реагируют друг с другом с образованием *геранилпирофосфата* $(CH_3)_2C{=}CHCH_2CH_2C(CH_3){=}CHCH_2O\Phi\Phi$. а) Считая, что слабо основной пирофосфатный анион, как и протонированная гидроксильная группа, является хорошей уходящей группой

$$R-O\Phi\Phi \longrightarrow R^+ + O\Phi\Phi^-$$

предложите схему возможного образования геранилпирофосфата. б) Геранилпирофосфат затем реагирует с другой молекулой изопентенилпирофосфата с образованием *фарнезилпирофосфата*. Какова его структура? в) Какая связь существует между фарнезилпирофосфатом и скваленом? г) Фермент из каучукового дерева катализирует превращение изопентенилпирофосфата в каучук; диметилаллилпирофосфат, по-видимому, действует как инициатор процесса. Можете ли вы предложить «механизм» образования натурального каучука?

9 Циклические алифатические углеводороды

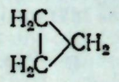
9.1. Ациклические и циклические соединения

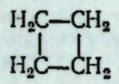
Во всех соединениях, которые рассматривались в предыдущих главах, атомы углерода были связаны друг с другом в *цепи*; эти соединения называются **ациклическими**. Однако во многих соединениях атомы углерода соединены таким образом, что образуются *кольца*; такие соединения называются **циклическими**.

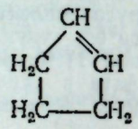
В этой главе будут рассмотрены *циклоалканы* и *циклоалкены*. Значительная часть химии этих циклических алифатических углеводородов нам уже известна, поскольку она в основном тождественна химии ациклических алканов и алкенов. Однако имеются некоторые различия в свойствах, связанные с наличием циклической структуры, и именно эти своеобразные свойства и будут главным образом рассмотрены.

9.2. Номенклатура

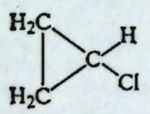
Названия циклических алифатических углеводородов образуются путем прибавления приставки цикло- к названию соответствующего ациклического углеводорода с тем же числом атомов углерода, например:

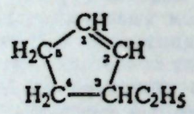

циклопропан

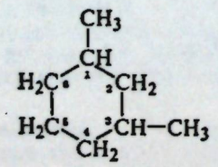

циклобутан

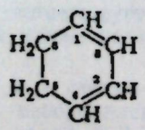

циклопентен

Заместители, имеющиеся в кольце, называют, как обычно, а их положение в кольце обозначают цифрами так, чтобы получилась минимальная комбинация цифр. В простых циклоалкенах и циклоалкинах атомы углеродов, соединенные двойными и тройными связями, обозначают номерами 1 и 2, например:


хлорциклопропан

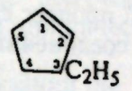

3-этилциклопентен


1,3-диметилциклогексан


циклогексадиен-1,3

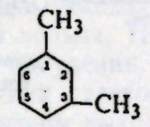
Для удобства алифатические кольца часто изображают в виде простых геометрических фигур: циклопропан — треугольником, циклобутан — квадратом, циклопентан — пятиугольником, циклогексан — шестиугольником и т. д. При этом подразумевается, что у каждого из углов фигуры находится по два атома водорода, если только не указано наличие других групп.


циклопентан


3-этилциклопентан


циклопентадиен-1,3


циклогексан


1,3-диметилциклогексан


циклогексадиен-1,3

9.3. Физические свойства

Физические свойства циклических алифатических углеводородов (табл. 9.1) сходны со свойствами соответствующих ациклических углеводородов (табл. 4.3, стр. 108, и табл. 5.2, стр. 151), хотя температуры кипения и плотности циклических соединений немного выше. Поскольку циклические углеводороды — неполярные или малополярные соединения, они растворимы в неполярных или малополярных растворителях, таких, как четыреххлористый углеводород, лигроин или эфир, и нерастворимы в таком сильнополярном растворителе, как вода.

Таблица 9.1

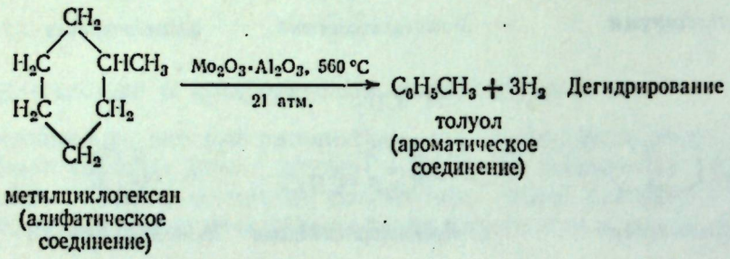
Циклические алифатические углеводороды

Название	Т. пл., °С	Т. кип., °С	Плотность при 20 °С
Циклопропан	—127	—33	
Циклобутан	—80	13	
Циклопентан	—94	49	0,746
Циклогексан	6,5	81	0,778
Циклогептан	—12	118	0,810
Циклооктан	14	149	0,830
Метилциклопентан	—142	72	0,749
цис-1,2-Диметилциклопентан	—62	99	0,772
транс-1,2-Диметилциклопентан	—120	92	0,750
Метилциклогексан	—126	100	0,769
Циклопентен	—93	46	0,774
Циклопентадиен-1,3	—85	42	0,798
Циклогексен	—104	83	0,810
Циклогексадиен-1,3	—98	80,5	0,840
Циклогексадиен-1,4	—49	87	0,847

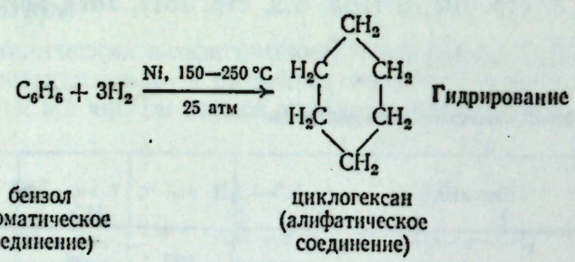
9.4. Промышленные источники

Как уже упоминалось в разд. 4.15, нефть некоторых месторождений (в частности, калифорнийская) содержит большое количество циклоалканов, называемых в промышленности *нафтенами*. К ним относятся циклогексан, метилциклогексан, метилциклопентан и 1,2-диметилциклопентан.

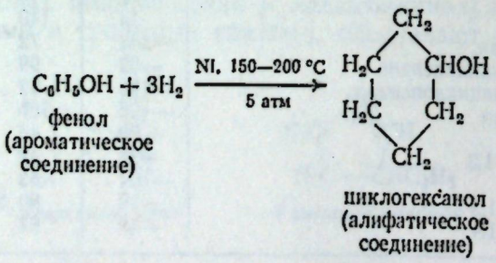
Указанные циклоалканы при *каталитических превращениях* дают ароматические углеводороды*. Такой процесс служит одним из основных источников получения этих важных соединений (разд. 12.4), например:



Если отщепление атома водорода от циклических алифатических соединений может привести к ароматическим соединениям, то при помощи обратного процесса, присоединения водорода, из ароматических соединений получают циклические алифатические соединения, особенно производные циклогексана. Важным примером такой реакции служит получение чистого циклогексана путем гидрирования бензола



Как и следовало ожидать, гидрирование замещенных бензолов дает замещенные производные циклогексанов, например:



Из циклогексанола можно получить самые разнообразные циклические соединения, содержащие шестичленное кольцо.

---

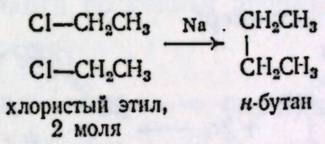
* Дегидрирование бензола и его гомологов (Pt, Pd, 300 °C) до бензола или алкилароматических углеводородов соответственно впервые наблюдал Н. Д. Зелинский с учениками. — *Прим. ред.*

9.5. Методы синтеза

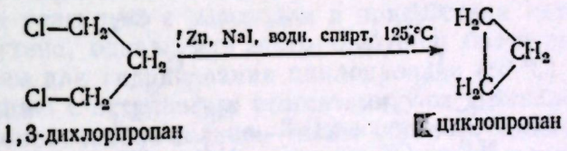
Процесс получения циклических алифатических углеводородов из других алифатических соединений в общем виде состоит из двух стадий: а) превращение какого-либо соединения, содержащего открытую цепь, в циклическое соединение по реакции, называемой **циклизацией** (или **замыканием кольца**); б) превращение полученного циклического соединения в требуемый продукт, например циклического спирта в циклоалкан или циклоалкена в циклоалкан.

Большинство методов циклизации не дает непосредственно углеводородов, а приводит к образованию других типов соединений, которые будут рассмотрены в разд. 35.14. Используемые для циклизации реакции основаны на стандартных препаративных методах, специально приспособленных для решения задачи замыкания кольца. Принцип такого подхода можно проиллюстрировать на примере получения циклопропана — одного из немногих циклических алифатических углеводородов, которые можно получить прямой циклизацией с хорошим выходом.

Действие металла (обычно натрия) на алкилгалогенид по реакции Вюрца (разд. 4.19) приводит к образованию связи между атомами углерода двух алкильных групп



Точно так же действие металла на дигалогенпроизводное приводит к образованию связи между двумя атомами углерода, входящими в состав одной и той же молекулы



В последнем случае с цинком получены лучшие результаты, чем с натрием. Хотя эта реакция приводит к хорошим выходам только в случае циклопропанов и поэтому не используется для получения большинства циклоалканов, указанный синтез очень хорошо иллюстрирует применение стандартного синтетического приема к специальной задаче получения циклического соединения.

Циклические алифатические углеводороды получают из других типов циклических соединений (например, галогенпроизводных или спиртов) точно такими же методами, которые применялись для синтеза ациклических углеводородов из других ациклических производных.

Задача 9.1. Как получить исходя из циклогексанола (разд. 9.4) следующие углеводороды: а) циклогексен; б) 3-бромциклогексен; в) циклогексадиен-1,3?

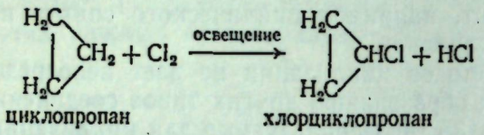
Задача 9.2. Бромциклобутан можно синтезировать из ациклических соединений. Как из него получить циклобутан?

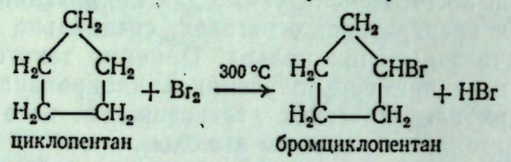
Прямой синтез циклопропанового кольца с использованием метиленов будет рассмотрен в разд. 9.19 и 9.20 после ознакомления со стереохимией циклических соединений.

9.6. Реакции

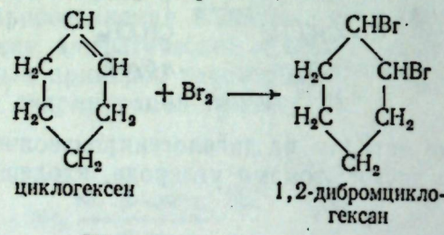
За исключением небольшого числа очень важных и интересных реакций циклические алифатические углеводороды претерпевают те же превращения, что и их ациклические аналоги.

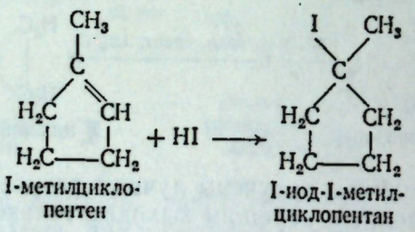
Циклоалканам свойственны реакции свободнорадикального замещения (ср. разд. 4.22), например:

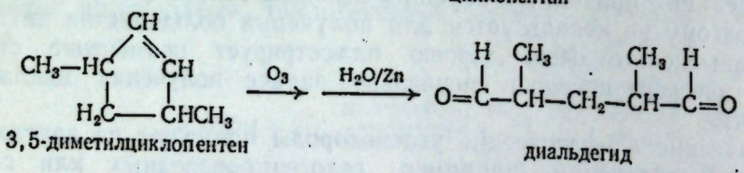




Для циклоалкенов характерны в основном реакции присоединения — как электрофильные, так и свободнорадикальные (ср. разд. 6.2); подобно другим алкенам, они могут подвергаться также реакциям расщепления и аллильного замещения, например:







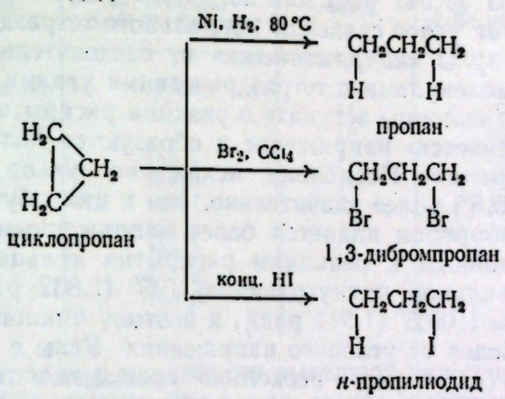
Два циклоалкана с циклами наименьших размеров — циклопропан и циклобутан — обладают рядом химических свойств, резко отличающих их от других членов ряда. Хотя эти исключительные свойства могут показаться на первый взгляд удивительными, их довольно просто объяснить.

9.7. Реакции соединений с малыми циклами. Циклопропан и циклобутан

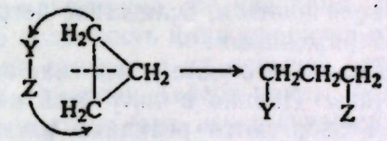
Помимо реакций свободнорадикального замещения, характерных для циклоалканов и алканов вообще, циклопропаны и циклобутаны вступают в некоторые реакции присоединения, при которых происходит раскрытие

кольца циклопропана или циклобутана и образуются ациклические продукты реакции.

Циклопропан реагирует с водородом в присутствии катализатора, давая пропан, с бромом образуется 1,3-дибромпропан, а с иодистоводородной кислотой — *н*-пропилиодид

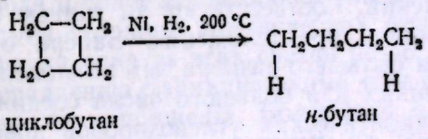


В каждой из этих реакций разрывается связь углерод — углерод и два атома реагента присоединяются по концам пропанового звена



Однако эти реакции присоединения с циклопропаном протекают труднее, чем с пропиленом. В отличие от пропилена циклопропан не реагирует с водным раствором перманганата калия.

Циклобутан реагирует с водородом в присутствии катализатора с образованием *н*-бутана, однако для этого требуется более высокая температура (200 °C), чем для гидрирования циклопропана (80 °C). Циклобутан не вступает в реакцию с остальными реагентами, под действием которых раскрывается циклопропановое кольцо. Таким образом, циклобутан вступает в реакции присоединения труднее, чем циклопропан, а последний — труднее, чем пропилен. Однако примечательнее всего сам факт, что циклоалканы вообще вступают в реакции присоединения.



9.8. Теория напряжения Байера

В 1885 г. профессор Мюнхенского университета Адольф Байер предложил теорию, объясняющую некоторые аспекты химии циклических соединений. Часть его теории, рассматривающая способность к раскрытию цикла у циклопропанов и циклобутанов, общепринята и сегодня, хотя сейчас она излагается с других, более современных позиций. В остальном теория оказалась основанной на неверных предпосылках и была отвергнута.

Байер рассуждал следующим образом. В общем случае, когда атом углерода связан с четырьмя другими атомами, между каждыми двумя связями образуется тетраэдрический угол, равный 109,5° (1,911 рад). Однако

кольцо циклопропана представляет собой треугольник с углом 60° (1,047 рад), а кольцо циклобутана — квадрат с углом 90° (1,571 рад). Поэтому в циклопропане или циклобутане две связи у каждого из атомов углерода не могут образовать тетраэдрический угол и угол между ними должен быть «сжат» до 60° (1,047 рад) или 90° (1,571 рад).

Эти отклонения углов связей от нормального тетраэдрического значения делают эти молекулы *«напряженными»* и, следовательно, неустойчивыми по сравнению с молекулами с тетраэдрическими углами связей. Циклопропан и циклобутан склонны вступать в реакции раскрытия кольца, поскольку при этом «снимается» напряжение и образуются более устойчивые ациклические соединения. Поскольку искажение углов в циклопропане (109,5° —60° = 49,5°) более значительно, чем в циклобутане (109,5°—90° = = 19,5), то циклопропан является более напряженным, более неустойчивым и более склонным к реакциям раскрытия кольца, чем циклобутан.

Углы в правильном пятиугольнике [105° (1,832 рад)] весьма близки к тетраэдрическим [109,5° (1,911 рад)], и поэтому циклопентан должен быть практически свободен от углового напряжения. Углы в правильном шестиугольнике [120° (2,094 рад)] несколько превышают тетраэдрические, на основании чего Байер предположил (ошибочно!), что в циклогексане должно быть некоторое напряжение. Далее он также ошибочно предположил, что при переходе к циклогептану, циклооктану и т. д. отклонения величин углов от 109,5° будут увеличиваться, вследствие чего молекулы будут становиться все более напряженными.

Итак, Байер предположил, что циклы, меньшие или большие пяти- или шестичленных, неустойчивы. Именно в силу этой неустойчивости трех- и четырехчленные циклы подвергаются реакциям раскрытия кольца; та же причина объясняет значительные трудности, связанные с синтезом циклов большего размера. Как согласуется теория напряжения Байера с фактами?

9.9. Теплоты сгорания и относительная стабильность циклоалканов

Из разд. 2.6 мы знаем, что теплота сгорания — это количество тепла, выделяющееся при сгорании 1 моля соединения до двуокиси углерода и воды. Как и теплоты гидрирования (разд. 6.4 и 8.16), теплоты сгорания часто могут дать полезную информацию об относительной устойчивости органических соединений. Соответствуют ли данные по теплотам сгорания различных циклоалканов предположению Байера о малой устойчивости циклов меньшего или большего размера, чем циклопентан или циклогексан?

Рассмотрение данных для большого числа соединений показывает, что теплоты сгорания алифатических углеводородов довольно неплохо согласуются с величинами, рассчитанными на основании характеристических вкладов каждой из структурных единиц молекулы. Для ациклических алканов вклад каждого метиленового звена (—CH_2—) в суммарную теплоту сгорания составляет примерно 157,4 ккал/моль ($659{,}0 \cdot 10^3$ Дж/моль). В табл. 9.2 приведены теплоты сгорания некоторых циклоалканов.

Из данных табл. 9.2 видно, что теплота сгорания на CH_2-группу в случае циклопропана на 9 ккал ($37{,}68 \cdot 10^3$ Дж) выше, чем аналогичная величина для ациклических углеводородов. Для циклобутана это различие составляет 7 ккал ($29{,}31 \cdot 10^3$ Дж). Независимо от того, в состав какого соединения входит CH_2-группа, она дает одни и те же продукты при сгорании — двуокись углерода и воду

$$—CH_2— + {}^3/_2O_2 \longrightarrow CO_2 + H_2O + \text{тепло}$$

Таблица 9.2

Теплоты сгорания циклоалканов

Размер кольца	Теплота сгорания в расчете на CH_2-группу, ккал/моль ($4{,}187 \cdot 10^3$ Дж/моль)	Размер кольца	Теплота сгорания в расчете на CH_2-группу, ккал/моль ($4{,}187 \cdot 10^3$ Дж/моль)
Для ациклических соединений	157,4	10	158,6
		11	158,4
		12	157,6
3	166,6	13	157,8
4	164,0	14	157,4
5	158,7	15	157,5
6	157,4	17	157,2
7	158,3		
8	158,6		
9	158,8		

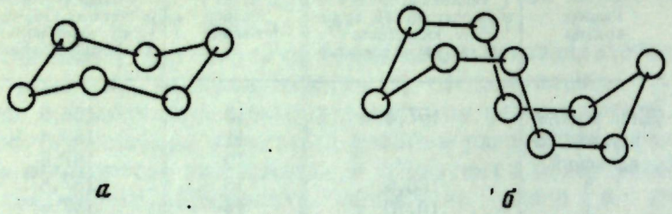
Если циклопропан и циклобутан выделяют при сгорании больше энергии в расчете на CH_2-группу, чем ациклические соединения, то это означает, что они *содержат* больше энергии на CH_2-группу. Тогда в соответствии с теорией напряжения Байера циклопропан и циклобутан менее устойчивы по сравнению с ациклическими соединениями. Кажется вполне разумным предположение, что склонность циклопропанов и циклобутанов к реакциям с раскрытием кольца связана с их меньшей устойчивостью.

В соответствии с теорией Байера циклы, большие, чем циклопентан и циклогексан, также должны быть неустойчивыми и, следовательно, должны иметь высокие теплоты сгорания, причем их относительная неустойчивость и соответственно теплоты сгорания должны монотонно возрастать с увеличением размера кольца. Однако из данных табл. 9.2 видно, что на самом деле наблюдается почти обратная картина. Ни для одного из циклов, больших C_4, теплота сгорания в расчете на CH_2-группу не отличается слишком сильно от величины 157,4 ккал ($659{,}0 \cdot 10^3$ Дж) (ациклические соединения). В действительности одно из небольших отклонений наблюдается для «самого стабильного» (по Байеру) соединения — циклопентана: 1,3 ккал ($5{,}44 \cdot 10^3$ Дж) на CH_2-группу, или 6,5 ккал ($27{,}21 \cdot 10^3$ Дж) на молекулу. Кольца, содержащие от 7 до 11 атомов углерода, имеют ту же величину теплоты сгорания в расчете на CH_2-группу, что и циклопентан, а для колец с 12 атомами углерода и более эта величина уже практически равна вкладу CH_2-группы в теплоты сгорания ациклических веществ. В противоположность теории Байера ни одна из этих систем не обладает заметно меньшей устойчивостью по сравнению с ациклическими соединениями, а соединения с большими циклами не напряжены. Более того, если их синтезировать, то соединения с большими циклами почти не обнаруживают тенденции вступать в реакции раскрытия цикла, как циклопропан и циклобутан.

Что же неверно в теории Байера, что делает ее непригодной для колец, содержащих более четырех атомов углерода? Только одно: при вычислении величин углов Байер исходил из предположения о том, что кольцо является *плоским*. Так, например, величина угла для правильного плоского шестиугольника равна 120° (2,094 рад), а для правильного десятиугольника — 144° (2,513 рад). Однако кольцо циклогексана не является правильным шестиугольником, а кольцо циклодекана — правильным десятиугольником. Эти циклы не плоские, а искривлены таким образом (рис. 9.1), что угол каждой связи у атомов углерода составляет 109,5° (1,191 рад).

Трехчленный цикл должен быть плоским, поскольку три точки (ядра трех атомов углерода) лежат в одной плоскости. Четырехчленный цикл не

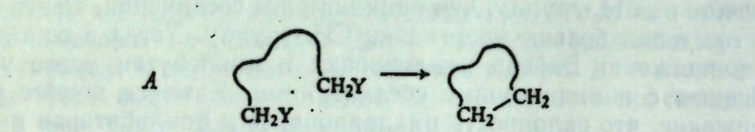
обязательно должен быть плоским, но в данном случае деформация будет увеличивать угловое напряжение. Пятичленный цикл не должен быть плоским, но в этом случае плоское расположение позволит углам связи иметь



а *б*

Рис. 9.1. Неплоские кольца.
а — циклогексан; *б* — циклодекан.

почти тетраэдрическую величину. Все кольца большего размера будут неплоскими. (В действительности, как мы увидим ниже, циклобутан и циклопентан также являются неплоскими, несмотря на то что искажение в этих случаях увеличивает угловое напряжение.)



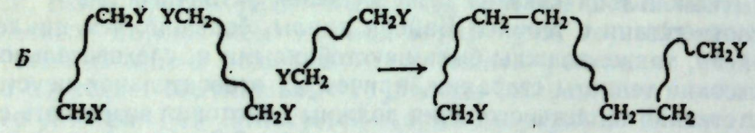


Рис. 9.2. Замыкание кольца (*А*) и сращивание цепей (Б).

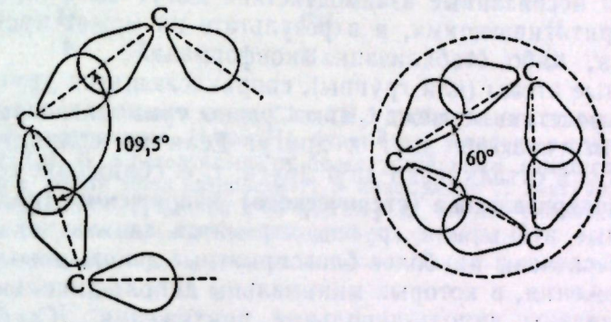
Если кольца большого размера устойчивы, почему же их трудно синтезировать? Здесь мы подошли ко второму неверному допущению Байера. Тот факт, что соединение трудно синтезировать, совсем не означает, что оно неустойчиво. Замыкание кольца требует, чтобы два конца цепи были достаточно сближены друг с другом для того, чтобы образовалась связь. Чем больше размер кольца, которое нужно синтезировать, тем более длинной будет цепь, из которой его получают, и тем меньше вероятность сближения двух концов этой цепи. В этих условиях более вероятно сближение концов двух *различных* цепей, что дает совершенно другие продукты (рис. 9.2).

Методы, которые удается успешно использовать для получения больших циклов, основаны на учете этих соображений. Эти реакции циклизации проводятся в сильноразбавленных растворах, в которых маловероятно соударение двух различных цепей; в подобных условиях реакция образования циклов является основной, хотя и протекает медленно. Пяти- и шестичленные циклы относятся к числу самых распространенных в органической химии, поскольку они достаточно велики по размеру, чтобы быть свободными от углового напряжения, и достаточно малы для того, чтобы их образование по реакции циклизации осуществлялось легко.

9.10. Орбитальное описание углового напряжения

Что же означает угловое напряжение по Байеру с позиций современных представлений о ковалентной связи?

В разд. 1.8 уже говорилось о том, что для образования связей необходимо такое расположение атомов, при котором орбитали одного атома перекрывались бы с орбиталями другого. Для данной пары атомов, чем больше перекрывание атомных орбиталей, тем прочнее связь. Когда углерод связан с четырьмя другими атомами, его связывающие орбитали (sp^3-орбитали) направлены к углам тетраэдра; угол между каждой парой орбиталей равен 109,5° (1,911 рад). Образование связи с другим атомом углерода происходит в результате перекрывания одной из этих sp^3-орбиталей с аналогичной sp^3-орбиталью другого атома углерода. Это перекрывание наиболее эффективно, а следовательно, и связь наиболее прочна, если два атома расположены так, что эти sp^3-орбитали направлены друг к другу. Это означает, что если атом углерода связан с двумя другими атомами углерода, то угол С—С—С должен быть равен 109,5° (1,911 рад).



а *б*

Рис. 9.3. Угловое напряжение.
а — максимальное перекрывание допустимое для ациклических или макроциклических соединений; *б* — слабое перекрывание в циклопропановом кольце. Пунктирная линия показывает боковое перекрывание, придающее соединению π-характер.

Однако в циклопропане угол С—С—С не может быть равен 109,5° (1,911 рад), а составляет 60° (1,047 рад). В результате атомы углерода не могут располагаться так, чтобы позволить sp^3-орбиталям быть направленными друг к другу (рис. 9.3). В этом случае перекрывание меньше и связь слабее, чем обычная углерод-углеродная связь.

Уменьшение устойчивости циклических соединений, обусловленное угловым напряжением, объясняется слабым перекрыванием атомных орбиталей, образующих связи углерод — углерод.

Квантовомеханические расчеты, выполненные К. Коулсоном и У. Моффитом в Оксфордском университете, показывают, что «изгибание» связей в трех- и четырехчленных циклах влечет за собой не только недостатки. В этом случае появляется боковое перекрывание «изогнутых» орбиталей, допускающее делокализацию электронов по типу кольцевого π-облака, окружающего кольцо и лежащего в одной плоскости с ним (пунктирная линия на рис. 9.3). Эта делокализация не только частично компенсирует дестабилизующий эффект слабости связи углерод — углерод, но и придает связям «π-характер» и сообщает соединениям с малыми циклами им одним присущие свойства. Таким образом, хотя реакция раскрытия цикла, безусловно, связана с угловым напряжением, конкретная природа реагентов, вызывающих это раскрытие, определяется особенностями химии этих соединений.

9.11. Факторы, влияющие на устойчивость конформаций

Для более глубокого понимания химии циклических соединений необходимо использовать представления конформационного анализа (разд. 4.7). Предварительно целесообразно рассмотреть факторы, определяющие устойчивость конформации

Любой атом стремится к тому, чтобы его валентные углы совпадали с углами между его связывающими орбиталями; например, для sp^3-гибридизованного атома углерода угол соответствует тетраэдрическому и равен 109,5° (1,911 рад). Любое отклонение от «нормального» значения валентности угла сопровождается возникновением **углового напряжения** (разд. 9.9 и 9.10).

Любая пара тетраэдрических атомов углерода, связанных друг с другом, стремится расположиться так, чтобы все связи имели заторможенную конформацию. Это означает, что любое этановое звено молекулы стремится принять, подобно этану, заторможенную конформацию. Любое отклонение от этого расположения сопровождается возникновением **торсионного напряжения** (разд. 4.3). Любые два атома (или группы), непосредственно не связанные друг с другом, могут взаимодействовать между собой различными способами в зависимости от их размера, полярности и того, насколько они сближены. Эти несвязанные взаимодействия могут быть либо отталкивающими, либо притягивающими, и в результате их может происходить либо дестабилизация, либо стабилизация конформаций.

Несвязанные атомы (или группы), соприкасающиеся друг с другом (это означает, что расстояние между ними равно сумме их вандерваальсовых радиусов), притягиваются друг к другу. Если их сблизить на меньшее расстояние, то они отталкивают друг друга, т. е. сближение сопровождается появлением **вандерваальсова (стерического) напряжения** (разд. 1.16 и 4.5).

Несвязанные атомы или группы стремятся занять такие положения, чтобы были обеспечены наиболее благоприятные **диполь-дипольные взаимодействия**: положения, в которых минимальны диполь-дипольные отталкивания и максимальны диполь-дипольные притяжения. [Особенно сильное притяжение возникает в случае особого рода диполь-дипольного взаимодействия, известного под названием **водородная связь** (разд. 15.15).]

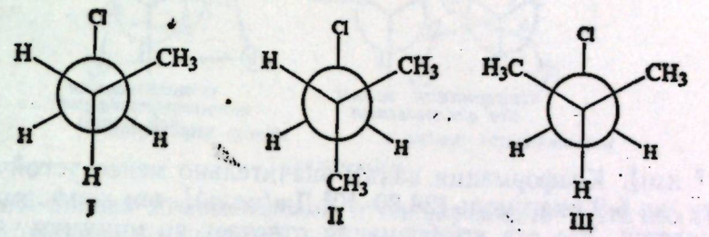
Все эти факторы, компенсирующие или усиливающие друг друга, определяют общую устойчивость конформации. Для того чтобы вывести наиболее устойчивую конформацию данной молекулы, следовало бы, в идеальном случае, рассмотреть все возможные комбинации валентных углов, углов вращения и даже длин связей и выяснить, какая из комбинаций приведет к меньшему содержанию энергии. Подобный подход возможен только при использовании вычислительных машин, и первые успешные шаги в этом направлении уже сделаны Хендриксоном (университет в Бронделсе).

Как расчеты, так и экспериментальные измерения показывают, что конечный результат является компромиссным и лишь немногие молекулы имеют те идеализированные конформации, которые мы им приписываем и которыми для удобства пользуемся. Так, например, вероятно, ни одно из соединений с четырехвалентным атомом углерода (за исключением тех, которые содержат четыре идентичных заместителя) не имеет валентных углов, *в точности* равных тетраэдрическому. В реальной молекуле углы искажены (появляется угловое напряжение), что необходимо для уменьшения вандерваальсова напряжения или диполь-дипольного взаимодействия. В скошенном конформере *н*-бутана (разд. 4.6) двугранный угол между метильными группами не равен 60° (1,047 рад), а несколько больше этой величины: молекула допускает возникновение некоторого торсионного напряжения для уменьшения вандерваальсова взаимодействия между метильными группами.

В действительности в некоторых случаях возникновение торсионного напряжения может не только уменьшить вандерваальсово напряжение двух слегка налагающихся групп, но и изменить расстояние между этими группами так, что вместо вандерваальсова отталкивания будет наблюдаться их *притяжение*. Хотя различные напряжения в молекуле играют большую роль, получены также данные, что весьма важны и стабилизующие факторы.

Так, например, стерическая сближенность групп делает одну конформацию менее устойчивой, чем другую; в некоторых случаях, однако, это происходит не в результате увеличения вандерваальсова отталкивания из-за сближенности групп, а в результате уменьшения вандерваальсова притяжения.

Задача 9.3. а) Наиболее устойчивым конформером *н*-пропилхлорида $CH_3CH_2CH_2Cl$ является скошенная конформация (I).

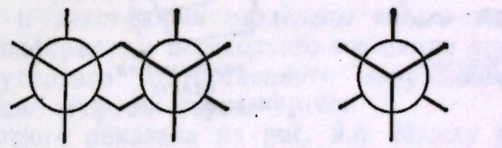


Что это говорит о взаимодействии между Cl и CH_3? б) Учитывая ваш ответ на вопрос (а), укажите, какой из конформеров, II или III, будет более устойчив в случае изобутилхлорида $(CH_3)_2CHCH_2Cl$? В действительности более устойчивым является конформер II. Совпадает ли это с вашим предсказанием? г) В конформере II двугранный угол между Cl и ближайшей группой CH_3 близок к 66° (1,152 рад). На что указывает эта величина? Как вы можете объяснить большую стабильность конформера II?

9.12. Конформация циклоалканов

Рассмотрим внимательнее неплоские кольца, начнем с циклогексана, наиболее важного циклоалкана. Построим модель молекулы и изучим конформации, свободные от углового напряжения.

В первую очередь рассмотрим форму кресла (рис. 9.4). Если посмотреть вдоль любой из углерод-углеродных связей, то увидим, что в каждом случае имеется идеальная заторможенная конформация

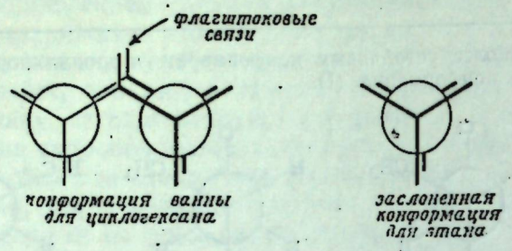


Конформация кресла для циклогексана *Заторможенная конформация для этана*

Таким образом, эта конформация свободна не только от углового, но также и от торсионного напряжения. Она имеет минимальный запас энергии и поэтому является конформационным изомером. *Форма кресла — наиболее устойчивая конформация для циклогексана и почти всех его производных.*

Теперь «поднимем» левый конец молекулы (рис. 9.4) так, чтобы получить *конформацию ванны*. (Как и все другие превращения, которые мы будем осуществлять в этом разделе, указанное превращение сопряжено лишь с поворотом вокруг простых связей, т. е. является конформационным превращением.) Это расположение атомов не кажется очень благоприятным. Если взглянуть вдоль любой из двух углерод-углеродных связей, то увидим, что в каждом случае имеется набор заслоненных связей. Поэтому можно ожидать значительного торсионного напряжения, по величине соответствующего напряжению в *двух* молекулах этана. Кроме того, имеется еще

вандерваальсово напряжение из-за сближенности «флагштоковых» атомов водорода, которые находятся на расстоянии 1,83 Å ($18{,}3 \cdot 10^{-2}$ нм), что значительно меньше, чем сумма их вандерваальсовых радиусов [2,5 Å



($25{,}0 \cdot 10^{-2}$ нм)]. Конформация ванны значительно менее устойчива [согласно расчету, на 6,9 ккал/моль ($28{,}89 \cdot 10^3$ Дж/моль)], чем конформация кресла. Предполагается, что эта конформация отвечает не минимуму на энергети-

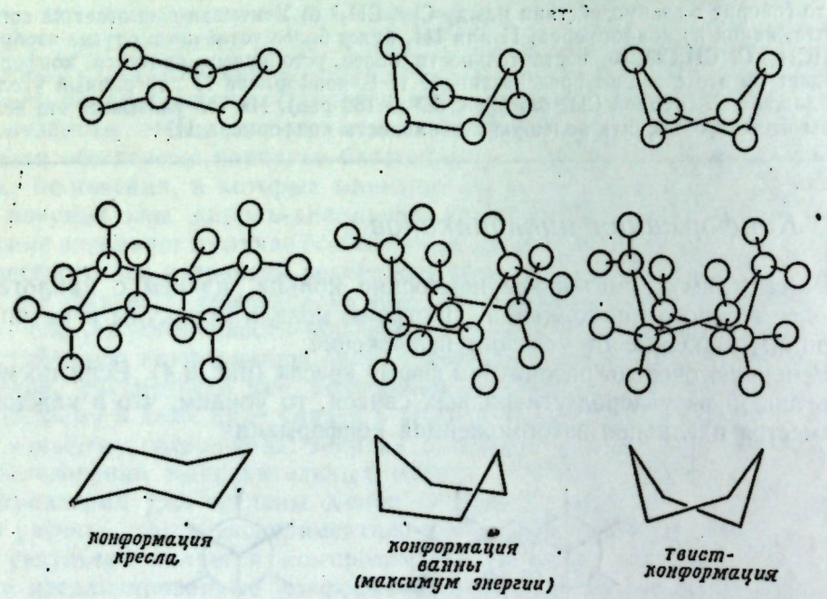
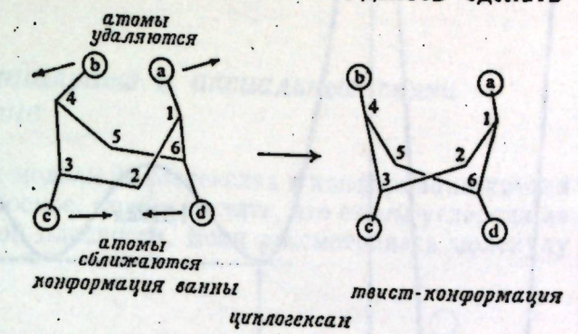


Рис. 9.4. Конформации циклогексана, свободные от углового напряжения.

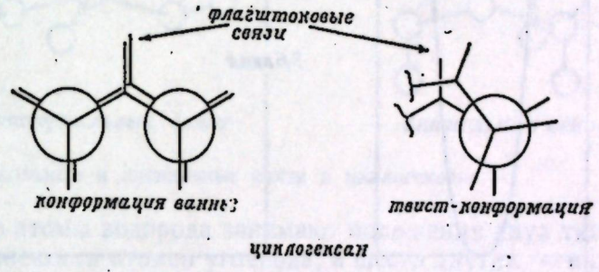
ческой кривой, а максимуму, и поэтому она представляет собой не реально существующий конформер, а лишь переходное состояние между двумя конформерами.

Каковы же эти два конформера, находящиеся на энергетической диаграмме с двух сторон от конформации ванны? Для того чтобы ответить на этот вопрос, расположим модель конформации ванны так, чтобы флагштоковые атомы водорода (H_a и H_b) были направлены вверх, и посмотрим на это кольцо сверху. Возьмем атомы С-2 и С-3 в правую руку, а С-5 и С-6 — в левую и *закрутим* молекулу так, чтобы, скажем, атомы С-3 и С-6 переместились вниз, а С-2 и С-5 — вверх. При этом окажется, что H_a и H_b удаляются друг от друга, а расположенные ниже кольца атомы H_c и H_d (при С-3 и С-6 соответственно) начинают приближаться друг к другу. (Если продолжить это перемещение, то получим новую конформацию ванны, в которой флагштоковыми атомами станут атомы H_c и H_d.) В тот момент,

когда расстояние H_a — H_b станет равным расстоянию H_c — H_d, прекратим закручивать модель и рассмотрим ее. Удалось сделать взаимодействия



флагштоковых атомов минимальными и одновременно частично снять торсионные напряжения по связям C_2—C_3 и C_5—C_6.



Получим новую конформацию циклогексана — **твист-форму** (искаженная ванна). Эта конформация является конформером, энергия которого на 5,6 ккал ($23{,}45 \cdot 10^3$ Дж) больше, чем энергия конформации кресла. Конформация твист-формы отделена от другой энантиомерной конформации твист-формы энергетическим барьером в 1,3 ккал ($5{,}44 \cdot 10^3$ Дж), вершине которого соответствует конформация.

Форма кресла и твист-форма разделены самым высоким барьером, соответствующим конформации переходного состояния *полукресла*, энергия которого (из-за углового и торсионного напряжения) на 11 ккал ($46{,}05 \cdot 10^3$ Дж) выше энергии формы кресла.

Суммарная картина показана на рис. 9.5. Между формой кресла и твист-формой существует равновесие, сдвинутое в сторону более стабильной формы кресла (соотношение 10 000 : 1 при комнатной температуре).

Если кресловидная форма циклогексана представляет собой пример совершенного в конформационном смысле циклоалкана, то плоский циклопентан (рис. 9.6) служит примером самой «неудачной» молекулы — атомы водорода в каждой из пар атомов углерода заслонены. Для того чтобы частично снять это торсионное напряжение, циклопентан принимает слегка неплоскую конформацию, хотя это и вызывает появление некоторого углового напряжения (см. также задачу 9, стр. 298).

Различные данные убедительно доказывают, что циклобутан не является плоской молекулой, но быстро превращается из одной слегка «складчатой» конформации в другую, ей эквивалентную (рис. 9.7). В этом случае также торсионный эффект частично ослабляется за счет появления небольшого углового напряжения.

Кольца, содержащие 7—12 атомов углерода, также подвержены торсионному напряжению, и поэтому эти соединения менее устойчивы, чем циклогексан; масштабные модели показывают, кроме того, очень сильную

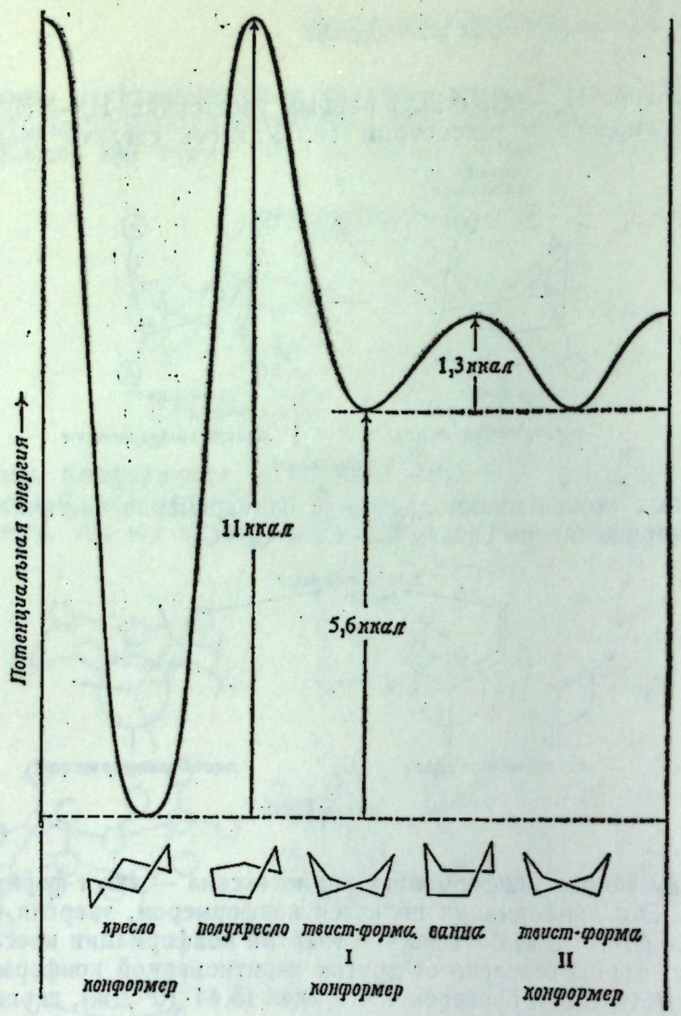


Рис. 9.5. Энергетическая диаграмма переходов между конформациями циклогексана.

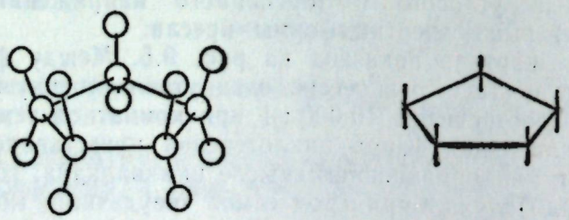


Рис. 9.6. Плоский циклопентан: сильное торсионное напряжение. Действительная форма молекулы неплоская.

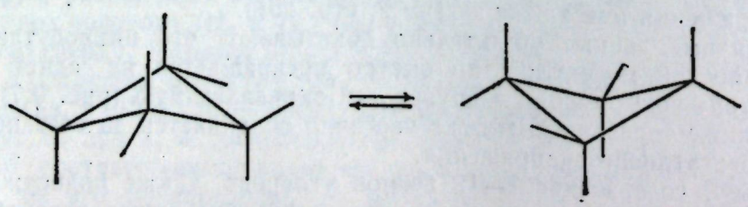


Рис. 9.7. Циклобутан: быстрое превращение двух эквивалентных неплоских «сложенных» конформаций.

сближенность атомов водорода внутри этих циклов. Лишь циклы с довольно большим числом звеньев, по-видимому, столь же устойчивы, как и циклогексан.

9.13. Экваториальные и аксиальные связи в циклогексане

Вернемся к модели циклогексана в конформации кресла (рис. 9.8). Хотя его кольцо неплоское, можно считать, что атомы углерода находятся приблизительно в одной плоскости. Если рассматривать молекулу таким образом,

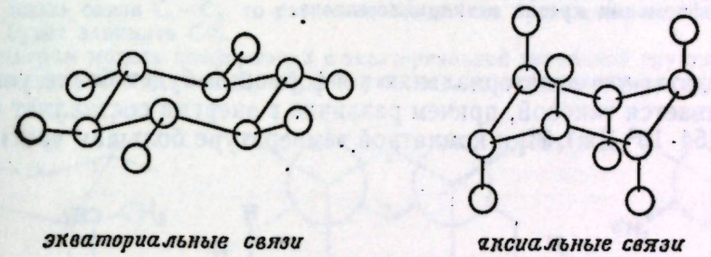


Рис. 9.8. Экваториальные и аксиальные связи в циклогексане.

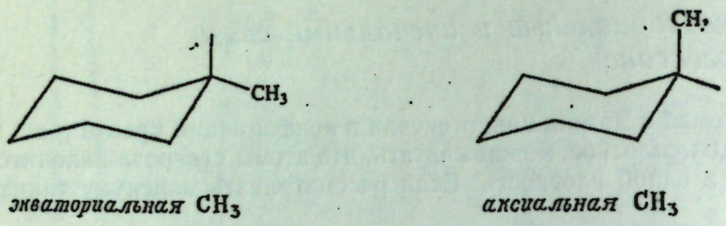
то заметим, что атомы водорода занимают положения двух типов; шесть атомов лежат в плоскости атомов углерода, а шесть других — над или под нею. Связи шести атомов первого типа лежат в поясе, обрамляющем «экватор» кольца, и их называют **экваториальными**. Связи других шести атомов направлены вдоль оси (*axis*), перпендикулярной плоскости кольца, и их называют **аксиальными**. В конформации кресла каждый из атомов углерода имеет одну экваториальную и одну аксиальную связь.

Сам циклогексан, в котором атомы углерода связаны лишь с атомами водорода, свободен не только от углового и торсионного напряжения, но и от вандерваальсова напряжения. Атомы водорода у соседних атомов углерода находятся на таком же расстоянии друг от друга [2,3 Å ($23 \cdot 10^{-2}$ нм)], как и в заторможенной конформации этана, и если они и испытывают взаимодействие между собой, то это слабое вандерваальсово притяжение. Отметим также, что три аксиальных атома водорода, находящихся с одной из сторон кольца, несколько сближены, хотя они и не находятся у соседних атомов углерода; в действительности расстояние между ними оказывается таким же благоприятным, как расстояние между другими атомами водорода [2,3 Å ($23 \cdot 10^{-2}$ нм)].

Если водород заместить на атом или группу большего размера, то наблюдается перекрывание атомов. Оно наиболее сильно для атомов, связанных с кольцом тремя аксиальными связями и находящихся на одной стороне молекулы. Возникающее взаимодействие называют **1,3-диаксиальным взаимодействием**. За исключением водорода, *все остальные экваториальные атомы или группы находятся в менее стесненном положении, чем аксиальные.*

В качестве простого примера важности 1,3-диаксиальных взаимодействий рассмотрим метилциклогексан. Основное внимание при оценке устойчивости различных конформаций этого соединения будет уделено метильной группе, поскольку она — самый большой заместитель в кольце, наиболее чувствительный к пространственному сближению групп. Возможны две кресловидные конформации для этого соединения (рис. 9.9), в одной из которых метильная группа находится в экваториальном положении, а в

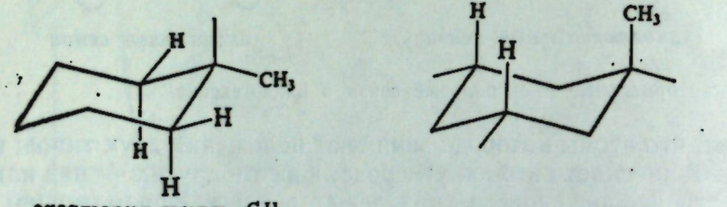
другой — в аксиальном. Как показано на рис. 9.10, два аксиальных атома водорода (при С-3 и С-5) ближе находятся к аксиальной метильной группе (при С-1), чем любые из атомов водорода к экваториальной CH_3-группе.



экваториальная CH_3 *аксиальная* CH_3

Рис. 9.9. Конформации кресла метилциклогексана.

Можно ожидать, что экваториальная конформация будет более устойчивой, и она оказывается таковой, причем различие в энергии составляет примерно 1,8 ккал ($7{,}54 \cdot 10^3$ Дж). При комнатной температуре большая часть молекул



экваториальная CH_3 *аксиальная* CH_3

Рис. 9.10. 1,3-Диаксиальные взаимодействия. Аксиальная CH_3-группа более затруднена, чем экваториальная.

(примерно 95%) находится в конформации с метильной группой в незатрудненном экваториальном положении.

Таким образом, в экваториальном положении CH_3-группа направлена в сторону от ближайших соседей — двух атомов водорода (аксиального и экваториального) у соседних атомов углерода. Иначе обстоит дело при аксиальном положении CH_3, поскольку в этом случае связь $C—CH_3$ *параллельна* связям, удерживающим ближайшие соседние атомы — два аксиальных атома водорода.

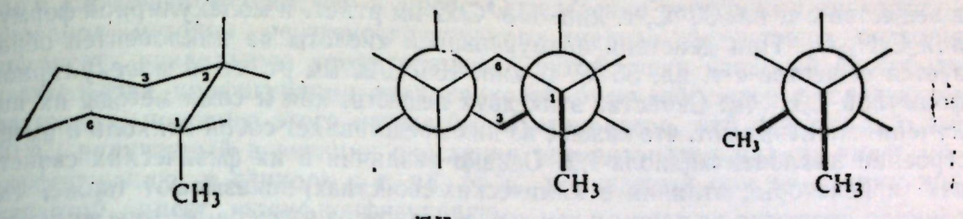
Конформационный анализ в состоянии не только объяснить, почему одна конформация более устойчива, чем другая, но часто также дает возможность вычислить с удовлетворительной степенью точности, *насколько* она более стабильна.

Различие в 1,8 ккал ($7{,}54 \cdot 10^3$ Дж) в устойчивости двух конформаций метилциклогексана обусловлено 1,3-диаксиальным взаимодействием метильной группы и двух атомов водорода. Если на основании этого принять, что величина 0,9 ккал ($3{,}77 \cdot 10^3$ Дж) соответствует каждому 1,3-диаксиальному взаимодействию CH_3 — водород, то обнаруживается, что удается с удивительной степенью точности рассчитывать различия в энергии конформаций для различных циклогексанов, содержащих более одной метильной группы.

Отметим, что величина 0,9 ккал ($3{,}77 \cdot 10^3$ Дж) — это то же самое значение, которое в разд. 4.5 было приписано скошенному взаимодействию в *н*-бутане; изучение моделей показывает, что это совпадение не случайно.

Рассмотрим модель конформации метилциклогексана с аксиальной метильной группой. Если держать эту модель так, чтобы можно было рассматривать ее вдоль связи

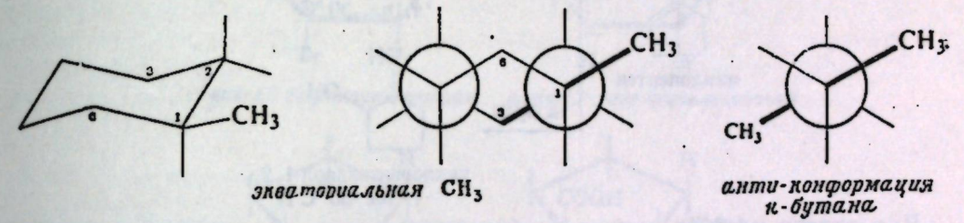
$C_1—C_2$, то мы увидим следующую картину, изображенную ниже с помощью проекции Ньюмена:



аксиальная CH_3 *скошенная конформация н-бутана*

Метильная группа и атом С-3 кольца находятся в таком же взаимном расположении, как две метильные группы в скошенной конформации *н*-бутана (разд. 4.5). Если теперь взглянуть вдоль связи $C_1—C_6$, то расположение атомов будет совершенно таким же, но место С-3 будет занимать С-5.

Рассмотрим модель конформации с экваториальной метильной группой. Если смотреть на молекулу вдоль связи $C_1—C_2$, мы увидим следующую картину:



экваториальная CH_3 *анти-конформация н-бутана*

В этом случае метильная группа и атом С-3 кольца находятся в таком же взаимном расположении, как две метильные группы в *анти*-конформации *н*-бутана. Если же взглянуть вдоль связи $C_1—C_6$, то метильная группа и атом С-5 также будут находиться в *анти*-конфигурации.

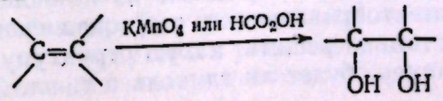
Итак, каждому 1,3-диаксиальному взаимодействию метил — водород соответствует одно скошенное бутановое взаимодействие между метильной группой и атомом углерода в кольце. Из этих двух подходов более простым является учет 1,3-диаксиальных взаимодействий, и такой подход предпочтителен при изучении заместителей иных, чем метил, поскольку он обращает внимание на размеры непосредственно взаимодействующих (пространственно) групп.

В общем случае установлено, что: а) конформации кресла устойчивее, чем твист-конформации, и б) из кресловидных конформаций наиболее устойчива конформация, в которой бо́льшие группы находятся в экваториальных положениях. Известны также исключения из обоих этих обобщений (см., например, задача 8, стр. 298, задача 15, стр. 299 и задача 34.13, стр. 976), но эти исключения можно вполне логично объяснить.

Задача 9.4. Для алкилциклогексанов были определены следующие величины различий в энергии экваториальной и аксиальной конформаций: этил 1,9 ($7{,}9 \cdot 10^3$), изопропил 2,1 ($8{,}79 \cdot 10^3$), *трет*-бутил более 5 ккал/моль ($20{,}93 \cdot 10^3$ Дж/моль). Рассмотрите модели и объясните столь большую величину для *трет*-бутила. (*Указание*: не забудьте обратить внимание на свободу вращения вокруг *всех* простых связей.)

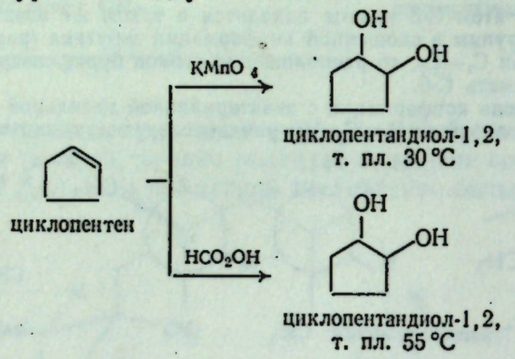
9.14. Стереоизомерия циклических соединений. Диастереомерия: цис- и транс-изомеры

В разд. 6.19 было показано, что ряд окислителей превращает алкены в гликоли. Наиболее широко применяется при этом холодный щелочной раствор перманганата калия и надмуравьиная кислота HCO_2OH

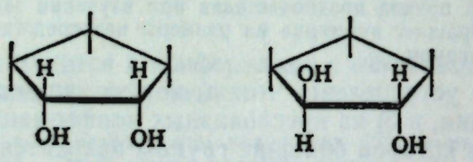


алкен гликоль

Циклоалкены, подобно алкенам, также подвергаются гидроксилированию. Циклопентен при обработке перманганатом калия превращается в вещество с т. пл. 30 °С, т. кип. 118 °С/22 мм рт. ст. и молекулярной формулой $C_5H_{10}O_2$. При действии надмуравьиной кислоты на циклопентен образуется вещество с т. пл. 55 °С, т. кип. 136 °С/22 мм рт. ст. и молекулярной формулой $C_5H_{10}O_2$. Свойства этих двух веществ, как и сами методы их получения, показывают, что каждое из них представляет собой гликоль и имеет строение циклопентандиола-1,2. Однако различия в их физических свойствах (и некоторые отличия в химических свойствах) показывают также, что гликоли являются не одним и тем же веществом, а изомерами. Чем же могут отличаться структуры этих двух гликолей?



Для ответа на этот вопрос необходимо изучить молекулярные модели. Из рассмотрения моделей следует, что атомы в циклопентандиоле-1,2 могут располагаться таким образом, как показано либо в формуле I, в которой обе гидроксильные группы расположены по одну и ту же сторону от плоскости кольца (выше или ниже ее), либо в формуле II, в которой гидроксильные группы находятся по разные стороны от плоскости кольца.



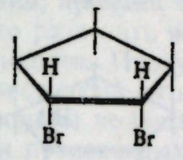
цис-циклопентандиол-1,2 *транс*-циклопентандиол-1,2

Структуры I и II не могут совпасть при наложении и, таким образом, являются изомерными. Они отличаются лишь способом ориентации атомов в пространстве и, следовательно, стереоизомерны. Вращением вокруг связей невозможно превратить изомеры I и II друг в друга, и поэтому они не являются конформационными изомерами. Они представляют собой конфигурационные изомеры; они могут быть превращены друг в друга только с разрывом связей и вследствие этого способны к самостоятельному существованию. Они не являются зеркальными изображениями и поэтому представляют собой диастереомеры; следовательно, они должны иметь различные физические свойства, что и наблюдается у этих гликолей. Конфигурацию I называют *цис*-конфигурацией, а конфигурацию II — *транс*-конфигурацией (сравните *цис*- и *транс*-алкены, разд. 5.6).

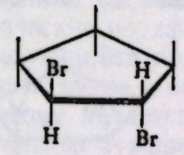
Два циклопентандиола-1,2, полученные из циклопентена при действии двух различных реагентов, являются стереоизомерами и имеют структуры I и II. Остается только решить, какую структуру приписать каждому из соединений. Например, будет ли гликоль с т. пл. 30 °С *цис*-или *транс*-изомером?

Ответ на этот вопрос можно получить рядом способов. Так, например, из рассмотрения моделей очевидно, что атомы кислорода более сближены в *цис*-конфигурации, чем в *транс*. Определение расстояния кислород — кислород методом рентгеноструктурного анализа безусловно позволит приписать правильную конфигурацию. Другой очень изящный способ доказательства конфигурации этих гликолей будет обсужден в следующем разделе. С помощью этого метода было установлено, что гликоль с т. пл. 30 °С, получаемый в реакции окисления перманганатом калия, имеет *цис*-конфигурацию, а гликоль с т. пл. 55 °С, получаемый при окислении надкислотой, имеет *транс*-конфигурацию.

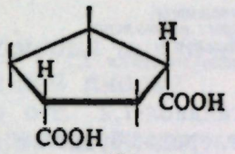
Стереоизомерия подобного рода возможна также для других соединений, помимо гликолей, и для других циклов, помимо циклопентана. Некоторые из примеров выделенных изомеров перечислены ниже.



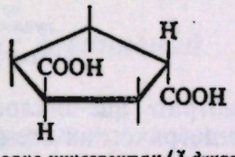
цис-1,2-дибромциклопентан



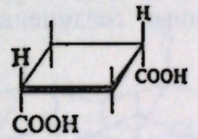
транс-1,2-дибромциклопентан



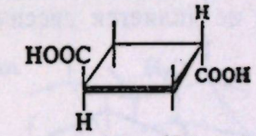
цис-циклопентан-1,3-дикарбоновая кислота



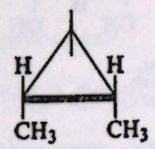
транс-циклопентан-1,3-дикарбоновая кислота



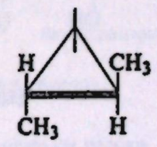
цис-циклобутан-1,3-дикарбоновая кислота



транс-циклобутан-1,3-дикарбоновая кислота



цис-1,2-диметилциклопропан



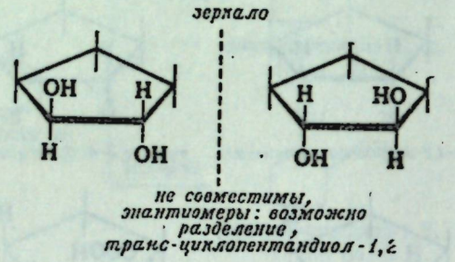
транс-1,2-диметилциклопропан

Циклогексен, подобно циклопентену, можно окислить либо перманганатом калия, либо надмуравьиной кислотой, причем в результате окисления перманганатом калия образуется *цис*-гликоль, а при окислении надкислотой — *транс*-гликоль. Детальное обсуждение этих стереоизомеров настолько тесно связано с конформационным анализом, что его лучше провести в одном из следующих разделов (разд. 9.16).

9.15. Стереоизомерия циклических соединений. Энантиомерия

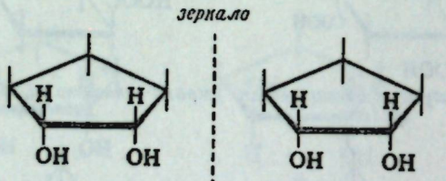
Рассмотрим более подробно стереоизомерию циклопентандиолов-1,2. В частности, выясним, почему столь уверенно можно считать, что гликоль ст. пл. 30 °С действительно является *цис*-изомером, а гликоль с т. пл. 55 °С — *транс*-изомером.

Изучим модели *цис-* и *транс*-циклопентандиолов-1,2; каждое из этих соединений содержит два асимметрических атома углерода. В разд. 7.7 уже говорилось о том, что соединения, содержащие более одного асимметрического атома углерода, часто (но не всегда) являются диссимметричными. Будут ли эти гликоли диссимметричными? Как обычно, для проверки возможности диссимметрии построим модели молекулы и ее зеркального изображения и выясним, можно ли их совместить. После такой проверки мы убедимся, что для *транс*-гликоля эти модели *невозможно* совместить, *транс*-Гликоль является диссимметричным, и поэтому построенные нами модели представляют собой энантиомеры. Далее мы обнаружим, что эти модели невозможно превратить друг в друга путем вращения вокруг простых связей. Поэтому они являются не конформационными, а конфигурационными изомерами, которые можно выделить — *разделить*, причем в индивидуальном состоянии каждый из них оптически активен.



не совместимы, энантиомеры: возможно разделение, транс-циклопентандиол-1,2

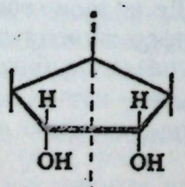
Теперь рассмотрим *цис*-циклопентандиол-1,2. Это соединение также содержит два асимметрических атома углерода; будет ли оно диссимметричным? В этом случае модели молекулы и ее зеркального изображения совмещаются. Несмотря на наличие асимметрических атомов углерода, *цис*-циклопентандиол-1,2 не является диссимметричным соединением; он не может



совместимы, мезо-соединение, цис-циклопентандиол-1,2

существовать в виде двух энантиомерных форм и не может быть оптически активным. Он представляет собой *мезо*-соединение.

Тот факт, что *цис*-циклопентандиол-1,2 представляет собой *мезо*-соединение, можно установить, взглянув на структуру этой молекулы: одна половина ее является зеркальным изображением второй (разд. 7.7).



мезо-соединение, цис-циклопентандиол-1,2

Таким образом, из двух циклопентандиолов-1,2, которые можно получить из циклопентена, один можно *разделить* на энантиомеры, и таковым

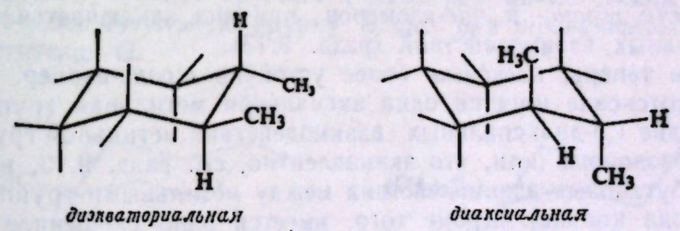
может быть только *транс*-гликоль. Экспериментально установлено, что гликоль с т. пл. 55 °С, получающийся при окислении надкислотами, представляет собой рацемическую модификацию, разделимую на два оптически активных изомера при помощи методов, описанных в разд. 7.10. Отсюда следует, что этот гликоль должен иметь *транс*-конфигурацию. Другой гликоль (т. пл. 30 °С, образуется при окислении перманганатом калия) представляет собой индивидуальное оптически неактивное вещество, которое невозможно разделить; поэтому он должен иметь *цис*-конфигурацию.

Какова взаимосвязь между *мезо-цис*-гликолем и любым из энантиомерных *транс*-гликолей? Как мы уже показали, они представляют собой диастереомеры, поскольку они являются стереоизомерами, но не энантиомерами.

Конфигурация изомерных циклогександиолов-1,2 была установлена точно таким же путем; продукт, образующийся при окислении циклогексена надкислотой, можно разделить на рацемические модификации и поэтому он является *транс*-гликолем. Продукт, образующийся при окислении перманганатом, представляет собой оптически неактивное и неразделимое на оптически активные изомеры вещество и поэтому является *цис*-гликолем. Этот аспект стереохимии производных циклогексана нуждается, однако, в более тщательном изучении, что и будет сделано в следующем разделе.

9.16. Стереоизомерия циклических соединений. Конформационный анализ

До сих пор рассматривались относительные положения групп в *цис-* и *транс*-изомерах исходя из предположения, что циклы плоские, и полагая, что группы находятся либо с одной и той же, либо с разных сторон от пло-



диэкваториальная *диаксиальная*

Рис. 9.11. Конформации кресла *транс*-1,2-диметилциклогексана.

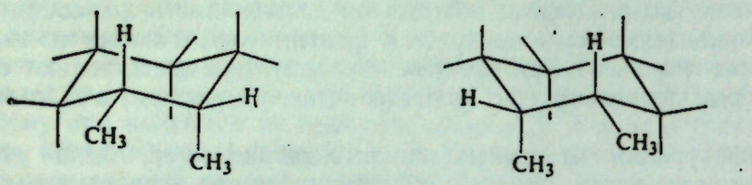
скости кольца. В свете того, что было сказано выше об искажении формы кольца, становится ясным, что эта картина слишком упрощена даже для четырех- и пятичленных циклов и совершенно не годится для шестичленного цикла.

Применим методы конформационного анализа к стереохимии производных циклогексана, и поскольку мы уже немного знакомы с взаимодействием метильных групп, то в качестве примера возьмем диметилциклогексаны.

Если рассматривать лишь наиболее стабильную конформацию кресла, то обнаружится, что молекула *транс*-1,2-диметилциклогексана может существовать в двух конформациях (рис. 9.11). В одной из них обе CH_3-группы находятся в экваториальном положении, в другой — в аксиальном. Таким образом, две CH_3-группы в *транс*-изомере не обязательно находятся с противоположных сторон от плоскости кольца; в действительности из-за меньших стерических препятствий более устойчивой конформацией будет диэкваториальная, поскольку в ней взаимодействия метильных групп с аксиаль-

ными водородами кольца меньше (меньше 1,3-диаксиальные взаимодействия).

Молекула *цис*-1,2-диметилциклогексана может также существовать в двух конформациях (рис. 9.12). В этом случае два конформера обладают одинаковой устойчивостью (являются зеркальными изомерами), поскольку в каждом из них имеется одна аксиальная и одна экваториальная CH_3-группы.



экваториальная-аксиальная *аксиальная-экваториальная*

Рис. 9.12. Конформации кресла *цис*-1,2-диметилциклогексана.

В наиболее стабильной конформации *транс*-1,2-диметилциклогексана обе CH_3-группы находятся в незатрудненном экваториальном положении. В любой из конформаций *цис*-1,2-диметилциклогексана лишь одна из CH_3-групп может находиться в экваториальном положении. Поэтому вполне естественно, что *транс*-1,2-диметилциклогексан оказывается более устойчивым, чем *цис*-1,2-диметилциклогексан.

Интересно отметить, что в наиболее устойчивой (диэкваториальной) конформации *транс*-изомера CH_3-группы находятся точно на таком же расстоянии друг от друга, как в любой из конформаций *цис*-изомера. Ясно, что не отталкивание CH_3-групп, как можно было бы неверно предполагать на основании рассмотрения плоских формул, ответственно за различие в устойчивости *транс*- и *цис*-изомеров; причина заключается в наличии 1,3-диаксиальных взаимодействий (разд. 9.13).

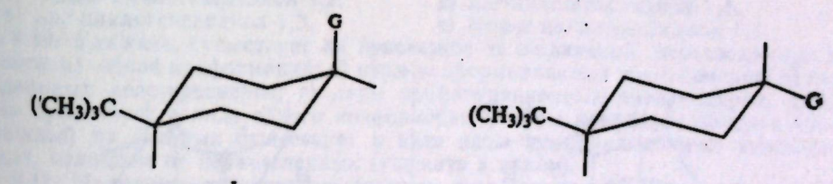
Выясним теперь, *насколько* более устойчив *транс*-изомер. В *цис*-1,2-диметилциклогексане имеется одна аксиальная метильная группа и, следовательно, два 1,3-диаксиальных взаимодействия метильной группы с двумя атомами водорода (или, что эквивалентно, см. разд. 9.13, имеется два скошенных бутановых взаимодействия между метильными группами и атомами углерода кольца). Кроме того, имеется одно скошенное бутановое взаимодействие между двумя метильными группами. Принимая величину 0,9 ккал ($3{,}77 \cdot 10^3$ Дж) для каждого 1,3-диаксиального взаимодействия водород — метильная группа или скошенного бутанового взаимодействия, получим общую суммарную величину 2,7 ккал ($11{,}30 \cdot 10^3$ Дж) для вандерваальсова напряжения в *цис*-1,2-диметилциклогексане. В диэкваториальной конформации *транс*-изомера отсутствуют 1,3-диаксиальные взаимодействия водород — метильная группа, но имеется одно скошенное бутановое взаимодействие между метильными группами. Это дает величину 0,9 ккал ($3{,}77 \cdot 10^3$ Дж) для вандерваальсова напряжения молекулы. Вычитая 0,9 ккал ($3{,}77 \cdot 10^3$ Дж) из 2,7 ккал ($11{,}30 \cdot 10^3$ Дж), получим, что *транс*-изомер будет устойчивее *цис*-изомера на 1,8 ккал/моль ($7{,}54 \cdot 10^3$ Дж/моль), что очень хорошо согласуется с экспериментально определенной величиной 1,87 ккал ($7{,}83 \cdot 10^3$ Дж).

Задача 9.5. Сравните устойчивости возможных кресловидных конформаций следующих соединений: а) *цис*-1,2-диметилциклогексана; б) *транс*-1,2-диметилциклогексана; в) *цис*-1,3-диметилциклогексана; г) *транс*-1,3-диметилциклогексана; д) *цис*-1,4-диметилциклогексана; е) *транс*-1,4-диметилциклогексана; ж) Принимая величину 0,9 ккал/моль ($3{,}77 \cdot 10^3$ Дж/моль) для диаксиального взаимодействия водород — метильная группа, предскажите (там, где сможете) разность в потенциальной энергии для каждой из пар конформеров.

Задача 9.6. На основании теоретических соображений К. Питцер (Калифорнийский университет) рассчитал, что разность энергий между конформациями *цис*-1,3-диметилциклогексана должна составлять 5,4 ккал ($22{,}58 \cdot 10^3$ Дж), что значительно больше, чем разность между энергиями кресловидных конформаций *транс*-1,2- или *транс*-1,4-диметилциклогексанов. а) Какой особый фактор учитывался Питцером для *цис*-1,3-изомера? б) Используя величину 0,9 ккал ($3{,}77 \cdot 10^3$ Дж) (в тех случаях, когда она применима), какое значение вы можете приписать вышеупомянутому фактору, чтобы получить 5,4 ккал для разности между энергиями конформаций *цис*-1,3-изомера? в) Согласно измерениям Аллинджера (университет Вейна штата Мичиган), разность между потенциальными энергиями *цис*- и *транс*-1,1,3,5-тетраметилциклогексанов составляет 3,7 ккал/моль ($15{,}49 \cdot 10^3$ Дж/моль). Это измерение было выполнено, поскольку оно имеет прямое отношение к вопросу о *цис*-1,3-диметилциклогексане. Какова связь между этими измерениями и вопросами (а) и (б)? Являются ли измерения Аллинджера подтверждением расчетов Питцера?

Задача 9.7. Предскажите относительную стабильность *цис*- и *транс*-изомеров а) 1,3-диметилциклогексана и б) 1,4-диметилциклогексана. в) Исходя из величины 0,9 ккал/моль ($3{,}77 \cdot 10^3$ Дж/моль) на каждое 1,3-аксиальное взаимодействие водород — метильная группа или скошенное бутановое взаимодействие и считая, что каждый стереоизомер существует только в наиболее устойчивой конформации, предскажите разность между потенциальными энергиями для каждой из перечисленных пар изомеров.

Конформационный анализ производных циклогексана, содержащих несколько *различных* заместителей, проводится так же, как для диметилциклогексанов. При этом следует иметь в виду, что при наличии двух групп определяющую роль играет группа большего размера. Из-за очень сильного 1,3-диаксиального взаимодействия (задача 9.4; стр. 281) объемистая *трет*-бутильная группа особенно склонна занимать экваториальное положение. Если, как обычно бывает, другие заместители имеют существенно меньший объем, чем *трет*-бутильная группа, то молекула практически зафиксирована в одной конформации, а именно в конформации с экваториальным положением *трет*-бутильной группы. Рассмотрим циклогексаны I и II, содержащие 4-*трет*-бутильную группу в *цис*- или *транс*-положении к другому заместителю G.



I *замещенный цис-4-трет-бутилциклогексан*

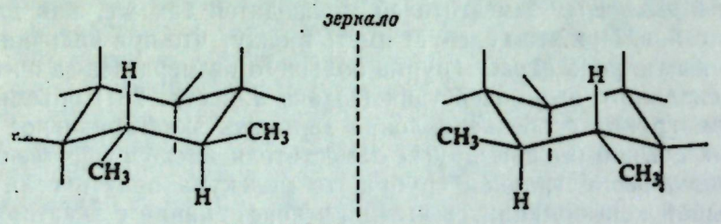
II *замещенный транс-4-трет-бутилциклогексан*

В каждом диастереомере *трет*-бутильная группа удерживает заместитель G исключительно в аксиальном или экваториальном полоении, причем вследствие большого расстояния не оказывает на него существенного электронного влияния. Профессор С. Уинстейн (Калифорнийский университет) предложил использовать *трет*-бутильную группу как группу, фиксирующую конформацию, и с тех пор она широко используется при изучении физических и химических свойств аксиальных или экваториальных заместителей.

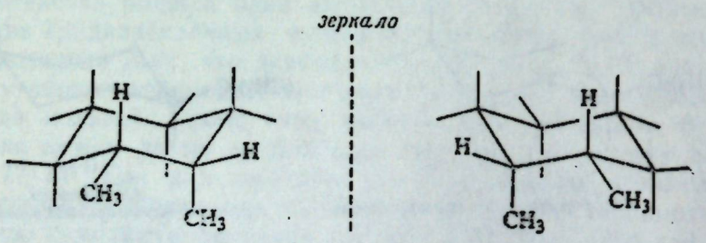
Задача 9.8 Используя значения разности между энергиями, приведенные в задаче 9.4 (стр. 281), рассчитайте величины различных 1,3-диаксиальных взаимодействий водород — алкильная группа и на этом основании разности между энергиями двух конформаций следующих соединений: а) *цис*-4-*трет*-бутилметилциклогексана; б) *транс*-4-*трет*-бутилметилциклогексана; в) *транс*-3-*цис*-4-диметил-*трет*-бутилциклогексана.

Что же теперь можно сказать о возможной диссимметрии 1,2-диметилциклогексанов? Построим модель *транс*-1,2-диметилциклогексана, например в его наиболее устойчивой диэкваториальной конформации, и модель его зеркального изображения. Эти модели при наложении не совпадают и поэтому являются энантиомерами. Они не превращаются друг в друга и, следовательно, будут конфигурационными изомерами. (Если превратить одну из моделей в противоположную ей конформацию кресла, то получим не зеркалльное изображение, а диаксиальный конформер.) Таким образом, *транс*-1,2-диметилциклогексан можно в принципе разделить на конфигурационные энантиомеры, каждый из которых должен быть оптически активным.

Построим теперь модели *цис*-1,2-диметилциклогексана и его зеркального изображения. Эти модели не совпадают при наложении и поэтому являются энантиомерами. Однако в противоположность тому, что было сказано для *транс*-изомеров, в этом случае модели оказываются взаимопревращаемыми и переходят одна в другую при конверсии одной конформации кресла в другую. Они представляют собой конформационные энантиомеры и поэтому должны взаимопревращаться слишком быстро для того, чтобы их удалось разделить и измерить оптическую активность (во всяком случае, при обычной температуре).



не совпадают при наложении,
взаимопревращения не происходит;
транс-1,2-диметилциклогексан,
разделимая рацемическая модификация



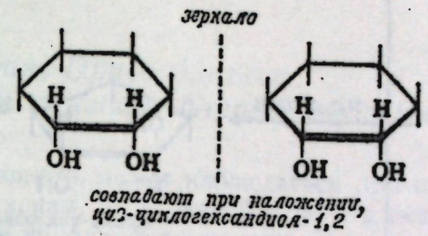
не совпадают при наложении,
однако взаимопревращаются;
цис-1,2-диметилциклогексан,
неразделимая рацемическая модификация

Итак, как и в случае *цис*- и *транс*-циклопентандиолов-1,2 (разд. 9.15), *цис*- и *транс*-1,2-диметилциклогексанам можно приписать конфигурации путем установления того, какой из этих изомеров может быть разделен на антиподы, *цис*-1,2-Диметилциклогексан является не *мез*-соединением, а неразделимой рацемической модификацией, что для большинства практических целей равносильно *мезо*-соединению.

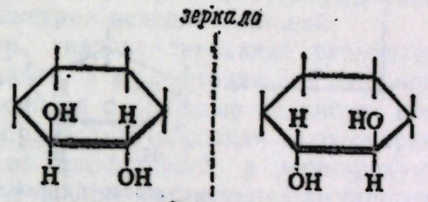
Таким образом, 1,2-диметилциклогексан существует в виде пары конфигурационных диастереомеров: *цис*- и *транс*-изомеров. *цис*-Изомер существует в виде пары конформационных энантиомеров, а *транс*-изомер — в виде пары конфигурационных энантиомеров, каждый из которых в свою

очередь существует как два конформационных диастереомера (аксиальный — аксиальный и экваториальный — экваториальный).

Вследствие легкой взаимопревращаемости конформаций кресла можно использовать плоские формулы для предсказания возможности конфигурационной стереоизомерии производных циклогексана. Однако для того, чтобы получить представление о подлинной геометрии молекул и об их стабильности, необходимо использовать модели и формулы, подобные приведенным на рис. 9.11 и 9.12.



совпадают при наложении,
цис-циклогександиол-1,2



не совпадают при наложении,
транс-циклогександиол-1,2

Задача 9.9. Какие из следующих соединений можно разделить, а какие — нельзя? Какие из этих соединений являются истинными *мезо*-соединениями? Используйте как модели, так и формулы.

а) *цис*-циклогександиол-1,2,
б) *транс*-циклогександиол-1,2,
в) *цис*-циклогександиол-1,3,
г) *транс*-циклогександиол-1,3,
д) *цис*-циклогександиол-1,4,
е) *транс*-циклогександиол-1,4.

Задача 9.10. Укажите, существует ли какое-либо из соединений, перечисленных в задаче 9.9, в виде: а) одной конформации; б) пары конформационных энантиомеров; в) пары конформационных диастереомеров; г) пары конфигурационных энантиомеров, каждый из которых существует в виде одного конформера; д) пары конфигурационных энантиомеров, каждый из которых существует в виде пары конформационных диастереомеров; е) в виде, отличном от перечисленных (укажите в каком).

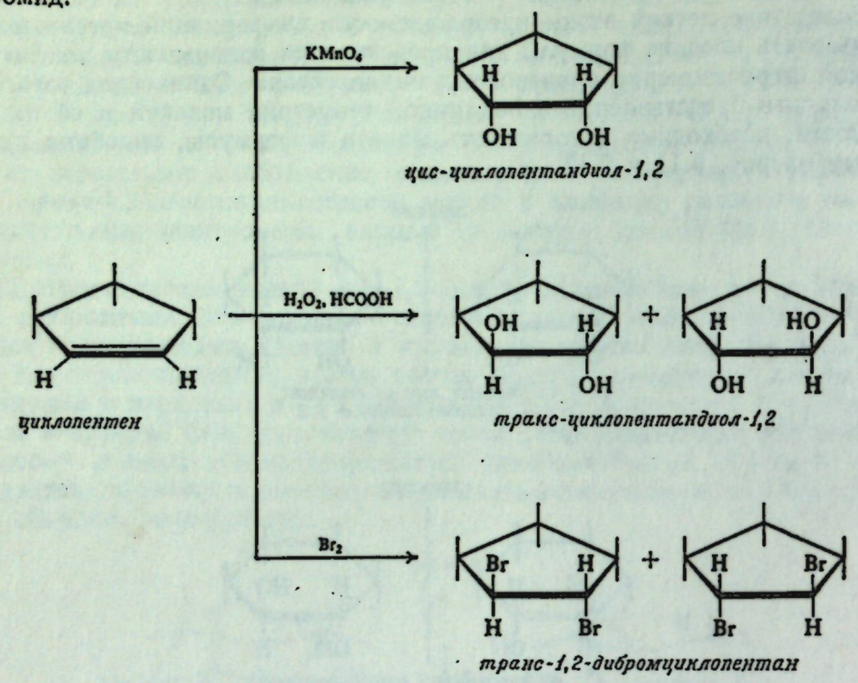
Задача 9.11. Напишите структурные формулы всех стереоизомеров перечисленных ниже соединений. Укажите все *мезо*-соединения и обозначьте пары энантиомеров. Существуют ли какие-либо из них (подобно *цис*-1,2-диметилциклогексану) в виде неразделимых рацемических модификаций?

а) *цис*-2-хлорциклогексанол,
б) *транс*-2-хлорциклогексанол,
в) *цис*-3-хлорциклопентанол,
г) *транс*-3-хлорциклопентанол,
д) *цис*-4-хлорциклогексанол,
е) *транс*-4-хлорциклогексанол.

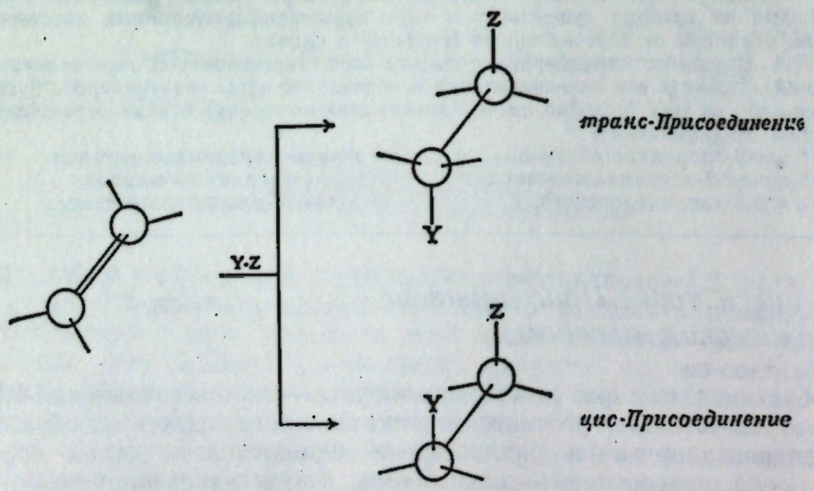
9.17. цис и транс-Присоединение к циклическим алкенам

Обратимся еще раз к стереоизомерным циклопентандиолам-1,2 и на этот раз внимательнее рассмотрим реакции, приводящие к их образованию. При гидроксилировании циклопентена перманганатом калия образуется только один стереоизомер — *цис*-гликоль, а при гидроксилировании циклопентена надкислотами получается исключительно *транс*-гликоль. Существуют также стереоизомерные 1,2-дибромциклопентаны, однако установлено,

что при присоединении брома к циклопентену образуется лишь *транс*-дибромид.



Подобные реакции, которые дают лишь один из возможных стереоизомерных продуктов, называют *стереоселективными реакциями* (разд. 8.9). Стереоселективность этих реакций присоединения присуща не только циклопентену, но наблюдается для всех алкенов, структура которых допускает образование изомерных аддуктов. Так, например, циклогексен превращается в *цис*-гликоль при действии перманганата калия и в *транс*-гликоль при действии надкислот; присоединение брома и в этом случае дает *транс*-дибромид. (Ациклические алкены ведут себя в реакции присоединения так же, как циклоалкены; при этом, однако, возникают новые особенности, которые будут рассмотрены в следующем разделе.)



Стереоселективность рассматриваемых реакций состоит в том, что гидроксилирование действием надкислот и присоединение галогенов происхо-

дит как ***транс*-присоединение**, а гидроксилирование перманганатом калия — как ***цис*-присоединение**. Приставки *цис* и *транс* в этих случаях означают совсем не то, что приставки *цис* и *транс* в названиях веществ; они также не являются названиями механизмов реакций. Эти термины служат лишь для констатации стереохимических фактов: образуется продукт, стереохимия которого соответствует присоединению частей реагента либо с противоположных сторон плоскости алкена (*транс*), либо с одной и той же стороны (*цис*).

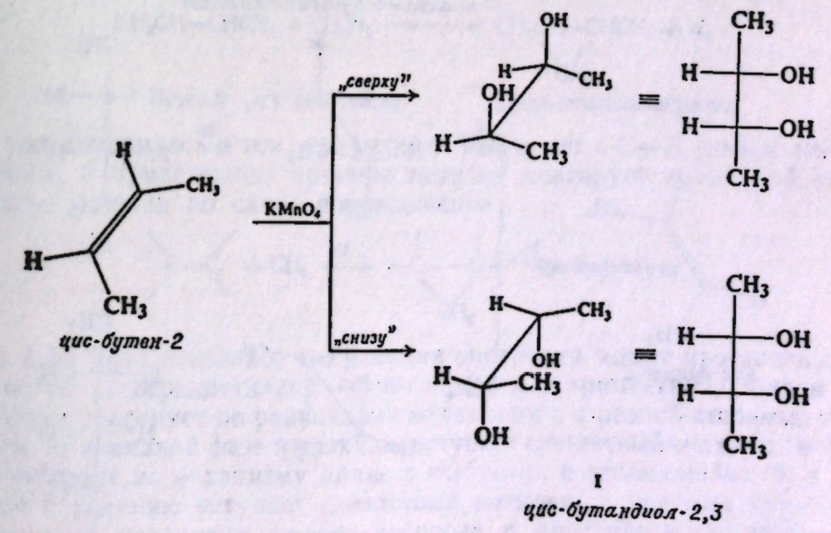
9.18. *цис- и транс-Присоединение к ациклическим алкенам. Стереоспецифические реакции*

Стереоселективность может наблюдаться при присоединении не только к циклическим алкенам, но в равной мере и в реакциях с ациклическими алкенами. Но сами ациклические алкены могут существовать как геометрические изомеры, и поэтому характер образующегося стереоизомера зависит от того, какова геометрия исходного алкена.

Так, например, гидроксилирование перманганатом превращает *цис*-бутен-2 в *мезо*-гликоль, а *транс*-бутен-2 в рацемический гликоль. В реакциях гидроксилирования с помощью надкислот или в реакциях присоединения галогенов справедлива обратная закономерность: рацемический продукт образуется из *цис*-бутена-2, а *мезо*-продукт — из *транс*-бутена-2.

Эти результаты вполне согласуются со стереохимическими закономерностями, рассмотренными выше. Окисление *цис*-бутена-2 перманганатом дает *мезо*-структуру I, образование которой можно представить как присоединение обеих ОН-групп к одной и той же стороне молекулы алкена (выше или ниже плоскости), т. е. как *цис*-присоединение.

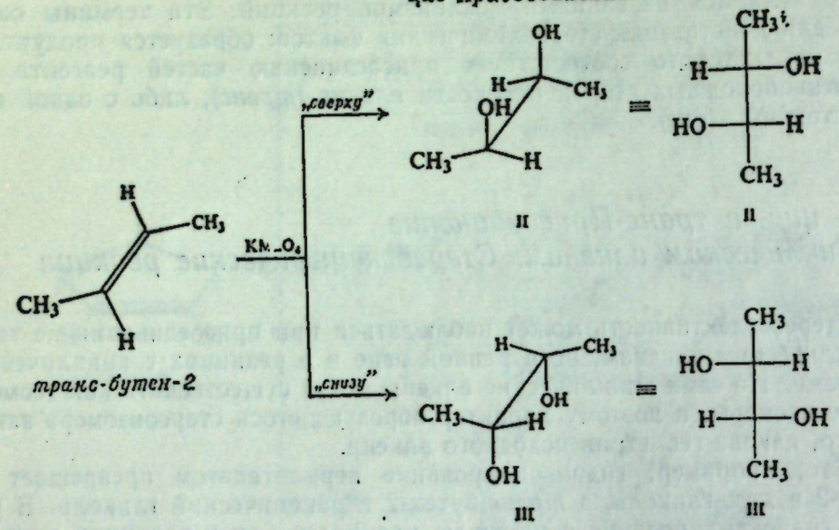
***цис*-Присоединение**



цис-Присоединение ОН-групп к *транс*-бутену «сверху» дает структуру II, а «снизу» структуру III. Структуры II и III являются энантиомерами, поскольку присоединение к любой из сторон молекулы равновероятно, то энантиомеры будут образовываться в равных количествах, что соответст-

вует образованию рацемической модификации. (Оптически неактивные реагенты всегда дают оптически неактивные продукты.)

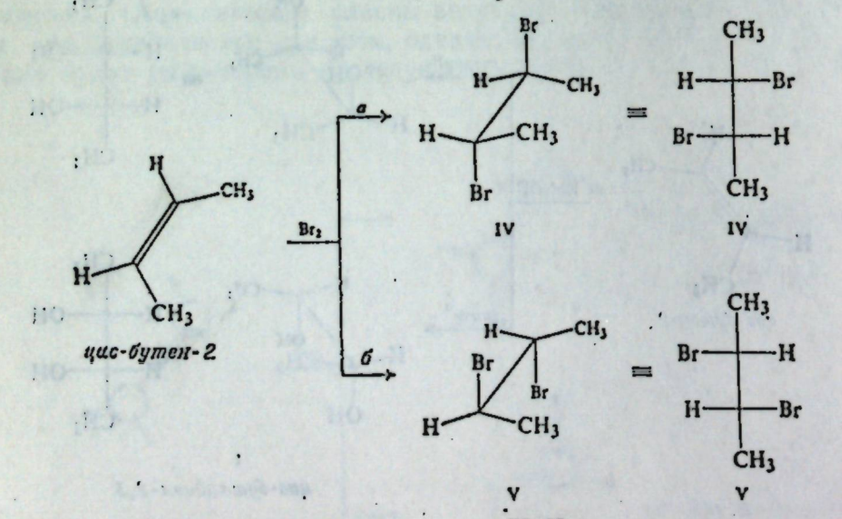
цис-Присоединение



II и III - *энантиомеры, рацемический бутандиол-2,3*

Присоединение брома к *цис*-бутену-2 дает рацемический дибромид, который и должен образовываться при *транс*-присоединении. Присоединение брома с разных сторон может происходить двумя путями (*а* или *б*), что соответствует образованию разных энантиомеров. Поскольку независимо от точной природы механизма присоединения обе схмемы (*а* и *б*) равновероятны, то в результате будет образовываться рацемическая модификация.

транс-Присоединение



IV и V - *энантиомеры, рацемический 2,3-дибромбутан*

Аналогичным образом *транс*-присоединение объясняет образование *мезо*-дибромида из *транс*-бутена-2.

Эти реакции, как и реакции циклоалкенов, конечно, стереоселективны, поскольку образуются только строго определенные стереоизомеры из всех возможных. Но их можно также считать стереоспецифическими реакциями, т. е. *реакциями, в которых стереохимически различные продукты образуются из стереохимически различных реагентов.*

Все стереоспецифические реакции, конечно, стереоселективны, но обратное не обязательно справедливо. Существуют реакции, в результате которых образуется преимущественно лишь один из возможных стереоизомеров независимо от стереохимии реагентов; подобные реакции стереоселективны, но не стереоспецифичны.

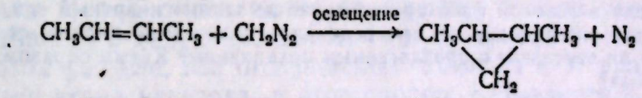
В рассматриваемых примерах нет существенной разницы между стереохимией присоединения к циклическим или ациклическим алкенам. Просто в силу того, что размеры кольца позволяют циклогексену и циклопентену существовать лишь в виде *цис*-изомеров, нельзя *осуществить* стереоспецифические реакции с этими алкенами.

Термины *стереоселективный* и *стереоспецифический* неприменимы к реакциям типа рассмотренных в разд. 7.3, в которых из одного энантиомера реагента получают одни энантиомер продукта, а лишь к реакциям, в которых реагенты (и продукты) представляют собой диастереомеры.

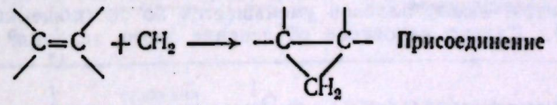
Стереохимия реакции, безусловно, должна удовлетворительным образом объясняться механизмом реакции. Как будет показано ниже, гидроксилирование надкислотами и гидроксилирование перманганатом дают различные стереохимические результаты потому, что их механизмы совершенно различны. Напротив, гидроксилирование надкислотами и присоединение галогенов, вероятнее всего, протекают по механизмам, в принципе одинаковым. Эти механизмы будут описаны в разд. 28.16—28.18, где они рассматриваются более подробно. Однако нетерпеливый студент может ознакомиться с ними уже сейчас и убедиться, что они вполне понятны.

9.19. Присоединение метиленов

Циклопропаны могут быть получены в одну стадию при реакции алкенов с метиленом, например:



Выше уже говорилось о том, что метилен реагирует с С—Н-связью по схеме внедрения; в приведенном примере метилен реагирует с двойной связью углерод — углерод по схеме присоединения.

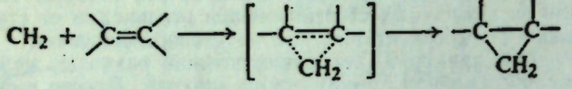


В разд. 4.33 было показано, что реакция внедрения может протекать с участием любой из форм метилена — синглетной или триплетной, причем каждая из форм реагирует по различному механизму и с разной степенью селективности: а) в жидкой фазе в реакцию вступает синглетный метилен, и реакция происходит по механизму *прямого внедрения* и *неселективно*; б) в газовой фазе в реакцию вступает триплетный метилен, и реакция происходит *селективно* по механизму *отрыва* водорода и *присоединения*, причем она ингибируется кислородом и идет лучше в присутствии инертного газа.

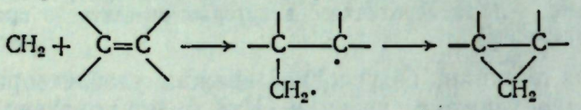
Присоединение метилена может происходить аналогичным образом. Наиболее удивительной особенностью этой реакции является то, что возможны две разные стереохимические схемы (задачи 9.12 и 9.13); это указывает на осуществление двух различных механизмов. Характер зависимости стереохимии о условий реакции — газовая или жидкая фаза, присутствие

или отсутствие инертного газа или кислорода — показывает, что каждый из способов присоединения соответствует определенному способу реакции внедрения и связан с определенной формой метилена.

Кажется вероятным (как предположил П. Скелл, университет штата Пенсильвания), что в реакцию одностадийного стереоспецифического присоединения вступает синглетный метилен



В то же время триплетный метилен (дирадикал) вступает в аналогичную свободнорадикальную реакцию двухстадийного нестереоспецифического присоединения, т. е. реакцию по схеме «присоединение — сочетание»:



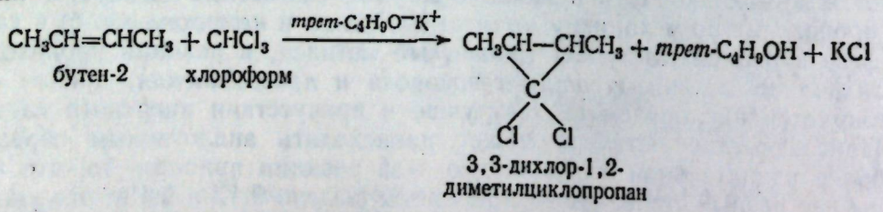
Задача 9.12. Фотолиз диазометана в среде жидкого бутена-2 приводит к образованию наряду с другими подуктами 1,2-диметилциклопропана. Из *цис*-бутена образуется только *цис*-продукт, а из *транс*-бутена — только *транс*-продукт. а) Какова *стереохимия присоединения метилена* в этих случаях? б) Из того, что вы узнали в разд. 4.43, сделайте вывод о том, в какой из форм реагирует метилен в этих условиях? Почему? в) Ответьте подробно, почему приведенный выше механизм стереоспецифичного присоединения будет приводить к стереохимическим результатам, указанным в (а).

Задача 9.13. В газовой фазе при малой концентрации алкена и в присутствии инертного газа метилен присоединяется к *цис*- или *транс*-бутену-2 с образованием в обоих случаях смеси *цис*- и *транс*-1,2-диметилциклопропана, а) Что можно предположить в общем виде на основании самого факта перехода от стереоспецифичного присоединения к нестереоспецифичному присоединению? б) Из того, что вы узнали в разд. 4.43, сделайте вывод о том, в какой из форм реагирует метилен в этих условиях. Почему? в) Опишите подробно, каким образом приведенный механизм нестереоспецифичного присоединения будет объяснять отсутствие стереоспецифичности. Используйте модели. (*Указание*: см. разд. 4.32 и 7.8.) г) Если в газовой фазе присутствует не только инертный газ, но также некоторое количество кислорода, то присоединение становится сполна стереоспецифичным. Согласуется ли этот факт с предлагаемым механизмом? Каким образом вы объясните действие кислорода?

Задача 9.14. Фотолиз в газовой фазе диазометана в изобутилене (в условиях, не вызывающих изомеризацию промежуточных горячих продуктов) дает не только 1,1-диметилциклопропан, но также и 2-метилбутен-1 и 2-метилбутен-2. а) С какой реакцией метилена можно связать образование этих двух алкенов? б) Соотношение 2-метилбутена-1 и 2-метилбутена-2 близко к 3 : 1. Какая из форм метилена наиболее вероятно участвует в реакциях пункта (а)? в) Если повысить давление инертного газа, выход 1,1-диметилциклопропана увеличивается, выход алкенов уменьшается но соотношение алкенов остается неизменным — 3 : 1. Каково вероятное объяснение этого явления?

9.20. Замещенные метилены. α-Элиминирование

Обычно используемый способ получения циклопропанов показан ниже на примере реакции бутена-2 с хлороформом в присутствии *трет*-бутилата калия

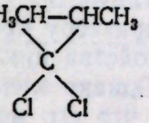


В этом случае также полагают, что промежуточной стадией реакции будет стадия образования производного двухвалентного углерода — *дихлорметилена* (дихлоркарбена) $:CCl_2$. Он образуется в результате двухстадийной реакции, в первой стадии которой сильное основание, *трет*-бутилат-ион, атакует молекулу хлороформа. Образующийся дихлорметилен присоединяется к алкену

(1) $трет\text{-}C_4H_9O{:}^- + H{:}CCl_3 \rightleftharpoons :CCl_3^- + трет\text{-}C_4H_9O{:}H$

(2) $:CCl_3^- \longrightarrow :CCl_2 + Cl^-$

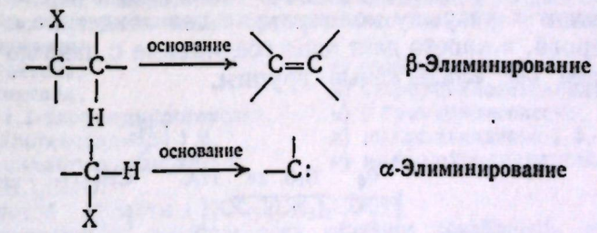
дихлорметилен

(3) $CH_3CH{=}CHCH_3 + :CCl_2 \longrightarrow$ 

Предполагается, что вследствие наличия атомов галогенов синглетная форма со спаренными электронами (разд. 4.33) — более устойчивая форма дихлорметилена, и именно в этой форме он присоединяется к двойной связи. (Стабилизация за счет атомов галогенов, по-видимому, является причиной того, почему дигалометилены обычно не претерпевают реакций внедрения, столь характерных для незамещенного синглетного метилена.)

Задача 9.15. а) При образовании 3,3-дихлор-1,2-диметилциклопропана по реакции с $CHCl_3$ и *трет*-C_4H_9OK *цис*-бутен-2 дает исключительно *цис*-изомер, а *транс*-бутен-2 — только *транс*-изомер. Какова *стереохимия присоединения дихлорметилена*? б) Присоединение $:CCl_2$ к циклопентену дает лишь один изомер. Какое это соединение? в) Присоединение $:CBrCl$ к циклопентену дает смесь стереоизомера. Как вы это объясните в свете данных пункта (б)? Какова вероятная природа этих изомеров? (*Указание*: используйте модели.)

При обсуждении дегидрогалогенирования алкилгалогенидов в разд. 5.14 мы же встречались с реакцией, в ходе которой ион водорода и ион галогена удаляются из одной и той же молекулы под действием основания; в этих случаях H и X отщепляются от соседних атомов углерода, и этот процесс называется β-*элиминированием*. При генерации метилена, рассматриваемой в этом разделе, оба отщепляемых атома H и X удаляются от одного и того же атома углерода, и этот процесс называется α-*элиминированием*. (В разд. 25.20 будут рассмотрены некоторые данные, касающиеся механизма α-элиминирования.)



Задача 9.16. а) Почему $CHCl_3$ не подвергается β-элиминированию при действии основания? б) Какой фактор, по вашему мнению, будет облегчать α-элиминирование от $CHCl_3$ по сравнению, скажем, с CH_3Cl?

9.21. Анализ циклических алифатических углеводородов

Циклопропан быстро обеспечивает раствор брома в четыреххлористом углероде (разд. 9.7), и в этом отношении он напоминает алкен или алкин. Однако в отличие от этих ненасыщенных углеводородов он не окисля-

ется холодным разбавленным нейтральным раствором перманганата калия.

Другие циклические алифатические углеводороды обладают теми же свойствами, что и их ациклические аналоги, и их можно охарактеризовать аналогичным образом: циклоалканы по своей общей инертности, а циклоалкены и циклоалкины по пробе на ненасыщенность (раствор брома в четыреххлористом углероде или водный раствор перманганата калия). То, что соединение, дающее положительную пробу на ненасыщенность, относится к числу циклических углеводородов, устанавливается по молекулярной формуле и характеру продуктов деструкции.

Например, свойства циклогексана свидетельствуют о том, что он является алканом. Однако элементный анализ и определение молекулярного веса показывают, что его молекулярная формула C_6H_{12}. С этим набором данных совместима лишь циклическая структура (не обязательно шестичленное кольцо).

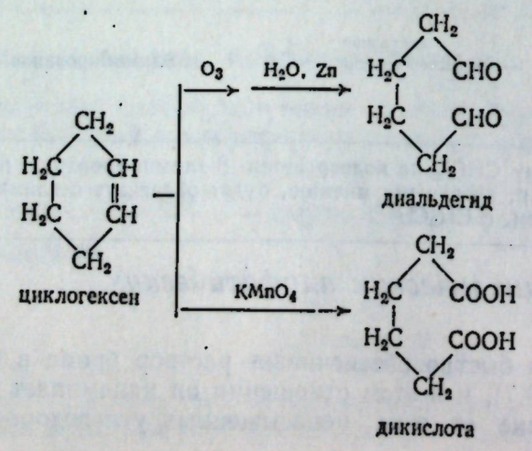
Аналогичным образом поглощение 1 моля водорода при гидрировании показывает, что циклогексен содержит лишь одну двойную углерод — углеродную связь; тем не менее его молекулярная формула C_6H_{10}, что требует наличия двух двойных или одной тройной связи для случая ациклической структуры. И в этом случае только циклическая структура соответствует всем этим фактам.

Задача 9.17. Сравните молекулярные формулы следующих соединений: а) *н*-гексана и циклогексана; б) *н*-пентана и циклопентана; в) гексена-1 и циклогексена; г) додекана, *н*-гексилциклогексана и циклогексилциклогексана; д) Каким образом в общем случае можно определить число колец в соединении по молекулярной формуле и степени ненасыщенности?

Задача 9.18. Какова молекулярная формула следующих соединений: а) циклогексана; б) метилциклопентана; в) 1,2-диметилциклобутана? г) Дает ли молекулярная формула какие-либо сведения о *размере* цикла в соединении?

Задача 9.19. Желтые растительные пигменты (α-, β- и γ-*каротины*) и красный пигмент томатов (*ликопин*) превращаются в печени в витамин А. Все четыре вещества имеют молекулярную формулу $C_{40}H_{56}$. При каталитическом гидрировании α- и β-каротины дают соединение $C_{40}H_{78}$, γ-каротин — $C_{40}H_{80}$, а ликопин — $C_{40}H_{82}$. Содержатся ли циклы в молекулах этих соединений и если да, то сколько?

Характер продуктов расщепления циклоалкенов и циклоалкинов также указывает на циклическую структуру. Так, например, озонолиз циклогексена не приводит к разрыву молекулы на два альдегида с меньшим числом атомов углерода, а просто дает одно соединение с шестью атомами углерода, содержащее *две* альдегидные группы.



Задача 9.20. Предскажите, какие продукты образуются при озонолизе следующих соединений: а) циклогексена; б) 1-метилциклопентена; в) 3-метилциклопентена; г) циклогексадиена-1,3; д) циклогексадиена-1,4?

Задача 9.21. Как циклогексен, так и октадиен-1,7 дают диальдегид $OHC(CH_2)_4CHO$ при озонолизе. Какие дополнительные факты позволят различить эти два соединения?

(Анализ циклических алифатических углеводородов спектральными методами будет рассмотрен в разд. 13.16—13.18.)

ЗАДАЧИ

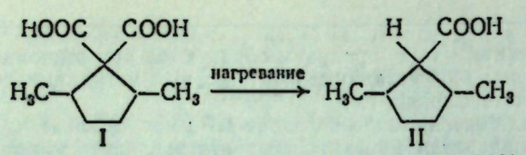
1. Напишите структурные формулы перечисленных ниже соединений:
   а) метилциклопентана,
   б) 1-метилциклогексена,
   в) 3-метилциклопентена,
   г) *транс*-1,3-дихлорциклобутана,
   д) *цис*-2-бром-1-метилциклопентана,
   е) циклогексилциклогексана,
   ж) циклопентилацетилена,
   з) 1,1-диметил-4-хлорциклогептана.

2. Напишите структурные формулы и названия основных органических соединений, которые получатся при следующих реакциях:
   а) циклопропан + Br_2/CCl_4,
   б) циклопропан + Br_2 (300 °C),
   в) циклопентан + Br_2/CCl_4,
   г) циклопентан + Br_2 (300 °C),
   д) циклопентен + Br_2/CCl_4,
   е) циклопентен + Br_2 (300 °C),
   ж) 1-метилциклогексен + HCl,
   з) 1-метилциклогексен + Br_2 (водн.),
   и) 1-метилциклогексен + HBr (перекиси),
   к) циклогексадиен-1,3 + HCl,
   л) циклопентанол + H_2SO_4 (нагревание),
   м) бромциклогексан + KOH (спирт.),
   н) циклопентен + $KMnO_4$ (на холоду),
   о) циклопентен + HCO_2OH,
   п) циклопентен + $KMnO_4$ (горячий),
   р) хлорциклопентан + Na,
   с) 1-метилциклопентен + конц. H_2SO_4 (на холоду),
   т) 3-метилциклопентен + O_3, затем Zn/H_2O,
   у) циклогексен + $H_2SO_4 \longrightarrow C_{12}H_{20}$,
   ф) циклопентен + $CHCl_3$ + *трет*-C_4H_9OK.

3. Укажите все стадии лабораторных синтезов следующих соединений, используя *циклогексанол* в качестве единственного органического вещества и любые необходимые неорганические реактивы:
   а) циклогексена,
   б) циклогексана,
   в) *транс*-1,2-дибромциклогексана,
   г) *цис*-циклогександиола-1,2,
   д) *транс*-циклогександиола-1,2,
   е) $OHC(CH_2)_4CHO$.
   ж) адипиновой кислоты $HOOC(CH_2)_4COOH$.
   з) бромциклогексана,
   и) 2-хлорциклогексанола,
   к) 3-бромциклогексена,
   л) циклогексадиена-1,3,
   м) циклогексилциклогексана.

4. Напишите структурные формулы всех изомеров соединений, приведенных ниже. Для производных циклогексана достаточно привести плоские формулы (стр. 289). Укажите пары энантиомеров и *мезо*-соединения.
   а) дихлорциклопропаны,
   б) дихлорциклобутаны,
   в) дихлорциклопентаны,
   г) дихлорциклогексаны,
   д) хлор-1,1-диметилциклогексаны,
   е) 1,3,5-трихлорциклогексаны.
   ж) Существует ряд стереоизомерных 1,2,3,4,5,6-гексахлорциклогексанов. Не пытаясь изобразить структуры их всех, напишите структурную формулу наиболее устойчивого изомера и покажите его предпочтительную конформацию.

5. а) 2,5-Диметилциклопентан-1,1-дикарбоновая кислота (I) может быть получена в виде двух неактивных веществ (А и Б), различающихся по температурам плавления. Напишите структурные формулы этих веществ. б) При нагревании соединение А дает две 2,5-диметилциклопентанкарбоновые кислоты (II), а соединение Б — лишь одну. Уточните, какая структура соответствует А, а какая — Б.



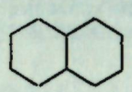
I II

6. а) *транс*-1,2-Диметилциклогексан существует примерно на 99% в диэкваториальной конформации. *транс*-1,2-Дибромциклогексан (или *транс*-1,2-дихлорциклогексан), с другой стороны, существует в виде смеси примерно равных количеств диэкваториального и диаксиального конформеров; более того, доля диаксиального конформера уменьшается с увеличением полярности растворителя. Каким образом вы объясните столь резкое различие между диметил- и дибром(дихлор)производными? (*Указание*: см. разд. 4.7.)

б) Если *транс*-3-*цис*-4дибром-*трет*-бутилциклогексан, подвергается длительному нагреванию, он превращается в равновесную смесь (примерно 50 : 50) этого вещества и его диастереомера. Какова вероятная структура этого диастереомера? Как вы объясните примерно равную устойчивость этих двух диастереомеров? [В этом пункте, как и в пункте (в), наиболее стабильной конформацией каждого диастереомера следует считать конформацию с экваториальной *трет*-бутильной группой-.]

в) Имеется еще два диастереомерных 3,4-дибром-*трет*-бутилциклогексана. Какие именно? Как вы объясните тот факт, что ни один из них не присутствует в заметных количествах в равновесной смеси?

7. Декалин $C_{10}H_{18}$ содержит два сконденсированных циклогексановых кольца

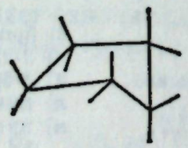


декалин

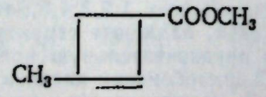
а) Используя модели, покажите, почему возможны два изомерных декалина — *цис*- и *транс*-. б) Сколько разных конформаций, свободных от углового напряжения, возможно для *цис*-декалина; для *транс*-декалина? в) Какова наиболее стабильная конформация *цис*-декалина; *транс*-декалина? (*Указание*: рассмотрите каждое из колец по очереди. Что является заместителем наибольшего размера для каждого кольца?) г) Объясните, почему *транс*-декалин устойчивее, чем *цис*-декалин. д) Разность между энергиями *цис*- и *транс*-декалинов составляет примерно 2 ккал/моль ($8{,}37 \cdot 10^3$ Дж/моль): превращение одного в другой происходит лишь в очень жестких условиях. С другой стороны, конформации кресла и ванны различаются по устойчивости примерно на 6 ккал/моль ($25{,}12 \cdot 10^3$ Дж/моль), но тем не менее легко взаимопревращаются при комнатной температуре. Как вы объясните такое резкое различие в легкости превращения? Для иллюстрации нарисуйте энергетическую диаграмму.

8. Аллинджер (стр. 287) показал, что разность между энергиями *цис*- и *транс*-1,3-ди-*трет*-бутилциклогексанов составляет 5,9 ккал/моль ($28{,}89 \cdot 10^3$ Дж/моль), и предположил, что эта величина соответствует различию в энергиях конформаций кресла и ванны циклогексана. Дайте обоснование этому предположению.

9. Предположим, что в некоторых замещенных циклопентанах цикл существует предпочтительно в виде конверта



Пользуясь моделями, предложите объяснение каждому из следующих фактов: а) Присоединение метильной группы к сильно напряженному кольцу циклопентана увеличивает теплоту сгорания лишь немного больше, чем введение метильной группы в ненапряженное циклогексановое кольцо. (*Указание*: где находится метильная группа в конформации конверта? б) Для 1,2-диметилциклопентанов более устойчивым является *транс*-изомер, а для 1,3-диметилциклопентанов — *цис*-изомер. в) *цис*-Изомер метилового эфира 3-метилциклобутанкарбоновой кислоты устойчивее *транс*-изомера.



10. а) Фотолиз диазометана в жидком циклогексене дает четыре продукта, содержащих семь атомов углерода? Какова их структура? б) Каким образом, используя химические методы (не обязательно простейшие пробы), идентифицировать эти четыре вещества?

в) Какие вещества, по вашему мнению, образуются, если обработать циклогексен хлороформом и *трет*-бутилатом калия?

11. 1-Бромциклогексен реагирует с бромистым водородом в присутствии перекисей с образованием *цис*-1,2-дибромциклогексана. В аналогичных условиях 1-метилциклогексен дает *цис*-2-бром-1-метилциклогексан. а) Что можно сказать на основании этих данных о стерической направленности (*цис*- или *транс*) свободнорадикального присоединения HBr? (*Внимание*: обязательно используйте модели!) б) Предскажите строение продукта присоединения $BrCCl_3$ к циклогексену в присутствии перекисей.

12. Напишите стереохимические формулы с обозначением пар энантиомеров и *мезо*-структур) для продуктов реакции *цис*-пентена-2 со следующими реагентами:

а) холодным щелочным раствором $KMnO_4$,
б) надмуравьиной кислотой,
в) Br_2/CCl_4,
г) $CHCl_3$ + *трет*-C_4H_9OK.
д) Ответьте на те же вопросы для реакции с *транс*-пентеном-2.

13. Ниже приведен ряд реакций, продукты которых разделяются тщательной перегонкой, перекристаллизацией или хроматографией. Укажите для каждой из реакций, сколько разных фракций будет при этом выделено. Напишите стереохимическую формулу для продукта или продуктов, входящих в каждую из фракций. Укажите, будут ли какие-нибудь из фракций оптически активными.

а) (R)-3-оксициклогексен + $KMnO_4 \longrightarrow C\,H_{12}O_3$.
б) (R)-3-оксициклогексен + $HCO_2OH \longrightarrow C_6H_{12}O_3$,
в) (S,S)-1,2-дихлорциклопропан + Cl_2 (300 °C) $\longrightarrow C_3H_3Cl_3$,
г) рацемический 4-метилциклогексен + Br_2/CCl_4.

14. Укажите все стадии возможного лабораторного синтеза приведенных ниже веществ, исходя из спирта с четырьмя или меньшим числом атомов углерода в качестве единственного органического сырья и используя любые необходимые неорганические реагенты.

а) рацемический *транс*-1-метил-2-этил-3,3-дихлорциклопропан,
б) *мезо*-3,4-дибромгексан,
в) (2R,3R; 2S,3S)-гептандиол-2,3, рацемат.

15. Опишите простейшие химические пробы, которые позволяют различить соединения в следующих парах:

а) циклопропан и пропан,
б) циклопропан и пропилен,
в) 1,2-диметилциклопропан и циклопентан,
г) циклобутан и бутен-1,
д) циклопентан и пентен-1,
е) циклопентан и циклопентен.
ж) циклогексанол и *н*-бутилциклогексан,
з) 1,2-диметилциклопентен и циклопентанол,
и) циклогексан, циклогексен, циклогексанол и бромциклогексан.

16. Сколько циклов содержит каждое из перечисленных ниже соединений?

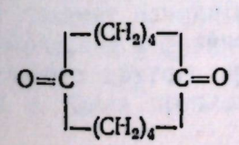
а) *Камфан* ($C_{10}H_{18}$) — терпен, родственный камфоре; водорода (при гидрировании) не поглощает. б) *Холестан* ($C_{27}H_{48}$) — стероид с тем же циклическим скелетом, что и холестерин, кортизон и половые гормоны; водорода при гидрировании не поглощает. в) β-*Фелландрен* ($C_{10}H_{16}$) — терпен; реагирует с Br_2, давая $C_{10}H_{16}Br_4$. г) *Витамин* D_2 ($C_{28}H_{44}O$) — спирт, дает $C_{28}H_{52}O$ при каталитическом гидрировании. д) Сколько двойных связей содержит витамин D_2?

17. Основываясь на данных каталитического гидрирования, укажите, сколько циклов содержит каждый из следующих ароматических углеводородов:

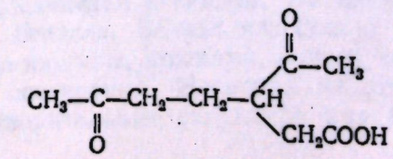
а) бензол (C_6H_6) $\longrightarrow C_6H_{12}$,
б) нафталин ($C_{10}H_8$) $\longrightarrow C_{10}H_{18}$.
в) толуол (C_7H_8) $\longrightarrow C_7H_{14}$,
г) антрацен ($C_{14}H_{10}$) $\longrightarrow C_{14}H_{24}$,
д) фенантрен ($C_{14}H_{10}$) $\longrightarrow C_{14}H_{24}$,
е) 3,4-бензпирен ($C_{20}H_{12}$) $\longrightarrow C_{20}H_{32}$,
ж) хризен ($C_{18}H_{12}$) $\longrightarrow C_{18}H_{30}$.

Проверьте ваши ответы, пользуясь предметным указателем.

18. а) Углеводород с формулой $C_{10}H_{16}$ поглощает только 1 моль водорода при гидрировании. Сколько он содержит колец? б) При озонолизе он дает циклодекандион-1,6 (III). Какова структура этого углеводорода?



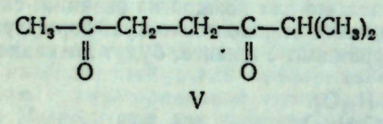
III



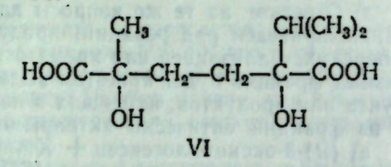
IV

19. *Лимонен* ($C_{10}H_{16}$) — терпен, содержащийся в кожуре апельсинов, лимонов и грейпфрутов, поглощает лишь 2 моля водорода, образуя *п-ментан* $C_{10}H_{20}$. Окисление лимонена перманганатом дает соединение IV. а) Содержатся ли циклы в структуре лимонена и, если да, то сколько? б) Какие структуры для лимонена соответствуют данным окисления? в) Пользуясь изопреновым правилом (разд. 8.25), укажите, какая структура наиболее вероятна для лимонена; для *п*-метана? г) Присоединение 1 моля H_2O превращает лимонен в *α-терпинеол*. Каковы наиболее вероятные структуры для α-терпинеола? д) Присоединение 2 молей H_2O к лимонену дает *терпингидрат*. Какова наиболее вероятная структура последнего?

20. *α-Терпинен* $C_{10}H_{16}$— терпен, содержащийся в кориандровом масле, поглощает только 2 моля водорода с образованием *п*-ментана $C_{10}H_{20}$. Озонолиз α-терпинена дает соединение V, а расщепление перманганатом — соединение VI.



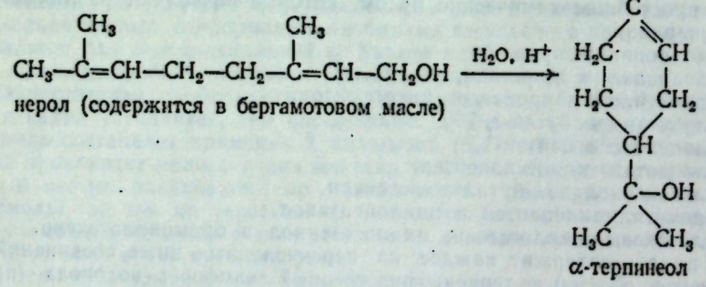
V



VI

а) Содержатся ли кольца в молекуле α-терпинена и если да, то сколько? б) На основании данных об образовании продуктов V и VI при расщеплении и изопренового правила предложите наиболее вероятную структуру для α-терпинена. в) Как вы объясните наличие ОН-групп в соединении VI?

21. Используя только уже известные вам данные о химических реакциях, можете ли вы предложить механизм для превращения *нерола* ($C_{10}H_{18}O$) в α-терпинеол ($C_{10}H_{18}O$) в присутствии разбавленной H_2SO_4?



нерол (содержится в бергамотовом масле)

α-терпинеол

10 Бензол

РЕЗОНАНС. АРОМАТИЧНОСТЬ

10.1. Алифатические и ароматические соединения

Химики считают целесообразным разделять все органические соединения на два больших класса: алифатические и ароматические соединения. В настоящее время эти названия уже совершенно потеряли свой первоначальный буквальный смысл: алифатический≡*жирный*, а ароматический≡*душистый*.

К алифатическим соединениям относятся ациклические соединения и похожие на них циклические. Рассмотренные в предыдущих главах классы соединений — алканы, алкены, алкины и их циклические аналоги — все принадлежат к классу алифатических соединений.

К ароматическим соединениям *относятся бензол и вещества, напоминающие его по своему химическому поведению*. Бензолу присущи особые свойства, отличающие его от алифатических углеводородов, называемые ароматическими свойствами. Некоторые соединения, строение которых, казалось бы, существенно отличается от строения бензола, также обладают ароматическими свойствами. Однако в действительности эти соединения и бензол обладают сходной электронной конфигурацией (разд. 10.14).

Как было показано выше, алифатические углеводороды претерпевают главным образом реакции присоединения и свободнорадикального замещения; присоединение происходит по кратным связям, а свободнорадикальное замещение — в другие положения алифатической цепи. Однако *для ароматических углеводородов характерна тенденция вступать в реакцию ионного замещения*. Ниже будет показано, что те же особенности сохраняются при переходе от углеводородов к другим классам соединений (т. е. кислоатм, аминам, альдегидам и т. д.).

Однако не следует придавать исключительного значения различиям между алифатическими и ароматическими соединениями. Хотя подобная классификация полезна, она подчас менее существенна, чем другие классификации. Так, например, сходство между алифатическими и ароматическими кислотами или между алифатическими и ароматическими аминами более важно, чем различия между ними.

10.2. Структура бензола

Из определения ароматических соединений очевидно, что изучение их химии следует начинать с изучения бензола. Бензол известен с 1825 г.; его химические и физические свойства изучены, пожалуй, лучше, чем свойства любого другого органического соединения. Несмотря на это, лишь в 1931 г. была предложена удовлетворительная структура для бензола,

но прошло еще примерно 10—15 лет, прежде чем эта структура стала общепринятой для химиков-органиков.

Трудности были связаны не со сложностью молекулы бензола, а скорее с теми ограничениями, которые были присущи сложившейся к тому времени теории строения. Поскольку ясное понимание структуры бензола важно как для изучения ароматических соединений, так и для углубления знаний о теории строения, то подробнее будут рассмотрены те факты, на которых основано представление о структуре бензола.

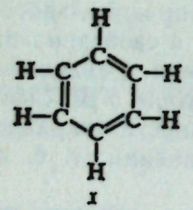
10.3. Молекулярная формула. Число изомеров. Структура Кекуле

а) Бензол имеет молекулярную формулу C_6H_6. Данные элементного анализа и молекулярный вес показали, что бензол содержит шесть атомов углерода и шесть атомов водорода. Как же они расположены?

В 1858 г. Август Кекуле (Боннский университет) предположил, что атомы углерода могут соединяться друг с другом с образованием *цепей*. Позднее, в 1865 г., он предложил ответ на вопрос о строении бензола — эти углеродные цепи иногда могут замыкаться с образованием *колец*.

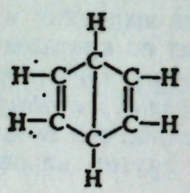
«Я сидел и писал учебник, но работа продвигалась плохо; мои мысли блуждали где-то далеко. Я подвинул мое кресло к камину и задремал. Снова атомы запрыгали перед моими глазами. На этот раз малые группы атомов скромно оставались на заднем плане. Мой мысленный взор, обостренный повторением таких видений, мог теперь различить структуры большего размера в многочисленных конформациях; длинные цепи иногда тесно группировались, все они изгибались и поворачивались, подобно змеям. Но что это? Одна из змей ухватила свой собственный хвост, и эта фигура завертелась перед моими глазами, как бы насмехаясь надо мной. Как от вспышки молнии, я пробудился... Остаток ночи я провел, обдумывая следствие из моей гипотезы. Научимся мечтать, и тогда может быть, мы постигнем истину» (Август Кекуле, 1865 г.).

Структура Кекуле для бензола с современных позиций выражалась бы формулой I.



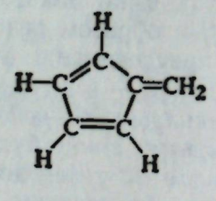
I

формула Кекуле

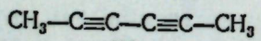


II

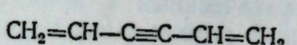
формула Дьюара



III



IV



V

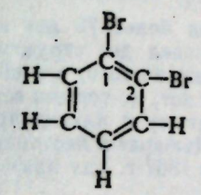
Молекулярной формуле C_6H_6 отвечают также и другие структуры, например II—V. Из всех этих структур структура Кекуле была наиболее удовлетворительной; доводы в ее пользу основаны на уже знакомой нам аргументации о числе изомеров (разд. 3.2).

б) Бензол дает лишь один монозамещенный продукт C_6H_5Y. Лишь один бромбензол C_6H_5Br образуется при замене одного атома водорода на бром; аналогично можно получить всего лишь по одному изомеру хлорбензола C_6H_5Cl или нитробензола $C_6H_5NO_2$ и т. д. Этот факт накладывает строгие ограничения на структуру бензола: каждый атом водорода должен быть совершенно эквивалентен всем другим, поскольку замещение любого из них дает один и тот же продукт.

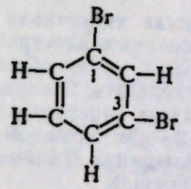
Структура V, например, на этом основании может быть отброшена, поскольку она будет давать два изомерных монобромида — 1-бром- и 2-бромпроизводные; в структуре V не все атомы водорода эквивалентны. Аналогичным образом можно убедиться, что структуры II и III также непригодны. (Сколько монозамещенных продуктов даст каждая из них?). В качестве возможных структур остаются структуры I и IV.

в) Бензол дает три изомерных дизамещенных продукта $C_6H_4Y_2$ или C_6H_4YZ. Так, удается получить три (и только три!) изомерных дибромбензола $C_6H_4Br_2$, три хлорнитробензола $C_6H_4ClNO_2$ и т. д. Этот факт дополнительно ограничивает выбор возможных структур; например, структура IV должна быть отброшена. (Сколько дизамещенных производных даст структура IV?)

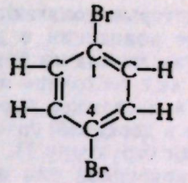
На первый взгляд кажется, что структура I согласуется с этими фактами, т. е. можно ожидать образования трех изомерных дибромидов — 1,2-, 1,3- и 1,4-дибромпроизводных — следующего строения:



1,2-дибромбензол

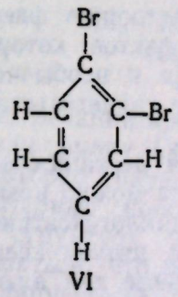


1,3-дибромбензол

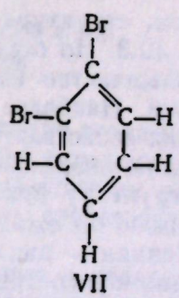


1,4-дибромбензол

Более внимательное изучение структуры I показывает, однако, что возможно два 1,2-дибром-изомера (VI и VII), различающихся по положению брома относительно двойной связи.

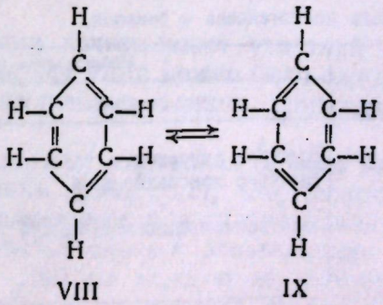


VI



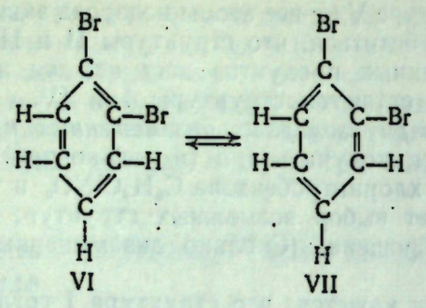
VII

Но Кекуле представлял себе бензольную молекулу как динамическое образование: «...Фигура завертелась перед моими глазами, как бы насмехаясь надо мной...» Он описывал ее при помощи двух структур VIII и IX, между которыми осциллирует молекула бензола.



VIII ⇌ IX

В результате два 1,2-дибромида (VI и VII) будут находиться в подвижном равновесии друг с другом и потому не могут быть разделены.



VI VII

Позднее, когда было сформулировано понятие таутомерии (разд. 8.13), признали, что эти представления Кекуле в действительности являются представлениями о таутомерии структур.

Некоторые полагают, что Кекуле интуитивно предвидел более 75 лет назад современные концепции о делокализованных электронах и рисовал две структуры VIII и IX — так же как мы будем это делать — как грубое отображение того, что ни одна из структур не в состоянии полностью передать. Заслуженно или нет, но термин «структура Кекуле» в настоящее время обозначает гипотетическую молекулу с альтернирующими простыми и двойными связями, так же как термином «бензол Дьюара» в настоящее время обозначают структуру II, которую выдвинул Джеймс Дьюар в 1867 г. как пример структуры, непригодной для описания бензола.

10.4. Стабильность бензольного кольца. Реакции бензола

Таким образом, структура Кекуле удовлетворяет фактам *а — в*, приведенным в разд. 10.3. Но остается еще ряд фактов, которые эта формула не учитывает; большинство из них относится к необычной стабильности бензольного кольца. Наиболее поразительное свидетельство этой стабильности в химических свойствах бензола.

г) Бензол предпочтительнее подвергается реакциям замещения, а не присоединения. Структуру Кекуле для бензола можно назвать циклогексатриеном. Можно было бы ожидать, что этот циклогексатриен, подобно аналогичным соединениям — циклогексадиену и циклогексену, будет легко вступать в реакции присоединения, характерные для алкенов. Как показывают примеры (табл. 10.1), это не так: в условиях, в которых алкен быстро вступает в реакции присоединения, бензол либо совсем не реагирует, либо реагирует очень медленно.

Таблица 10.1

Сравнение химических свойств циклогексена и бензола

Реагент	Наблюдаемое превращение	
	циклогексан	бензол
$KMnO_4$ (холодный разбавленный водный раствор)	Быстрое окисление	Не реагирует
Br_2/CCl_4 (в темноте)	Быстрое присоединение	» »
HI	» »	» »
H_2+Ni	Быстрое гидрирование при 25 °С, 1,4 атм	Медленное гидрирование при 100—200 °С, 105 атм

Вместо реакций присоединения бензол легко вступает в ряд реакций, которые протекают по схеме замещения. Наиболее важные из них приведены ниже.

РЕАКЦИИ БЕНЗОЛА

1. **Нитрование** (разд. 11.8)

$$C_6H_6 + HONO_2 \xrightarrow{H_2SO_4} \underset{\text{нитробензол}}{C_6H_5NO_2} + H_2O$$

2. **Сульфирование** (разд. 11.9 и 21.3)

$$C_6H_6 + HOSO_3H \xrightarrow{SO_3} \underset{\substack{\text{бензолсульфо-}\\\text{кислота}}}{C_6H_5SO_3H} + H_2O$$

3. **Галогенирование** (разд. 11.10 и 26.5)

$$C_6H_6 + Cl_2 \xrightarrow{Fe} \underset{\text{хлорбензол}}{C_6H_5Cl} + HCl$$

$$C_6H_6 + Br_2 \xrightarrow{Fe} \underset{\text{бромбензол}}{C_6H_5Br} + HBr$$

4. **Алкилирование по Фриделю—Крафтсу** (разд. 11.11, 12.6 и 12.14)

$$C_6H_6 + RCl \xrightarrow{AlCl_3} \underset{\text{алкилбензол}}{C_6H_5R} + HCl$$

5. **Ацилирование по Фриделю—Крафтсу** (разд. 19.7)

$$\underset{\substack{\text{хлорангид-}\\\text{рид}}}{C_6H_6 + RCOCl} \xrightarrow{AlCl_3} \underset{\text{кетон}}{C_6H_5COR} + HCl$$

В каждой из этих реакций происходит замещение атома водорода на какой-либо из атомов или группу. Образующийся при этом продукт реакции может претерпевать повторно такую же реакцию замещения; поскольку продукт сохраняет характерные свойства бензола, то, следовательно, он сохранил специфическую структуру бензола.

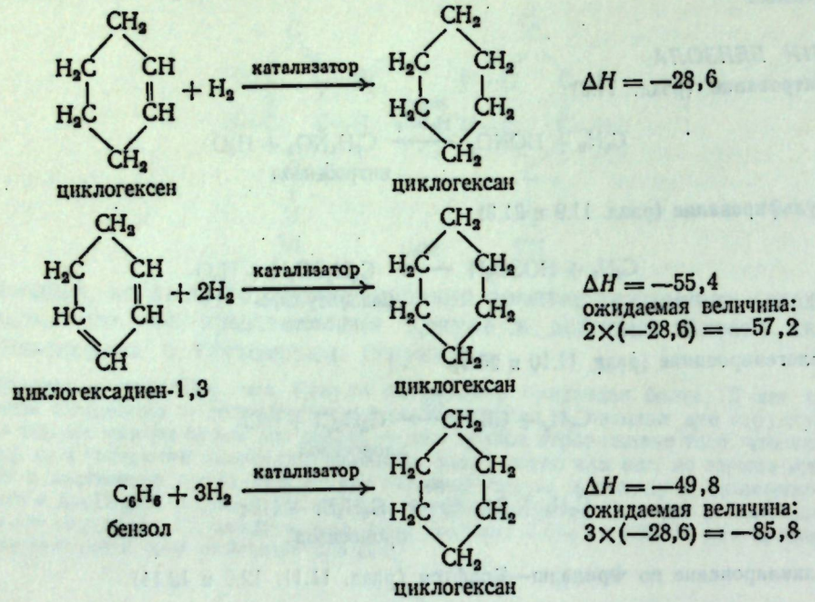
Может показаться, что бензол не вступает в реакции присоединения, в ходе которых нарушилась бы система бензольного кольца, но легко вступает в реакции замещения, при которых эта система сохраняется.

10.5. Устойчивость бензольного кольца. Теплоты гидрирования и сгорания

Помимо приведенных качественных указаний на то, что бензольное кольцо более устойчиво, чем этого можно было ожидать от циклогексатриена, существуют количественные данные, показывающие, насколько он более устойчив.

д) Теплоты гидрирования и сгорания бензола меньше, чем этого следовало ожидать. Напомним (разд. 6.3), что теплота гидрирования — это количество тепла, выделяющееся при гидрировании 1 моля непредельного соединения. В большинстве случаев эта величина близка 28—30 ккал ($117{,}23\cdot10^3$—$125{,}60\cdot10^3$ Дж) на каждую из имеющихся двойных связей. Поэтому не удивительно, что теплота гидрирования циклогексена —

28,6 ккал (119,74·10³ Дж), а циклогексадиена — 55,4 ккал (231,95·10³ Дж), т. е. почти в два раза больше.



С полным основанием можно было ожидать, что теплота гидрирования циклогексатриена будет в три раза превышать теплоту гидрирования циклогексена и будет равна 85,8 ккал (359,19·10³ Дж). В действительности эта

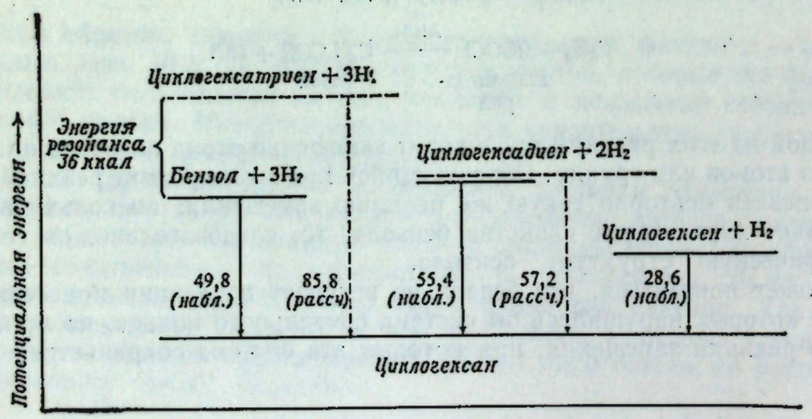


Рис. 10.1. Теплоты гидрирования и устойчивость бензола, циклогексадиена и циклогексена.

величина для бензола составляет 49,8 ккал (208,50·10³ Дж), т. е. на *36 ккал (150,72·10³ Дж) меньше* этого ожидаемого значения.

Более наглядно это можно продемонстрировать с помощью энергетической диаграммы (рис. 10.1), в которой высота горизонтальных линий соответствует величине потенциальной энергии молекулы, а пунктирные линии — ожидаемым значениям, вычисленным исходя из одинакового для каждой ступени значения 28,6 ккал (119,74·10³ Дж). Во всех трех случаях конечный продукт один и тот же — циклогексан.

Тот факт, что бензол выделяет на 36 ккал (150,72·10³ Дж) меньше энергии, чем предсказывалось, может означать лишь то, что содержание энергии

в бензоле на 36 ккал (150,72·10³ Дж) меньше, чем предсказывалось; другими словами, бензол на 36 ккал (150,72·10³ Дж) устойчивее, чем этого следовало бы ожидать от циклогексатриена. Теплота сгорания бензола также меньше, чем следовало бы ожидать, и примерно на ту же величину.

Задача 10.1. Из данных рис. 10.1 определите ΔH следующих реакций: а) бензол + H_2 ⟶ циклогексадиен-1,3; б) циклогексадиен-1,3 + H_2 ⟶ циклогексен.

Задача 10.2. Для большого числа органических соединений определенная экспериментально теплота сгорания довольно близка величине, рассчитанной на основании характеристических значений для связей каждого типа [например, 54,0 ккал (226,09·10³ Дж) для С—С-связи, 117,4 ккал (491,53·10³ Дж) для *цис*-дизамещенной связи C=Cl. а) На основании этих величин вычислите теплоту сгорания циклогексатриена, б) Сопоставьте эту величину с экспериментально найденной величиной для бензола 789,1 ккал (3303,76·10³ Дж).

10.6. Длины углерод-углеродных связей в бензоле

Длины всех связей углерод — углерод в бензоле одинаковы и имеют промежуточное значение между длинами простой и двойной связей. У многих различных соединений длина двойной углерод-углеродной связи равна примерно 1,34 Å (13,4·10⁻² нм). Простая углерод-углеродная связь (ядра удерживаются с помощью лишь одной пары электронов) имеет значительно большую длину: например, 1,54 Å (15,4·10⁻² нм) в этане, 1,50 Å (15,0·10⁻² нм) в пропилене и 1,48 Å (14,8·10⁻² нм) в бутадиене-1,3.

Если бензол действительно содержал бы три простые и три двойные связи, как это представлено в структуре Кекуле, то следовало бы различать в его молекуле три короткие [1,34 Å (13,4·10⁻² нм), и три длинные [1,48 Å (14,8·10⁻² нм), вероятно, как в бутадиене-1,3] связи. Данные рентгеноструктурного анализа показывают, что все шесть связей в бензоле равны и имеют длину 1,39 Å (13,9·10⁻² нм), т. е. являются промежуточными по величине между простыми и двойными связями.

10.7. Теория резонанса

Структура Кекуле для бензола, несмотря на ее общепризнанное несовершенство, тем не менее использовалась химиками вплоть до 1945 г. Пришедшая ей на смену современная структура появилась не потому, что стали известны новые данные о бензоле, а как следствие разработки и видоизменения структурной теории; таким видоизменением явилась теория резонанса. Сначала будет полезно перечислить некоторые основные принципы этой концепции, а затем обсудить их применительно к конкретному примеру — к бензолу.

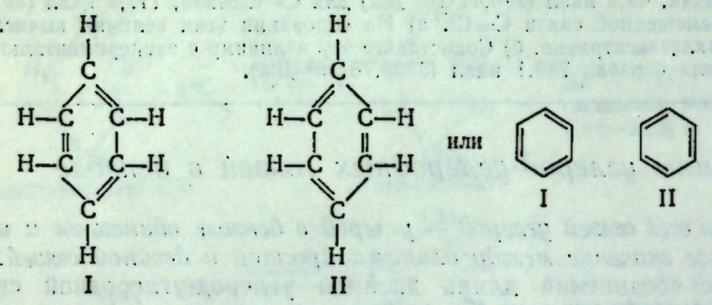
а) Если молекула может быть представлена двумя или более структурами, отличающимися только распределением электронов, т. е. структурами, в которых атомные ядра расположены одинаково, то становится возможным **резонанс**. Молекула представляет собой **гибрид** этих структур и не может быть удовлетворительно представлена ни одной из них. Каждая из этих структур вносит свой **вклад** в гибрид.

б) Если участвующие в резонансе структуры близки по устойчивости (т. е. содержат примерно одинаковое количество энергии), то в этом случае **резонанс будет весьма существенным**. Вклад каждой структуры в гибрид зависит от относительной устойчивости структур: чем устойчивее структура, тем больше ее вклад.

в) Резонансный гибрид стабильнее, чем любая из участвующих в резонансе структур. Такое увеличение устойчивости называют **энергией резонанса**. Чем ближе по устойчивости резонирующие структуры, тем больше энергия резонанса.

10.8. Резонансная структура бензола

Согласно теории резонанса, бензол представляет собой резонансный гибрид двух структур Кекуле — I и II.



или

I II

Это означает, что бензол не является ни структурой I, ни структурой II, а структурой, промежуточной между I и II. Далее, поскольку структуры I и II эквивалентны и, следовательно, одинаковы по своей устойчивости, то резонансный гибрид одинаково близок к структуре как I, так и II; иными словами, *вклад* структур I и II *в резонансную структуру одинаков*.

Это вовсе *не означает*, что бензол состоит из молекул, половина которых соответствует структуре I, а другая половина — структуре II, или что каждая из молекул все время превращается из I в II или обратно. Все молекулы совершенно одинаковы, и каждая из них имеет структуру, промежуточную между I и II.

Полезно прибегнуть к биологической аналогии, предложенной Т. Уэландом (Чикагский университет). Когда мы говорим, что мул является гибридом осла и лошади, то при этом совсем не имеется в виду, что некоторые мулы являются ослами, а другие — лошадьми, или что каждый мул часть времени является лошадью, а другую — ослом. Мы просто имеем в виду тот факт, что мул — животное, родственное как лошади, так и ослу, и при описании его удобно сопоставить с этими знакомыми нам животными.

Еще более близка по смыслу аналогия, предложенная Дж. Робертсом (Калифорнийский технологический институт). Средневековый путешественник, вернувшийся из Индии, описывал носорога как гибрид единорога и дракона. Кажется вполне удовлетворительным подобное описание реально существующего животного путем сравнения его с двумя знакомыми, но вымышленными животными.

Необходимо усвоить, что изображение бензола в виде двух структур вовсе не подразумевает существования этих структур (или молекул, соответствующих одной из них). Эти два изображения необходимы вследствие ограничений, свойственных нашим слишком грубым способам изображения молекул. Мы рисуем две формулы, поскольку каждая из них не является удовлетворительной. Вовсе не удивительно, что некоторые молекулы не могут быть представлены одной структурой обычного типа; напротив, удивительно, что применяемый химиками способ изображения молекул с помощью палочек и кружков оказывается удовлетворительным в столь большом числе случаев.

10.9. Длины связей в бензоле

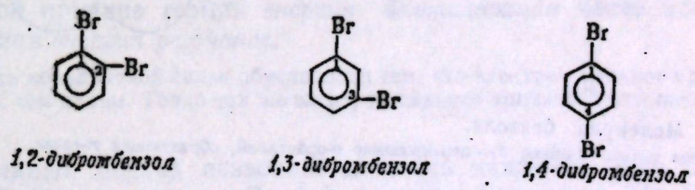
Согласно теории резонанса, бензол не содержит трех простых и трех двойных углерод-углеродных связей, как в каждой из структур Кекуле, а содержит шесть *одинаковых* связей, каждая из которых является промежуточной между простой и двойной. Этот новый тип связи — **гибридная связь** — описывается как полуторная или бензольная связь. О ней говорят, что она обладает наполовину характером простой связи и наполовину характером двойной связи.

Факты соответствуют этим представлениям о шести эквивалентных связях; углерод-углеродные связи бензола равны и имеют длину 1,39 Å ($13{,}9 \cdot 10^{-2}$ нм), т. е. промежуточную между длинами простой и двойной связей.

Задача 10.3. Нитрогруппу NO_2 обычно изображают как  . Согласно измерениям, две связи углерод — кислород в нитросоединениях имеют совершенно одинаковую длину. Например, в нитрометане CH_3NO_2 длины обеих связей азот — кислород равны 1,21 Å ($12{,}1 \cdot 10^{-2}$ нм) по сравнению с обычной длиной 1,36 Å ($13{,}6 \cdot 10^{-2}$ нм) для простой связи азот — кислород, и 1,18 Å ($11{,}8 \cdot 10^{-2}$ нм) для двойной связи азот — кислород. Как, по вашему мнению, лучше изобразить NO_2-группу?

10.10. Число изомеров

Если принять, что все углерод-углеродные связи в бензоле эквивалентны, то просто установить число существующих изомеров дизамещенных продуктов. Очевидно, что их должно быть только три, что и соответствует экспериментальным данным.



(Способ изображения бензольного кольца, используемый в этих формулах, обсужден в разд. 10.13)

10.11. Стабильность бензола

Более важным следствием теории резонанса является вывод о том, что *бензол как резонансный гибрид устойчивее (т. е. содержит меньше энергии), чем любая из резонирующих структур Кекуле.* Эту дополнительную стабильность бензола называют *энергией резонанса*; для бензола она составляет 36 ккал/моль ($150{,}72 \cdot 10^3$ Дж/моль).

В результате такой стабилизации бензол обладает особыми свойствами, которые вовсе не являются промежуточными между свойствами структур Кекуле. Наличие нового набора свойств, называемых *ароматическими свойствами*, определяется именно столь большой величиной энергии резонанса — 36 ккал/моль ($150{,}72 \cdot 10^3$ Дж/моль).

В результате реакции присоединения алкен превращается в более устойчивое насыщенное соединение. Гидрирование циклогексена, например, сопровождается выделением 28,6 ккал; образующийся продукт расположен на энергетической диаграмме (рис. 10.1) на 28,6 ккал ($119{,}74 \cdot 10^3$ Дж) ниже, чем исходные реагенты.

Однако в случае бензола присоединение будет превращать его в *менее* устойчивый продукт из-за разрушения стабилизованной резонансом бензольной системы; в соответствии с рис. 10.1 первая стадия гидрирования бензола требует затраты 5,6 ккал ($23{,}45 \cdot 10^3$ Дж), для того чтобы превратить его в менее устойчивый циклогексадиен. Вследствие этого реакции с бензолом легче протекают по другому пути — замещению, при котором сохраняется циклическая система бензола.

10.12. Орбитальное представление структуры бензола

Более детальная картина описания молекулы бензола может быть получена из рассмотрения орбиталей связей в этой молекуле.

Поскольку каждый атом углерода связан с тремя другими атомами, он использует sp^2-орбитали (как в этилене, разд. 5.2). Эти орбитали лежат в одной плоскости, а именно в плоскости ядер углерода, и направлены в сторону углов равнобедренного треугольника. Если расположить шесть атомов углерода и шесть атомов водорода так, чтобы было обеспечено максимальное перекрывание этих орбиталей, то получим структуру, показанную на рис. 10.2, *а*.

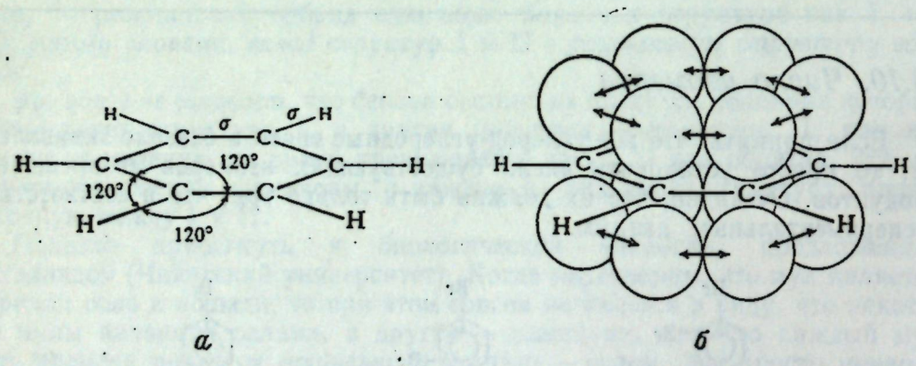


Рис. 10.2. Молекула бензола.
а — представлены только σ-связи; *б* — перекрывание *p*-орбиталей, образующих π-связи.

Бензол представляет собой *плоскую молекулу*, в которой все атомы углерода и водорода лежат в одной плоскости. Кроме того, это очень *симметричная молекула*, в которой атомы углерода находятся в вершинах правильного шестигранника; каждый угол связи равен 120° (2,094 рад). Каждая орбиталь связи имеет цилиндрическую симметрию вокруг линии, соединяющей атомные ядра, и поэтому эти связи обозначают как σ-связи.

Однако этим не исчерпывается описание молекулы. Остаются еще шесть электронов, которые надо как-то разместить. Помимо уже использованных трех орбиталей каждый атом углерода имеет еще четвертую орбиталь — *p*-орбиталь. Эти *p*-орбитали состоят из двух одинаковых долей, одна из которых лежит выше, а другая — ниже плоскости, в которой находятся три другие орбитали, т. е. выше и ниже плоскости кольца; каждая *p*-орбиталь занята одним электроном.

Как и в случае этилена, *p*-орбитали одного атома углерода могут перекрываться с *p*-орбиталями соседнего атома углерода, что приводит к спариванию электронов и образованию дополнительной π-связи (рис. 10.2, *б*). Но в данном случае это перекрывание не ограничивается только двумя орбиталями, как в этилене: *p*-орбиталь любого из атомов углерода одинаково хорошо перекрывается с *p*-орбиталями *обоих* соседних атомов углерода. В результате образуются два непрерывных электронных облака (в форме бублика), одно из которых лежит выше, а другое — ниже плоскости атомов (рис. 10.3).

Перекрывание *p*-орбиталей в обоих направлениях и получающееся в результате этого участие каждого из электронов в нескольких связях эквивалентно представлению о бензоле как о резонансном гибриде двух структур. Эти два метода изображения — нескольких резонирующих структур или единого электронного облака — являются грубой попыткой графическими средствами передать ту идею, что *данная пара электронов может служить для связывания более двух ядер*. Именно эта способность π-электронов участвовать в нескольких связях, подобная **делокализация** электронов, и приводит к образованию более прочных связей и более стабильных молекул. По этой причине термин *энергия делокализации* часто используется вместо термина *энергия резонанса*.

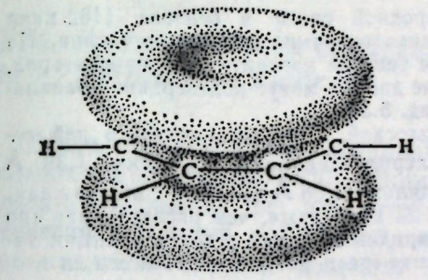


Рис. 10.3. Молекула бензола. π-Облака расположены выше и ниже плоскости цикла.

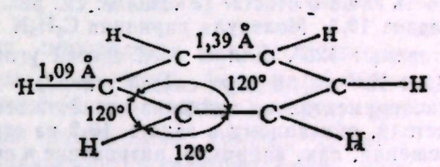


Рис. 10.4. Молекула бензола: форма и размеры.

Прочность ковалентной связи обусловлена тем, что электрон сильнее притягивается двумя ядрами, чем одним. Точно так же электрон сильнее притягивается шестью ядрами, чем двумя.

Орбитальный подход позволяет показать важность того обстоятельства, что бензол представляет собой плоскую молекулу. Цикл является плоским, потому что тригональные углы связей (sp^2) в точности равны углу 120° (2,094 рад) правильного шестиугольника; именно подобное плоское строение делает возможным перекрывание *p*-орбиталей в обоих направлениях, что приводит к делокализации и стабилизации.

При использовании привычных структур с валентными связями трудно представить какую-либо одну структуру, которая была бы промежуточной между двумя структурами Кекуле. С другой стороны, орбитальный подход дает нам довольно четкую картину молекулы: углерод-углеродные связи в бензоле могут быть представлены шестью эквивалентными электронными облаками, каждое из которых по своей плотности будет промежуточным между электронным облаком, образующим простую связь, и электронным облаком, образующим двойную связь.

Факты соответствуют орбитальному представлению о молекуле бензола. С помощью рентгеноструктурного анализа и метода дифракции электронов показано, что бензол (рис. 10.4) представляет собой совершенно плоскую

симметричную молекулу, в которой все связи углерод — углерод одинаковы, а все углы связей равны 120° (2,094 рад).

Как будет показано ниже, химические свойства бензола соответствуют этой структуре. Несмотря на делокализацию, π-электроны удерживаются не столь жестко, как σ-электроны, поэтому π-электроны особенно доступны для атаки реагентами, стремящимися получить электроны. *Типичными реакциями бензольного кольца являются реакции, в которых оно служит источником электронов для электрофильных (кислых) реагентов.* Благодаря резонансной стабилизации бензольного кольца *эти реакции приводят к замещению* с сохранением ароматического характера бензольного кольца.

Задача 10.4. Энергия диссоциации углерод-водородной связи в бензоле [102 ккал ($427{,}05 \cdot 10^3$ Дж)] существенно выше, чем аналогичная величина для циклогексана. На основании орбитальных представлений о структуре бензола назовите один из факторов, объясняющих подобное различие. Какие физические данные могут подтвердить правильность вашего ответа? (*Указание*: см. рис. 10.4 и разд. 5.3.)

Задача 10.5. Молекула пиридина C_5H_5N является плоской, и все углы связей в ней составляют 120°. Длины всех связей углерод — углерод одинаковы и равны 1,39 Å ($13{,}9 \cdot 10^{-2}$ нм), а двух связей углерод — азот составляют 1,36 Å ($13{,}6 \cdot 10^{-2}$ нм) каждая. Экспериментально найденная теплота сгорания на 23 ккал ниже, чем рассчитанная (по методу, описанному в задаче 10.2 на стр. 307). Пиридин вступает в такие реакции замещения, как, например, нитрование и сульфирование (разд. 10.4). а) Адекватно ли изображается пиридин формулой I?



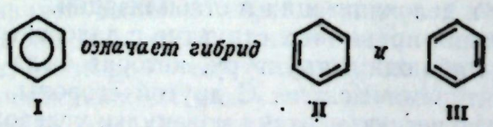
I

б) Объясните свойства пиридина с точки зрения валентной и орбитальной структур (проверьте ваш ответ в разд. 36.6).

Задача 10.6. *Боразол* $B_3N_3H_6$ по данным дифракции электронов имеет плоскую циклическую структуру с чередующимися атомами бора и азота, причем все связи бор — азот имеют одинаковую длину. Как вы представите боразол: а) в виде валентных структур и б) с использованием орбиталей? в) Сколько π-электронов имеется в структуре и какие именно атомы «отдали» их в общее пользование?

10.13. Изображение бензольного кольца

Для удобства мы будем изображать бензол в виде правильного шестиугольника, в который вписана окружность (I); подразумевается, что атомы водорода находятся у каждого из углов шестиугольника, если не указано наличие других атомов или групп.



I II III

Структура I представляет собой резонансный гибрид структур Кекуле II и III. Прямые линии, соединяющие углы шестиугольника, обозначают σ-связи, связывающие атомы углерода. Окружность внутри кольца обозначает облако шести делокализованных электронов. (Согласно другой точке зрения, прямые линии обозначают простые связи, а окружность — остающиеся половинки связей.)

Формула I особенно удобна для изображения бензольного кольца, поскольку она выражает эквивалентность всех углерод-углеродных связей. Наличие вписанной окружности отличает формулу бензола от формулы циклогексана, которую часто изображают в виде плоского шестиугольника.

Среди химиков пока отсутствует полное согласие относительно того, как изображать бензольное кольцо. Учащиеся вполне могут встретить изображение его в виде формулы Кекуле или иногда просто в виде шестиугольника. Изображение, принятое в данной книге, имеет ряд преимуществ и, по-видимому, используется все шире. Интересно, что сходное изображение было предложено еще в 1899 г. Иоганом Тиле (Мюнхенский университет), который использовал символ пунктирной окружности для обозначения парциальных связей (парциальные валентности).

10.14. Ароматические свойства. (4n+2)-Правило Хюккеля

Выше ароматические соединения были определены как соединения, напоминающие бензол. Но какими именно свойствами бензола должно обладать соединение для того, чтобы его можно было отнести к числу ароматических? Помимо соединений, содержащих бензольные кольца, имеется еще множество других веществ, которые называют ароматическими, хотя некоторые из них внешне мало похожи на бензол.

Какие же свойства характерны для всех ароматических соединений?

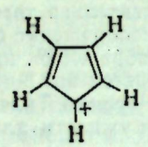
С эмпирической точки зрения ароматическими соединениями являются соединения, молекулярная формула которых соответствует высокой степени ненасыщенности и которые тем не менее не вступают в реакции присоединения, характерные обычно для ненасыщенных соединений. Вместо реакций присоединения эти ароматические соединения часто наподобие бензола вступают в реакции электрофильного замещения. Наряду с инертностью в реакциях присоединения проявляется также необычная стабильность этих соединений — низкие значения теплот гидрирования и сгорания. Ароматические соединения имеют циклическую структуру — обычно содержат пяти-, шести- или семичленные циклы — и при их изучении физическими методами обнаруживается, что их молекулы плоские (или почти плоские). Протоны в этих соединениях имеют примерно такие же величины *химических сдвигов* в ЯМР-спектрах (разд. 13.18), как протоны в бензоле и его производных.

С теоретической точки зрения для того, чтобы соединение было ароматическим, в его молекуле должна содержаться *циклическая система делокализованных π-электронов выше и ниже плоскости молекулы;* более того, *облако π-электронов должно насчитывать* $(4n+2)$ **π-электронов.** Иначе говоря, для той степени устойчивости, которая характерна для ароматических соединений, одной делокализации недостаточно. В молекуле должно содержаться строго определенное число π-электронов — 2, или 6, или 10 и т. д. Это требование, известное под названием *правила* $4n+2$, *или правила Хюккеля* (по имени Эриха Хюккеля, Институт теоретической физики, Штуттгарт), основано на квантовой механике и связано с требованиями заполнения различных орбиталей, образующих π-облако. Справедливость правила Хюккеля хорошо подтверждается фактами.

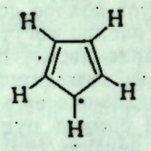
Рассмотрим некоторые данные, подтверждающие правило Хюккеля. В бензоле имеется шесть π-электронов, *ароматический секстет*; число шесть является числом Хюккеля для $n = 1$. Помимо бензола и подобных ему веществ (нафталин, антрацен, фенантрен, гл. 35), мы встретимся еще с большим числом гетероциклических соединений (гл. 36), которые обладают четко выраженными ароматическими свойствами; как будет показано, к подобным

ароматическим гетероциклам относятся те соединения, в которых может возникнуть ароматический секстет.

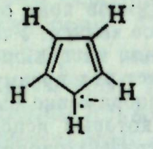
В качестве других примеров рассмотрим следующие шесть соединений, для каждого из которых приведена лишь одна резонансная структура:



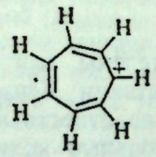
циклопентадиенил-катион, четыре π-электрона



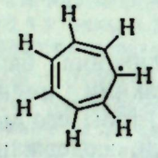
циклопентадиенил-радикал, пять π-электронов



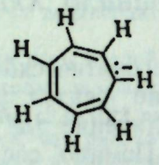
циклопентадиенил-анион, шесть π-электронов (ароматичен)



циклогептатриенил-катион (тропилий-ион), шесть π-электронов (ароматичен)



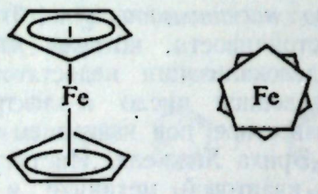
циклогептатриенил-радикал, семь-π-электронов



циклогептатриенил-анион, восемь-π-электронов

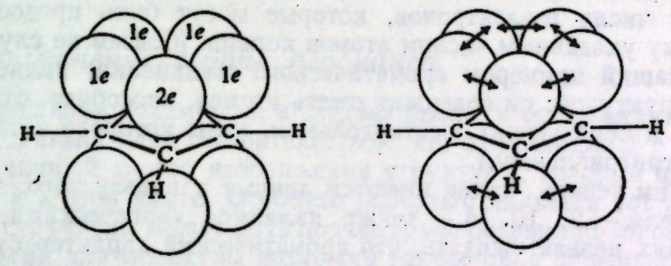
Каждая молекула представляет собой гибрид пяти или шести эквивалентных структур, содержащих заряд или неспаренный электрон на каждом из атомов углерода. Тем не менее из этих шести соединений лишь *два* обладают *необычно* высокой стабильностью: циклопентадиенил-анион и циклогептатриенил-катион (*тропилий-ион*).

Циклопентадиен — необычайно сильная кислота для углеводорода ($K_a = 10^{-15}$), что указывает на повышенную устойчивость аниона, образующегося при отрыве иона водорода. (Циклопентадиен — гораздо более сильная кислота, чем циклогептатриен, $K_a = 10^{-45}$, хотя анион последнего стабилизован за счет резонанса семи структур.) Дициклопентадиенилжелезо (*ферроцен*) $[(C_5H_5)^-]_2Fe^{2+}$ представляет собой стабильную молекулу, имеющую структуру сэндвича, в котором атом железа находится между двумя плоскими пятичленными циклами. Все связи углерод — углерод имеют длину 1,4 Å ($14{,}0 \cdot 10^{-2}$ нм). Кольца ферроцена вступают в типичные реакции ароматического замещения — сульфирование и реакцию Фриделя — Крафтса.

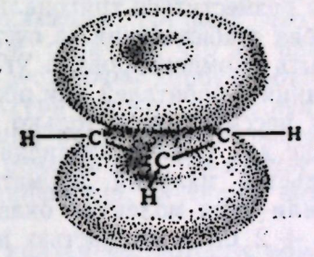


Среди циклогептатриенилпроизводных именно катион обладает необычными свойствами. Бромистый тропилий C_7H_7Br плавится выше 200 °С, растворим в воде, но нерастворим в неполярных растворителях и мгновенно осаждает AgBr при действии $AgNO_3$. Подобное поведение необычно для органического бромида и заставляет предполагать, что даже в твердом состоянии имеют дело с ионным соединением R^+Br^-, в котором катион действительно является *стабильным* карбониевым ионом.

Рассмотрим электронную конфигурацию циклопентадиенил-аниона (рис. 10.5). Каждый атом углерода тригонально гибридизован и связан σ-связями с двумя другими атомами углерода и одним атомом водорода. Кольцо циклопентадиенил-аниона представляет собой правильный пятиугольник, углы которого [108° (1,885 рад)] лишь немного отличаются от тригональных [120° (2,094 рад)]; некоторая неустойчивость, возникающая из-за несовершенного перекрывания (угловое напряжение), более чем компенсируется за счет возникающей делокализации. Четыре атома углерода имеют по одному электрону на каждой *p*-орбитали, пятый атом углерода



а *б*



в

Рис. 10.5. Циклопентадиенил-анион.

а — два электрона в *p*-орбитали одного из атомов углерода, по одному электрону на *p*-орбиталях у каждого из остальных атомов углерода; *б* — перекрывание *p*-орбиталей с образованием π-связей; *в* — π-облака выше или ниже плоскости кольца; имеется всего шесть π-электронов, т. е. ароматический секстет.

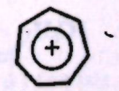
(тот, который потерял протон, но в действительности, конечно, неотличимый от других) — пару электронов. Перекрывание *p*-орбиталей приводит к образованию π-облаков, содержащих в сумме шесть электронов, т. е. ароматический секстет.

Аналогичным образом изображается конфигурация тропилий-иона. Он представляет собой правильный семиугольник [углы равны 128,5° (2,242 рад)]. Шесть атомов углерода имеют по одному *p*-электрону, а седьмой — только пустую *p*-орбиталь. В результате возникает ароматический секстет.

Рассмотренные ионы удобнее всего изображать следующим образом:



циклопентадиенил-анион



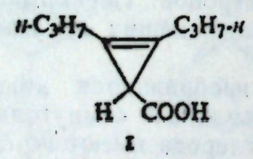
циклогептатриенил-катион (тропилий-ион)

Чаще всего встречаются системы с числом Хюккеля, равным *шести*, что вполне понятно. Для того чтобы атомы ароматического кольца имели *p*-орбитали, необходимо, чтобы они находились в sp^2-гибридизации и, следовательно, в идеале углы связей должны равняться 120° (2,094 рад). Для того чтобы стало возможным перекрывание *p*-орбиталей, приводящее к образованию π-облака, ароматическое соединение должно быть плоским или почти плоским. Число тригонально гибридизованных атомов, которые могут образовать плоское кольцо без слишком сильного углового напряжения, равно пяти, шести или семи, а лишь плоское кольцо допускает достаточное перекрывание для образования π-связи. Число Хюккеля, равное шести, соответствует числу π-электронов, которые могут быть предоставлены в общую систему указанным числом атомов кольца. (Совсем не случайно, что бензол, служащий примером ароматического соединения, является также идеальной структурой: он содержит шесть атомов, способных отдать шесть π-электронов и образующих шестиугольник, углы которого в точности соответствуют тригональным.)

Рассмотрим теперь, какие имеются данные в пользу того, что другие числа Хюккеля — 2, 10, 14 — также являются «магическими числами»? В этих случаях нельзя ожидать, что ароматический характер будет обязательно проявляться в чрезвычайной устойчивости соединений, сравнимой с устойчивостью бензола и родственных соединений. Циклы с указанным числом атомов углерода будут слишком малы или слишком велики для того, чтобы в них могли хорошо разместиться тригонально гибридизованные атомы углерода. Поэтому любая стабилизация за счет ароматичности в значительной степени может быть скомпенсирована угловым напряжением или малой степенью перекрывания *p*-орбиталей или обоими факторами.

Устойчивость следует рассматривать только в плане *сравнительном*, как это было сделано выше для циклопентадиенил- и циклогептатриенилпроизводных, и доказательство наличия ароматичности следует видеть уже в том факте, что та или иная молекула оказывается *стабильнее*, чем родственные. Правило $4n + 2$ было полностью подтверждено экспериментально. В настоящее время задачей исследований является выяснение более сложного вопроса, а именно: при какой максимально неблагоприятной комбинации углового напряжения и электростатических отталкиваний из-за наличия нескольких зарядов все еще можно наблюдать проявление ароматичности?

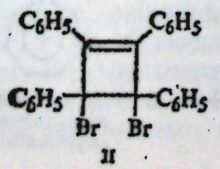
Задача 10.7. Производное циклопропена I может быть превращено в соединение с формулой $C_9H_{15}O_4Cl$, которое нерастворимо в эфире и других неполярных растворителях,



I

но растворимо в 1 н. водном растворе HCl и других полярных растворителях. Химические данные и данные ИК-спектра указывают на наличие ClO_4^--иона.

Производное циклобутадиена II реагирует с $AgBF_4$ с образованием двух молей AgBr и красного раствора, содержащего (по данным ЯМР) BF_4^--анион.



II

а) Что является анионом каждой из этих солей? б) Что является катионом? в) К какому общему классу частиц относятся эти ионы? г) Как вы объясните стабильность этих ионов? Подробно представьте их структуру. Какое теоретическое значение имеет факт устойчивости этих структур?

Задача 10.8. 1,3,5,7-Циклооктатетраен C_8H_8 имеет теплоту сгорания 1095 ккал (4584,55·10³ Дж) (ср. задачу 10.2, стр. 307); он быстро обесцвечивает холодный водный раствор $KMnO_4$ и реагирует с Br_2/CCl_4, давая $C_8H_8Br_8$. а) Какова структура этого соединения? б) Какие теоретические положения позволяют предсказать его структуру и свойства? в) Обработка циклооктатетраена металлическим калием приводит к образованию стабильного соединения $2K^+ [C_8H_8]^{2-}$. Какое значение имеет факт образования этой соли? г) Используя модели, предложите возможную пространственную структуру или структуры для циклооктатетраена. Какой должна быть пространственная структура $C_8H_8^{2-}$-аниона?

10.15. Применение теории резонанса

Чрезвычайная полезность, а следовательно, и большая ценность теории резонанса связана с тем обстоятельством, что она сохраняет в силе простой, хотя и не точный способ изображения структуры, который до сих пор использовался в этой книге. Особенно полезным является тот факт, что стабильность структуры может быть подчас грубо оценена по степени ее правдоподобия. Если для молекулы возможна только одна правдоподобная структура, то кажется вероятным, что эта структура вполне адекватно описывает молекулу.

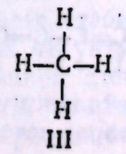
Критерий правдоподобия структуры — вовсе не такой уж неопределенный, как это могло бы показаться. Тот факт, что та или иная структура кажется нам правдоподобной, означает, что мы ранее встречались с соединением, свойства которого достаточно хорошо объясняются структурой этого типа. Поэтому эта структура должна представлять собой достаточно стабильный тип конфигурации атомов и электронов. Так, например, каждая из структур Кекуле для бензола кажется вполне правдоподобной, поскольку мы встречались с соединениями, алкенами, которые обладают именно такой структурой.

Имеется ряд других критериев, которые можно использовать для оценки относительной устойчивости и, следовательно, относительного вклада структур, участвующих в резонансе. Один из этих критериев (а) рассматривает *электроотрицательность и локализацию заряда*.

Например, полярность (*ионный характер*) связи водород — хлор удобно представить, рассматривая HCl как гибрид структур I и II. Можно считать, что структура II достаточно стабильна, и, следовательно, ее вклад очень существен, поскольку в этой структуре отрицательный заряд расположен на сильно электроотрицательном атоме хлора.

H—Cl H⁺Cl⁻
I II

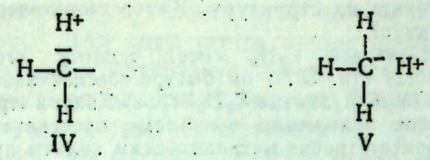
С другой стороны, метан вполне адекватно может изображаться одной структурой III



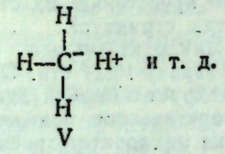
III

Можно представить и другие ионные структуры типа IV и V; их можно считать слишком неустойчивыми, поскольку в них отрицательный заряд

локализован на атоме с низкой электроотрицательностью — атоме углерода.



IV



V и т. д.

Поэтому вклад структур IV и V в гибрид должен быть мал, и им можно пренебречь.

В следующих разделах будут использованы еще некоторые другие критерии для оценки стабильности возможных участвующих в резонансе структур: б) *число связей* (разд. 10.16); в) *рассредоточение заряда* (разд. 11.17); г) *полнота или неполнота заполнения октета* (разд. 11.18); д) *степень разделения заряда* (разд. 18.12).

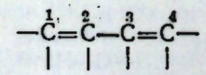
Наконец, будет показано, что имеются случаи, для которых получены вполне убедительные доказательства (данные по длинам связей, дипольным моментам, реакционной способности) того, что точное описание данной молекулы требует участия структур, которые могли бы нам показаться совсем неправдоподобными (разд. 10.17 и 12.20). Это только лишний раз напоминает о том, что до сих пор, еще очень мало известно о структуре молекул и поэтому нужно быть готовыми к изменению наших представлений так, чтобы они учитывали новые экспериментальные факты.

Задача 10.9. Объясните необычную стабильность свободного аллильного радикала и аллильного карбониевого иона с точки зрения резонансных структур и молекулярных орбиталей.

10.16. Резонанс в сопряженных диенах

При обсуждении гидрирования бензола (разд. 10.5) отмечалось, что теплота гидрирования циклогексадиена-1,3 на 1,8 ккал ($7{,}54 \cdot 10^3$ Дж) меньше, чем удвоенная теплота гидрирования циклогексена. Кроме того, в молекуле циклогексадиена-1,3 двойные связи разделены одной простой связью, и поэтому это вещество следует отнести к классу *сопряженных* диенов. В разд. 8.16 уже говорилось о том, что низкие теплоты гидрирования типичны для сопряженных диенов; напротив, теплоты гидрирования несопряженных диенов соответствуют ожидаемым величинам. На основании этого был сделан вывод, что по каким-то причинам сопряженные диены на 2—4 ккал ($8{,}37 \cdot 10^3$—$16{,}75 \cdot 10^3$ Дж) устойчивее, чем соответствующие несопряженные изомеры. Теперь попробуем объяснить подобную повышенную стабильность.

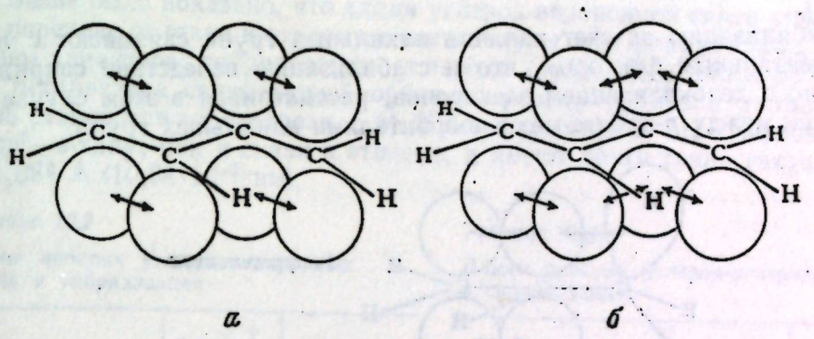
Сосредоточим свое внимание на четырех ключевых углеродных атомах, имеющихся в любой сопряженной диеновой системе. Обычно обозначают связи C_1—C_2 и C_3—C_4 как двойные, а C_2—C_3 — как простую



Это будет соответствовать орбитальному представлению молекулы на рис. 10.6, *а*, в котором π-связи образуются за счет перекрывания *p*-орбиталей атомов C_1 и C_2; C_3 и C_4.

У бензола резонанс возникал за счет перекрывания *p*-орбитали атома углерода с *p*-орбиталями *обоих* соседних атомов. Можно ожидать, что аналогичным образом до некоторой степени будет происходить перекрывание *p*-орбиталей атомов C_2 и C_3, как показано на рис. 10.6, *б*. Возникающая в результате этого делокализация π-электронов делает молекулу более устойчивой: каждая пара электронов притягивается не двумя ядрами углерода а *четырьмя*, и участвует в образовании связи между этими четырьмя ядрами.

Если использовать привычный язык валентных формул, то можно сказать, что сопряженный диен представляет собой резонансный гибрид структур I и II. Пунктирная линия в структуре II обозначает формальную связь

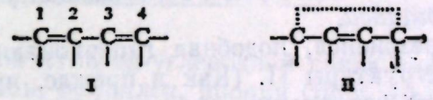


а *б*

Рис. 10.6. Сопряженный диен.

а — перекрывание *p*-орбиталей с образованием двух двойных связей; *б* — перекрывание *p*-орбиталей с образованием сопряженной системы: делокализация π-электронов.

и указывает на то, что электроны при C_1 и C_4 имеют противоположные спины, т. е. *спарены*.



I

II

В той степени, в которой структура II участвует в резонансе, она придает некоторый характер двоесвязности связи C_2—C_3 и характер простой связи связям C_1—C_2 и C_3—C_4. Благодаря этому молекула становится более стабильной, чем наиболее стабильная из резонирующих структур I.

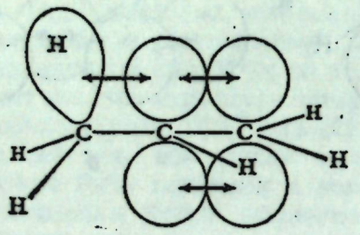
Образование связи приводит к выделению энергии и стабилизует систему. Поэтому при равенстве прочих условий справедливо следующее утверждение: чем больше число связей, тем стабильнее структура. Рассмотрение *числа связей* — один из критериев (разд. 10.15), который может быть использован для оценки относительной стабильности и, следовательно, относительного вклада участвующих структур. На этом основании можно ожидать, что структура II, имеющая 10 связей (формальная связь не в счет), будет менее стабильна, чем структура I, в которой имеется 11 связей. Энергия резонанса для гибрида таких неэквивалентных структур должна быть меньше, чем для гибрида, образованного эквивалентными структурами. Структура сопряженного диена должна более напоминать структуру I, чем II, поскольку вклад более стабильной структуры I более существен, чем вклад менее стабильной структуры.

В соответствии с частичной степенью двоесвязности длина C_2—C_3 в бутадиене-1,3 равна 1,48 Å ($14{,}8 \cdot 10^{-2}$ нм) по сравнению с 1,54 Å ($15{,}4 \cdot 10^{-2}$ нм) для обычной простой связи. Величина энергии резонанса для сопряженных диенов составляет лишь 2—4 ккал/моль ($8{,}37 \cdot 10^3$—$16{,}75 \cdot 10^3$ Дж/моль) по сравнению с величиной 36 ккал/моль для бензола ($150{,}72 \cdot 10^3$ Дж/моль) (см., однако, альтернативное объяснение в разд. 10.18).

10.13. Изображение бензольного кольца

Рассмотрение теплот гидрирования показывает (разд. 6.4), что алкены стабилизуются не только вследствие сопряжения, но также за счет наличия алкильных групп: *чем больше число алкильных групп, находящихся у двойной связи, тем более стабильным будет алкен*. Например, теплота гидрирования пропилена на 2,7 ккал ($11.30 \cdot 10^3$ Дж) меньше, чем теплота гидрирования этилена. Это указывает на то, что пропилен на 2,7 ккал ($11,30 \cdot 10^3$ Дж) устойчивее этилена (по отношению к соответствующему алкану).

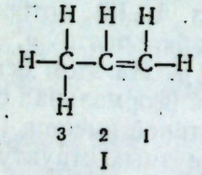
Стабилизацию за счет наличия алкильных групп связывают с тем же фундаментальным фактором, что и стабилизацию вследствие сопряжения, а именно с делокализацией электронов, рассматривая в этом случае перекрывание между *p*-орбиталью и σ-орбиталями алкильных групп.



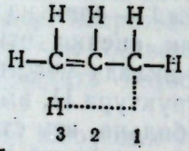
Гиперконъюгация

Вследствие такого перекрывания каждая пара электронов участвует в связывании не только той или иной пары атомов — двоесвязанных атомов углерода или углерода и водорода, а до некоторой степени охватывает все четыре атома. Делокализация такого рода, включающая участие δ-орбиталей, называется *гиперконъюгацией*.

Согласно теории резонанса, подобная гиперконъюгация означает наличие резонирующей структуры II. (Как и прежде, пунктирная линия в структуре II обозначает формальную связь и указывает лишь на то, что электроны этих двух атомов являются спаренными.) Если рассматривать структуру II саму по себе, то она покажется действительно странной, поскольку в ней отсутствует действительная связь между углеродом и водородом. Однако эта структура нужна лишь как грубый способ изображения того, что связь углерод — водород представляет собой нечто *меньшее*, чем простая связь, и что связь C_2—C_3 имеет частичный двоесвязный характер, а связь C_1—C_2 — частичный характер простой связи.



I



II и еще две эквивалентные структуры

Длина «простой связи в пропилене равна 1,50 Å ($15,0 \cdot 10^{-2}$ нм) [по сравнению с 1,54 Å ($15,4 \cdot 10^{-2}$ нм) для «чистой» простой связи], что соответствует ее частичному двойному характеру.

Чем больше число алкильных групп у двойной связи и чем больше число резонирующих структур типа II, тем больше делокализация электронов и тем более стабильным будет алкен.

Гиперконъюгация описанного выше типа называется *гиперконъюгацией «с жертвой» связи*, поскольку в структуре II имеется на одну реальную связь меньше, чем в структуре I. В разд. 12.20 мы еще встретимся с гиперконъюгацией в несколько отличной форме при обсуждении устойчивости свободных радикалов и карбониевых ионов; гиперконъюгация в этих случаях не сопровождается «жертвой» связи и называется *изовалентной гиперконъюгацией*.

10.18. Стабильность диенов и алкенов: альтернативная интерпретация

Выше было показано, что длина углерод-водородной связи уменьшается при переходе от этана к этилену и ацетилену, и этот факт связывали с изменением характера гибридизации углерода (табл. 10.2). По мере уменьшения *p*-характера связывающей орбитали размер орбитали уменьшается и связь становится короче (разд. 5.3). В бензоле связи С—Н относятся к тому же sp^2—*s*-типу, как и связи в этилене, и имеют почти точно такую же длину 1,084 Å ($10,84 \cdot 10^{-2}$ нм).

Таблица 10.2

Длины простых углерод-водородных связей и гибридизация

Соединение	Длина, Å (0,1 нм)	Гибридизация
CH_3—CH_3	1,102	sp^3 — *s*
CH_2=CH_2	1,086	sp^2 — *s*
CH≡CH	1,057	*sp* — *s*

Таблица 10.3

Длины простых углерод-углеродных связей и гибридизация

Соединение	Длина, Å (0,1 нм)	Гибридизация
CH_3—CH_3	1,54	sp^3 — sp^3
CH_2=CH—CH_3	1,50	sp^2 — sp^3
CH≡C—CH_3	1,46	*sp* — sp^3

Длина простой углерод-углеродной связи также уменьшается в аналогичном ряду: этан, пропилен, пропин (табл. 10.3). Однако в этом случае различия больше, чем для связей углерод — водород. В этом случае уменьшение длины связи было отнесено также за счет гиперконъюгации, как показано в разд. 10.17.

Однако такая интерпретация не является единственно возможной, и, по мнению М. Дьюара (Техасский университет), нет нужды привлекать гиперконъюгацию для рассмотрения этих молекул, а изменение в длинах связей С—С и С—Н следует объяснять изменением в состоянии гибридизации углерода.

Кроме того, Дьюар предположил, что подобное уменьшение длины связи сопровождается пропорциональным увеличением ее энергии (*E*), т. е. уменьшение длины связи увеличивает стабильность молекулы. Изменение в гибридизации больше влияет на длину связей (и, следовательно, на стабильность молекулы) углерод — углерод, чем на длину углерод-водородных связей. Алкильный заместитель в большей степени стабилизует алкен, чем алкан, потому что sp^2-гибридизация в большей мере увеличивает прочность связи углерод — углерод по сравнению со связью углерод — водород.

Аналогичным образом необычная стабильность сопряженного диена связывается не с делокализацией π-электрона, а с тем, что sp^2—sp^2-гибридизация делает связь C_2—C_3 короче [1,48 Å ($14,8 \cdot 10^{-2}$ нм)] и прочнее.

Вряд ли можно сомневаться, что действуют оба фактора — делокализация π-электронов и изменение в характере σ-связей. Вопрос заключается лишь в том, какова относительная важность каждого из них? Вполне вероятно, что оба фактора одинаково важны.

[Для структур, подобных бензолу, для которых, очевидно, неприемлема какая-либо одна из набора формул, Дьюар не ставит под сомнение важ-

ность π-электронной делокализации, хотя он и полагает, что стабильность σ-связей играет большую роль, чем это предполагается. Дьюар также признает, что для случая свободных радикалов и карбониевых ионов (разд. 12.20) изовалентная гиперконъюгация играет более важную роль, чем гиперконъюгация с «жертвой» связи, которая обсуждалась выше.]

10.19. Номенклатура производных бензола

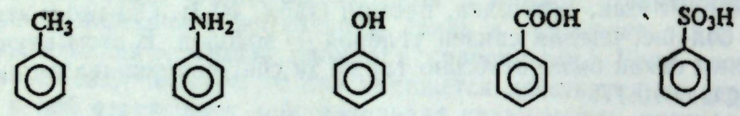
В последующих главах химия различных производных бензола будет рассмотрена более подробно. Однако уже сейчас при обсуждении реакций бензольного кольца целесообразно ознакомиться с номенклатурой некоторых наиболее важных его производных.

Для многих производных название образуется путем прибавления названия заместителя к слову *бензол*, например *хлорбензол*, *бромбензол*, *иодбензол*, *нитробензол*.



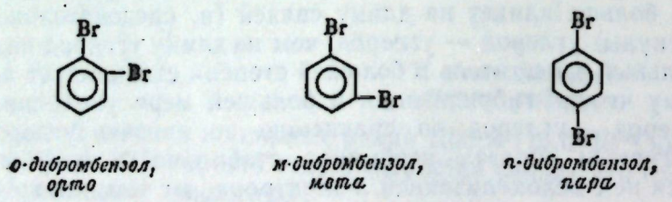
хлорбензол *бромбензол* *иодбензол* *нитробензол*

Некоторые производные имеют специальные названия, никак не связанные с названием соответствующего заместителя. Например, метилбензол обычно называют *толуолом*, аминобензол — *анилином*, оксибензол — *фенолом* и т. д. Наиболее важные из этих производных следующие:



толуол *анилин* *фенол* *бензойная кислота* *бензолсульфокислота*

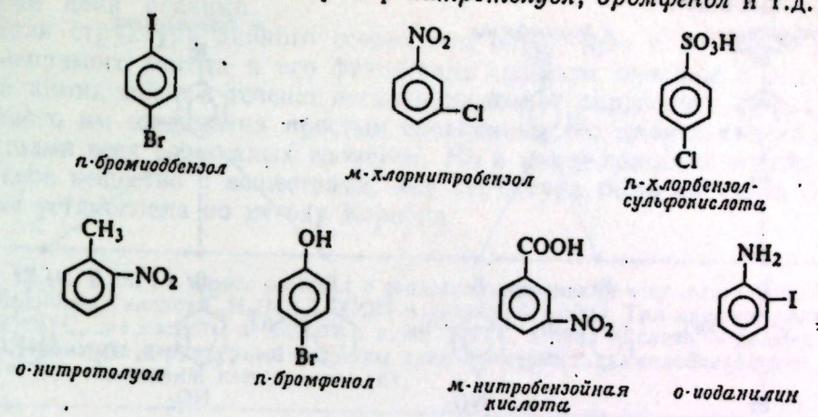
Если с бензольным кольцом связано несколько групп, то необходимо не только их назвать, но и указать их относительное положение. Три возможных изомера дизамещенных бензолов обозначаются приставками ***орто***, ***мета*** и ***пара***, например:



о-дибромбензол, орто *м-дибромбензол, мета* *п-дибромбензол, пара*

Если два заместителя различны по характеру и название ни одного из них в сочетании со словом «бензол» не соответствует специальному названию монопроизводного, то названия заместителей пишут последовательно перед словом «бензол», например *хлорнитробензол*, *бромиодбензол* и т. д. Если же название одной из групп в сочетании со словом бензол соответствует одному из специальных названий, то соединение называют как производное этого

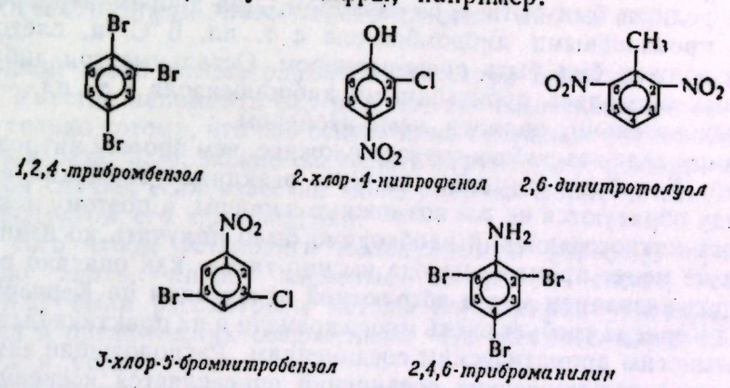
специального соединения, например *нитротолуол*, *бромфенол* и т.д.



п-бромиодбензол *м-хлорнитробензол* *п-хлорбензолсульфокислота*

о-нитротолуол *п-бромфенол* *м-нитробензойная кислота* *о-иоданилин*

Если с бензольным кольцом связано более двух групп, то для обозначения их положения используют цифры, например:



1,2,4-трибромбензол *2-хлор-4-нитрофенол* *2,6-динитротолуол*

3-хлор-5-бромнитробензол *2,4,6-трибромаанилин*

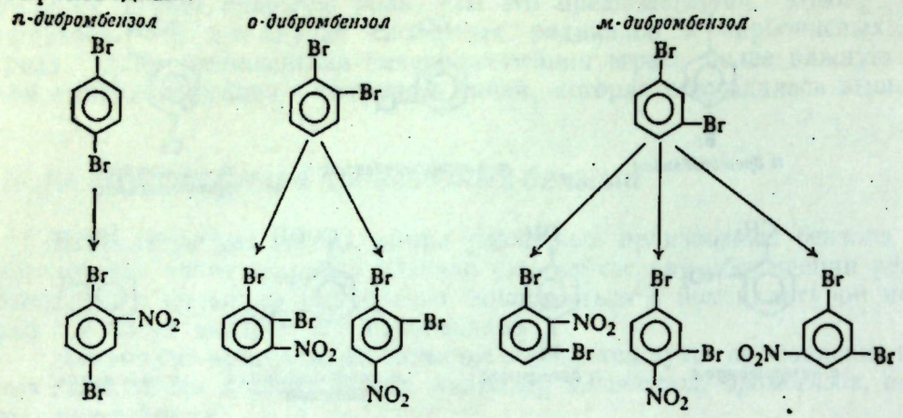
Если все три заместителя одинаковы, то положение каждого обозначают цифрой, причем порядок нумерации такой, чтобы получилась наименьшая комбинация цифр. Если заместители различны, то заместитель, находящийся при C_1, в последовательности заместителей перечисляется последним, а остальные заместители получают соответствующие номера, например *3-бром-5-хлорнитробензол*. Если одна из групп в сочетании со словом «бензол» отвечает специальному названию для вещества, то считается, что эта группа находится в положении 1; так, в 2,6-динитротолуоле предполагается, что метильная группа находится в положении 1.

10.20. Метод Кернера для определения абсолютной ориентации

Как можно определить относительное положение заместителей, связанных с бензольным кольцом? Например, известно, что может существовать три дибромбензола — *орто*, *мета* и *пара*. Эти три дибромбензола были действительно получены; их т. пл. 87, 6 и —7 °С. Но какова структура каждого из них? Например, имеет ли соединение с т. пл. 87 °С структуру *орто-*, *мета-* или *пара*-изомера?

Эга проблема была впервые решена Вильгельмом Кернером (Миланский университет). Его подход строился на определении числа возможных изомеров. На основании структуры *п*-дибромбензола можно ожидать, что он будет давать лишь одно мононитропроизводное; для *о*-дибромбензола возможно два мононитропроизводных, а для *м*-дибромбензола — три моно-

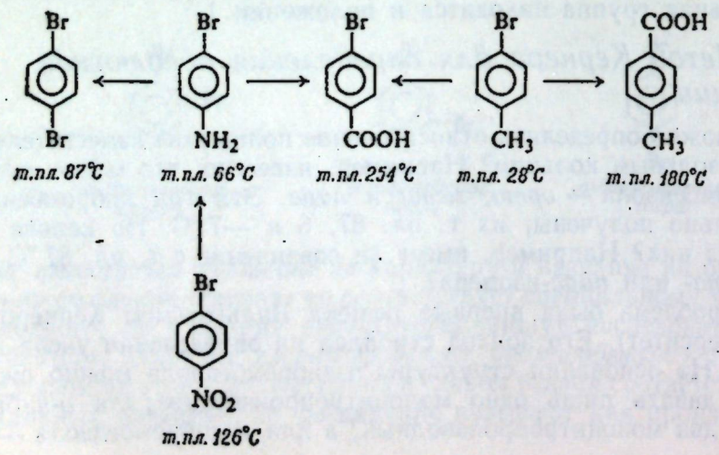
нитропроизводных.



Когда были получены все шесть дибромнитробензолов, лишь один из них оказался производным дибромбензола с т. пл. 87 °С, и, следовательно, последний должен был быть *пара*-изомером. Два дибромнитропроизводных оказались производными дибромбензола с т. пл. 6 °С, и, следовательно, последний должен был быть *орто*-изомером. Остальные три дибромнитропроизводных оказались производными дибромбензола с т. пл. —7 °С, который, следовательно, являлся *мета*-изомером.

На самом деле эта работа гораздо сложнее, чем простое нитрование трех соединений. Как будет показано ниже, в реакциях замещения в ароматическом ряду образуются не все возможные изомеры, и поэтому некоторые из упомянутых нитросоединений необходимо было получать косвенными методами. Тем не менее принцип метода именно таков, как описано выше, и он известен под названием **метод абсолютной ориентации по Кернеру.**

Метод Кернера требует очень много времени и на практике был применен лишь к немногим ароматическим соединениям. Расположение заместителей в большинстве ароматических соединений определяется косвенными методами. Так, например, можно (разд. 24.5) заместить аминогруппу (NH_2)на бром. Если один из трех изомерных броманилинов удастся превратить в дибромбензол и получить изомер с т. пл. 87 °С, то отсюда можно заключить, что исходный броманилин был *пара*-изомером. Если тот же броманилин образуется при превращении нитрогруппы бромнитробензола в аминогруппу (разд. 22.9), то и нитросоединение должно также быть *пара*-изомером. Приведенная ниже схема показывает, как этот метод можно распространить на еще больший круг соединений.



Структура почти каждого ароматического соединения, таким образом, установлена абсолютным методом. Такое превращение иногда состоит из длинной цепи реакций.

Если структура данного соединения определена с помощью прямого или непрямого метода и его физические свойства описаны в литературе, любой химик может в течение нескольких минут определить структуру полученного им соединения простым сравнением его физических свойств со свойствами всех возможных изомеров. Но в конце концов он всегда сравнивает свое вещество с веществами, чья структура была со столь большим трудом установлена по методу Кернера.

Задача 10.10. В 1874 г. Грисс сообщил о декарбоксилировании всех шести известных диаминобензойных кислот $C_6H_3(NH_2)_2COOH$ в диаминобензолы. Три кислоты дали диамин с т. пл. 63 °С, две кислоты — диамин с т. пл. 104 °С, а одна кислота — диамин с т. пл. 142 °С. Напишите структурные формулы трех изомерных диаминобензолов и укажите температуры плавления каждого из них.

10.21. Качественный элементный анализ: азот и сера

В данной главе рассматриваются структура бензола и некоторые его реакции. Уместно напомнить еще раз, что все вышесказанное имеет какой-то смысл только потому, что оно основано на надежных фактах. Как мы уже убедились в разд. 2.26, можно обсуждать структуру и реакции соединения лишь в том случае, если известны молекулярные формулы самого соединения и продуктов его превращений.

Для того чтобы установить молекулярную формулу, прежде всего необходимо знать, какие элементы входят в состав соединения. В разд. 2.27 были рассмотрены методы определения углерода, водорода и галогена в органических соединениях. Что можно сказать об определении азота и серы?

Ковалентно связанные атомы азота и серы, подобно галогену, следует превратить в неорганические ионы; как и в случае наличия галогена, такое превращение может быть достигнуто сплавлением с натрием

$$(C,\ H,\ X,\ N,\ S) + Na \xrightarrow{\text{нагревание}} Na^+X^- + Na^+CN^- + Na^+S^{2-}Na^+$$

Азот при этом превращается в цианид-ион CN^-, дающий при действии ряда реагентов берлинскую лазурь, которую легко узнать по интенсивной синей окраске. Сера дает сульфид-ион S^{2-}, превращающийся в сероводород, который идентифицируют по почернению бумажки, смоченной ацетатом свинца.

$$CN^- \xrightarrow{Fe^{2+},\ Fe^{3+}} \text{берлинская лазурь}$$

$$S^{2-} \xrightarrow{H^+} H_2S \xrightarrow{Pb^{2+}} PbS$$

черно-коричневого цвета

Задача 10.11. Галоген определяют в продукте сплавления с натрием путем превращения в нерастворимый галогенид серебра в присутствии азотной кислоты. Если сера и(или) азот также присутствует в органической молекуле, то, прежде чем проводить пробу на галоген, смесь необходимо подкислить и прокипятить. Почему необходима подобная обработка?

10.22. Количественный элементный анализ: азот и сера

Количественный анализ на азот проводят по *методу* либо *Дюма*, либо *Кьельдаля*. Метод Кьельдаля несколько более удобен, особенно если необходимо проводить большое число анализов, однако его нельзя использовать для всех классов азотсодержащих соединений.

В методе Дюма органическое соединение пропускают через трубку, содержащую последовательно нагретую окись меди, а затем нагретую металлическую медь в виде спирали. Окись меди окисляет соединение (как при сожжении на углерод и водород, разд. 2.28), причем связанный азот превращается в молекулярный азот. Металлическая медь восстанавливает окислы азота, которые при этом могут образоваться, также в молекулярный азот. Газообразный азот собирают и измеряют его объем. Например, навеска 8,32 мг *анилина* дает 1,11 мл азота при 21 °С и давлении 743 мм рт. ст. ($9{,}91 \cdot 10^4$ Па) (исправлено на давление паров воды). Вычисляем объем газа при стандартной температуре и давлении

$$\text{Объем азота при нормальных условиях} = 1{,}11 \times \frac{273}{273+21} \times \frac{743}{760} = 1{,}01 \text{ мл}$$

соответственно вес азота

$$\text{Вес азота} = \frac{1{,}01}{22\,400} \times (2 \times 14{,}01) = 0{,}00126 \text{ г или } 1{,}26 \text{ мг}$$

и его процентное содержание в образце

$$\text{N, \%} = \frac{1{,}26}{8{,}32} \times 100 = 15{,}2\%$$

Задача 10.12. Почему азот в анализе по методу Дюма собирают над 50%-ным водным раствором КОН, а, например, не над водой, водным раствором NaCl или ртутью?

В методе Кьельдаля органическое вещество нагревают с концентрированной серной кислотой, которая превращает связанный азот в сульфат аммония. Затем раствор подщелачивают, выделяющийся при этом аммиак отгоняют и количество его определяют титрованием стандартной кислотой. Так, например, аммиак, выделившийся из навески 3,51 мг анилина, нейтрализует 3,69 мл 0,0103 н. кислоты. Каждому миллиэквиваленту кислоты соответствует 1 мэкв аммиака и 1 мг-атом азота.

$$1 \text{ мг-атом азота} = 1 \text{ мэкв } NH_3 = 1 \text{ мэкв кислоты} = 3{,}69 \times 0{,}0103 = 0{,}0380$$

На основании этих данных можно рассчитать вес и процентное содержание азота в соединении

$$\text{Вес азота} = 1 \text{ мг-атом азота} \times 14{,}01 = 0{,}0380 \times 14{,}01 = 0{,}53 \text{ мг}$$

$$\text{N, \%} = \frac{0{,}53}{3{,}51} \times 100 = 15{,}1\%$$

Сера в органическом соединении превращается в сульфат-ион методами, используемыми в анализе галогенов (разд. 2.28): обработкой перекисью натрия или азотной кислотой (*метод Кариуса*). Сульфат-ион определяют весовым методом в виде сульфата бария.

Задача 10.13. Определение азота по методу Дюма в навеске 5,72 мг *п-фенилендиамина* дало 1,31 мл N_2 при 20° и 746 мм рт. ст. ($9{,}95 \cdot 10^4$ Па). Газ был собран над насыщенным водным раствором КОН [давление паров воды 6 мм рт. ст. ($7{,}99 \cdot 10^3$ Па). Рассчитайте процентное содержание азота в этом соединении.

Задача 10.14. При анализе навески 3,88 мг *этаноламина* по методу Кьельдаля на титрование выделяющегося аммиака потребовалось 5,73 мл 0,0110 н. HCl. Рассчитайте процентное содержание азота в этом соединении.

Задача 10.15. При анализе навески 4,81 мг *п-толуолсульфокислоты* по методу Кариуса получено 6,48 мг $BaSO_4$. Вычислите процентное содержание серы в веществе.

Задача 10.16. Как согласуются ответы в вышеприведенных задачах с теоретическими значениями, вычисленными на основании формулы соединения (каждое из этих соединений упомянуто в предметном указателе)?

10.23. Определение молекулярного веса: понижение температуры замерзания. Метод Раста

Для слаболетучих соединений, таких, какие уже начинают упоминаться в этой книге, определение молекулярного веса по плотности паров (разд. 2.30) невозможно. Вместо этого часто используют методы, основанные на понижении температуры замерзания (*криоскопические методы*) или на повышении температуры кипения (*эбулиоскопические методы*). Оба подхода, конечно, основаны на том факте, что изменение в давлении насыщенного пара растворителя, а следовательно, и изменение температуры замерзания или температуры кипения пропорциональны концентрации растворенных частиц.

Химики-органики часто используют метод Раста: быстрый, удобный криоскопический метод (проводится в обычных капиллярах для определения температуры плавления и с использованием обычных термометров), который дает результаты, достаточно точные для многих целей. Этот метод основан на необычно высокой криоскопической константе *камфоры*: 1 моль вещества, растворенной в 1000 г камфоры, понижает ее температуру плавления на 39,7 °С.

Рассмотрим, например, вещество с эмпирической формулой $C_3H_2O_2N$. Навеску 0,035 г этого вещества растворяют в 0,42 г расплавленной камфоры, затем смеси дают затвердеть и определяют ее температуру плавления по сравнению с температурой плавления чистой камфоры.

Т. пл. чистой камфоры	178,4 °С
Т. пл. смеси	157,8 °С
Депрессия т. пл.	29,6 °С

Поскольку 1 моль вещества при растворении в 1000 г камфоры снижает температуру плавления на 39,7 °С, то рассматриваемый раствор должен содержать только 20,6/39,7 моля вещества на 1000 г камфоры. Итак, раствор 0,035 г вещества в 0,420 г камфоры эквивалентен

$$0{,}035 \times \frac{1000}{0{,}420} \text{ г в 1000 г камфоры}$$

Если

$$\frac{20{,}6}{39{,}7} \text{ моля} = 0{,}035 \times \frac{1000}{0{,}420} \text{ г,}$$

то, значит,

$$1 \text{ моль} = \frac{39{,}7}{20{,}6} \times 0{,}035 \times \frac{1000}{0{,}420} = 161 \text{ г}$$

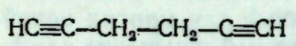
Из возможных значений молекулярного веса величина 168 ($C_6H_4O_4N_2$), очевидно, больше подходит, чем 84 ($C_3H_2O_2N$) или 252 ($C_9H_6O_6N_3$).

В разд. 13.2 будет рассмотрено определение молекулярных весов самым точным из всех методов — *масс-спектрометрическим*.)

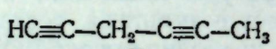
Задача 10.17. Вычислите молекулярные веса и выберите правильную молекулярную формулу для каждого из следующих соединений: а) 0,052 г *п-дибромбензола* (эмпирическая формула C_3H_2Br), растворенные в 0,349 г камфоры, снижают температуру плавления на 24,4 °С; б) 5,83 мг 2,6-*диметилнафталина* (эмпирическая формула CH), растворенные в 57,3 мг камфоры, снижают температуру плавления на 26,4 °С); в) 1,02 *мочевины* (эмпирическая формула CH_4N_2O), растворенные в 51,1 г воды, снижают температуру плавления на 0,63 °С (криоскопическая константа воды 1,86 °С).

ЗАДАЧИ

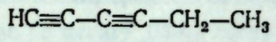
1. Напишите структурные формулы следующих веществ:
   а) *п*-динитробензола,
   б) *м*-бромнитробензола,
   в) *о*-хлорбензойной кислоты,
   г) *м*-нитротолуола,
   д) *п*-броманилина,
   е) *м*-иодфенола,
   ж) мезитилена(1,3,5-триметилбензола),
   з) 3,5-динитробензолсульфокислоты,
   и) 4-хлор-2,3-динитротолуола,
   к) 2-амино-5-бром-3-нитробензойной кислоты,
   л) *п*-оксибензойной кислоты,
   м) 2,4,6-тринитрофенола (пикриновой кислоты).
2. Напишите структурные формулы и названия всех возможных изомеров следующих соединений:
   а) ксилола(диметилбензола),
   б) аминобензойной кислоты ($H_2NC_6H_4COOH$),
   в) триметилбензола,
   г) дибромнитробензола,
   д) бромхлортолуола,
   е) тринитротолуола.
3. а) Сколько изомерных монозамещенных продуктов теоретически возможно для каждого из следующих соединений с общей формулой C_6H_6? б) Сколько дизамещенных продуктов? в) Будет ли хотя бы одна из этих структур приемлемой для бензола, если судить по числу возможных изомеров?



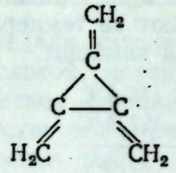
I



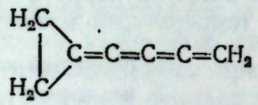
II



III



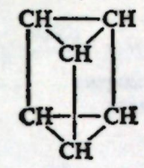
IV



V

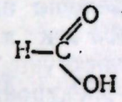
4. Напишите структурные формулы и названия всех теоретически возможных продуктов мононитрования в кольцо следующих веществ:
   а) *о*-дихлорбензола,
   б) *м*-дихлорбензола,
   в) *п*-дихлорбензола,
   г) *о*-бромхлорбензола,
   д) *м*-бромхлорбензола,
   е) *п*-бромхлорбензола,
   ж) *о*-хлорнитробензола,
   з) *м*-хлорнитробензола,
   и) *п*-хлорнитробензола,
   к) 1,3,5-триметилбензола,
   л) 4-бром-1,2-диметилбензола,
   м) *п*-этилтолуола.
5. Напишите структурные формулы и названия всех производных бензола, которые *теоретически* могут иметь указанное число изомерных производных, замещенных в кольцо.
   а) C_8H_{10}, одно монобромпроизводное,
   б) C_8H_{10}, два монобромпроизводных,
   в) C_8H_{10}, три монобромпроизводных,
   г) C_9H_{12}, одно мононитропроизводное
   д) C_9A_{12}, два мононитропроизводных,
   е) C_9H_{12}, три мононитропроизводных
   ж) C_9H_{12}, четыре мононитропроизводных.
6. Известны три изомерных трибромбензола с т. пл. 44, 87 и 120 °С. Можно ли приписать структуры этим веществам с использованием метода Кернера? Дайте обоснование вашему ответу.

7. В течение некоторого времени в качестве возможной структуры для бензола рассматривалась призматическая структура VI, предложенная Альбертом Ладенбургом (Германия) в 1869 г., поскольку эта структура также будет давать лишь один продукт монозамещения и три изомерных дизамещенных продукта.



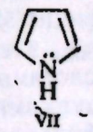
VI

а) Нарисуйте структуры Ладенбурга для трех возможных изомерных дибромбензолов. б) С помощью метода абсолютной ориентации по Кернеру отнесите структуры (а) к *орто*, *мета* или *пара*. в) В свете данных гл. 3 и 7 укажите, может ли в действительности структура Ладенбурга удовлетворять критерию числа возможных изомеров?
8. Как вы объясните следующие факты: муравьиная кислота HCOOH содержит одну связь углерод — кислород длиной 1,36 Å ($13{,}6 \cdot 10^{-2}$ нм), а другую — 1,23 Å ($12{,}3 \cdot 10^{-2}$ нм); в то же время в формиате натрия $HCOO^-Na^+$ обе связи углерод — кислород одинаковы и составляют 1,27 Å ($12{,}7 \cdot 10^{-2}$ нм). (Проверьте ваш ответ в разд. 18.13.)



муравьиная кислота

9. Для каких из следующих соединений можно было бы предположить наличие ароматичности (при благоприятной геометрии)? а) Аннулены, содержащие до 20 атомов углерода (*аннулены* — моноциклические соединения общей формулы $[-CH{=}CH-]_n$); б) моноциклические полиены C_9H_{10}, $C_9H_9^+$, $C_9H_9^-$.
10. Свойства *пиррола*, обычно изображаемого формулой VII, показывают, что это ве-



VII

щество является ароматическим. Объясните его ароматичность на основании теории орбиталей. (*Указание*: см. разд. 10.14. Проверьте ваш ответ в разд. 36.2)
11. Качественный анализ показал наличие в веществе углерода, водорода и брома. При сожжении 7,91 мг вещества получили 9,75 мг двуокиси углерода и 1,71 мг воды. Вторую навеску 6,20 мг сплавляли с перекисью натрия; последующее подкисление азотной кислотой и добавление нитрата серебра дало 9,26 мг осадка бромистого серебра. При растворении 7,89 мг вещества в 52,6 мг камфоры (т. пл. 176 °С) было найдено, что смесь имеет т. пл. 151,5 °С.

Рассчитайте: а) процентный состав, б) эмпирическую формулу и в) молекулярную формулу; г) напишите структуры всех производных бензола, имеющих эту молекулярную формулу.
12. Если бензол реагирует с хлором при освещении ультрафиолетовым светом, то образуется твердое вещество. Количественный анализ дал для вещества эмпирическую формулу CHCl. Понижение температуры замерзания показало, что молекулярный вес его примерно равен 300. а) Какова молекулярная формула продукта? б) Какова его возможная структурная формула? в) Реакция какого типа имела место при его получении? г) Является ли продукт реакции ароматическим? д) На деле продукт можно разделить на шесть изомерных соединений, одно из которых используется в качестве инсектицида (гексахлоран). Чем отличаются эти изомеры друг от друга? е) Возможно ли существование более чем шести изомеров для этого соединения?
13. Можете ли вы объяснить следующий порядок кислотности: ацетилен > бензол > > *н*-пентан. (*Указание*: см. разд. 8.10.)

---

11 Электрофильное замещение в ароматическом ряду

11.1. Введение

Для бензола характерны реакции замещения, при которых сохраняется резонансно-стабилизованная система. Реагенты какого типа могут вызвать это замещение? Каков механизм этих реакций?

Облако π-электронов расположено ниже и выше плоскости бензольного кольца. Вследствие резонанса эти π-электроны в большей степени участвуют в связывании ядер углерода, чем π-электроны двойной углерод-углеродной связи. Тем не менее по сравнению с σ-электронами эти π-электроны удерживаются слабее и доступны для реагентов, стремящихся получить электроны (рис. 11.1).

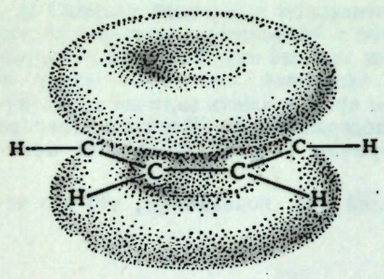


Рис. 11.1. Бензольное кольцо; π-облако является источником электронов.

Не удивительно, что в своих *типичных реакциях бензольное кольцо служит* **источником электронов**, т. е. **основанием**. Вещества, с которыми оно реагирует, имеют дефицит электронов и, следовательно, являются электрофильными реагентами или кислотами. Точно так же как типичными реакциями алкенов являются реакции электрофильного присоединения, *типичными реакциями бензольного кольца будут* **реакции электрофильного замещения**.

Эти реакции характерны не только для самого бензола, но и вообще для бензольного кольца, где бы оно ни находилось, а также для других ароматических циклов — бензоидных и небензоидных.

Реакции электрофильного замещения охватывают широкий круг реакций: нитрование, галогенирование, сульфирование и реакции Фриделя — Крафтса свойственны почти всем ароматическим соединениям; реакции типа нитрозирования и азосочетания присущи лишь системам с повышенной активностью; такие реакции, как десульфирование, изотопный обмен, и многочисленные реакции циклизации, которые с первого взгляда кажутся совсем различными, но которые также оказывается целесообразным отнести к реакциям того же типа. По своей синтетической важности реакции электрофильного замещения, вероятно, важнее любого другого типа органических реакций. Эти реакции служат источником получения почти любого типа ароматических соединений: они позволяют осуществить прямое введение ряда заместителей и групп, которые далее могут быть замещены или превращены в другие заместители, включая даже дополнительные ароматические кольца.

ЭЛЕКТРОФИЛЬНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ В АРОМАТИЧЕСКОМ РЯДУ

Ar = арил (любая ароматическая группа, в которой заместитель связан непосредственно с атомом углерода кольца)

1. Нитрование (разд. 11.8)

$$ArH + HONO_2 \xrightarrow{H_2SO_4} \underset{\text{нитросоединение}}{ArNO_2} + H_2O$$

2. Сульфирование (разд. 11.9)

$$ArH + HOSO_2H \xrightarrow{SO_3} \underset{\text{сульфокислота}}{ArSO_3H} + H_2O$$

3. Галогенирование (разд. 11.10)

$$ArH + Cl_2 \xrightarrow{Fe} \underset{\text{хлористый арил}}{ArCl} + HCl$$

$$ArH + Br_2 \xrightarrow{Fe} \underset{\text{бромистый арил}}{ArBr} + HBr$$

4. Алкилирование по Фриделю—Крафтсу (разд. 11.11)

$$ArH + RCl \xrightarrow{AlCl_3} \underset{\text{алкилбензол}}{ArR} + HCl$$

5. Ацилирование по Фриделю—Крафтсу (разд. 19.7)

$$\underset{\text{хлорангидрид}}{ArH + RCOCl} \xrightarrow{AlCl_3} \underset{\text{кетон}}{ArCOR} + HCl$$

6. Нитрозирование (разд. 23.12 и 25.17)

$$ArH + HONO \longrightarrow \underset{\text{нитрозосоединение}}{ArN{=}O} + H_2O$$

только для очень реакционноспособных ArH

7. Азосочетание (разд. 24.10)

$$\underset{\text{соль диазония}}{ArH + Ar'N_2^+X^-} \longrightarrow \underset{\text{азосоединение}}{ArN{=}NAr'} + HX$$

только для очень реакционноспособных ArH

8. Реакция Кольбе (разд. 25.19), *только для фенолов*

9. Реакция Реймера—Тимана (разд. 25.20), *только для фенолов*

10. Протонолиз (разд. 21.5)

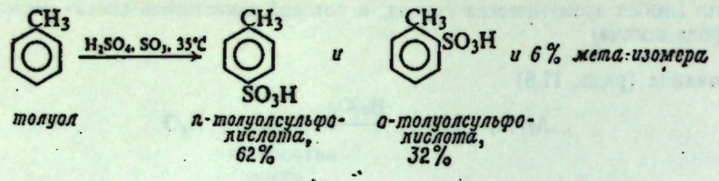
$$ArSO_3H + H^+ \xrightarrow{H_2O} ArH + H_2SO_4$$ *Десульфирование*

$$ArH + D^+ \longrightarrow ArD + H^+$$ *Водородный обмен*

11.2. Влияние заместителей

Толуол, подобно бензолу, подвергается электрофильному ароматическому замещению, например сульфированию. Хотя возможно образование трех моносульфопродуктов, в действительности в ощутимых количествах

получаются только два изомера — *орто* и *пара*



Бензол и толуол нерастворимы в серной кислоте, в то время как сульфокислота легко в ней растворима; окончание реакции определяют по исчезновению углеводородного слоя. При встряхивании с дымящей серной кислотой при комнатной температуре бензол полностью реагирует за 20—30 мин, а толуол — в течение 1—2 мин.

Изучение нитрования, галогенирования и реакции алкилирования по Фриделю — Крафтсу толуола дает аналогичные результаты. Метильная группа делает кольцо более реакционноспособным, чем незамещенный бензол, и *направляет* атаку в *орто-* и *пара*-положения кольца.

Совершенно иначе ведет себя нитробензол, который реагирует медленнее, чем бензол, и дает главным образом *мета*-изомер.

Подобно метильной или нитрогруппе, любая группа, связанная с бензольным кольцом, влияет на **реакционную способность** кольца и определяет **ориентацию** замещения. Когда электрофильный реагент атакует ароматическое кольцо, именно природа группы, уже имеющейся в кольце, определяет, *насколько легко* происходит атака и ее направление.

Группа, под влиянием которой кольцо становится более активным, чем кольцо бензола, называется **активирующей группой**. Группа, делающая его менее активным, чем кольцо бензола, называется **дезактивирующей группой**.

Группа, направляющая атаку преимущественно в ***орто-*** и ***пара-положения***, называется ***орто, пара-ориентантом***. Группа, которая направляет атаку преимущественно в ***мета-положение***, называется ***мета-ориентантом***.

В этой главе мы познакомимся с методами, которые используются для измерения подобных влияний на реакционную способность и ориентацию, с результатами этих измерений и теорией, объясняющей эти результаты. Естественно, эта теория основана на наиболее вероятном механизме для электрофильного замещения в ароматическом ряду; мы рассмотрим этот механизм и доказательства, имеющиеся в его пользу. Прежде всего познакомимся с фактами.

11.3. Определение ориентации

В принципе очень просто выяснить характер ориентирующего влияния группы: для этого надо ввести в реакцию замещения вещество, содержащее в качестве заместителя у бензольного кольца эту группу, и проанализировать образующийся продукт на содержание трех изомеров. Идентификация каждого из изомеров как *орто*, *мета* или *пара* обычно производится путем сравнения с заведомым образцом этого изомера, полученным каким-либо другим методом из соединения, структура которого известна. В конечном счете все эти идентификации основаны на принципе абсолютной ориентации Кернера (разд. 10.20).

Именно таким путем было установлено, что каждая из групп может быть отнесена к одному из двух классов: *орто,пара*-ориентанты и *мета*-ориентанты. В табл. 11.1 сведены данные по ориентации при реакции нитро-

Таблица 11.1

Ориентация при нитровании C_6H_5Y

Y	*орто*	*пара*	*орто+пара*	*мета*
—OH	50—55	45—50	100	Следы
—$NHCOCH_3$	19	79	98	2
—CH_3	58	38	96	4
—F	12	88	100	Следы
—Cl	30	70	100	Следы
—Br	37	62	99	1
—I	38	60	98	2
—NO_2	6,4	0,3	6,7	93,3
—$N^+(CH_3)_3$	0	11	11	89
—CN			19	81
—COOH	19	1	20	80
—SO_3H	21	7	28	72
—CHO			28	72

вания ряда замещенных бензолов. Из пяти возможных для атаки положений три (60%) находятся в *орто,пара*-положениях к заместителю, а два (40%) — в *мета*-положении к заместителю; если реакция замещения протекала бы целиком не избирательно, нам следовало бы ожидать, что продукт будет состоять на 60% из *орто-* и *пара*-изомеров и на 40% из *мета*-изомера. Как следует из данных табл. 11.1, семь групп направляют нитрование на 96—100% в *орто-* и *пара*-положения, а шесть других — на 72—94% в *мета*-положение.

Таблица 11.2

Ориентация замещения в толуоле

Реакция	*орто*	*мета*	*пара*
Нитрование	58	4	38
Сульфирование	32	6	62
Бромирование	33		67

Определенная группа проявляет одинаковое ориентирующее действие— преимущественно *орто*, *пара* или преимущественно *мета* — независимо от природы используемого электрофильного реагента. Однако действительное распределение изомеров может изменяться при переходе от одной реакции к другой. В табл. 11.2 сопоставлены, например, данные по распределению изомеров, полученные при сульфировании или бромировании толуола, с данными по нитрованию.

11.4. Определение относительной реакционной способности

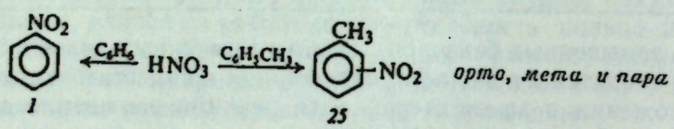
Группа относится к числу *активирующих*, если кольцо, с которым она связана, более реакционноспособно, чем кольцо в бензоле. Группа относится к числу *дезактивирующих*, если кольцо, с которым она связана, менее активно, чем кольцо в бензоле. Реакционную способность бензола и замещенных бензолов сравнивают одним из следующих способов.

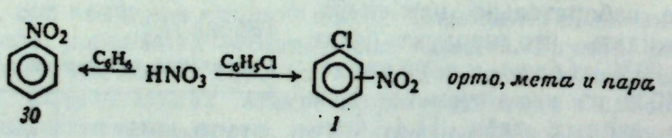
Во-первых, можно определить время, необходимое для протекания реакции в идентичных условиях. Выше уже говорилось о том, что толуол реагирует с дымящей серной кислотой за время, в 10—20 раз меньшее, чем время, требуемое для аналогичной реакции бензола. Таким образом, толуол

более активен, чем бензол, и CH_3-группа, следовательно, является активирующей группой.

Во-вторых, можно устанавливать **степень жесткости условий**, требуемых для протекания сравниваемых реакций за один и тот же период времени. Например, бензол нитруется менее чем за час при 60 °С смесью концентрированных серной и азотной кислот; сравнимая степень нитрования нитробензола требует использования температуры 90 °С и смеси дымящей азотной и концентрированной серной кислот. Очевидно, нитробензол менее активен, чем бензол, и нитрогруппа NO_2 является дезактивирующей группой.

В-третьих, для точных количественных сравнений необходимо в идентичных условиях проводить **конкурентные реакции**, в которых сравниваемые соединения вводят в реакцию с недостаточным количеством реагента (разд. 4.24). Так, например, если эквимолярное количество бензола и толуола обрабатывают небольшим количеством азотной кислоты (в растворителях типа нитрометана или уксусной кислоты, которые растворяют как органические, так и неорганические реагенты), то образуется примерно в 25 раз больше нитротолуолов, чем нитробензола; это свидетельствует о том, что толуол в 25 раз активнее бензола.





Однако смесь бензола и хлорбензола дает продукт, в котором количество нитробензола примерно в 30 раз больше, чем хлорнитробензола; это свидетельствует о том, что хлорбензол примерно в 30 раз менее активен, чем бензол. Поэтому хлор является дезактивирующей группой, а метильная группа — активирующей. Активация или дезактивация, вызываемая некоторыми группами, бывает исключительно сильной: так, анилин $C_6H_5NH_2$ примерно в миллион раз активнее бензола, а нитробензол $C_6H_5NO_2$ примерно в миллион раз менее активен, чем бензол.

11.5. Классификация заместителей

Методы, описанные в предыдущих двух разделах, использовались для определения влияния большого числа различных групп на электрофильное замещение. Как показано в табл. 11.3, почти все группы относятся к одному из двух классов: активирующие и *орто,пара*-ориентирующие или дезактивирующие и *мета*-ориентирующие. Галогены относятся к особому классу заместителей: дезактивирующих, но *орто,пара*-ориентирующих.

Зная характер эффектов, сведенных в этой краткой таблице, можно теперь довольно точно предсказать ход сотен различных реакций электрофильного замещения в ароматическом ряду. Так, например, можно предвидеть, что бромирование нитробензола будет давать главным образом *мета*-изомер, причем реакция будет идти медленнее, чем бромирование самого бензола; в действительности для того, чтобы эта реакция вообще прошла, требуются довольно жесткие условия. Можно также предсказать, что нит-

рование $C_6H_5NHCOCH_3$ (ацетанилид) будет давать в основном *орто*- и *пара*-изомеры и будет осуществляться гораздо быстрее, чем нитрование бензола.

Хотя, как будет показано ниже, все эти эффекты могут быть объяснены вполне логично, студенту все же необходимо запомнить классификацию, данную в табл. 11.3, поскольку это облегчит ему решение синтетических задач с участием ароматических соединений.

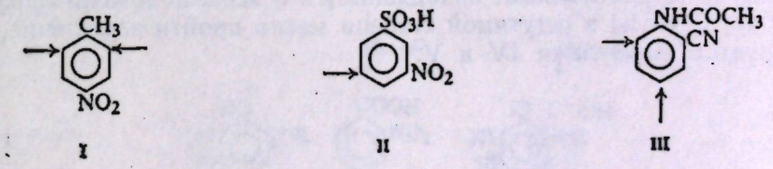
Таблица 11.3

Влияние групп на электрофильное замещение в ароматическом ряду

Активирующие: *орто,пара*-ориентанты	Дезактивирующие: *мета*-ориентанты
Сильно активирующие	$-NO_2$
$-NH_2$(—NHR, NR_2)	$-\overset{+}{N}(CH_3)_3$
—OH	—CN
Умеренно активирующие	—COOH(—COOR)
$-OCH_3$($-OC_2H_5$ и т. п.)	$-SO_3H$
$-NHCOCH_3$	—CHO, —COR
Слабо активирующие	**Дезактивирующие: *орто,пара*-ориентанты**
$-C_6H_5$	—F, —Cl, —Br, —I
$-CH_3$($-C_2H_5$ и т. п.)	

11.6. Ориентация в дизамещенных бензолах

Наличие двух заместителей в бензольном кольце усложняет проблему ориентации, но даже в этом случае часто можно вполне определенно предсказать направление реакции. Прежде всего два заместителя могут быть расположены таким образом, что ориентирующее действие одного будет *усиливать* ориентирующее влияние другого. Так, например, в веществах I, II и III ориентация, естественно, должна быть такой, как показано стрелками на схемах.



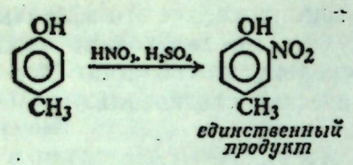
Однако в тех случаях, когда ориентирующее влияние одной группы *противоположно* влиянию другой группы, иногда трудно предсказать структуру главного продукта реакции. В этих случаях образуется сложная смесь нескольких продуктов.

Но даже если эффекты действуют в противоположном направлении, бывает возможно, руководствуясь следующими обобщениями, предсказать основное направление реакции.

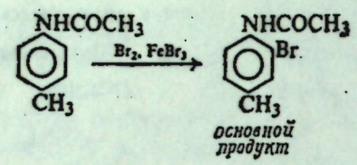
а) *Влияние сильно активирующих групп обычно преобладает над влиянием слабо дезактивирующих или слабо активирующих групп*. Различие в ориентирующей силе

$$-NH_2,\ -OH > -OCH_3,\ -NHCOCH_3 > -C_6H_5 > -CH_3 > \textit{мета}\text{-ориентанты}$$

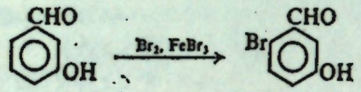
достаточно велико для того, чтобы на этом основании можно было планировать синтез. Так, например:



единственный продукт

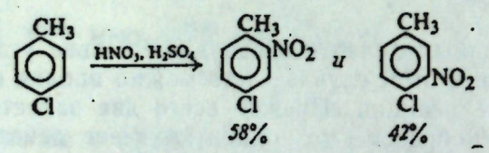


основной продукт

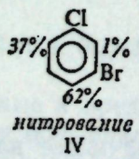


основной продукт

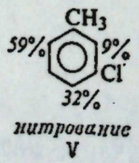
Однако различие в ориентирующем действии между двумя группами должно быть все же достаточно велико для того, чтобы получить четкие результаты, в противном случае результат будет подобен следующему:



б) *Очень часто замещение лишь в незначительной степени направляется в положение, находящееся между двумя мета-заместителями.* Во многих случаях кажется, что просто в этом положении недостаточно пространства между двумя заместителями, находящимися в *мета*-положении друг к другу, для того, чтобы в ощутимой степени могло пройти замещение, как иллюстрируется формулами IV и V:



нитрование
IV

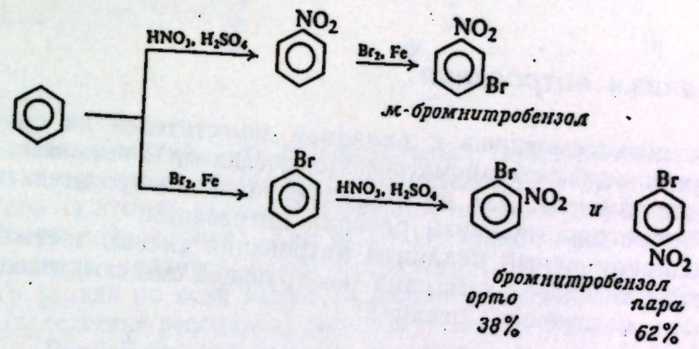


нитрование
V

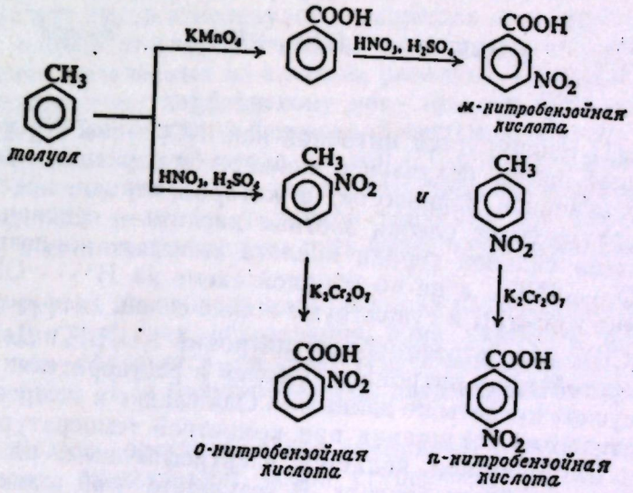
11.7. Ориентация и синтез

Как уже отмечалось в разд. 4.16, лабораторный синтез обычно направлен на получение чистого индивидуального вещества. Всюду, где возможно, следует избегать использования реакций, которые приводят к образованию смеси, поскольку это уменьшает выход нужного соединения и ставит сложную проблему очистки. Имея это в виду, рассмотрим, каким образом можно использовать наши знания об ориентации для получения чистых ароматических соединений.

Прежде всего *следует рассмотреть последовательность, в соответствии с которой различные заместители вводятся в кольцо.* Например, при получении бромнитробензолов очевидно, что если вначале провести нитрование, а потом бромирование, то получим *мета*-изомер; в то же время, если сначала бромировать, а потом нитровать, то получим смесь *орто*- и *пара*-изомеров. Таким образом, последовательность проведения этих двух стадий будет определяться тем, какой изомер хотят получить.



Далее, если синтез включает превращение одной группы в другую, следует правильно решить, на какой именно стадии лучше проводить это превращение. Так, например, окисление метильной группы дает карбоксильную группу (разд. 12.11). При получении нитробензойной кислоты из толуола характер образующегося продукта будет зависеть от того, какая реакция проводится раньше — окисление или нитрование.



Замещение, контролируемое активирующей группой, дает смесь *орто*- и *пара*-изомеров; тем не менее часто приходится использовать эти реакции (см. приведенные примеры). Обычно чистый *пара*-изомер может быть выделен из этой смеси дробной кристаллизацией. Поскольку этот изомер более симметричен, он менее растворим (разд. 12.3) и выделяется в виде кристаллов, в то время как в растворе остается более растворимый *орто*-изомер. Конечно, некоторое количество *пара*-изомера все еще будет оставаться в растворе, что будет загрязнять *орто*-изомер и усложнять очистку последнего. Как будет показано в гл. 24, для получения *орто*-изомеров часто используют специальные методы.

В случае нитросоединений различие в температурах кипения часто оказывается достаточно большим для того, чтобы можно было получить как *орто*-, так и *пара*-изомеры в чистом виде путем фракционной перегонки. Многие ароматические соединения лучше получать не прямым замещением, а путем превращения одной группы в другую, причем в конечном счете в качестве исходного вещества используется нитросоединение. Эти методы превращения будут рассмотрены ниже.

11.8. Механизм нитрования

Теперь, познакомившись с влиянием заместителей на ориентацию и реакционную способность ароматических соединений, выясним, как можно объяснить эти эффекты. Для этого следует прежде всего изучить механизм реакции. Рассмотрим механизм реакции нитрования.

Обычно принимаемый механизм нитрования смесью азотной и серной кислот (часто называемой химиками «нитрующей смесью») включает последовательность следующих реакций:

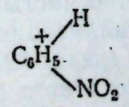
(1) $$HONO_2 + 2H_2SO_4 \rightleftharpoons H_3O^+ + 2HSO_4^- + \overset{+}{N}O_2$$ (нитроний-ион)

(2) $$\overset{+}{N}O_2 + C_6H_6 \longrightarrow \overset{+}{C_6H_5}(H)(NO_2)$$ *медленно*

(3) $$\overset{+}{C_6H_5}(H)(NO_2) + HSO_4^- \longrightarrow C_6H_5NO_2 + H_2SO_4$$ *быстро*

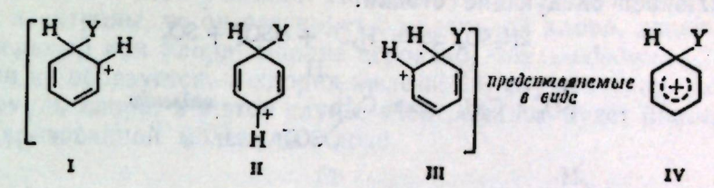
На стадии (1) генерируется **нитроний-ион** $\overset{+}{N}O_2$ — электрофильная частица, атакующая затем бензольное кольцо. Эта реакция представляет собой кислотно-основное равновесие, в котором серная кислота служит кислотой, а гораздо более слабая азотная кислота — основанием. Можно считать, что очень сильная серная кислота вызывает ионизацию азотной кислоты на $HO^-\cdots{}^+NO_2$, а не по обычной схеме на $H^+\cdots{}^-ONO_2$. Нитроний-ионы хорошо известны и существуют в виде солей, например перхлората нитрония $NO_2^+ClO_4^-$ или тетрафторборат нитрония $NO_2^+BF_4^-$. Действительно, растворы этих устойчивых нитрониевых солей в растворителях типа нитрометана или уксусной кислоты по данным Г. Ола гладко и с хорошим выходом нитруют ароматические соединения при комнатной температуре.

Поскольку нитроний-ион является электрофильным, он атакует доступные электроны π-облака бензола. В результате этой атаки [стадия (2)] образуется ковалентная связь между нитроний-ионом и одним из атомов углерода кольца и возникает карбониевый ион



Какова же точная структура карбониевого иона? Как показано ниже, ее можно представить тремя структурами (I, II и III), которые отличаются друг от друга лишь положением двойных связей и положительного заряда,

поэтому истинная структура иона должна быть резонансным гибридом этих трех структур.



I II III IV

Это означает, конечно, что положительный заряд не локализован на каком-нибудь одном атоме углерода, а распределен по всей молекуле с преобладанием его на атомах углерода в *орто*- и *пара*-положениях по отношению к вошедшей нитрогруппе. (Как будет показано ниже, подсбнсе *орто*, *пара*-распределение является очень существенным.) Рассредоточение положительного заряда по всей молекуле делает рассматриваемый ион более устойчивым (вследствие резонанса), чем ион с локализованным положительным зарядом. Возможно, что именно вследствие подобной стабилизации вообще может образовываться карбониевый ион, поскольку молекула исходного бензола — очень устойчивая молекула. Иногда этот гибридный карбониевый ион изображают структурой IV, в которой пунктирная линия обозначет частичные связи, образуемые делокализованными π-электронами.

До сих пор рассматриваемая реакция была во всем подсбна реакции присоединения к алкенам: электрофильная частица, притягиваемая π-электронами, образует связь с молекулой, превращая ее в карбониевый ион. Но дальнейшая судьба этого карбониевого иона в рассматриваемом случае и в случае ионов, получаемых из алкенов, различна. Присоединение основной группы к бензольному карбониевому иону (*феноний-ион*) дало бы продукт присоединения с нарушенной бензольной системой. Вместо этого основной ион HSO_4^- отрывает ион водорода [стадия (3)] с образованием продукта замещения, в котором сохранена резонансно-стабилизованная система. Потеря иона водорода является типичной реакцией для карбониевых ионов (разд. 5.18); в данном случае этот путь будет *преобладающим* направлением реакции.

Как и в других изученных нами реакциях карбониевых ионов, наиболее трудная стадия — стадия образования иона карбония [стадия (2)]; как только этот ион образуется, он сразу теряет ион водорода, давая конечные продукты (в разд. 11.14 будут приведены доказательства того, что это именно так).

Таким образом, электрофильное замещение, подобно электрсфильному присоединению, представляет собой ступенчатый процесс, протекающий через стадию образования карбониевого иона. Эти две реакции отличаются, однако, судьбой иона карбония. Хотя механизм нитрования, по-видимому, лучше изучен, чем механизмы других реакций замещения в ароматическом ряду, кажется справедливым утверждение, что все эти реакции протекают по аналогичной схеме.

Задача 11.1. Нитрование с помощью HNO_3 протекает, как полагают, в основном по тому же механизму, как и нитрование в присутствии серной кислоты. Напишите уравнение для генерации NO_2^+ из азотной кислоты.

11.9. Механизм сульфирования

Обычно принимаемый механизм сульфирования ароматических соединений включает следующие стадии:

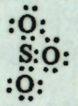
(1) $2H_2SO_4 \rightleftharpoons H_3O^+ + HSO_4^- + SO_3$

(2) $SO_3 + C_6H_6 \rightleftharpoons C_6H_5(H)^+(SO_3^-)$ *медленно*

(3) $C_6H_5(H)^+(SO_3^-) + HSO_4^- \rightleftharpoons C_6H_5SO_3^- + H_2SO_4$ *быстро*

(4) $C_6H_5SO_3^- + H_3O^+ \rightleftharpoons C_6H_5SO_3H + H_2O$ *равновесие сильно сдвинуто влево*

И в этом случае первая стадия, приводящая к образованию электрофильной частицы — серного ангидрида, представляет собой просто кислотно-основное равновесие между двумя молекулами серной кислоты. Для сульфирования обычно применяют серную кислоту, содержащую избыток SO_3; даже если кислота не содержит избытка SO_3, последний образуется как атакующий реагент на стадии (1).



На стадии (2) электрофильный реагент, SO_3, присоединяется к бензольному кольцу, давая промежуточный карбониевый ион. Хотя серный ангидрид не несет положительного заряда, он обладает дефицитом электронов и, следовательно, является кислотой.

На стадии (3) происходит отрыв иона водорода от резонансно-стабилизованного продукта, в данном случае с образованием аниона бензолсульфокислоты. Поскольку последняя является сильной кислотой, то она сильно диссоциирована [стадия (4)].

11.10. Механизм галогенирования

Обычно принимаемый механизм галогенирования ароматических соединений показан на примере хлорирования; он включает следующие стадии:

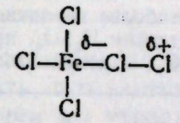
(1) $Cl_2 + FeCl_3 \rightleftharpoons FeCl_4^- + Cl^+$

(2) $Cl^+ + C_6H_6 \longrightarrow C_6H_5(H)^+(Cl)$ *медленно*

(3) $C_6H_5(H)^+(Cl) + FeCl_4^- \longrightarrow C_6H_5Cl + HCl + FeCl_3$ *быстро*

Первая стадия, в результате которой генерируется атакующая электрофильная частица Cl^+, представляет собой кислотно-основное равновесие в понимании Льюиса (разд. 1.19). Хотя часто в качестве катализатора в этой реакции используют металлическое железо, оно безусловно превращается в хлорид железа(III) под действием хлора; заранее полученный

хлорид железа(III) или любая другая кислота Льюиса, похожая по силе на $AlCl_3$, применимы в этой реакции. Поскольку хлорид железа(III) способен принимать электроны, то он реагирует с молекулой хлора, давая ион $FeCl_4^-$ и положительный ион хлора. Вполне вероятно, что *свободный* Cl^+ в действительности не образуется, а хлорид железа(III) служит лишь для поляризации молекулы хлора, и в этом случае электрофилом будет положительный конец поляризованной молекулы хлора.



При рассмотрении реакции присоединения галогена к алкену (разд. 6.13) считалось, что электроны двойной связи поляризуют молекулу галогена в достаточной мере для того, чтобы реакция произошла. Не удивительно, что атака на менее реакционноспособную молекулу бензола требует дополнительной поляризации за счет действия кислоты Льюиса. Действительно, более реакционноспособные ароматические соединения, т. е. соединения, в которых π-электроны более доступны, реагируют с галогенами без прибавления кислот Льюиса.

Задача 11.2. Некоторые активированные бензольные кольца могут хлорироваться хлорноватистой кислотой HOCl; эта реакция катализируется H^+. В свете вышеприведенного можете ли вы предложить объяснение роли H^+ в этом случае? (*Указание*: см. разд. 5.16.)

11.11. Механизм алкилирования по Фриделю—Крафтсу

Как мы увидим в разд. 12.7, алкилирование по Фриделю — Крафтсу представляет собой довольно сложный процесс. Очевидно, оно может протекать по двум механизмам. В настоящее время для нашего обсуждения существенно, что оба механизма укладываются в схему электрофильного замещения в ароматическом ряду.

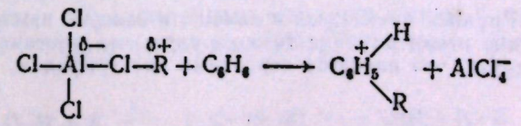
Согласно одному из механизмов [стадии (1)—(3)], электрофилом служит карбониевый ион, образующийся при реакции кислоты Льюиса ($AlCl_3$) с алкилгалогенидом

(1) $RCl + AlCl_3 \rightleftharpoons AlCl_4^- + R^+$

(2) $R^+ + C_6H_6 \rightleftharpoons C_6H_5(H)^+(R)$ *медленно*

(3) $C_6H_5(H)^+(R) + AlCl_4^- \rightleftharpoons C_6H_5R + HCl + AlCl_3$ *быстро*

В другом механизме электрофилом служит алкильная группа полярного комплекса $AlCl_3$ с алкилгалогенидом

(2, альтернативная стадия) 

Как будет показано в разд. 12.6 при рассмотрении реакции Фриделя — Крафтса как синтетического метода, эта реакция в ее более общем смысле

включает реагенты, отличные от алкилгалогенидов, и кислоты Льюиса, отличные от $AlCl_3$, а именно BF_3, $SnCl_4$, HF и даже H^+.

Задача 11.3. Как вы объясните то, что бензол в присутствии $AlCl_3$ реагирует: а) с *н*-пропилбромидом с образованием изопропилбензола, б) с изобутилбромидом с образованием *трет*-бутилбензола и в) с неопентилбромидом с образованием *трет*-пентилбензола. г) По какому из альтернативных механизмов для реакции Фриделя — Крафтса, вероятно, образуются эти продукты?

Задача 11.4. Напишите все стадии наиболее вероятного механизма реакции бензола: а) с *трет*—бутиловым спиртом в присутствии H_2SO_4, приводящей к *трет*-бутилбензолу, и б) с пропиленом в присутствии H_3PO_4, дающей изопропилбензол.

11.12. Механизм электрофильного замещения в ароматическом ряду: общие положения

Электрофильное замещение в ароматическом ряду, по-видимому, протекает по единому механизму независимо от используемого конкретного реагента. В общем виде для реагента YZ-схема будет выглядеть следующим образом:

(1) $C_6H_6 + Y^+ \longrightarrow C_6H_5\overset{H}{\underset{Y}{}}$ *медленно*

(2) $C_6H_5\overset{\overset{+}{H}}{\underset{Y}{}} + :Z^- \longrightarrow C_6H_5Y + H{:}Z$ *быстро*

Схема включает две основные стадии: 1) атака электрофильного реагента по кольцу с образованием карбоний-иона $C_6H_5\overset{H}{\underset{Y}{}}$ и 2) отрыв иона водорода от этого карбониевого иона под действием какого-либо основания. В каждом случае существует также предварительная кислотно-основная реакция, генерирующая атакующую частицу, однако собственно замещение происходит в ходе этих двух стадий.

Большая часть доводов в пользу этого механизма следует из данных о природе атакующей частицы во всех этих реакциях: замещение представляет собой *электрофильную реакцию*. Эти данные в свою очередь получены на основании кинетических исследований, подтвержденных различными другими наблюдениями, такими, как нитрующая способность заранее приготовленных нитрониевых солей (разд. 11.8) или карбоний-ионные перегруппировки в некоторых реакциях алкилирования по Фриделю — Крафтсу (задача 11.3, см. выше). Электрофильная природа этих реакций подтверждается в общем тем, что другие реакции, которые обнаруживают те же особенности и ту же направленность, укладываются в эту общую схему механизма.

Задача 11.5. Группы, имеющиеся в кольце, в каждой из следующих реакций оказывают на направление атаки влияние того же типа, что описано в разд. 11.5. Предположите в каждом случае, что является вероятным электрофилом, и напишите вероятный механизм.

а) $ArH + R{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}Cl \xrightarrow{AlCl_3} Ar{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}R$

б) $ArH + Ar'N_2^+Cl^- \longrightarrow Ar{-}N{=}N{-}Ar'$

в) $ArSO_3H + H_3O^+ \longrightarrow ArH + H_2SO_4$. (*Указание*: см. задачу 5.6, стр. 162.)

Задача 11.6. При обработке фенола D_2SO_4 и D_2O (сульфат дейтерия в тяжелой воде) образуется фенол, содержащий дейтерий вместо водорода в *орто-* и *пара*-положениях по отношению к OH-группе. Бензол подвергается аналогичному обмену, но с гораздо меньшей скоростью; в тех же условиях бензолсульфокислота не подвергается обмену вообще. а) Напишите наиболее вероятный механизм обмена водород — дейтерий в ароматических соединениях. б) Что является реагентом в каждом из случаев и к какому общему типу принадлежат эти реакции?

Однако до сих пор мы рассматривали еще не весь механизм реакции, а лишь часть его. Если принять, что замещение является электрофильной реакцией, то на каком основании мы утверждаем, что оно протекает в *две* стадии, как было показано, а не в одну? Почему мы считаем, что из этих двух стадий первая гораздо медленнее? Чтобы понять, каким образом был найден ответ, необходимо сначала немного познакомиться с явлением *изотопного эффекта*.

11.13. Изотопный эффект

Различные изотопы одного и того же элемента обладают по определению одной и той же электронной конфигурацией и, следовательно, имеют одинаковые химические свойства. Именно это лежит в основе метода меченых атомов (разд. 4.31): один изотоп ведет себя во всем похоже на другой, но отличается по своей радиоактивности или массе и, пользуясь этим, можно проследить его судьбу в ходе химического превращения.

Однако различные изотопы обладают, также согласно определению, различными массами, и поэтому их химические свойства *не вполне идентичны*: те же реакции могут протекать с различными скоростями (или для обратимых реакций — с различным положением равновесия). *Различие в скорости (или положении равновесия), вызванное введением изотопа в реакционную среду, называют* изотопным эффектом.

Теоретические соображения, в которые мы не имеем возможности здесь углубляться, подтверждаемые многочисленными экспериментальными данными, приводят к выводу о том, что *если данный атом в переходном состоянии реакции связан менее прочно, чем в реагенте, то эта реакция с более тяжелым изотопом пойдет медленнее*. Изотопы водорода имеют наибольшее относительное различие в массах атомов: дейтерий (D) вдвое, а тритий (T) втрое тяжелее протия. Вследствие этого изотопные эффекты для водорода имеют максимальную величину, их легче всего измерить и их чаще всего изучают (также и в силу особого значения водорода в органической химии; если последнее утверждение вызывает у вас сомнение, то взгляните на структуру почти любого из соединений в этой книге).

Одним из типов реакций, в которых атом в переходном состоянии менее прочно связан, чем в реагенте, является реакция, протекающая с разрывом этой связи. Изотопные эффекты, связанные с реакциями разрыва связи с изотопным атомом, называются *первичными изотопными эффектами*. Обычно по величине они наибольшие для данного набора изотопов.

В настоящей книге будут рассматриваться в основном первичные водородные изотопные эффекты, обусловленные тем, что связь с протием (H) разрывается быстрее, чем связь с дейтерием (D). Для многих реакций этого типа

(1) $\sim C{-}H + Z \xrightarrow{k_H} [\sim C\cdots H\cdots Z] \longrightarrow \sim C + H{-}Z$

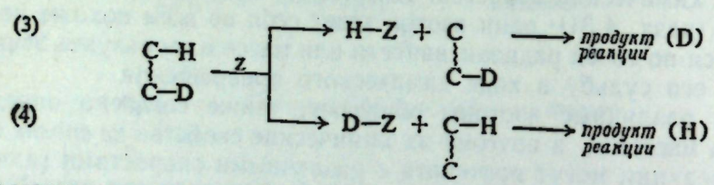
(2) $\sim C{-}D + Z \xrightarrow{k_D} [\sim C\cdots D\cdots Z] \longrightarrow \sim C + D{-}Z$

в которых водород отрывается как атом, положительный или отрицательный ион, дейтериевый изотопный эффект (k_H/k_D) колеблется в пределах 5—8 (при комнатной температуре). Это означает, что реакция протекает в 5—8 раз быстрее для обычного водорода, чем для дейтерия. (Тритиевые изотопные эффекты k_H/k_T примерно вдвое больше дейтериевого изотопного эффекта.)

Эти различия в скорости можно измерить различными способами. В некоторых случаях они могут быть измерены непосредственно и тем самым сопоставлены скорости двух индивидуальных реакций (1) и (2). Однако обычно удобнее и лучше использовать знакомый метод конкурентных реакций (разд. 4.24) в любой из следующих двух модификаций.

В *межмолекулярной* конкурентной реакции меченые и немеченые субстраты конкурируют за ограниченное количество какого-либо реагента; в этом случае реакции (1) и (2) протекают в одной и той же смеси и измеряют относительные количества продуктов H — Z и D — Z. (Иногда используют бо́льшие количества реагента Z и измеряют относительные количества не вступивших в реакцию реагентов — меченого и немеченого; менее активный из них будет реагировать медленнее и будет преобладать в этой смеси. По этим данным легко подсчитать относительные скорости реакции.)

В *внутримолекулярной* конкурентной реакции используют один субстрат, в котором имеется несколько эквивалентных положений, причем некоторые содержат метку, а другие — не содержат:

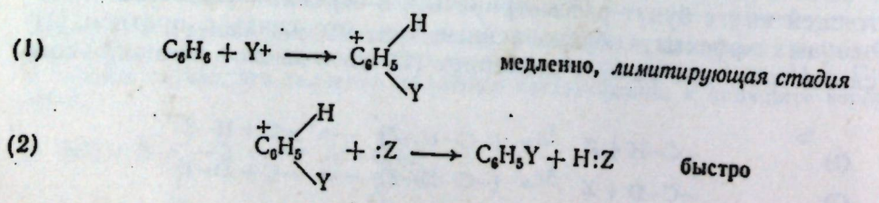


При этом можно измерять либо относительные количества H — Z и D — Z или относительные количества D-содержащего продукта, образующегося по реакции (3), и H-содержащего продукта, образующегося по реакции

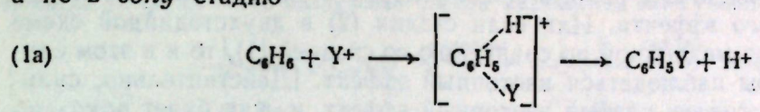
Задача 11.7. а) При фотохимическом монохлорировании толуола-α-D ($C_6H_5CH_2D$) при 80 °C действием 0,1 моля хлора образуется 0,0212 моля DCl и 0,0868 моля HCl. Какова величина изотопного эффекта k_H/k_D (*в расчете на 1 атом водорода*, конечно)? б) Какие относительные количества DCl и HCl будут, по вашему мнению, образовываться при реакции с $C_6H_5CHD_2$?

11.14. Механизм электрофильного замещения в ароматическом ряду: две стадии

Теперь, когда мы знаем, что такое изотопные эффекты и чем они обусловлены, можно обратиться к вопросу, почему они собственно интересуют химиков-органиков. Вернемся к вопросу, который уже был поставлен ранее: почему мы считаем, что электрофильное замещение в ароматическом ряду протекает в *две* стадии



а не в *одну* стадию



и почему мы считаем, что в указанной двухстадийной схеме первая стадия гораздо медленнее второй.

Ответ на этот вопрос был получен в результате серии работ, начатые Ларсом Меландером (Нобелевский химический институт, Стокгольм) х продолженных многими другими исследователями. Различные ароматические соединения, меченные дейтерием и тритием, вводились в реакцию нитрова-

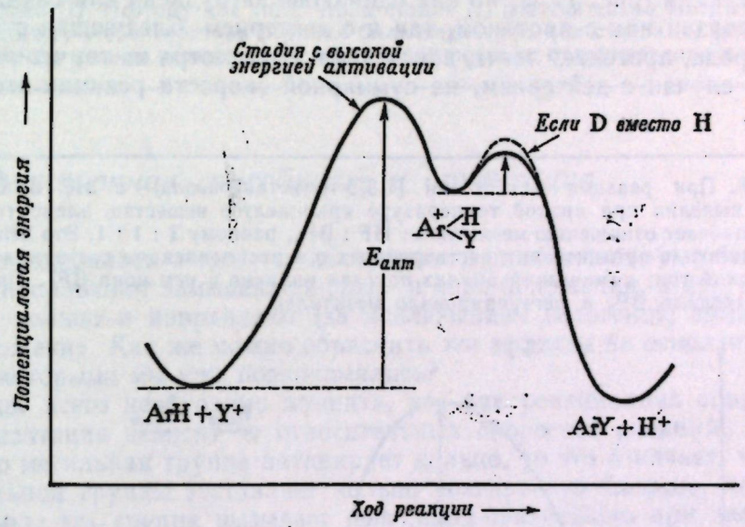


Рис. 11.2. Изменение потенциальной энергии в ходе реакции электрофильного замещения в ароматическом ряду.

Лимитирующей стадией является образование карбониевого иона, которое протекает одинаково быстро, независимо от того, протий (H) или дейтерий (D) имеется у места атаки, поскольку связь с водородом при этом не затрагивается.

ния, бромирования и алкилирования по Фриделю — Крафтсу. Установлено, что в этих реакциях дейтерий или тритий замещаются с *такой же* скоростью, как водород, и *заметного изотопного эффекта не наблюдается*.

Выше было показано, что связь углерод — дейтерий разрывается медленнее, чем связь углерод — водород, а связь углерод — тритий — еще медленнее. Как же в таком случае следует интерпретировать тот факт, что в этих реакциях не наблюдается изотопного эффекта? Если скорости замещения различных изотопов водорода одни и те же, то это может только означать, что реакции, *скорости которых сравниваются*, не включают стадии разрыва углерод-водородной связи.

Такая трактовка соответствует нашему механизму. Скорость суммарной реакции замещения определяется медленной атакой электрофильного реагента по ароматическому кольцу с образованием карбониевого иона. После образования карбониевый ион быстро теряет ион водорода, давая конечные продукты. Стадия (1) является, таким образом, *лимитирующей*. Поскольку она не требует разрыва углерод-водородной связи, то ее скорость (а следовательно, и скорость суммарной реакции) не зависит от того, какой именно изотоп имеется в молекуле.

Если бы замещение происходило в *одну* стадию, как показано на схеме (1а), то эта стадия с необходимостью должна была бы быть лимитирующей

и, поскольку она включает разрыв связи углерод — водород, следовало бы ожидать изотопного эффекта. Или если стадия (2) в двухстадийной схеме была бы достаточно медленной по сравнению со стадией (1), то и в этом случае должен был бы наблюдаться изотопный эффект. [Действительно, сульфирование *обнаруживает* слабый изотопный эффект, и, как будет показано в разд. 21.5, именно по этой причине. Однако даже при сульфировании суммарная скорость в основном контролируется стадией (1).]

Таким образом, отсутствие изотопных эффектов указывает не только на двухстадийный характер реакции электрофильного замещения в ароматическом ряду, но и устанавливает относительные скорости стадий. Присоединение электрофила к углеродному атому кольца — наиболее трудная стадия реакции (рис. 11.2), но она одинаково затруднена для случая, когда углерод связан как с протоном, так и с дейтерием. Следующая стадия, отрыв водорода, протекает легче, чем первая. И несмотря на то, что она замедлена для случая с дейтерием, на суммарной скорости реакции это не сказывается.

Задача 11.8. При реакции мезитилена (1,3,5-триметилбензола) с HF и BF_3 Г. Ола (стр. 338) выделил при низкой температуре ярко-желтое вещество, элементный состав которого отвечает отношению мезитилен : HF : BF_3, равному 1 : 1 : 1. Это вещество плохо растворялось в органических растворителях и в расплавленном состоянии проводило электрический ток; химический анализ показал наличие в нем иона BF_4^-. При нагревании оно выделяло BF_3 и регенерировало мезитилен.

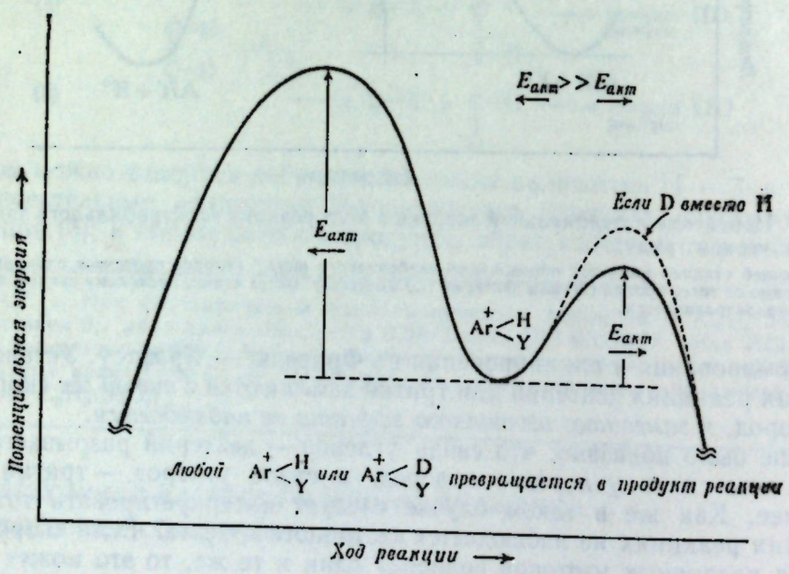


Рис. 11.3.

Какова вероятная структура желтого вещества? Выделение этого и аналогичных веществ служит веским доводом, подтверждающим рассматриваемый механизм замещения в ароматическом ряду. Почему это справедливо?

Задача 11.9. Изучалось дегидробромирование немеченого и меченого изопропилбромида $[(CD_3)_2CHBr]$ при 25 °C под действием $C_2H_5O^-Na^+$ и было найдено, что соотношение скоростей реакций равно 1,76 : 0,26. а) Какова величина изотопного эффекта? б) Согласуется ли этот изотопный эффект с механизмом дегидрогалогенирования, приведенным в разд. 5.14? в) Согласуется ли он со следующей двухстадийной схемой, включающей образование карбониевого иона?

$$RBr \xrightarrow{\text{медленно}} R^+Br^- \xrightarrow{\text{быстро}} \text{Алкен}$$

г) Согласуется ли он со следующей схемой механизма, включающей карбанион?

$$-\underset{H}{\overset{|}{C}}-\underset{Br}{\overset{|}{C}}- + C_2H_5O^- \xrightarrow{\text{медленно}} -\underset{\overset{\cdot\cdot}{-}}{\overset{|}{C}}-\underset{Br}{\overset{|}{C}}- \xrightarrow{\text{быстро}} \text{Алкен}$$

Любой образующийся карбониевый ион, $\overset{+}{Ar}<{H \atop Y}$ или $\overset{+}{Ar}<{D \atop Y}$, превращается в конечный продукт, поскольку энергетический барьер для перехода вправо от иона карбония (по координате реакции) — он может быть немного выше для дейтерия или немного ниже для протия — все же значительно ниже, чем барьер для перехода влево (рис. 11.3). Но барьер справа от карбониевого иона соответствует $E_{акт}$ для обратной реакции стадии (I). Поэтому для того, чтобы стадия (I) действительно была лимитирующей, необходимо, чтобы обратная реакция была медленнее, чем стадия (2) (разд. 14.12). К этому вопросу мы еще вернемся при обсуждении реакции сульфирования в разд. 21.5.

11.15. Реакционная способность и ориентация

Выше говорилось о том, что некоторые группы активируют бензольное кольцо и направляют замещение в *орто-* и *пара*-положения, а другие дезактивируют кольцо и направляют (за исключением галогенов) замещение в *мета*-положение. Как же можно объяснить эти эффекты на основании принципов, с которыми мы уже познакомились?

Прежде всего необходимо помнить, что как реакционная способность, так и ориентация зависят от относительных скоростей реакций. Если говорят, что метильная группа активирует кольцо, то это означает, что наличие метильной группы заставляет кольцо реагировать *быстрее*, чем реагирует бензол; эта группа вызывает *орто,пара*-ориентацию при замещении, поскольку в ее присутствии замещение в *орто-* и *пара*-положения происходит быстрее, чем в *мета*-положение.

Далее известно, что независимо от природы реагента скорость реакции электрофильного замещения в ароматическом ряду определяется одной и той же медленной стадией — атакой электрофила по кольцу с образованием карбониевого иона:

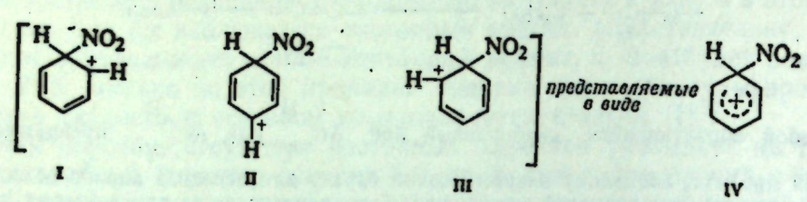
$$C_6H_6 + Y^+ \longrightarrow \overset{+}{C_6}H_5{<}{H \atop Y} \quad \text{медленно, } \textit{лимитирующая стадия}$$

Поэтому все различия в скоростях замещения должны быть связаны с различиями в скорости этой реакции.

Для родственных реакций различие в скорости образования карбониевых ионов определяется в основном различием в $E_{акт}$, т. е. различием в устойчивости переходных состояний. Как и в других изученных реакциях карбониевых ионов, факторы, стабилизующие ион за счет рассредоточения положительного заряда, должны по той же причине стабилизовать карбоний-ионное переходное состояние. В рассматриваемом случае можно также ожидать, что более стабильный карбониевый ион будет образовываться быстрее. Поэтому следует более внимательно изучить относительные устойчивости карбониевых ионов.

При электрофильном замещении в ароматическом ряду промежуточный карбониевый ион представляет собой гибрид структур I, II и III, в которых положительный заряд распределен по всему кольцу, но в наибольшей

степени сконцентрирован в *орто-* и *пара*-положениях по отношению к атакованному атому углерода.

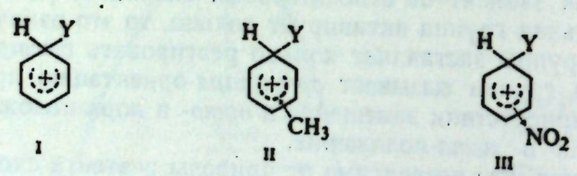


I II III IV

Группа, уже присоединившаяся к бензольному ядру, будет влиять на стабильность карбониевого иона в результате рассредоточения или концентрирования положительного заряда в зависимости от электронодонорной или электроноакцепторной природы этой группы. Из структуры иона (I—III) очевидно, что этот стабилизующий или дестабилизующий эффект будет особенно важным, если группа присоединяется в *орто-* или *пара*-положение к атому углерода, который атакуется.

11.16. Теория реакционной способности

Для того чтобы сравнить скорости замещения в бензоле, толуоле и нитробензоле, следует сравнить структуры карбониевых ионов, образующихся из этих трех соединений.



I II III

Метильная группа (II) за счет подачи электронов в кольцо будет стремиться погасить положительный заряд кольца, сама при этом приобретая некоторый положительный заряд; это рассредоточение заряда стабилизует карбониевый ион.

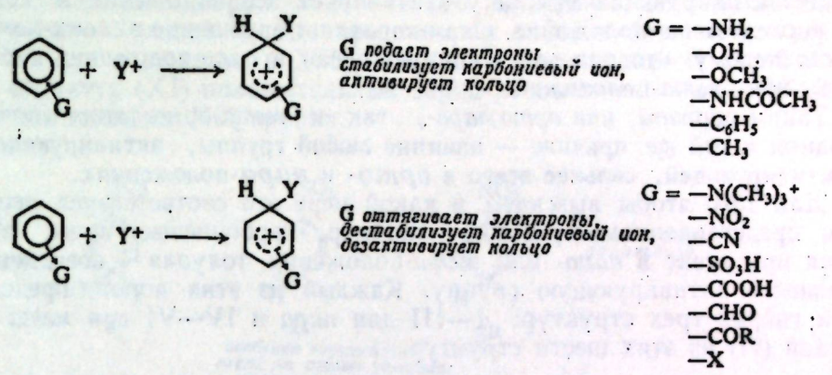
Таким же образом индуктивный эффект стабилизует появляющийся в переходном состоянии положительный заряд, что приводит к ускорению реакции.



С другой стороны, NO_2-группа обладает электроноакцепторным индуктивным эффектом (III); это увеличивает положительный заряд, дестабилизует карбониевый ион и замедляет реакцию.

Таким образом, реакционная способность при электрофильном замещении в ароматическом ряду зависит от тенденции заместителя подавать или

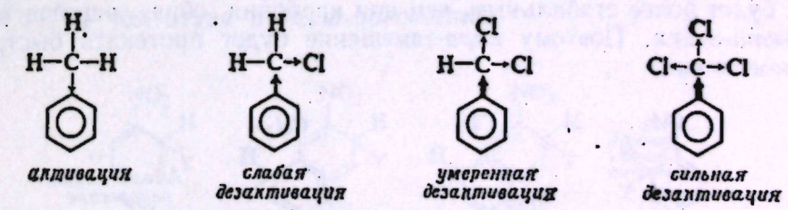
оттягивать электроны. **Группа, отдающая электроны, активирует кольцо, а группа, оттягивающая электроны, дезактивирует кольцо.**



Подобно CH_3-группе, другие алкильные группы подают электроны и, как и CH_3, они активируют кольцо. Так, например, *трет*-бутилбензол в 16 раз активнее бензола в реакции нитрования. Эффект подачи электронов NH_2- и OH-группами и их производными OCH_3 и $NHCOCH_3$ вызван не их индуктивным эффектом, а резонансом, и он будет рассмотрен в разд. 11.18.

Мы уже познакомились в разд. 6.11 с электроноакцепторным эффектом галогенов. Полный положительный заряд группы $\overset{+}{N}(CH_3)_3$, безусловно, очень сильно притягивает электроны. В других дезактивирующих группах (например, NO_2, CN, COOH) атом, соседний с кольцом, связан кратной связью с кислородом или азотом. Эти электроотрицательные атомы притягивают подвижные π-электроны, делая атом, связанный с кольцом, электронодефицитным; для того чтобы скомпенсировать этот дефицит, этот атом оттягивает электроны из кольца.

Можно было ожидать, что замена водорода в CH_3-группе на галоген будет снижать электронодонорные свойства этой группы и, возможно, превращать ее в электроноакцепторную группу. Так и оказывается на деле. Толуол в 25 раз активнее бензола в реакции нитрования; хлористый бензил в 3 раза менее активен, чем бензол. Таким образом, группа CH_2Cl является слабо дезактивирующей. Дальнейшая замена водорода на галоген дает группы $CHCl_2$ и CCl_3 с еще более дезактивирующим действием.



11.17. Теория ориентации

Прежде чем мы попытаемся объяснить явления ориентации при электрофильном замещении, рассмотрим более внимательно некоторые факты.

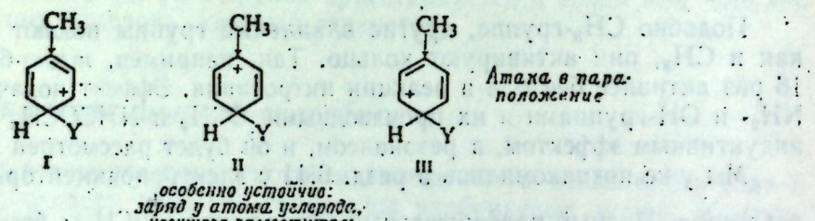
Активирующая группа активирует все положения бензольного кольца; даже *мета*-положение в этом соединении является более реакционноспо-

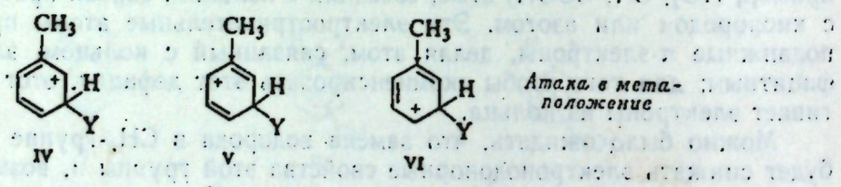
собным, чем какое-либо положение в незамещенном бензоле. Активирующая группа направляет замещение в *орто*- или *пара*-положение просто потому, что она активирует *орто*- и *пара*-положения в большей степени, чем *мета*-положение.

Дезактивирующая группа дезактивирует все положения в кольце, в том числе и *мета*-положение. Она направляет замещение в *мета*-положение просто потому, что она дезактивирует *орто*- и *пара*-положение в большей мере, чем *мета*-положение.

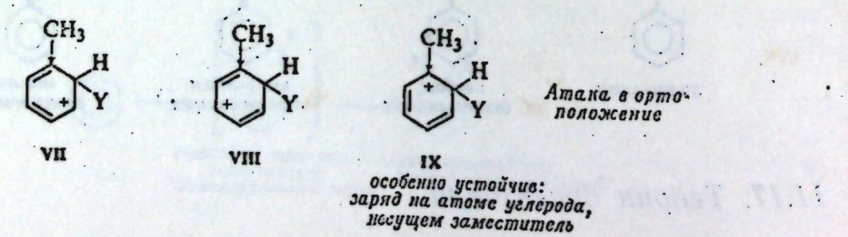
Таким образом, как *орто,пара*-, так и *мета*-ориентация возникают по одной и той же причине — влияние любой группы, активирующей или дезактивирующей, сильнее всего в *орто*- и *пара*-положениях.

Для того чтобы выяснить, в какой мере это соответствует теоретическим представлениям, сравним, например, карбониевые ионы, образующиеся при атаке в *пара*- или *мета*-положения толуола — соединения, содержащего активирующую группу. Каждый из этих ионов представляет собой гибрид трех структур: I—III для *пара* и IV—VI для *мета*. Лишь в одной (II) из этих шести структур





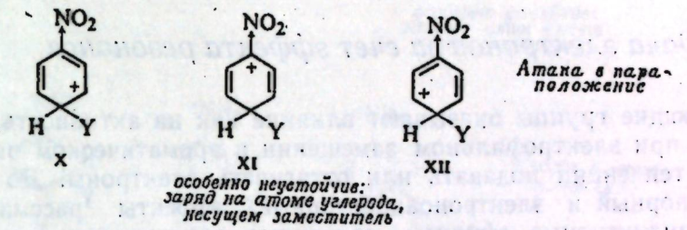
положительный заряд расположен на атоме углерода, с которым связана CH_3-группа. Хотя CH_3-группа подает электроны ко всем атомам кольца, но в наибольшей степени это касается ближайшего из атомов углерода; поэтому структура II особенно устойчива. Благодаря большему вкладу структуры II гибридный карбониевый ион, образующийся за счет *пара*-атаки, будет более стабильным, чем ион карбония, образующийся в результате *мета*-атаки. Поэтому *пара*-замещение будет протекать быстрее, чем *мета*-замещение.



Аналогичным образом можно убедиться, что атака в *орто*-положение (VII — IX) будет приводить к более стабильному карбониевому иону (благодаря вкладу резонирующей структуры IX), чем атака в *мета*-положение.

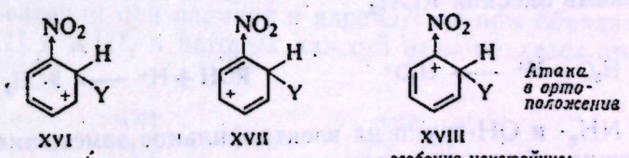
Итак, в толуоле *орто*- и *пара*-замещение протекает быстрее, чем *мета*-замещение, потому, что донорное влияние метильной группы осуществляется более эффективно при атаке в *орто*- и *пара*-положения к этой группе.

Теперь сравним карбониевые ионы, образующиеся при атаке в *пара*- и *мета*-положения нитробензола — вещества, содержащего дезактивирующую группу. Каждый из них представляет собой гибрид трех структур: X — XII для *пара*-атаки и XIII — XV для *мета*-атаки. В одной из этих шести структур (XI) положительный заряд расположен на атоме углерода, с которым связана NO_2-группа.



Хотя NO_2-группа оттягивает электроны от всех атомов углерода кольца, особенно это затрагивает ближайший к ней атом углерода. Этот атом, и без того положительный, мало склонен участвовать в распределении заряда карбониевого иона. Поэтому структура XI особенно неустойчива и в очень малой степени способствует стабилизации иона, возникающего при атаке в *пара*-положение. Ион, образующийся при *пара*-атаке,в действительности представляет собой гибрид всего двух структур X и XII; положительный заряд распределен в основном лишь между *двумя* атомами углерода. Этот ион менее устойчив, чем ион, образующийся при атаке в *мета*-положение, который представляет собой гибрид трех структур и в котором положительный заряд распределен на трех атомах углерода. Поэтому замещение в *пара*-положение происходит медленнее, чем в *мета*.

Аналогичным образом можно убедиться, что атака в *орто*-положение (XVI—XVIII) дает менее устойчивый карбониевый ион (из-за неустойчивости XVIII), чем атака в *мета*-положение.



В нитробензоле *орто,пара*-замещение протекает, таким образом, медленнее, чем *мета*-замещение, вследствие того, что электроноакцепторное влияние нитрогруппы осуществляется более эффективно при атаке в *орто*- и *пара*-положения к этой группе.

Итак, как *орто,пара*-ориентация активирующих групп, так и *мета*-ориентация дезактивирующих групп логически вытекают из структуры промежуточных карбониевых ионов. Заряд иона карбония наиболее сконцентрирован в *орто*- и *пара*-положениях к месту атаки, и, следовательно, группа, связанная с одним из этих положений, может проявлять максимальный эффект, как активирующий, так и дезактивирующий.

Необычное поведение галогенов, которые ориентируют в *орто*- и *пара*-положения, хотя и дезактивируют кольцо, обусловлено наложением двух противоположных факторов; оно будет рассмотрено в разд. 26.9.

11.18. Подача электронов за счет эффекта резонанса

Замещающие группы оказывают влияние как на активность, так и на ориентацию при электрофильном замещении в ароматическом ряду благодаря своей тенденции подавать или оттягивать электроны. До сих пор электронодонорный и электроноакцепторный эффекты рассматривались лишь как индуктивные эффекты, связанные с электроотрицательностью изучаемых групп.

Но некоторые группы (NH_2 и OH и их производные) действуют как мощные активаторы при электрофильном замещении в ароматическом ряду, хотя они содержат электроотрицательные атомы и в других случаях могут проявлять электроноакцепторный индуктивный эффект. Если наш подход к проблеме верен, то эти группы должны подавать электроны не за счет индуктивного эффекта, а иным способом, и считается что они делают это за счет эффекта резонанса.

Но прежде чем это обсудить, рассмотрим в общем, что же известно об азоте и кислороде.

Хотя азот — электроотрицательный элемент, NH_2-группа является основной и стремится отдать свою последнюю пару электронов и приобрести положительный заряд. Точно так же как аммиак принимает ион водорода, давая ион аммония (NH_4^+), органические соединения, производные аммиака, принимают ионы водорода, давая замещенные ионы аммония.

$$\ddot{N}H_3 + H^+ \longrightarrow \overset{+}{N}H_4 \qquad R\ddot{N}H_2 + H^+ \longrightarrow R\overset{+}{N}H_3$$

$$R_2\ddot{N}H + H^+ \longrightarrow R_2\overset{+}{N}H_2 \qquad R_3\ddot{N} + H^+ \longrightarrow R_3\overset{+}{N}H$$

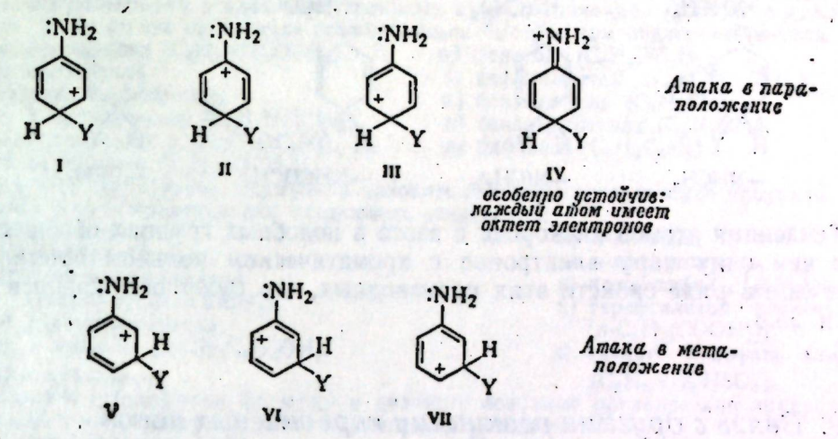
Группа OH обнаруживает сходную, но меньшую основность; мы уже знакомы с ионами оксония $R\overset{+}{O}H_2$

$$H_2\ddot{O} + H^+ \longrightarrow H_3O^+ \qquad R\ddot{O}H + H^+ \longrightarrow R\overset{+}{O}H_2$$

Влияние NH_2- и OH-групп на электрофильное замещение в ароматическом ряду можно объяснить, если принять, что атомы азота и кислорода могут обобщить с кольцом более чем одну пару электронов и принять на себя положительный заряд.

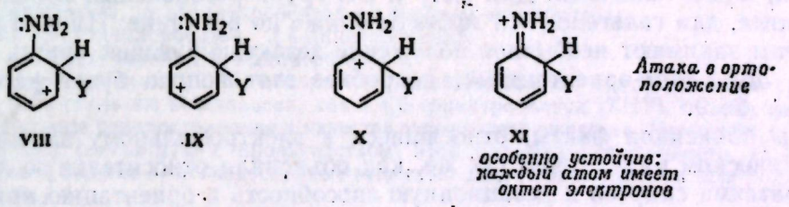
Карбониевый ион, образующийся при атаке в *пара*-положение относительно NH_2-группы анилина, например, может считаться гибридом не только структур I, II и III с положительным зарядом, локализованным на атомах углерода кольца, но также структуры IV, в которой положительный

заряд находится на атоме азота. Структура IV особенно устойчива, поскольку *каждый атом* (конечно, за исключением водорода) *имеет полный октет электронов.*



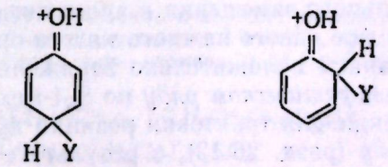
Этот карбониевый ион гораздо более устойчив, чем ион, получающийся при атаке на сам бензол, или какой-либо из ионов V—VII, образующихся при атаке в *мета*-положение к NH_2-группе анилина; ни в одном из этих случаев структура типа IV не является возможной. (Сравните, например, устойчивости ионов NH_4^+ и CH_3^+. В данном случае дело не в природе атома, который лучше может принять положительный заряд, а в том, какой из атомов имеет полный октет электронов.)

Рассмотрение соответствующих структур (VIII — XI) показывает, что *орто*-атака очень похожа на *пара*-атаку



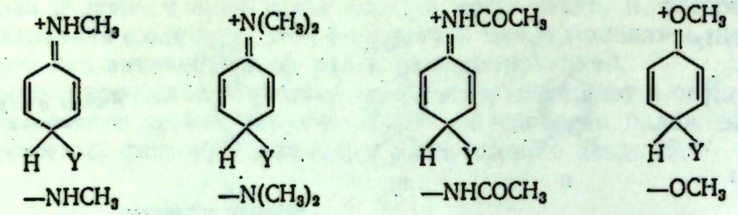
Итак, замещение в анилине происходит быстрее, чем замещение в бензоле, и направляется преимущественно в *орто*- и *пара*-положения к NH_2-группе.

Точно так же активация при реакциях электрофильного замещения и *орто,пара*-ориентация при наличии в ядре OH-группы объясняется вкладом структур XII и XIII, в которых каждый атом обладает полным октетом электронов.



атака в *пара*-положение — атака в *орто*-положение

Аналогичное влияние производных NH_2- и OH-групп также объясняется вкладом аналогичных структур (показаны лишь структуры для *пара*-атаки):



Тенденция атомов кислорода и азота в подобных группах обобществить более чем одну пару электронов с ароматическим кольцом проявляется также еще в ряде свойств этих производных, что будет обсуждено в разд. 23.3 и 25.8.

11.19. Связь с другими реакциями карбониевых ионов

В заключение можно сказать, что как реакционная способность, так и ориентация при электрофильном замещении в ароматическом ядре определяются скоростями образования соответствующих промежуточно образующихся карбониевых ионов. В свою очередь эти скорости зависят от устойчивости этих ионов, которая зависит от электронодонорного или электроноакцепторного влияния заместителей.

Группа может подавать или оттягивать электроны за счет индуктивного эффекта, резонансного эффекта или обоих вместе. Эти эффекты направлены в противоположном направлении лишь для NH_2- и OH-групп (и их производных) и для галогенов. Для NH_2- и OH-групп резонансный эффект гораздо важнее, для галогенов эти эффекты ближе по величине. Именно поэтому галогены занимают необычное положение дезактивирующих групп, являющихся *орто,пара*-ориентантами; подробнее этот вопрос будет рассмотрен в разд. 26.9.

Мы объяснили факты, относящиеся к электрофильному замещению в ароматическом ряду, точно так же, как объяснили относительную легкость дегидратации спиртов и реакционную способность и ориентацию при электрофильном присоединении к алкенам: чем стабильнее карбониевый ион, тем быстрее он образуется; чем быстрее образуется карбониевый ион, тем быстрее идет реакция.

Во всех этих случаях стабильность карбониевого иона оценивалась на основании одного и того же критерия: степень рассредоточения или концентрации заряда вследствие действия электроноакцепторной или электронодонорной групп. Как будет показано ниже, этот подход, который столь хорошо оправдал себя при рассмотрении реакций элиминирования, присоединения и электрофильного замещения в ароматическом ряду, применим также для рассмотрения еще одного важного класса органических реакций, протекающих с образованием положительно заряженных частиц — *нуклеофильного замещения в алифатическом ряду* по S_N1-механизму (разд. 14.14). Этот подход пригоден также для трактовки реакций *нуклеофильного замещения в ароматическом ряду* (разд. 26.12), в результате которых образуются отрицательно заряженные частицы. Наконец, этот же подход поможет лучше понять вопросы, связанные с кислотностью или основностью таких соединений, как карбоновые кислоты, сульфокислоты, амины и фенолы.

ЗАДАЧИ

1. Приведите структуры и названия всех основных продуктов, которые могут получиться при монобромировании в ядро перечисленных ниже соединений. Укажите в каждом из случаев, будет ли это соединение бромироваться быстрее или медленнее бензола.

а) ацетанилид ($C_6H_5NHCOCH_3$),
б) иодбензол,
в) *втор*-бутилбензол,
г) N-метиланилин ($C_6H_5NHCH_3$),
д) этилбензоат ($C_6H_5COOC_2H_5$),
е) ацетофенон ($C_6H_5COCH_3$),
ж) фенетол ($C_6H_5OC_2H_5$),
з) дифенилметан ($C_6H_5CH_2C_6H_5$),
и) бензонитрил (C_6H_5CN),
к) бензотрифторид ($C_6H_5CF_3$),
л) бифенил ($C_6H_5C_6H_5$).

2. Напишите структурные формулы и назовите основные органические продукты, образующиеся при мононитровании следующих соединений:

а) *о*-нитротолуола,
б) *м*-дибромбензола,
в) *п*-нитроацетанилида ($п$-$O_2NC_6H_4NHCOCH_3$),
г) *м*-динитробензола,
д) *м*-крезола ($м$-$CH_3C_6H_4OH$),
е) *о*-крезола,
ж) *п*-крезола,
з) *м*-нитротолуола,
и) *п*-ксилола[$п$-$C_6H_4(CH_3)_2$],
к) терефталевой кислоты [$п$-$C_6H_4(COOH)_2$],
л) кислого сульфата анилиния ($C_6H_5NH_3^+HSO_4^-$).

3. Напишите структурные формулы и назовите основные органические продукты, образующиеся при моносульфировании следующих соединений:

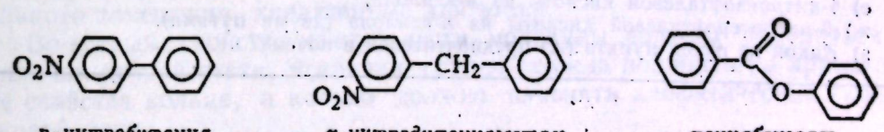
а) циклогексилбензола,
б) нитробензола,
в) анизола ($C_6H_5OCH_3$),
г) бензолсульфокислоты,
д) салицилового альдегида ($о$-HOC_6H_4CHO),
е) *м*-нитрофенола,
ж) *о*-фторанизола,
з) *о*-нитроацетанилида ($о$-$O_2NC_6H_4NHCOCH_3$),
и) *о*-ксилола,
к) *м*-ксилола,
л) *п*-ксилола.

4. Расположите следующие соединения в порядке уменьшения их реакционной способности в реакции нитрования:

а) бензол, мезитилен [1,3,5-$C_6H_3(CH_3)_3$], толуол, *м*-ксилол, *п*-ксилол;
б) бензол, бромбензол, нитробензол, толуол;
в) ацетанилид ($C_6H_5NHCOCH_3$), ацетофенон ($C_6H_6COCH_3$), анилин, бензол;
г) терефталевая кислота, толуол, *п*-толуиловая кислота ($п$-$CH_3C_6H_4COOH$), *п*-ксилол;
д) хлорбензол, *п*-хлорнитробензол, 2,4-динитрохлорбензол;
е) 2,4-динитрохлорбензол, 2,4-динитрофенол;
ж) *м*-динитробензол, 2,4-динитротолуол.

5. 1,3,5-Тринитробензол (ТНБ) обладает большей взрывчатой силой (большей *бризантностью*), и он столь же небезопасен, как 2,4,6-тринитротолуол (ТНТ), однако последний находит большее распространение в качестве взрывчатого вещества. Можете ли вы объяснить причину (связанную с производством) этой большей популярности ТНТ? (Как бензол, так и толуол — легкодоступные вещества; долгое время бензол был более дешевым сырьем.)

6. Для каждого из следующих соединений укажите, какое из колец будет затрагиваться при нитровании, и приведите структуры основных продуктов.



п-нитробифенил *м-нитродифенилметан* *фенилбензоат*

7. Расположите следующие соединения в порядке увеличения реакционной способности при реакциях электрофильного замещения. Укажите, какое соединение в каждом ряду даст максимальное количество *мета*-изомера, а какое — минимальное.

а) $C_6H_5\overset{+}{N}(CH_3)_3$, $C_6H_5CH_2\overset{+}{N}(CH_3)_3$, $C_6H_5CH_2CH_2\overset{+}{N}(CH_3)_3$, $C_6H_5CH_2CH_2CH_2\overset{+}{N}(CH_3)_3$;
б) $C_6H_5NO_2$, $C_6H_5CH_2NO_2$, $C_6H_5CH_2CH_2NO_2$;
в) $C_6H_5CH_3$, $C_6H_5CH_2COOC_2H_5$, $C_6H_5CH(COOC_2H_5)_2$, $C_6H_5C(COOC_2H_5)_3$.

8. Имеются данные о том, что фенильная группа C_6H_5 обладает электроноакцепторным индуктивным эффектом. Однако каждое из колец в бифениле активнее бензола в реакции

электрофильного замещения, и главными продуктами являются *орто*- и *пара*-изомеры. Как объяснить активность и ориентацию с позиций теории резонанса?

9. Известно, что реакция между HNO_3 и H_2SO_4, приводящая к образованию NO_2^+ (которая в разд. 11.8 изображалась в виде одного уравнения), в действительности включает три стадии, причем вторая стадия — самая медленная и именно на этой стадии образуется NO_2^+. Можете ли вы предположить, какие это стадии? (*Указание*: см. разд. 5.18.)

10. Используя лишь знакомые вам реакции, изобразите возможный механизм следующего превращения:

$$C_6H_5C(CH_3)_3 + Br_2(AlBr_3) \longrightarrow C_6H_5Br + HBr + (CH_3)_2C{=}CH_2$$

11. Основываясь на данных этой главы, предскажите основные продукты каждой из следующих реакций:

а) $(CH_3)_3\overset{+}{N}CH{=}CH_2 + HI$;

б) $CH_2{=}CHCF_3 + HBr\ (AlBr_3)$;

в) Какова роль $AlBr_3$ в (б)? Почему он необходим?

12. Следует обнаружить наличие или отсутствие изотопного эффекта в какой-либо из реакций замещения водорода ароматического кольца на электрофил Y. Укажите, что вы для этого *предпримите* в каждом из следующих случаев и что вы *сможете наблюдать* в том случае, если будет изотопный эффект? (Вы можете количественно анализировать смеси изомеров. Масс-спектр покажет вам процентное содержание дейтерия, но не его расположение в молекуле.)

а) C_6H_6 и C_6D_6 вводят в реакцию отдельно друг от друга, но в идентичных условиях.

б) Смесь C_6H_6 и C_6D_6 (50 : 50) вводят в реакцию с ограниченным количеством реагента.

в) Анизол и анизол-4-D вводят в реакцию отдельно друг от друга. (Во время этого эксперимента вы не можете пользоваться часами и масс-спектрометром.)

г) В реакции участвует бензол-1,3,5-D_3 (1,3,5-тридейтеробензол).

13. Укажите все стадии лабораторного синтеза приведенных ниже соединений из бензола и(или) толуола с использованием любых необходимых алифатических или неорганических реагентов (ознакомьтесь с общими инструкциями на стр. 210. Можете считать, что чистый *пара*-изомер может быть выделен из смеси *орто*- и *пара*-изомеров).

а) *п*-нитротолуол,
б) *п*-бромнитробензол,
в) *п*-дихлорбензол,
г) *м*-бромбензолсульфокислота,
д) *п*-бромбензолсульфокислота,
е) *п*-бромбензойная кислота,
ж) *м*-бромбензойная кислота,
з) 1,3,5-тринитробензол,
и) 2-бром-4-нитротолуол,
к) 2-бром-4-нитробензойная кислота,
л) 3,5-динитробензойная кислота,
м) 4-нитро-1,2-дибромбензол,
н) 2-нитро-1,4-дихлоробензол,
о) 4-бром-3-нитробензойная кислота.

14. Укажите все стадии лабораторного синтеза следующих соединений с использованием любых необходимых алифатических или неорганических реагентов (учтите замечания к задаче 13):

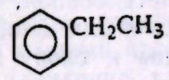
а) 4-нитро-2,6-диброманизола из анизола ($C_6H_5OCH_3$),
б) 4-бром-2-нитробензойной кислоты из *о*-нитротолуола,
в) 2,4,6-триброманилина из анилина,
г) 2,4-динитроацетанилида из ацетанилида ($C_6H_5NHCOCH_3$),
д) 5-нитроизофталевой кислоты из *м*-ксилола,
е) 4-нитроизофталевой кислоты из *м*-ксилола,
ж) 2-нитротерефталевой кислоты из *п*-ксилола (двумя путями).
з) Какой из путей пункта (ж) предпочтителен и почему?

12 | Арены

12.1. Жирноароматические углеводороды

Из рассмотренного в предыдущих главах материала очевидно, какие свойства можно ожидать от алифатических углеводородов, т. е. от алканов, алкенов или алкинов. Мы познакомились также с тем, какими химическими свойствами обладает бензол, родоначальник ароматического ряда углеводородов.

Многие важные органические соединения нельзя квалифицировать только как алифатические или только как ароматические вещества, поскольку они содержат одновременно алифатический и ароматический остатки; углеводороды такого типа известны под общим названием **аренов**. *Этилбензол*, например, содержит бензольное кольцо и боковую алифатическую цепь.



этилбензол

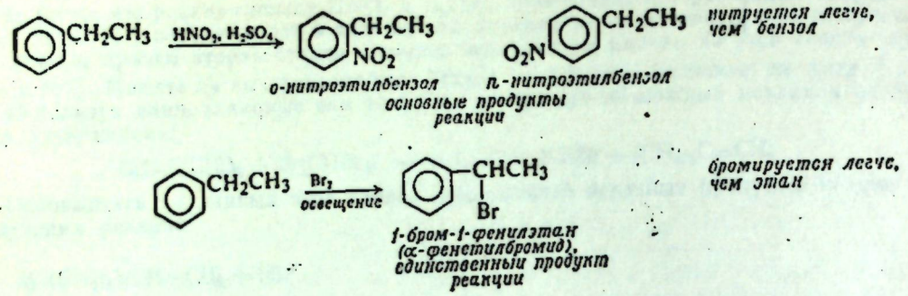
Какие же химические свойства будут присущи таким жирноароматическим углеводородам?

Во-первых, можно ожидать, что они будут проявлять *два* ряда свойств. Кольцо этилбензола должно вступать в реакции электрофильного замещения, характерные для бензола, а боковая цепь — в реакции свободнорадикального замещения, характерные для этана.

Во-вторых, свойства каждой части молекулы должны изменяться под влиянием другой части. Этильная группа должна повлиять на ароматические свойства кольца, а кольцо должно изменять алифатические свойства боковой цепи.

И это действительно так. Например, при действии азотной и серной кислот на этилбензол нитрогруппа вступает в кольцо; при действии брома при освещении на этилбензол бромируется боковая цепь. Но благодаря присутствию этильной группы нитрование протекает легче, чем в случае самого бензола, и нитрогруппа вступает в основном в *орто*- и *пара*-положение к этильной группе; из-за наличия бензольного кольца бромирование этилбензола протекает легче, чем этана, и бром направляется исключительно к атому углерода, связанному с кольцом. Таким образом, *каждая часть молекулы влияет на* **реакционную способность** *другой части и опреде-*

ляет **направление** *атаки.*



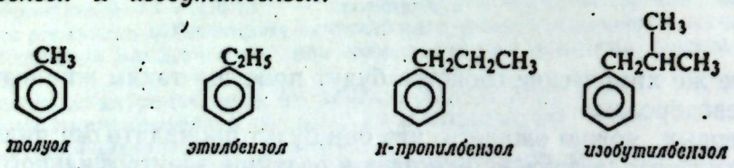
Известны соединения, молекулы которых содержат ароматическое кольцо и остаток алкена или алкина. В таких соединениях каждая часть молекулы проявляет свойства, характерные для ее структуры, хотя они несколько изменены в результате влияния другой части молекулы.

Ниже будут подробно обсуждены соединения, в молекулах которых имеются ароматическое кольцо и алкильная группа, **алкилбензолы**. Более кратко будут рассмотрены ароматические алкены (**алкенилбензолы**) и ароматические алкины (**алкинилбензолы**).

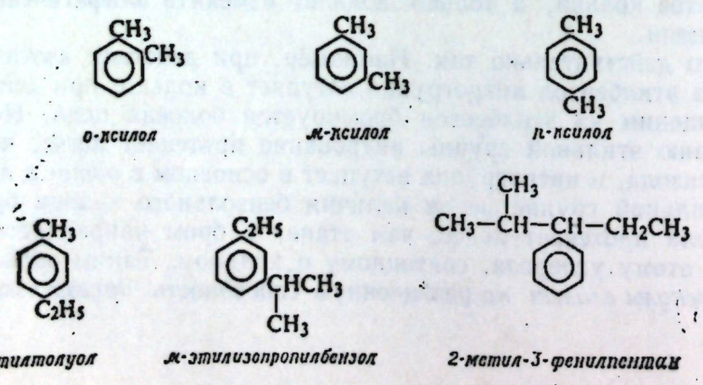
Будут также описаны свойства свободного *бензильного* радикала и *бензильного* карбониевого иона: будет показано, как можно использовать теорию резонанса для объяснения относительной устойчивости уже изученных свободных радикалов и карбониевых ионов различного типа.

12.2. Строение и номенклатура

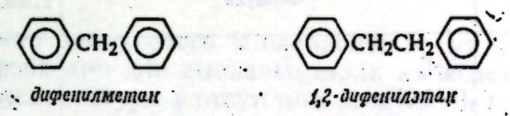
Простейший алкилбензол, метилбензол, называют **толуолом**. Названия соединений с более длинными боковыми цепями образуются путем добавления названия алкильной группы к слову *бензол*, например *этилбензол*, *н-пропилбензол* и *изобутилбензол*.



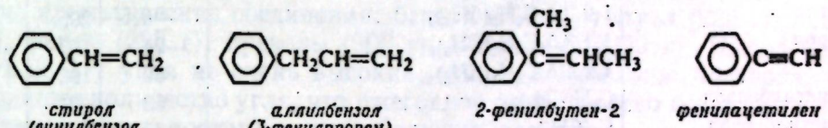
Простейшие диалкилбензолы, диметилбензолы, называются **ксилолами**; существуют *о-*, *м-* и *п-ксилолы*. Диалкилбензолы с одной метильной группой называются как производные толуола, а названия других строятся прибавлением названия обеих алкильных групп к слову *бензол*.



Соединение с очень сложной боковой цепью можно назвать *фенилалканом* (C_6H_5=фенил). Названия соединений, содержащих более одного бензольного кольца, почти всегда производят от названия алканов.



Простейший алкенилбензол известен под названием **стирол**. Другие алкенилбензолы обычно рассматриваются как производные алкенов, а иногда как производные бензола. Алкинилбензолы называют как производные алкинов.



12.3. Физические свойства

Алкилбензолы — малополярные соединения, и их физические свойства аналогичны свойствам уже изученных углеводородов. Они нерастворимы в воде, но хорошо растворимы в неполярных растворителях, таких, как эфир, четыреххлористый углерод или лигроин. Они почти всегда легче воды. Как видно из данных табл. 12.1, температуры кипения алкилбензолов возрастают с увеличением молекулярного веса, причем инкремент температур кипения обычно составляет 20—30° на каждый атом углерода.

Поскольку температуры плавления зависят не только от молекулярного веса, но также и от формы молекул, их связь со строением очень сложна. Однако существует важная зависимость между температурой плавления и строения ароматического соединения: *среди изомерных дизамещенных бензолов пара-изомер обычно плавится значительно выше, чем орто- и мета-изомеры.* Изомерные ксилолы, например, кипят в пределах шести градусов; тем не менее они сильно различаются по температурам плавления, при этом *орто-* и *мета*-изомеры плавятся при —25 и —48 °С соответственно, а *пара*-изомер — при 13 °С. Поскольку растворимость, как и плавление, заключается в преодолении внутримолекулярных сил в кристалле, не удивительно, что *пара-изомер, как правило, наименее растворим в данном растворителе.*

Более высокая температура плавления и меньшая растворимость *пара*-изомера может служить примером общего правила влияния молекулярной симметрии на силы взаимодействия в кристаллической решетке. Более симметричное соединение компактнее упаковывается в кристаллической решетке, и поэтому оно обладает более высокой температурой плавления и меньшей растворимостью. *пара*-Изомеры — наиболее симметричные соединения из дизамещенных бензолов. Так, 1,2,4,5-тетраметилбензол (табл. 12.1) плавится на 85—100 °С выше, чем менее симметричные 1,2,3,5- и 1,2,3,4-изомеры. Влияние симметрии на температуру плавления особенно наглядно видно при сравнении бензола и толуола: введение одной метильной группы в очень симметричную молекулу бензола понижает температуру плавления с 5° до —95 °С.

Таблица 12.1

Жирноароматические углеводороды

Название	Формула	Т. пл., °С	Т. кип., °С	Плотность при 20 °С
Бензол	C_6H_6	5,5	80	0,879
Толуол	$C_6H_5CH_3$	—95	111	0,866
о-Ксилол	1,2-$C_6H_4(CH_3)_2$	—25	144	0,880
м-Ксилол	1,3-$C_6H_4(CH_3)_2$	—48	139	0,864
п-Ксилол	1,4-$C_6H_4(CH_3)_2$	13	138	0,861
Гемимеллитол	1,2,3-$C_6H_3(CH_3)_3$	—25	176	0,895
Псевдокумол	1,2,4-$C_6H_3(CH_3)_3$	—44	169	0,876
Мезитилен	1,3,5-$C_6H_3(CH_3)_3$	—45	165	0,864
Пренитол	1,2,3,4-$C_6H_2(CH_3)_4$	—6,5	205	0,902
Изодурол	1,2,3,5-$C_6H_2(CH_3)_4$	—24	197	
Дурол	1,2,4,5-$C_6H_2(CH_3)_4$	80	195	
Пентаметилбензол	$C_6H(CH_3)_5$	53	231	
Гексаметилбензол	$C_6(CH_3)_6$	165	264	
Этилбензол	$C_6H_5C_2H_5$	—95	136	0,867
н-Пропилбензол	$C_6H_5CH_2CH_2CH_3$	—99	159	0,862
Кумол	$C_6H_5CH(CH_3)_2$	—96	152	0,862
н-Бутилбензол	$C_6H_5(CH_2)_3CH_3$	—81	183	0,860
Изобутилбензол	$C_6H_5CH_2CH(CH_3)_2$		171	0,867
втор-Бутилбензол	$C_6H_5CH(CH_3)C_2H_5$	—83	173,5	0,864
трет-Бутилбензол	$C_6H_5C(CH_3)_3$	—58	169	0,867
п-Цимол	1,4-$CH_3C_6H_4CH(CH_3)_2$	—70	177	0,857
Дифенил	$C_6H_5C_6H_5$	70	255	
Дифенилметан	$C_6H_5CH_2C_6H_5$	26	263	
Трифенилметан	$(C_6H_5)_3CH$	93	360	
1,2-Дифенилэтан	$C_6H_5CH_2CH_2C_6H_5$	52	284	
Стирол	$C_6H_5CH{=}CH_2$	—31	145	0,907
транс-Стильбен	*транс*-$C_6H_5CH{=}CHC_6H_5$	124	307	
цис-Стильбен	*цис*-$C_6H_5CH{=}CHC_6H_5$	6		
несимм-Дифенилэтилен	$(C_6H_5)_2C{=}CH_2$	9	277	1,02
Трифенилэтилен	$(C_6H_5)_2C{=}CHC_6H_5$	73		
Тетрафенилэтилен	$(C_6H_5)_2C{=}C(C_6H_5)_2$	227	425	
Фенилацетилен	$C_6H_5C{\equiv}CH$	—45	142	0,930
Дифенилацетилен	$C_6H_5C{\equiv}CC_6H_5$	62,5	300	

12.4. Промышленные источники алкилбензолов

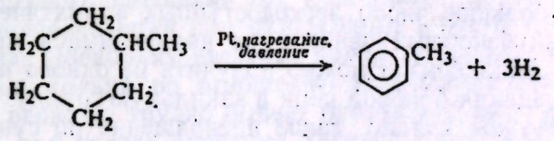
Трудно переоценить значение крупномасштабного производства бензола и алкилбензолов для химической промышленности и для всей экономики. Подобно получаемым из нефти алканам, которые служат основным источником почти всех алифатических соединений, бензол и алкилбензолы являются основным источником почти всех ароматических соединений. Обычно для синтеза сложного ароматического соединения в лаборатории или в промышленности берут более простое соединение, уже содержащее бензольное кольцо, и затем постепенно присоединяют к нему различные группы до тех пор, пока не получат нужную структуру.

Откуда же берутся колоссальные количества простых ароматических соединений? Существует два источника органических соединений — **уголь и нефть**, и ароматические соединения получают из обоих. Ароматические соединения выделяют из каменноугольной смолы или синтезируют из алканов нефти.

Бóльшую часть добываемого в настоящее время угля превращают в кокс, который необходим для выплавки стали из железа. При нагревании угля до высокой температуры в отсутствие воздуха он превращается в *кокс*, при этом образуется газообразная смесь соединений, которая частично конденсируется с образованием **каменноугольной смолы**, а частично остается в газообразном состоянии (*каменноугольный газ*).

Из каменноугольной смолы перегонкой получают ряд ароматических соединений. При коксовании из 1 т мягкого угля можно получить около 55 кг каменноугольной смолы. Из 55 кг этой смолы можно выделить следующие ароматические соединения: бензол (900 г), толуол (225 г), ксилолы (45 г), фенол (225 г), крезолы (900 г), нафталин (2300 г). Выход бензола (900 г) из 1 т угля не очень высокий; однако коксованию подвергается такое большое количество угля, что ежегодное производство бензола из каменноугольной смолы достигает очень больших размеров.

Во время второй мировой войны потребность в толуоле для производства тринитротолуола (ТНТ) значительно превысила 120—150 млн. л., ежегодно получаемых из каменноугольной смолы. Поэтому были разработаны методы получения толуола из алифатических углеводородов нефти, состоящие в основном в дегидрировании метилциклогексана, получаемого из нефти. Этот процесс, называемый **каталитическим реформингом**, заключается в пропускании алифатического углеводорода при высокой температуре и давлении над платиновым катализатором. В результате производство толуола возросло с 120—150 млн. л в 1940 г. до 1 млрд. л в 1944 г.



При каталитическом реформинге происходит не только *дегидрирование*, но также *циклизация* и *изомеризация*, как, например, при синтезе толуола из *н*-гептана или 1,2-диметилциклопентана. Аналогично бензол получают из циклогексана и метилциклопентана, а также из толуола в результате гидродезалкилирования.

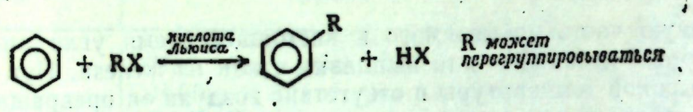
В настоящее время нефть служит *основным* источником огромных количеств бензола, толуола и ксилолов, необходимых для производства химических реактивов и топлива. Половина полученных таким путем толуола и ксилолов смешивается с другими фракциями переработки нефти с целью получения высокооктанового бензина, и в известной степени они заменяют алифатические соединения, из которых они были синтезированы и которые являются топливом худшего качества. (Значительное количество нафталина, основного компонента при перегонке каменноугольной смолы, в настоящее время получается из углеводородов нефти.)

12.5. Методы синтеза алкилбензолов

Некоторые более простые алкилбензолы выделяют в процессе переработки угля и нефти в промышленном масштабе; более сложные соединения приходится синтезировать одним из описанных ниже методов.

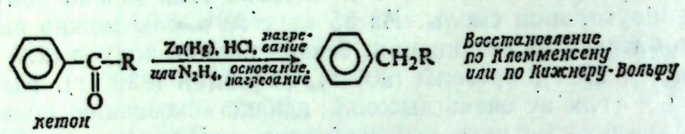
МЕТОДЫ СИНТЕЗА АЛКИЛБЕНЗОЛОВ

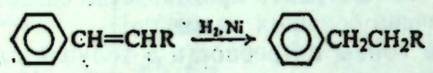
1. Введение алкильной группы: алкилирование по Фриделю — Крафтсу (разд. 12.6—12.8)



Кислоты Льюиса: $AlCl_3$, BF_3, HF и т. п.
Ar — X *нельзя использовать вместо* R — X

2. Превращения боковой цепи (разд. 19.11)





Особенно широко используется **алкилирование по Фриделю — Крафтсу**, поскольку оно позволяет непосредственно вводить алкильную группу в ароматическое кольцо. Однако имеется ряд причин, ограничивающих препаративное значение реакции алкилирования (разд. 12.8); в частности, алкильная группа, введенная в кольцо, не всегда имеет то же строение, что в исходном галогениде; эта перегруппировка алкильной группы обсуждена в разд. 12.7.

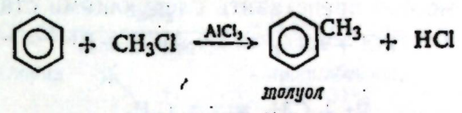
Существует большое число легкодоступных ароматических соединений с алифатическими боковыми цепями, не являющимися простыми алкильными группами. Алкилбензол можно получить из одного из таких соединений путем превращения боковой цепи в алкильную группу. Хотя в молекуле имеется ароматическое кольцо, такое превращение по существу представляет собой синтез алкана из какого-то другого алифатического соединения. Используются те же методы, которые уже описаны для получения алканов: например, гидрирование двойной углерод-углеродной связи в боковой цепи. Многие проблемы химии алкилбензолов можно решить, зная химию простых алканов.

Одна из наиболее важных реакций аренов — **восстановление кетонов** амальгамированным цинком и соляной кислотой (*восстановление по Клемменсену*) или гидразином и сильным основанием (*восстановление по Кижнеру — Вольфу*). Необходимые кетоны легко получаются по видоизмененной реакции Фриделя — Крафтса с ацилхлоридами (разд. 19.7). В отличие от алкилирования по Фриделю — Крафтсу этот метод не осложняется перегруппировками. (Алканы можно получить из чистых алифатических кетонов восстановлением по Клемменсену или Кижнеру — Вольфу, но этот метод не имеет практического значения, поскольку кетоны менее доступны, чем другие исходные вещества.)

Задача 12.1. Как можно получить этилбензол из следующих соединений: а) бензола и этилового спирта; б) ацетофенона $C_6H_5COCH_3$; в) стирола $C_6H_5CH{=}CH_2$; г) α-фенилэтилового спирта $C_6H_5CH(OH)CH_3$; д) β-фенилэтилхлорида $C_6H_5CH_2CH_2Cl$?
Задача 12.2. Как можно получить 2,3-дифенилбутан из α-фенилэтилового спирта $C_6H_5CH(OH)CH_3$?

13.6. Алкилирование по Фриделю—Крафтсу

Если к смеси бензола и хлористого метила добавить небольшое количество безводного хлористого алюминия, то происходит бурная реакция и из реакционной смеси можно выделить толуол. Это простейший пример реакции, открытой в 1877 г. в Парижском университете Чарльзом Фриде-



лем и Джеймсом Крафтсом. *Реакция Фриделя — Крафтса в ее многочисленных видоизменениях до сих пор является наиболее важным методом введения алкильной группы в ароматическое кольцо.*

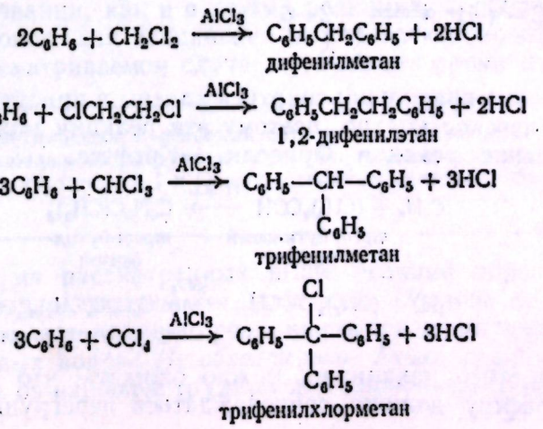
В только что приведенном примере каждый из компонентов можно варьировать. Алкилгалогенид может содержать более сложную алкильную группу, а атом галогена не обязательно должен быть хлором; в некоторых случаях используются спирты или, особенно в промышленности, алкены. Можно применять замещенные алкилгалогениды, как, например, хлористый бензил $C_6H_5CH_2Cl$. Арилгалогениды (Ar — X, например хлор- или бромбензол) *нельзя* использовать вместо алкилгалогенидов из-за низкой реакционной способности галогена, связанного с ароматическим кольцом (разд. 26.7).

Алкильную группу можно присоединить к самому бензолу, а также к некоторым замещенным бензолам (главным образом алкилбензолам и галогенбензолам) или более сложным ароматическим системам, таким, как нафталин и антрацен (гл. 35).

Вместо хлористого алюминия можно использовать другие кислоты Льюиса, например BF_3, HF и фосфорную кислоту.

Реакцию проводят, смешивая три компонента; обычно проблему представляет замедление реакции при охлаждении и отвод газообразного хлористого водорода. Поскольку введение одной алкильной группы приводит к активированию кольца по отношению к дальнейшему алкилированию (разд. 11.5), то реакцию трудно бывает остановить на стадии моноалкилирования. Как и при галогенировании алканов (разд. 2.8), это достигается использованием избытка углеводорода. В этом случае вероятность того, что алкильный карбониевый ион встретит незамещенное кольцо, больше, чем замещенное. Часто ароматическое соединение играет двоякую роль: и реагента и растворителя.

Из полигалогенированных алканов можно получить соединения, содержащие больше одного ароматического кольца:

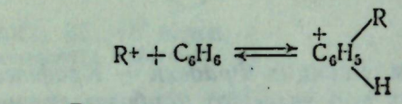


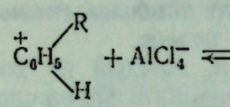
12.7. Механизм алкилирования по Фриделю—Крафтсу

В разд. 11.11 было указано, что алкилирование по Фриделю — Крафтсу может протекать по двум механизмам. Оба механизма можно рассматривать как электрофильное замещение в ароматическом ряду; они отличаются только природой электрофила.

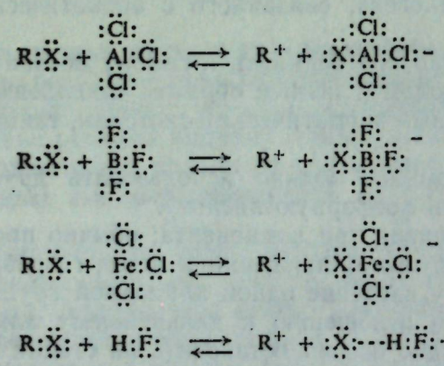
Один механизм можно представить следующими стадиями:

(1) $RCl + AlCl_3 \rightleftharpoons AlCl_4^- + R^+$

(2) $R^+ + C_6H_6 \rightleftharpoons$ 

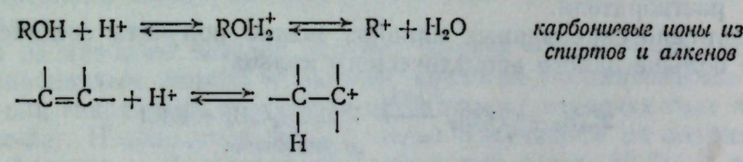
(3)  $+ AlCl_4^- \rightleftharpoons C_6H_5R + HCl + AlCl_3$

в этом случае электрофилом служит алкильный карбониевый ион. Роль хлористого алюминия сводится к генерированию этого карбониевого иона: он отщепляет галоген от алкилгалогенида. Не удивительно, что другие кислоты Льюиса могут реагировать таким же образом и их можно использовать вместо хлористого алюминия.



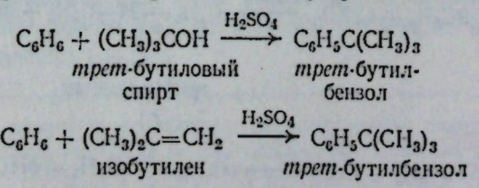
карбониевые ионы из алкилгалогенидов

Исходя из только что описанного механизма можно ожидать, что карбониевые ионы, возникающие другим путем [при действии кислоты на спирт (разд. 5.18) или алкен (разд. 6.10)], будут также атаковать бензольное кольцо.



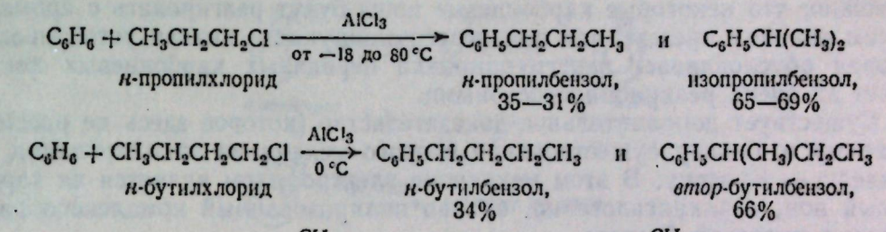
карбониевые ионы из спиртов и алкенов

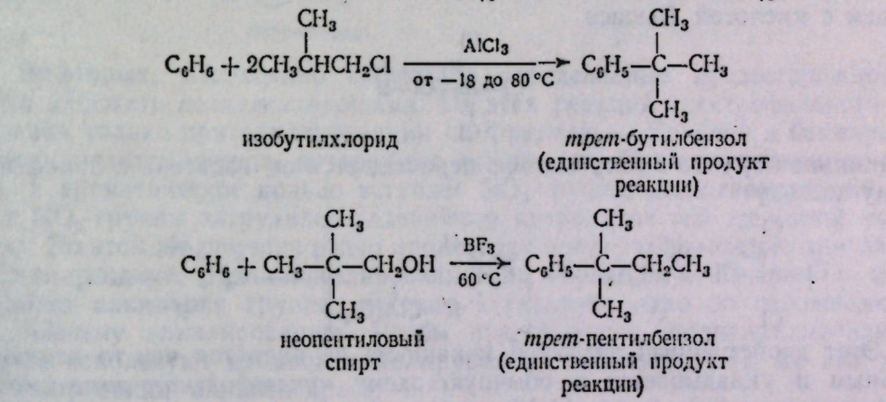
Это предположение правильно: спирты и алкены в присутствии кислот алкилируют ароматическое кольцо, поэтому эти реакции можно рассматривать как видоизменение реакции Фриделя — Крафтса.



Исходя из этого механизма, можно ожидать, что алкилирование по Фриделю — Крафтсу должно сопровождаться перегруппировкой, которая

характерна для карбониевых ионов (разд. 5.21). Это предположение правильно. Алкилбензолы, содержащие перегруппировавшиеся алкильные группы, не только образуются в реакциях алкилирования, но иногда являются единственными продуктами. В каждом случае происходит перегруппировка менее устойчивого первичного карбониевого иона в более устойчивый вторичный или третичный карбониевый ион.





Теперь можно добавить еще одну реакцию карбониевых ионов к списку, приведенному в разд. 6.16. **Карбониевой ион может:**

а) отщеплять ион водорода с образованием алкена;

б) перегруппировываться в более устойчивый карбониевый ион;

в) соединяться с отрицательным ионом или другой основной молекулой;

г) присоединяться к алкену с образованием большего карбониевого иона;

д) отщеплять гидрид-ион от алкана;

е) алкилировать ароматическое кольцо.

Карбониевый ион, образовавшийся в результате (б) или (г), может вступать в любую из перечисленных реакций.

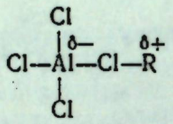
При алкилировании, как и в других реакциях, карбониевый ион забирает пару электронов для заполнения октета электронодефицитного атома углерода — в рассматриваемом случае от π-облака ароматического кольца.

Задача 12.3. *трет*-Пентилбензол в основном образуется в результате реакции бензола в присутствии BF_3 с каждым из следующих спиртов: а) 2-метилбутанолом-1, б) 3-метилбутанолом-2, в) 3-метилбутанолом-1 и г) неопентиловым спиртом. Объясните его образование.

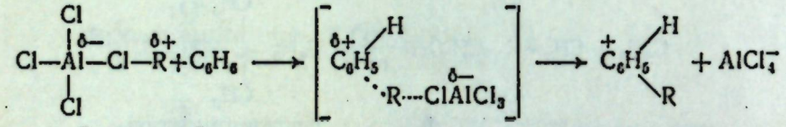
В некоторых из рассмотренных выше реакций образуется какое-то количество *неперегруппировавшихся* продуктов. Можно ли на основании этого сделать вывод, что частично реакция протекает не через стадию образования карбониевых ионов? *Не обязательно.* Атака ароматического кольца, вероятно, одна из наиболее трудных для карбониевого иона, т. е. по от-

ношению к карбониевому иону ароматическое кольцо обладает низкой реакционной способностью и, следовательно, высокой селективностью. Хотя более устойчивые, перегруппировавшиеся карбониевые ионы могут присутствовать в довольно высокой концентрации, ароматическое кольцо может все же реагировать с небольшим количеством оставшихся неперегруппированными ионов вследствие их большей реакционной способности. Вполне возможно, что некоторые карбониевые ионы будут реагировать с ароматическим кольцом прежде, чем они перегруппируются; низкая устойчивость, которая обусловливает перегруппировки первичных карбониевых ионов, делает их очень реакционноспособными.

Существует дополнительное доказательство (которое здесь не рассматривается) в пользу существования второго механизма алкилирования по Фриделю — Крафтсу. В этом механизме электрофилом является не карбониевый ион, а алкилгалогенид, сильно поляризованный комплексообразованием с кислотой Льюиса



и алкильная группа *в одну стадию* перемещается от галогена к ароматическому кольцу



Этот двойственный характер механизма не является чем-то исключительным и укладывается в обычную схему *нуклеофильного замещения в алифатическом ряду* (разд. 14.16), к которому, если рассматривать алкилгалогенид, как электрофил, можно отнести данную реакцию. Кроме того, первичные алкилгалогениды и метилгалогенид, по-видимому, реагируют по второму механизму, как и следовало *ожидать* исходя из их строения.

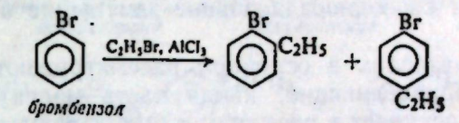
Алкилирование по Фриделю — Крафтсу — более сложный процесс, чем описано выше. Помимо других реакций, может происходить перегруппировка не только промежуточных карбониевых ионов, но иногда и уже образовавшихся алкилбензолов. При 80 °С, например, алкилирование бензола *н-* или *втор*-бутилхлоридом приводит к изобутилбензолу в качестве основного продукта; он получается при перегруппировке первоначально образовавшегося *втор*-бутилбензола.
(*Задача:* какой факт, приведенный на стр. 365, указывает на то, что изобутилбензол не может образоваться в результате перегруппировки *н-* или *втор*-бутильного карбониевого иона в изобутильный карбониевый ион?)

12.8. Ограничения для реакции алкилирования по Фриделю—Крафтсу

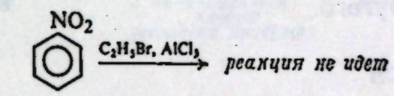
Мы рассмотрели два ограничения при алкилировании по Фриделю — Крафтсу: возможность перегруппировки алкильной группы и тот факт, что арилгалогениды нельзя использовать вместо алкилгалогенидов. В разд. 12.14 будет рассмотрено влияние температуры на ориентацию при получении полиалкилбензолов. Кроме того, существует ряд ограничений, возникающих вследствие влияния групп, уже имеющихся в ароматическом кольце. Дезактивация может быть настолько сильной, что реакция вообще не будет протекать, а активирование может быть настолько сильным, что потребуются специальные методы для контроля за реакцией.

Во-первых, ароматическое кольцо, менее реакционноспособное, чем в галогенбензолах, не алкилируется по Фриделю — Крафтсу. Таким обра-

зом, можно алкилировать бромбензол, но не нитробензол, бензойную кислоту или другие соединения, содержащие только *мета*-ориентанты. Алкильный карбониевый ион R^+, очевидно, менее реакционноспособен, чем ион нитрония NO_2^+ или другие электронодефицитные реагенты, применяемые при электрофильном замещении в ароматическом ряду.

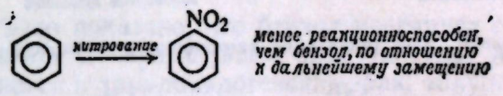


бромбензол



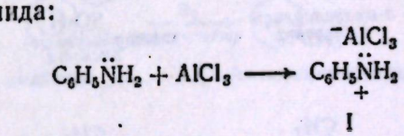
нитробензол

Во-вторых, необходимо соблюдать определенные предосторожности, чтобы избежать *полиалкилирования*. Из всех реакций электрофильного замещения только при алкилировании по Фриделю — Крафтсу в бензольное кольцо вводится группа, которая его активирует. При нитровании, например, в ароматическое кольцо вступает NO_2-группа; дезактивирующий эффект NO_2-группы затрудняет дальнейшее нитрование той же самой молекулы. По этой же причине редко происходит полисульфирование или полигалогенирование. При алкилировании по Фриделю — Крафтсу в ядро вводится алкильная группа, которая активирует ядро по отношению к дальнейшему алкилированию. Чтобы предотвратить полиалкилирование, обычно используют избыток алкилируемого соединения, так же как при галогенировании алканов (разд. 2.8).





Ароматические кольца с NH_2-, NHR- или NR_2-группами не вступают в реакцию алкилирования по Фриделю — Крафтсу, в частности, потому, что сильно основной азот связывает кислоту Льюиса, необходимую для ионизации алкилгалогенида:



Задача 12.4. Связывание кислотного катализатора основным азотом не является единственным фактором, препятствующим алкилированию, поскольку даже при использовании избытка катализатора реакция не идет. Исходя из строения комплекса (I), предложите возможное объяснение (разд. 11.16).

Несмотря на многочисленные ограничения, реакция Фриделя — Крафтса в ее различных видоизменениях (например, ацилирование, разд. 19.7) представляет собой очень ценный синтетический метод.

12.9. Реакции алкилбензолов

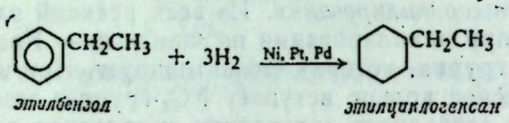
Наиболее важные реакции алкилбензолов приведены ниже на примере толуола и этилбензола; совершенно такие же свойства проявляют и соединения с другими боковыми цепями. Эти реакции (за исключением гидрирования и окисления) представляют собой **электрофильное замещение в ароматическом кольце или свободнорадикальное замещение в боковую алифатическую цепь.**

В следующих разделах в основном рассматриваются: а) экспериментальные условия, определяющие, какая часть молекулы (ароматическая или алифатическая) вступает в реакцию, и б) как каждый фрагмент молекулы влияет на свойства другого.

РЕАКЦИИ АЛКИЛБЕНЗОЛОВ

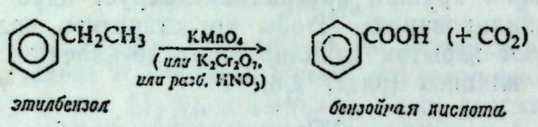
1. Гидрирование (разд. 12.10)

Пример:

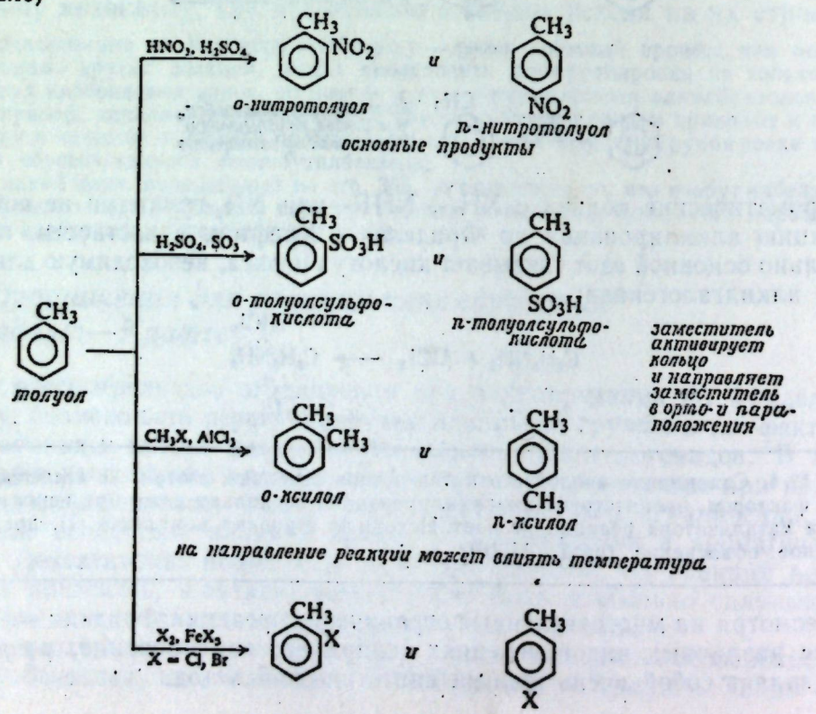


2. Окисление (разд. 12.11)

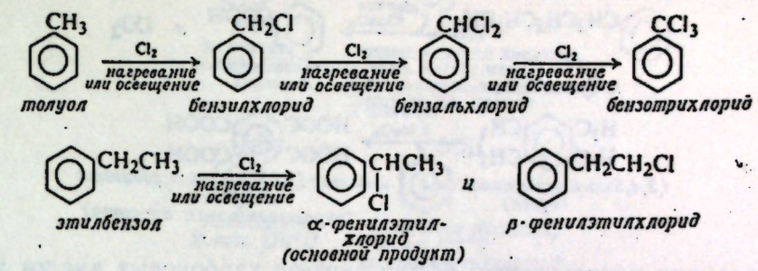
Пример:



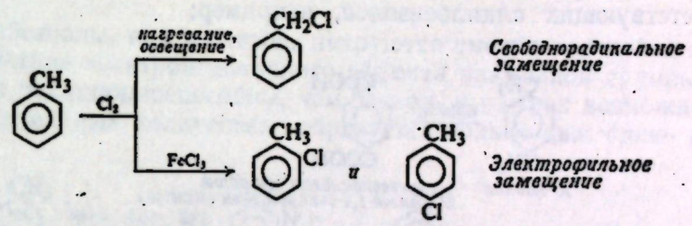
3. Замещение в кольце. Электрофильное замещение в ароматическом ряду (разд. 12.12—12.15)



4. Замещение в боковую цепь. Свободнорадикальное галогенирование (разд. 12.15—12.17)

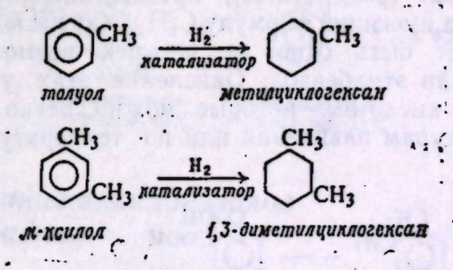


Замечание: сравнение реакций в кольцо и боковую цепь см. разд. 12.15



12.10. Гидрирование алкилбензолов

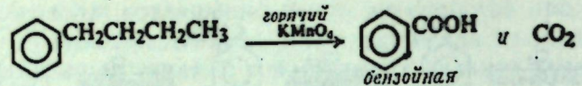
В разд. 10.5 было показано, что бензол реагирует с водородом в присутствии катализатора с образованием циклогексана. Аналогично алкилбензолы превращаются в алкилциклогексаны; так, толуол дает метилциклогексан, а *м*-ксилол — 1,3-диметилциклогексан. Во многих случаях наиболее важным методом получения чистого алкилциклогексана является гидрирование соответствующего алкилбензола.



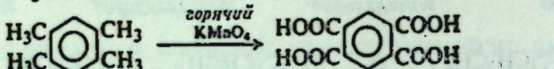
12.11. Окисление алкилбензолов

Хотя бензол и алканы совершенно нереакционноспособны по отношению к обычным окислителям ($KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$ и т. д.), алифатическая цепь в алкилбензолах легко подвергается окислению. Боковая цепь окисляется таким образом, что у кольца остается только карбоксильная группа (—COOH), которая указывает на положение исходной алкильной цепи. Чаще всего для этой цели используют перманганат калия, а реже — бихромат калия или разбавленную азотную кислоту. (Окисление боковой цепи

идет с большим трудом, чем окисление алкена, и требует длительной обработки горячим $KMnO_4$.)



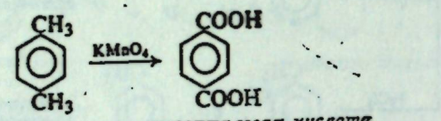
н-бутилбензол — *бензойная кислота*



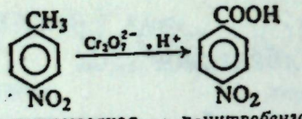
1,2,4,5-тетраметилбензол (дурол) — *бензол-1,2,4,5-тетракарбоновая кислота (пиромеллитовая кислота)*

Эта реакция используется: а) для синтеза карбоновых кислот и б) для идентификации алкилбензолов.

а) Синтез карбоновых кислот. Один из наиболее широко используемых методов получения ароматических карбоновых кислот заключается в окислении соответствующих алкилбензолов, например:

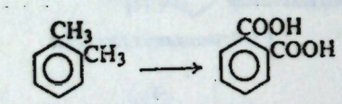


п-ксилол — *терефталевая кислота (бензол-1,4-дикарбоновая кислота)*

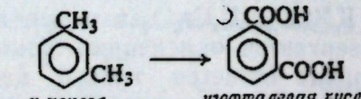


п-нитротолуол — *п-нитробензойная кислота*

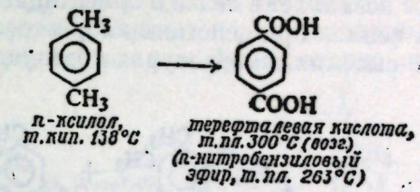
б) Идентификация алкилбензолов. Число и относительное положение боковых цепей можно определить, окисляя алкилбензол в соответствующую кислоту. Предположим, например, что необходимо идентифицировать неизвестный алкилбензол (разд. 12.28), представляющий собой жидкость с т. кип. 137—139 °С и имеющий формулу C_8H_{10}. Согласно данным табл. 12.1 (стр. 360), это может быть одно из четырех возможных соединений: *о-*, *м-* или *п-*ксилол или этилбензол. Окисление этих углеводородов приводит к различным кислотам, которые можно легко отличить друг от друга по их температурам плавления или по температурам плавления их производных.



о-ксилол, т.кип. 144 °С — *фталевая кислота, т.пл. 231 °С (п-нитробензиловый эфир, т.пл. 155 °С)*



м-ксилол, т.кип. 139 °С — *изофталевая кислота, т.пл. 348 °С (п-нитробензиловый эфир, т.пл. 215 °С)*



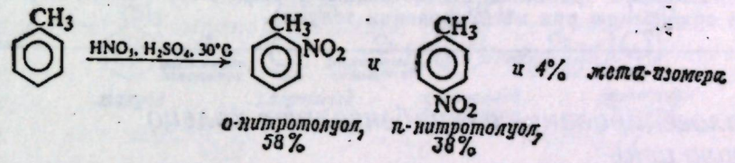
п-ксилол, т.кип. 138 °С — *терефталевая кислота, т.пл. 300 °С (возг.) (п-нитробензиловый эфир, т.пл. 263 °С)*



этилбензол, т.кип. 136 °С — *бензойная кислота, т.пл. 122 °С (п-нитробензиловый эфир, т.пл. 89 °С)*

12.12. Нитрование алкилбензолов

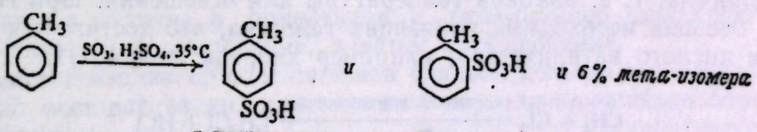
Алкилбензолы, как и бензол, нитруются смесью азотной и серной кислот. Вследствие электронодонорного эффекта алкильной группы алкилбензолы более реакционноспособны, чем бензол, и из трех возможных продуктов в значительных количествах образуется только два: *орто-* и *пара*-изомеры.



о-нитротолуол, 58% — *п-нитротолуол, 38%*

12.13. Сульфирование алкилбензолов

Как и при нитровании, алкильная группа активирует ядро и направляет входящую при сульфировании группу в *орто-* и *пара*-положения.



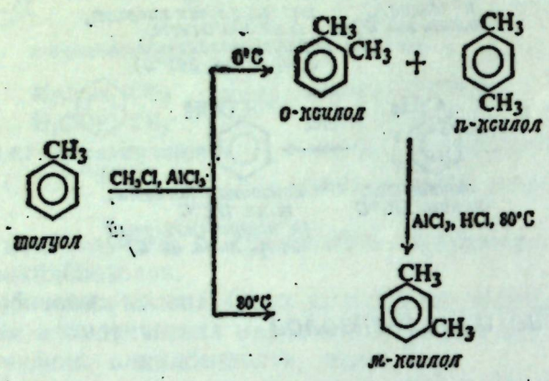
п-толуолсульфокислота, 62% — *о-толуолсульфокислота, 32%*

12.14. Алкилирование алкилбензолов по Фриделю—Крафтсу

Диалкилбензолы образуются при алкилировании алкилбензолов по реакции Фриделя — Крафтса. Эти диалкилбензолы в свою очередь могут алкилироваться дальше и в конце концов давать бензолы, содержащие максимальное число алкильных групп — шесть. Используя избыток углеводорода, каждую стадию можно достаточно хорошо контролировать и вводить только одну алкильную группу (ср. разд. 2.8).

Задача 12.5. К бензольному кольцу было присоединено *семь* метильных групп; при этом образовалось соединение с формулой $C_6(CH_3)_7^+AlCl_4^-$, которое отщепляет HCl и превращается в $C_{13}H_{20}$. Предложите возможные структуры обоих соединений.

Интересный вопрос возникает в связи с ориентацией. Толуол, например, дает в основном *о*- и *п*-ксилол при действии хлористого метила и $AlCl_3$ при 0 °С; однако при более высоких температурах образуется в основном *мета*-изомер.



Кроме того, образовавшиеся *о*- и *п*-ксилолы легко превращаются в *м*-ксилол при обработке $AlCl_3$ и HCl при 80 °С.

Задача 12.6. Используя принципы, рассмотренные в разд. 8.18, объясните влияние температуры на ориентацию при метилировании толуола.

12.15. Галогенирование алкилбензолов в кольцо и в боковую цепь

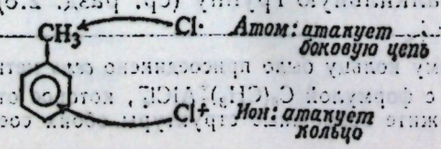
В алкилбензолах имеется два места для атаки галогенами: кольцо и боковая цепь. Выбирая соответствующие условия, можно контролировать направление реакции.

Галогенирование алканов требует условий, при которых образуются атомы галогена, т. е. высокой температуры или освещения. При галогенировании бензола необходима ионизация галогена, что достигается использованием кислого катализатора, например хлорида железа(III).

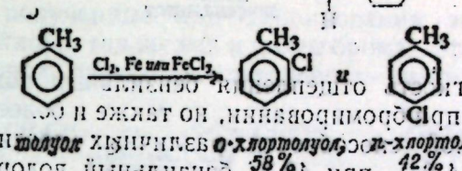
$$CH_4 + Cl_2 \xrightarrow{\text{нагревание или освещение}} CH_3Cl + HCl$$

$$C_6H_6 + Cl_2 \xrightarrow{FeCl_3\text{ на холоду}} C_6H_5Cl + HCl$$

Следовательно, направление атаки в толуоле должно определяться характером атакующей частицы и условиями реакции. Таким образом, если хлор пропускать в кипящий толуол, освещаемый ультрафиолетовым светом, то замещение идет исключительно в боковую цепь; в присутствии хлорида железа(III) без освещения замещение идет в основном в кольцо. [Сравните вышесказанное с проблемой замещения и присоединения при галогенировании алкенов (разд. 6.20): если атакующей частицей является атом, то происходит реакция замещения, если ион, то реакция присоединения.]

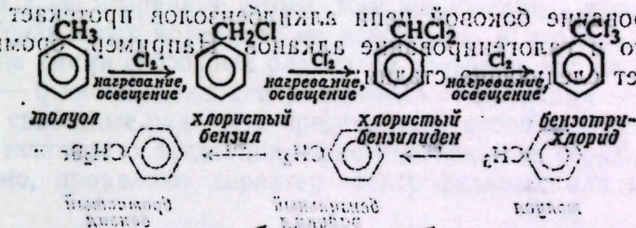


Галогенирование ядра, так же как нитрование и сульфирование, приводит в основном к *орто*- и *пара*-изомерам. Аналогичные результаты получены и для других алкилбензолов; бромирование протекает так же, как хлорирование.



При галогенировании в боковую цепь, так же как и при галогенировании алканов, возможно образование полигалогенидов; даже когда реакцию останавливают на стадии моногалогензамещенного, возможно образование смеси изомеров.

Галогенирование толуола в боковую цепь может дать последовательно моно-, ди- и трихлорпроизводные. Они известны под названиями: *хлористый бензил*, *хлористый бензилиден* и *бензотрихлорид*; эти соединения являются важными промежуточными продуктами в синтезе спиртов, альдегидов и кислот.

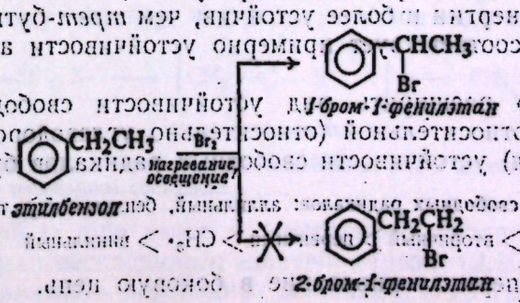


12.16. Бромирование алкилбензолов в боковую цепь: ориентация и реакционная способность

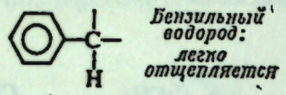
Между реакциями хлорирования и бромирования боковых цепей есть очень важное отличие в ориентации и реакционной способности. Сначала рассмотрим бромирование, а затем хлорирование.

В алкилбензолах с более сложной боковой цепью, чем метил, имеется несколько мест для атаки, и, следовательно, можно ожидать образования смеси изомеров.

Теоретически этилбензол может дать два продукта: 1-бром- и 2-бром-1-фенилэтаны. Несмотря на фактор вероятности, который благоприятствует образованию 2-бром-1-фенилэтана в соотношении 3 : 2, фактически образуется *только* 1-бром-1-фенилэтан. Очевидно, предпочтительным будет отщепление водородов, связанных с атомом углерода, соседним с ароматическим кольцом.



Атомы водорода, находящиеся у атома углерода, связанного с ароматическим кольцом, называются **бензильными водородами.**

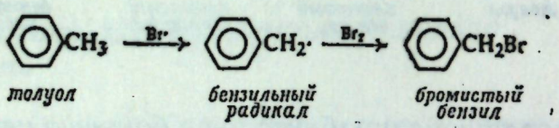


Относительная легкость отщепления бензильных водородов показана не только ориентацией при бромировании, но также и более точным путем — сравнением реакционной способности различных соединений. Согласно экспериментам (разд. 4.24), при 40 °С бензильный водород в толуоле в 3,3 раза более реакционноспособен по отношению к атомам брома, чем третичный водород в алкане, и почти в 100 млн. раз реакционноспособнее, чем водород в метане.

Исследование других свободнорадикальных реакций показало, что это общее правило: бензильные водороды исключительно легко отщепляются и в этом отношении аналогичны аллильным водородам. Теперь можно расширить ряд реакционной способности, приведенный в разд. 6.21:

Легкость отщепления атомов водорода: аллильный, бензильный > третичный > > вторичный > первичный > CH_4 > винильный

Галогенирование боковой цепи алкилбензолов протекает по тому же механизму, что и галогенирование алканов. Например, бромирование толуола включает следующие стадии:



Бензильные водороды необычайно легко отщепляются, и это означает, что бензильные радикалы очень легко образуются.

Легкость образования свободных радикалов: аллильный, бензильный > третичный > > вторичный > первичный > $CH_3\cdot$ > винильный

И вновь возникает вопрос, находятся ли эти факты в соответствии с правилом: *чем устойчивее радикал, тем быстрее он образуется*? Будет ли быстро образующийся бензильный радикал относительно устойчивым?

Энергии диссоциации связей, приведенные в табл. 2.1 (стр. 50), показывают, что для образования бензильного радикала из 1 моля толуола требуется только 78 ккал ($326{,}57\cdot10^3$ Дж) по сравнению с 91 ккал ($381{,}0\cdot10^3$ Дж) для образования *трет*-бутильного радикала и 77 ккал ($322{,}38\cdot10^3$ Дж) для образования аллильного радикала. Если сравнивать с углеводородами, из которых они образуются, то бензильный радикал содержит меньше энергии и более устойчив, чем *трет*-бутильный радикал. Его устойчивость соответствует примерно устойчивости аллильного радикала.

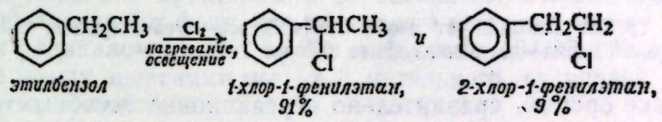
Теперь можно расширить ряд устойчивости свободных радикалов (разд. 6.21). Ряд относительной (относительно углеводорода, из которого образуется радикал) устойчивости свободных радикалов будет следующий:

Устойчивость свободных радикалов: аллильный, бензильный > третичный > > вторичный > первичный > $CH_3\cdot$ > винильный

Рассмотрим теперь хлорирование в боковую цепь.

12.17. Хлорирование алкилбензолов в боковую цепь: ориентация и реакционная способность. Полярные факторы при свободнорадикальных реакциях

Продукты, полученные при хлорировании этилбензола, указывают на то, что атомы хлора, так же как и атомы брома, предпочтительно атакуют бензильный водород, однако избирательность значительно меньше.

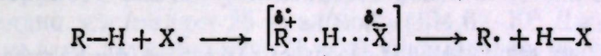


Этого и следовало ожидать: более реакционноспособный хлор имеет меньшую селективность (разд. 4.30).

Теперь рассмотрим результаты экспериментов. В условиях, когда относительная реакционная способность по отношению к хлору третичных, вторичных и первичных водородов составляет 5,0 : 3,8 : 1,0, относительная реакционная способность бензильного водорода в толуоле только 1,3. Несмотря на устойчивость образующихся свободных радикалов, бензильные водороды *менее* реакционноспособны по отношению к атомам хлора, чем третичные и даже вторичные атомы. Как же объяснить такое неожиданное поведение бензильных водородов по отношению к атомам хлора?

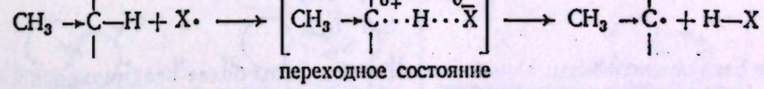
Изучение химии свободных радикалов показало, что на их реакции могут влиять — и иногда даже контролировать эти реакции — **полярные факторы**. Хотя свободные радикалы представляют собой нейтральные частицы, они имеют некоторую тенденцию присоединять или терять электроны и, следовательно, проявляют характер электрофильных или нуклеофильных реагентов.

При галогенировании вследствие электроотрицательности галогена атакуемый радикал является *электрофилом*. В переходном состоянии за счет органической группы галоген удерживает больше электронов, чем дает. Таким образом, переходное состояние является *полярным*:



Устойчивость переходного состояния и, следовательно, скорость реакции зависит от способности органической части молекулы не только делокализовать неспаренный электрон, но также и делокализовать частичный положительный заряд.

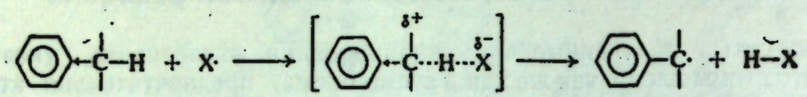
При галогенировании простых алканов полярный фактор не учитывался, поскольку порядок изменения реакционной способности — третичный > вторичный > первичный > CH_4 — сохранялся независимо от того, какой фактор преобладал. Алкильные группы могут способствовать делокализации как положительного заряда, благодаря их электронодонорному индуктивному эффекту, так и неспаренного электрона (разд. 12.20).



Алкильная группа делокализует и неспаренный электрон и положительный заряд, и таким образом стабилизует переходное состояние

В бензильной группе имеется заместитель, фенил, который способствует делокализации неспаренного электрона (разд. 12.19) и, таким образом, стремится стабилизовать переходное состояние; с другой стороны, фениль-

ная группа проявляет *электроноакцепторный* индуктивный эффект, который усиливает частичный положительный заряд и, таким образом, стремится дестабилизовать переходное состояние.



переходное состояние

Фенильная группа делокализует свободный электрон—стабилизующее влияние—и усиливает положительный заряд—дестабилизующее влияние

При атаке бромом, сравнительно нереакционноспособным (разд. 2.25), переходное состояние достигается в процессе реакции позднее: связь углерод — водород в значительной мере разорвана и органическая группа уже приобрела в значительной степени характер свободного радикала. Делокализация свободного электрона — важный фактор при определении устойчивости переходного состояния (хотя на реакционную способность может сильно *влиять* и полярный фактор).

При отщеплении бензильного водорода атомом брома наблюдалась высокая реакционная способность, которую и следовало ожидать при образовании устойчивого бензильного радикала.

Напротив, при атаке очень реакционноспособным атомом хлора переходное состояние достигается в процессе реакции рано: связь углерод — водород только растянута и органическая группа еще не приобрела характера свободного радикала. Делокализация свободного электрона уже не является решающим фактором; на реакционную способность сильно влияет полярный фактор.

Относительное влияние этих двух факторов при хлорировании толуола предсказать нельзя. Они, вероятно, почти одинаковы, причем дезактивация вследствие индуктивного эффекта и активация вследствие делокализации свободного электрона компенсируют друг друга. Однако совершенно ясно, что, несмотря на устойчивость образовавшегося свободного радикала, бензильные водороды *не* очень реакционноспособны в реакции хлорирования.

При хлорировании делокализация свободного электрона *менее* важна по сравнению с полярным фактором, поскольку более электроотрицательный атом хлора электрофильнее атома брома. Действительно, именно электроотрицательность хлора является причиной различного поведения хлора и брома: она обусловливает прочность связи водород — хлор, и, следовательно (разд. 2.22), высокую реакционную способность атома хлора.

Задача 12.7. В условиях хлорирования, когда соблюдается соотношение относительной реакционной способности третичных, вторичных и первичных водородов, составляющее 5,0 : 3,8 : 1,0, атомы водорода этилбензола дают следующие относительные реакционные способности из расчета на один атом водорода:

$$\underset{3,3}{C_6H_5-\overset{\alpha}{C}H_2-\underset{0,2}{\overset{\beta}{C}H_3}}$$

Объясните следующие факты: а) α-бензильные водороды более реакционноспособны, чем в толуоле (относительная реакционная способность 1,3); б) β-водороды значительно менее реакционноспособны, чем в этане (относительная реакционная способность 1,0).

Задача 12.8. Объясните следующий порядок изменения реакционной способности по отношению к свободнорадикальному хлорированию следующих *n*-замещенных толуолов:

$$n\text{-}CH_3C_6H_4CH_3 > C_6H_5CH_3 > n\text{-}ClC_6H_4CH_3 > n\text{-}NCC_6H_4CH_3$$

12.18. Резонансная стабилизация свободного аллильного радикала

Теперь, когда мы знакомы с теорией резонанса, можно объяснить порядок изменения устойчивости свободных радикалов исходя из *делокализации неспаренного электрона.*

Рассмотрим устойчивость свободного аллильного радикала. Для этого сравним две реакции: диссоциацию метана с образованием метильного радикала и диссоциацию пропилена с образованием аллильного радикала. Как можно объяснить тот факт, что различие в энергиях между пропиленом и аллильным радикалом на (102 — 77) = 25 ккал ($104{,}67 \cdot 10^3$ Дж) меньше, чем различие между энергиями метана и метильного радикала? Рассмотрим структуры этих радикалов.

$$\underset{\text{метан}}{CH_4} \longrightarrow \underset{\substack{\text{метильный}\\ \text{радикал}}}{CH_3\cdot} + H\cdot \qquad \Delta H = +102 \text{ ккал}$$

$$\underset{\text{пропилен}}{CH_2{=}CH{-}CH_3} \longrightarrow \underset{\text{аллильный радикал}}{CH_2{=}CH{-}CH_2\cdot} + H\cdot \qquad \Delta H = +77 \text{ ккал}$$

Метан, метильный радикал и пропилен могут быть удовлетворительно представлены каждый одной структурой (гиперконъюгация в пропилене не важна по сравнению с рассматриваемыми эффектами).

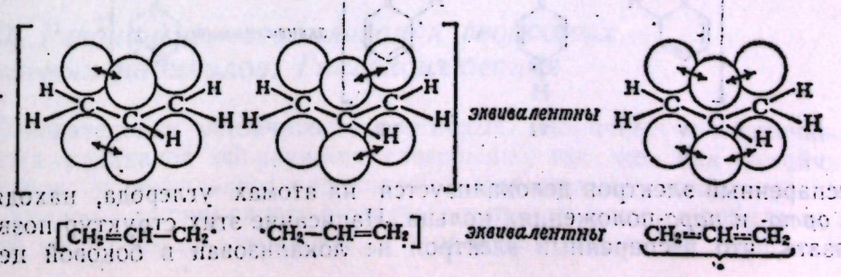
Для аллильного радикала возможны две структуры (I и II), которые различаются только положением двойной связи и неспаренного электрона. Эти структуры совершенно эквивалентны и, следовательно, обладают одинаковой устойчивостью.

$$\underset{\text{I}}{[CH_2{=}CH{-}CH_2\cdot} \qquad \underset{\text{II}}{\cdot CH_2{-}CH{=}CH_2]} \text{ эквивалентны } \underline{CH_2{\cdots}CH{\cdots}CH_2}$$

Аллильный радикал представляет собой резонансный гибрид структур I и II. Как гибрид, он более устойчив, т. е. содержит меньше энергии, чем каждая из резонирующих структур. Говорят, что аллильный радикал *стабилизован вследствие резонанса.* Стабилизация вследствие резонанса нескольких структур равной устойчивости довольно велика; в данном случае она, очевидно, составляет 25 ккал/моль ($104{,}67 \cdot 10^3$ Дж).

Написание этих двух структур (I и II) указывает на то, что каждая углерод-углеродная связь в аллильном радикале не является ни двойной, ни простой, а гибридной (*наполовину двойной* и *наполовину простой*). Свободный электрон не локализован ни на одном из углеродов: он *делокализован*, причем в равной степени распределен между двумя концевыми атомами углерода.

Что означает подобный резонанс с точки зрения теории молекулярных орбиталей? Считается, что в каждой из участвующих структур I и II неспаренный электрон занимает *p*-орбиталь тригонально связанного углерода. Перекрывание этой *p*-орбитали с π-облаком двойной связи приводит к делокализации свободного электрона и стабилизации радикала.



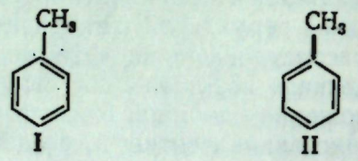
Здесь и ниже говорят о «делокализации свободного электрона». На самом деле в каждом случае делокализовано больше электронов, чем один неспаренный. В данном случае делокализованы три электрона: электроны двойной связи и неспаренный электрон; каждый электрон участвует в связывании трех ядер.

12.19. Резонансная стабилизация свободного бензильного радикала

Рассмотрим устойчивость бензильного радикала $C_6H_5CH_2^{\cdot}$. Из данных энергий диссоциации связей (табл. 2.1) видно, что для образования бензильного радикала из толуола требуется на (102 — 78) = 24 ккал/моль ($100{,}48 \cdot 10^3$ Дж/моль) меньше, чем для образования метильного радикала из метана

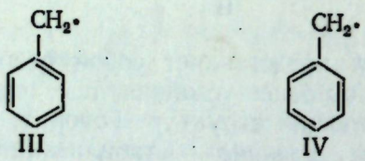
$$\underset{\text{толуол}}{C_6H_5CH_3} \longrightarrow \underset{\substack{\text{бензильный}\\ \text{радикал}}}{C_6H_5CH_2^{\cdot}} + H^{\cdot} \qquad \Delta H = +78 \text{ ккал}$$

Рассмотрим возможные структуры. Толуол имеет бензольное кольцо и, следовательно, представляет собой гибрид двух структур Кекуле I и II



I II

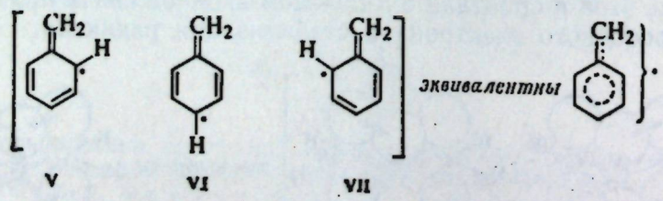
Аналогично бензильный радикал является гибридом двух структур Кекуле III и IV



III IV

Этот резонанс приводит к стабилизации, т. е. понижению содержания энергии. Однако резонанс, включающий структуры Кекуле, стабилизует в одинаковой степени и молекулу и радикал и, следовательно, не должен влиять на *различие* в содержании их энергии. При отсутствии других факторов можно было бы ожидать, что энергия диссоциации связи для бензильного водорода будет примерно такой же, как и для атомов водорода метана (рис. 12.1).

При дальнейшем рассмотрении обнаруживается, что для бензильного радикала можно написать три дополнительные структуры: V, VI и VII В этих структурах имеется двойная связь между боковой цепью и кольцом



V VI VII

и неспаренный электрон делокализуется на атомах углерода, находящихся в *орто-* и *пара*-положениях кольца. Написание этих структур позволяет показать, что неспаренный электрон не локализован в боковой цепи, а

делокализован, будучи распределен по кольцу. Для молекулы толуола написать такие структуры нельзя.

Радикал стабилизован вкладами трех структур (V — VII), которые невозможны для молекулы. Таким образом, резонансная стабилизация бензильного радикала больше, чем толуола. Эта необычайно большая стабилизация радикала составляет 24 ккал/моль ($100{,}48 \cdot 10^3$ Дж/моль) (рис. 12.1).

Говорят, что бензильный радикал *стабилизован вследствие резонанса*. При использовании этого выражения следует помнить, что на самом деле имеется в виду: бензильный радикал стабилизован вследствие резонанса в *значительно большей степени*, чем углеводород, из которого он образуется.

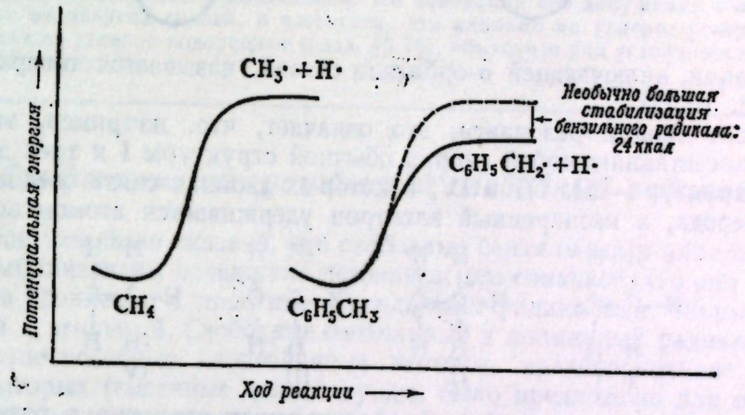
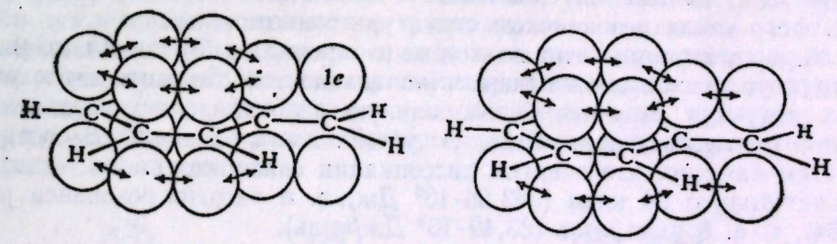


Рис. 12.1. Молекулярная структура и скорость реакции.
Бензильный радикал, стабилизованный вследствие резонанса, образуется быстрее, чем метильный радикал.

Согласно теории атомных орбиталей, делокализация возникает в результате перекрывания *p*-орбитали, занимаемой неспаренным электроном с π-облаком кольца.

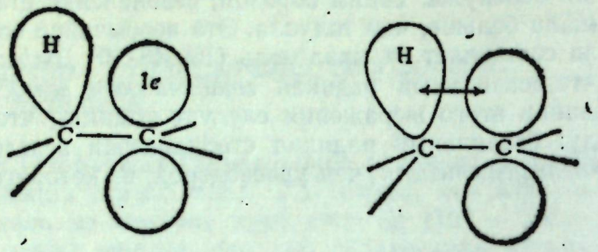


Задача 12.9. Считают, что в бензильном радикале атомы водорода боковой цепи лежат в плоскости кольца. Почему?

12.20. Резонансная стабилизация свободных алкильных радикалов. Гиперконъюгация

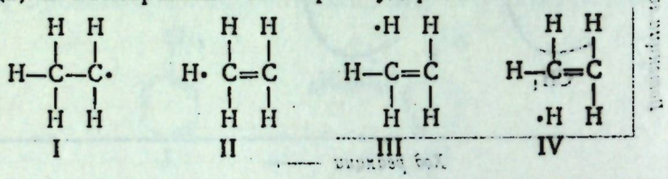
Относительная устойчивость третичных, вторичных и первичных алкильных радикалов объясняется совершенно так же, как устойчивость аллильного и бензильного радикалов: *делокализацией неспаренного электрона*, причем в данном случае в результате перекрывания *p*-орбитали, занимаемой неспаренным электроном, и σ-орбитали алкильной группы. В ре-

зультате этого перекрывания три электрона — неспаренный электрон и пара электронов связи углерод — водород — помогают в какой-то степени удерживать вместе три ядра: два атома углерода и один атом водорода. Этот тип



делокализации, включающей σ-орбитали связей, называется **гиперконъюгацией** (разд. 10.17).

Согласно теории резонанса, это означает, что, например, этильный радикал представляет собой гибрид обычной структуры I и трех дополнительных структур — II, III и IV, в которых двойная связь соединяет два атома углерода, а неспаренный электрон удерживается атомом водорода.



Каждая из этих «несвязанных» резонансных структур в отдельности кажется странной, но, взятые вместе, они обозначают, что углерод-водородная связь немного короче простой связи и что неспаренный электрон в какой-то мере распределен между атомами водорода. Вклады этих неустойчивых структур не так важны, как, например, резонансные структуры аллильного радикала, и в результате стабилизация не столь велика. Однако считают, что этот вклад стабилизует этильный радикал на 5 ккал ($20{,}93 \cdot 10^3$ Дж) больше по сравнению с метильным (102—97; разд. 4.26) для которого такие резонансные структуры невозможны.

Если распространить этот подход на изопропильный радикал, то вместо трех структур здесь возможны шесть (*напишите их*). Большее число участвующих структур означает более сильную делокализацию неспаренного электрона и, следовательно, бо́льшую устойчивость радикала. В соответствии с этим найдено, что энергия диссоциации связи изопропил — водород составляет только 94 ккал ($393{,}56 \cdot 10^3$ Дж), т. е. энергия резонанса равна (102—94), т. е. 8 ккал/моль ($33{,}49 \cdot 10^3$ Дж/моль).

Для *трет*-бутильного радикала возможно девять таких структур (*напишите их*). В данном случае энергия диссоциации связи составляет 91 ккал ($381{,}0 \cdot 10^3$ Дж), т. е. энергия резонанса равна (102—91), или 11 ккал/моль ($46{,}05 \cdot 10^3$ Дж/моль).

Таким образом, устойчивость и, следовательно, легкость образования бензильного или аллильного радикала обусловлены резонансом, вследствие которого неспаренный электрон делокализован между атомами углерода кольца или двойной связи. Относительная устойчивость алкильных радикалов (третичный > вторичный > первичный) определяется гиперконъюгацией — резонансом, в результате которого неспаренный электрон распределяется между атомами водорода. В каждом случае делокализация происходит в результате перекрывания *p*-орбитали, занимаемой неспаренным электроном, с π-облаком двойной связи или бензольного кольца или с орбиталями σ-связи.

В отличие от структур, используемых для изображения гиперконъюгации алкенов (разд. 10.17), структуры II — IV имеют столько же связей, сколько и классическая структура I. Поэтому обсужденный в этом разделе тип гиперконъюгации называется *изовалентной гиперконъюгацией* и обычно считается более важным, чем *гиперконъюгация «с жертвой» связи*, рассмотренная выше.

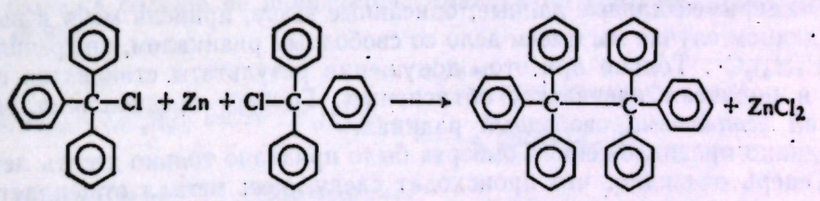
Задача 12.10. Прочность связи, удерживающей водород в боковой цепи *м*-ксилола, такая же, как в толуоле; в *о*- и *п*-ксилолах она на 3—4 ккал ($12{,}56 \cdot 10^3$ —$16{,}75 \cdot 10^3$ Дж) ниже. Как вы объясните эти различия?

Задача 12.11. Дьюар (стр. 321) рассматривает делокализацию неспаренного электрона как основной фактор, стабилизующий свободные радикалы, такие, как аллильный, но считает гиперконъюгацию сомнительной. На основании его допущения о влиянии гибридизации на энергии связей, в частности, что влияние на углерод-углеродные связи больше, чем на углерод-водородные (разд. 10.18), объясните ряд устойчивости алкильных свободных радикалов.

12.21. Трифенилметил: устойчивый свободный радикал

Выше уже было сказано, что свободные бензильный и аллильный радикалы стабилизованы вследствие резонанса; это означает, что они устойчивы только в сравнении с простыми алкильными радикалами, такими, как метильный и этильный. Свободные бензильный и аллильный радикалы—очень реакционноспособные неустойчивые частицы, кратковременное существование которых (тысячные доли секунды) было предложено для объяснения некоторых экспериментальных данных. В лабораториях нет сосудов с этикетками «бензильные радикалы» или «аллильные радикалы». Существует ли какое-нибудь прямое доказательство существования свободных радикалов?

В 1900 г. в журнале «Journal of the American Chemical Society» и в «Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft» появилась интересная статья; ее автором был молодой химик, родившийся в России, Мозес Гомберг, работавший в то время в Мичиганском университете. Гомберг занимался исследованием полностью фенилированных алканов. Он получил тетрафенилметан (ряд химиков прежде пытались осуществить этот синтез, но безуспешно) и поставил задачу синтезировать гексафенилэтан. Имея трифенилхлорметан (разд. 12.6), он проводил синтез так, как сделал бы это сегодня; посредством реакции Вюрца он пытался соединить вместе две трифенилметильные группы.



трифенилхлорметан, 2 моля — *гексафенилэтан*

Поскольку натрий дает плохие результаты, Гомберг использовал мелко раздробленное серебро, ртуть или цинковую пыль. Он оставлял бензольный раствор трифенилхлорметана над одним из этих металлов и затем отфильтровывал раствор от галогенида металла. После упаривания бензола оставалось белое кристаллическое вещество, которое после кристаллизации плавилось при 185 °С; он думал, что это гексафенилэтан.

Как всегда, Гомберг проанализировал новое вещество на содержание углерода и водорода. К его удивлению, анализ дал 88% углерода и 6% водорода, т. е. в сумме только 94%. Думая, что сожжение прошло не полностью, он повторил анализ, на этот раз более тщательно и в более жестких условиях; однако результаты были такие же, как и в первом случае. Повторив анализы образцов, полученных как из трифенилхлорметана, так и из трифенилбромметана и очищенных кристаллизацией из различных растворителей, он убедился, что получил не углеводород гексафенилэтан, а соединение, содержащее 6% какого-то другого элемента, возможно кислорода.

Кислород мог попасть из примесей в металлах, но такие же результаты были получены и при использовании исключительно чистых образцов металлов, тщательно очищенных от кислорода.

Кислород мог попасть из воздуха, хотя Гомберг не мог предположить, как молекула кислорода может реагировать с углеводородом при комнатной температуре. Он провел реакцию снова, но на этот раз в атмосфере двуокиси углерода. После фильтрования раствора (также в атмосфере двуокиси углерода) и упаривания растворителя он получил вещество с температурой плавления не 185 °С; это оказалось совершенно другое соединение, значительно более растворимое в бензоле, чем вещество с т. пл. 185 °С, и имеющее более низкую температуру плавления. Данные анализа этого вещества после очистки соответствовали гексафенилэтану: 93,8% углерода и 6,2% водорода*.

При растворении этого нового вещества в бензоле образовывался желтый раствор. При добавлении в сосуд небольшого количества воздуха желтая окраска исчезала, но через несколько минут появлялась снова. При добавлении новых порций кислорода повторялось то же: окраска исчезала, а затем медленно появлялась. Наконец, окраска исчезала совсем; при упаривании раствора оставалось первое вещество с т. пл. 185 °С.

Охлажденный до 0 °С раствор нового вещества быстро поглощал не только кислород, но также и галогены; даже растворы обычно нереакционноспособного иода мгновенно обесцвечивались.

Соединение с температурой плавления 185 °С было перекисью $(C_6H_5)_3C—O—O—C(C_6H_5)_3$. Гомберг показал это, получив его иным путем. Продуктами реакций с галогенами были трифенилгалогенметаны $(C_6H_5)_3C—X$.

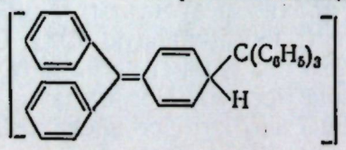
Если полученное им новое вещество действительно было гексафенилэтаном, то оно вело себя очень странно. Расщепление углерод-углеродной связи такими мягкими реагентами, как кислород и иод, было неизвестно химикам-органикам.

«Экспериментальные данные, описанные выше, привели меня к выводу, что в данном случае мы имеем дело со свободным радикалом, трифенилметилом $(C_6H_5)_3C\cdot$. Только при этом допущении результаты становятся понятными и получают адекватное объяснение». Гомберг предположил, что он получил *устойчивый* свободный радикал.

Однако предположение Гомберга было признано только десять лет спустя. Теперь очевидно, что происходит следующее: металл отщепляет атом

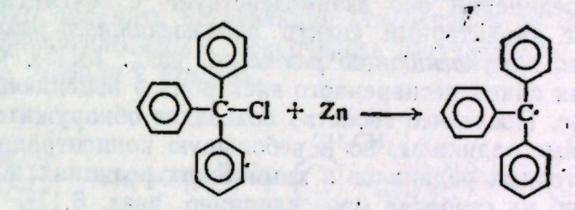
---

* Согласно более новым данным, димером трифенилметильного радикала является не гексафенилэтан, а 4-трифенилметил-1-дифенилметиленциклогексадиен-2,5

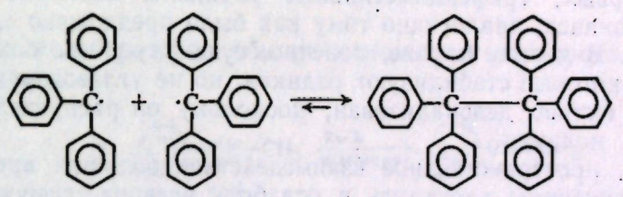


(Г. Штиаб, Гейдельбергский университет, 1970 г.). — *Прим. ред.*

хлора от трифенилхлорметана с образованием свободного радикала трифенилметила; два этих радикала соединяются с образованием гексафенилэтана. Но эта углерод-углеродная связь очень непрочна и даже при комнатной температуре может разорваться с образованием радикалов. Таким образом, существует равновесие между свободными радикалами и углеводородом. Хотя это равновесие сдвинуто в сторону углеводорода, любой раствор гексафенилэтана содержит заметное количество свободных трифенилметильных радикалов. Количество вещества, существующего в виде свободных радикалов, составляет около 2% в 1 М растворе, 10% в 0,01 М растворе и почти 100% в очень разбавленных растворах. Поэтому не будет ошибкой, если на сосуде с разбавленным раствором этого вещества написать «трифенилметильные радикалы».

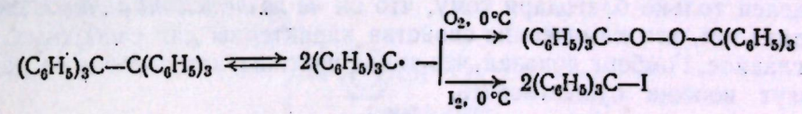


трифенилхлорметан *трифенилметил*



трифенилметил, желтый *гексафенилэтан, бесцветный*

Трифенилметил имеет желтую окраску, а гексафенилэтан и перекись бесцветны. Раствор гексафенилэтана желтый, потому что в равновесной смеси присутствуют трифенилметильные радикалы. При добавлении кислорода трифенилметил быстро реагирует с образованием перекиси, и желтая окраска исчезает. Часть гексафенилэтана диссоциирует для восстановления равновесия, и раствор вновь окрашивается в желтый цвет. Только когда вся смесь гексафенилэтана и трифенилметана превратится в перекись, желтая окраска больше не появляется. Аналогично трифенилметил реагирует с иодом



гексафенилэтан трифенилметильный радикал

Таким образом, гексафенилэтан вступает в эти удивительные реакции, диссоциируя сначала на трифенилметильные радикалы, которые, хотя и необычно устойчивы для свободных радикалов, тем не менее являются очень реакционноспособными частицами.

Получены многие другие гексаарилэтаны, и существование триарилметильных свободных радикалов доказано несколькими способами; в дейст-

вительности некоторые из этих соединений, по-видимому, существуют целиком в виде свободных радикалов даже в твердом состоянии. Наиболее убедительным доказательством свободнорадикальной природы этих соединений являются свойства, которые непосредственно обусловлены неспаренным электроном, наличие которого характерно для свободного радикала. Два электрона, которые занимают одну и ту же орбиталь и составляют таким образом пару, имеют противоположные спины (разд. 1.6); магнитные моменты, соответствующие их спинам, компенсируют друг друга. Но, согласно определению (разд. 2.12), нечетный электрон свободного радикала не спарен и, следовательно, эффект спина не компенсирован. Этот спин определяет суммарный магнитный момент свободного радикала. Этот магнитный момент проявляется двумя путями: а) соединение *парамагнитно*, т. е. в отличие от других соединений оно взаимодействует с магнитным полем; б) соединение дает характерный спектр *парамагнитного резонанса* (или спектр *электронного парамагнитного резонанса*, разд. 13.15), который зависит от ориентации спина неспаренного электрона в изменяющемся внешнем магнитном поле. Последнее свойство позволяет обнаружить не только устойчивые свободные радикалы, но и небольшую концентрацию короткоживущих промежуточных радикалов в химических реакциях, и может даже дать информацию об их строении (см., например, разд. 6.17).

Значительная диссоциация гексафенилэтана обусловлена двумя факторами. Во-первых, трифенилметильные радикалы необычно устойчивы вследствие резонанса, аналогично тому как было предложено для бензильного радикала. В данном случае, конечно, существует еще большее число структур (36), которые стабилизуют радикал, но не углеводород; неспаренный электрон сильно делокализован, поскольку он распределен по трем ароматическим кольцам.

Во-вторых, пространственное взаимодействие больших ароматических колец имеет тенденцию растянуть и ослабить углерод-углеродную связь, соединяющую трифенилметильные группы. После того как радикалы образовались, объемистые группы затрудняют подход атомов углерода друг к другу на расстояние, достаточно близкое, чтобы образовалась связь. Строение молекулы сильно влияет на энергию связи; об этом свидетельствует тот факт, что энергия диссоциации углерод-углеродной связи в этане составляет 84 ккал ($351{,}65 \cdot 10^3$ Дж), в 1,2-дифенилэтане — 47 ккал ($196{,}78 \cdot 10^3$ Дж), а в гексафенилэтане — только 11 ккал ($46{,}05 \cdot 10^3$ Дж); длина связи углерод — углерод в гексафенилэтане равна 1,58 Å ($15{,}8 \cdot 10^{-2}$ нм) по сравнению с длиной обычной простой углерод-углеродной связи 1,54 Å ($15{,}4 \cdot 10^{-2}$ нм).

Трудно переоценить значение работ Гомберга в химии свободных радикалов и вообще в органической химии. Хотя трифенилметильный радикал был выделен только благодаря тому, что он *не является типичным* свободным радикалом, его химические свойства характерны для свободных радикалов; главное, Гомберг доказал, что такие частицы, как свободные радикалы, могут вообще существовать.

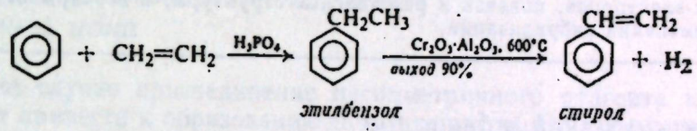
Задача 12.12. Значение ΔH для диссоциации гексафенилэтана составляет 11 ккал/моль ($46{,}05 \cdot 10^3$ Дж/моль), $E_{акт}$ 19 ккал/моль ($79{,}55 \cdot 10^3$ Дж/моль). а) Нарисуйте график изменения потенциальной энергии реакции. б) Какова энергия активации обратной реакции — соединения трифенилметильных радикалов? в) Как объяснить этот необычный факт? (Ср. с разд. 2.19.)

Задача 12.13. При растворении 1,5 г дифенилтетра-(*о*-толил)этана в 50 г бензола температура плавления растворителя понижается на 0,5 °С (криоскопическая константа для бензола 5 °С). Объясните эти результаты.

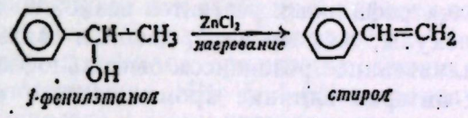
12.22. Получение алкилбензолов. Сопряжение с кольцом

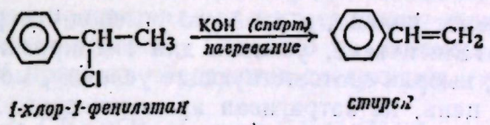
Ароматический углеводород с двойной связью в боковой цепи можно получить теми же методами, что и простые алкены (разд. 5.13 и 5.16). В общем случае эти методы заключаются в отщеплении атомов или групп от двух соседних атомов углерода. Наличие ароматического кольца в молекуле влияет на ориентацию элиминирования и на легкость, с которой она проходит.

В промышленном масштабе обычно проводят *дегидрирование*. Например, **стирол** — наиболее важный представитель алкенилбензолов и, возможно, наиболее широко используемое в синтезах ароматическое соединение — можно получить нагреванием этилбензола до 600 °С в присутствии катализатора. Этилбензол в свою очередь получается по реакции Фриделя — Крафтса из бензола и этилена.

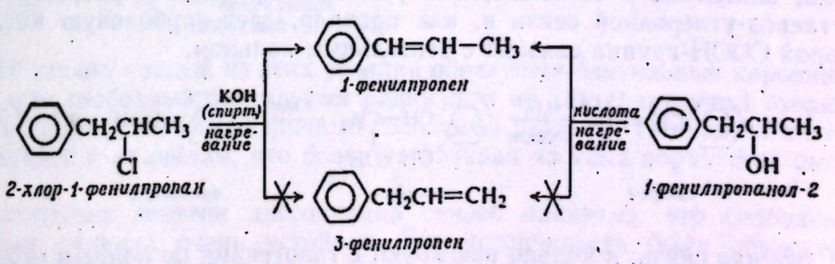


Однако в лаборатории обычно используют дегидрогалогенирование и дегидратацию.



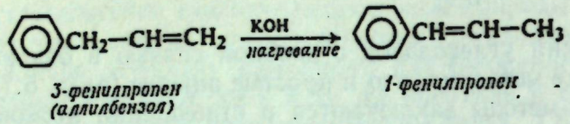


Дегидрогалогенирование 2-хлор-1-фенилпропана или дегидратация 1-фенилпропанола-2 может привести к двум соединениям: 1- или 3-фенилпропену. В действительности образуется только первое соединение. В разд. 5.15 и 5.22 было показано, что при элиминировании, когда возможно образование изомерных алкенов, предпочтительно получается наиболее устойчивый алкен

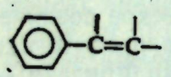


По-видимому, так же обстоит дело и в данном случае. Большая устойчивость 1-фенилпропена по сравнению с его изомером подтверждается легкостью

превращения 3-фенилпропена в 1-фенилпропен при обработке горячим раствором щелочи.



Двойная связь, отделенная от бензольного кольца одной простой связью, называется *сопряженной с кольцом*. Такое сопряжение обусловливает необычную устойчивость молекулы. Эта устойчивость влияет не только на ориентацию при элиминировании, но также (разд. 27.7) на его легкость



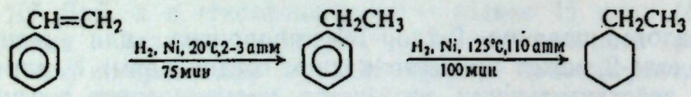
Двойная связь, сопряженная с кольцом: *очень устойчивая система*

Задача 12.14. Объясните устойчивость алкенов, аналогичных стиролу, исходя: а) из делокализации π-электронов, показав и резонансные структуры, и перекрывание орбиталей, и б) из изменения гибридизации.

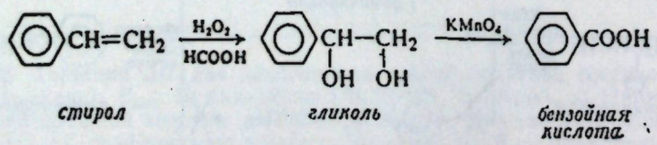
12.23. Реакции алкенилбензолов

Как и следовало ожидать, для алкенилбензолов характерны два типа реакций: **замещение в кольцо и присоединение по двойной связи боковой цепи.** Поскольку и кольцо, и двойная связь являются донорами электронов, то для некоторых электрофильных реагентов возможна конкуренция между двумя частями молекулы; как правило, двойная связь более реакционноспособна, чем стабилизованное резонансом бензольное кольцо. В этих реакциях представляет интерес влияние ароматического кольца на реакции двойной связи.

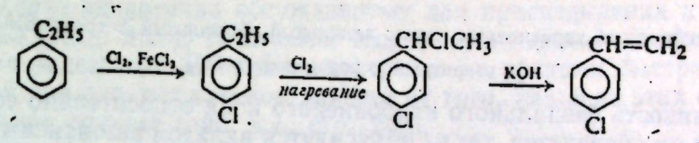
Хотя и бензольное кольцо, и двойную углерод-углеродную связь можно гидрировать каталитически, условия для гидрирования двойной связи значительно мягче; выбрав соответствующие условия, можно легко прогидрировать боковую цепь, не затрагивая ароматического кольца.



В результате окисления двойной связи в мягких условиях образуется гликоль; окисление в более жестких условиях приводит к разрыву двойной углерод-углеродной связи и, как правило, дает карбоновую кислоту, в которой COOH-группа связана с бензольным кольцом.



И двойная связь, и кольцо реагируют с галогенами по ионным механизмам, для которых первая стадия одна и та же: атака π-электронного облака положительно заряженным галогеном. В первую очередь галоген реагирует с двойной связью, и только после того, как боковая цепь будет полностью насыщена, происходит замещение в ядро. Следовательно, галогенированные в кольцо алкенилбензолы можно получить генерацией двойной связи после того, как галоген уже имеется в кольце, например:

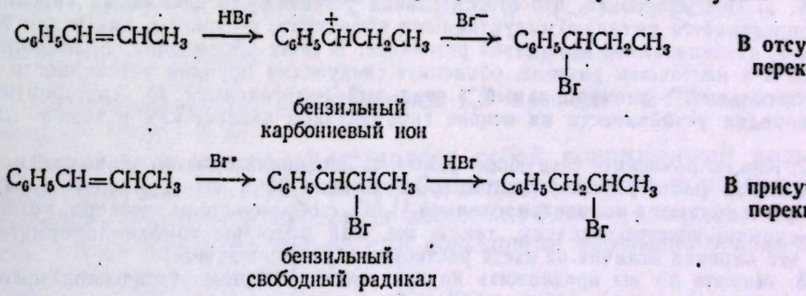


Аналогично алкенилбензолы вступают и в другие реакции присоединения, характерные для двойной углерод-углеродной связи. Теперь рассмотрим реакции *сопряженных* бензолов, а также влияние кольца на *ориентацию* и *реакционную способность*.

12.24. Присоединение к сопряженным алкенилбензолам: ориентация. Устойчивость бензильного карбониевого иона

В общем случае присоединение несимметричного реагента к двойной связи может привести к образованию двух продуктов. При обсуждении алкенов (разд. 6.11 и 6.17) было показано, что обычно преобладает один из продуктов, и довольно просто можно предсказать какой: *независимо от того, будет ли присоединение электрофильным или свободнорадикальным, первая стадия протекает так, что образуется наиболее устойчивая частица* — карбониевый ион в первом случае или свободный радикал во втором. Применимо ли это правило для реакций алкенилбензолов?

Влияние бензольного кольца на ориентацию можно иллюстрировать простым примером присоединения HBr к 1-фенилпропену. В отсутствие перекисей бром присоединяется к атому углерода, соседнему с ядром; в присутствии перекисей бром присоединяется к углеродному атому, отделенному от кольца одним атомом углерода. Согласно механизмам, предложенным для этих реакций, два продукта образуются следующим путем:



На первой стадии каждой из этих реакций образуется бензильный карбониевый ион или свободный бензильный радикал, а не альтернативный вторичный карбониевый ион или вторичный свободный радикал. Находится ли это в соответствии с правилом, что более устойчивая частица образуется быстрее?

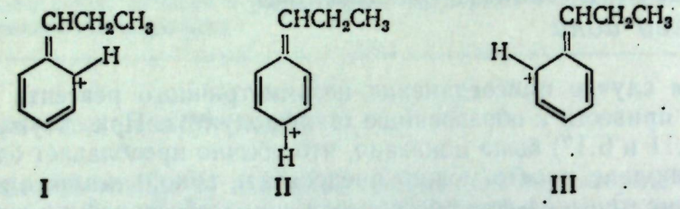
Рассмотрение энергии диссоциации связей показало, что свободный бензильный радикал очень устойчив. Эта устойчивость была объяснена вкладом резонансных структур с участием бензольного кольца (разд. 12.19).

Что же можно сказать о бензильном карбониевом ионе? Из потенциала ионизации свободного бензильного радикала [179 ккал (749,44·10³ Дж)] можно рассчитать (разд. 5.19), что бензильный карбониевый ион на 75 ккал

(314,01·10³ Дж) устойчивее метильного и немного более устойчив, чем *трет*-бутильный карбониевый ион. Теперь можно расширить ряд устойчивости карбониевых ионов (разд. 8.17), включив бензильный карбониевый ион

Устойчивость карбониевых ионов: аллильный, бензильный > третичный > > вторичный > первичный > CH_3^+

Устойчивость бензильного карбониевого иона относительно соединений, из которых он образуется, также объясняется вкладом резонансных структур с участием бензольного кольца. И карбониевый ион, и соединение, из которого он образуется, представляют собой гибриды структур Кекуле. Кроме того, карбониевый ион может быть представлен еще тремя структурами I, II и III, в которых положительный заряд делокализован на атомах углерода в *орто*- и *пара*-положениях бензольного кольца. Вклады этих структур стабилизуют карбониевый ион независимо от того, с какой точки зрения подходят к рассмотрению этого вопроса: резонанса или делокализации заряда.



I II III

Расположение орбиталей в бензильном карбониевом ионе аналогично их расположению в бензильном свободном радикале (разд. 12.19), за исключением того, что *p*-орбиталь, которая перекрывается с π-облаком, *не занята*. *p*-Орбиталь не дает электронов, но позволяет дальнейшую делокализацию электронов с участием ядер углерода боковой цепи.

Задача 12.15. В разд. 8.17 было показано, что аллильный карбониевый ион очень устойчив. В свете обсуждения, приведенного в разд. 12.18 и в настоящем разделе, объясните его устойчивость.

Задача 12.16. а) Постулировано, что относительная устойчивость алкильных карбониевых ионов определяется не только индуктивными эффектами, но так же, как и для бензильного иона, стабилизацией вследствие резонанса. В свете обсуждения, приведенного в разд. 12.20 и в настоящем разделе, объясните следующий порядок устойчивости ионов: *трет*-бутильный > изопропильный > этильный > метильный? б) Альтернативно объясните порядок устойчивости на основе гибридизации связей, как в задаче 12.11 (стр. 381).

Задача 12.17. Как вы объясните следующие факты? а) Трифенилхлорметан полностью ионизован в некоторых растворителях (например, в жидкой SO_2). б) Трифенилкарбинол $(C_6H_5)_3COH$ растворяется в концентрированной H_2SO_4 с образованием раствора, который имеет интенсивную желтую окраску, такую же, как растворы трифенилхлорметана. (*Замечание*: эта окраска отлична от цвета растворов гексафенилэтана.)

Задача 12.18. Можете ли вы предложить другую причину, кроме стерических препятствий, для объяснения, почему реакция CCl_4 с бензолом останавливается на стадии образования трифенилхлорметана (см. разд. 12.6 и задачу 12.17)?

12.25. Присоединение к сопряженным алкенилбензолам: реакционная способность

Можно ожидать, исходя из устойчивости образующейся частицы, что присоединение к сопряженному алкенилбензолу, приводящее к устойчивому бензильному карбониевому иону или свободному радикалу, будет протекать быстрее, чем присоединение к простому алкену.

С другой стороны, в разд. 12.22 было показано, что сопряженные алкенилбензолы более устойчивы, чем простые алкены. Только на этом основании можно ожидать, что присоединение к сопряженным алкенилбензолам будет протекать медленнее, чем к простым алкенам.

Положение аналогично обсужденному для присоединения к сопряженным диенам (разд. 8.20). И *исходное вещество*, и *переходное состояние* стабилизуются вследствие резонанса; протекает ли реакция быстрее или медленнее, чем для простых алкенов, зависит от того, какое из этих соединений стабилизовано сильнее (рис. 8.7, стр. 252).

В действительности сопряженные алкенилбензолы значительно более реакционноспособны, чем простые алкены по отношению как к ионному, так и к свободнорадикальному присоединению. В этом случае, как и в *большинстве* подобных, резонансная стабилизация переходного состояния, приводящая к карбониевому иону или свободному радикалу, имеет большее значение, чем резонансная стабилизация исходного вещества. Однако следует помнить, что это не всегда так.

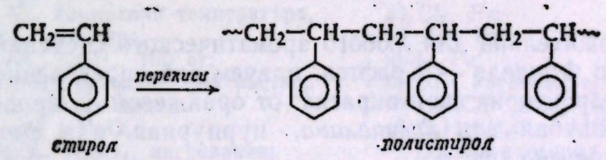
Задача 12.19. Нарисуйте диаграмму изменения потенциальной энергии в процессе реакции аналогично рис. 8.7 (стр. 252), чтобы суммировать все сказанное в этом разделе.

Задача 12.20. Укажите одну из возможных причин, по которой тетрафенилэтилен не реагирует с бромом в четыреххлористом углероде.

12.26. Полимеризация стирола

С промышленной точки зрения наиболее важным использованием алкенилбензолов несомненно является свободнорадикальное присоединение: *полимеризация стирола*.

При полимеризации самого стирола образуется **полистирол** — важный пластик, используемый в качестве электроизоляционного материала.



стирол *полистирол*

Сополимеризация с бутадиеном-1,3 приводит к бутадиенстирольному каучуку (разд. 8.23).

Поскольку стирол представляет собой сопряженный алкенилбензол, он очень активен в реакциях свободнорадикального присоединения; полимеризация на воздухе протекает настолько быстро, что стирол можно сохранить в виде мономера только при добавлении небольшого количества определенных *стабилизаторов*.

Задача 12.21. а) Как может относительно небольшое количество стабилизатора препятствовать полимеризации такого большого количества стирола? б) В качестве стабилизаторов используют *гидрохинон* и *дифениламин*; является ли совпадением то, что эти же соединения служат ингибиторами при присоединении HBr к алкенам (разд. 6.7)?

12.27. Алкинилбензолы

Получение и свойства алкинилбензолов соответствуют ожидаемым на основании свойств бензола и алкинов.

Задача 12.22. Напишите схему превращения: а) этилбензола в фенилацетилен и б) *транс*-1-фенилпропена в *цис*-1-фенилпропен.

12.28. Анализ алкилбензолов

Ароматические углеводороды с насыщенной боковой цепью отличаются от алкенов тем, что они не обесцвечивают ни раствора брома в четыреххлористом углероде (без выделения бромистого водорода), ни холодного разбавленного нейтрального раствора перманганата калия (окисление боковой цепи требует более жестких условий; разд. 12.11.)

От алканов они отличаются тем, что легко сульфируются и, таким образом, растворяются в холодной дымящей серной кислоте (разд. 12.13).

От спиртов и других кислородсодержащих соединений алкилбензолы отличаются тем, что они не сразу растворяются в холодной концентрированной серной кислоте, а от первичных и вторичных спиртов тем, что не дают положительной пробы с хромовым ангидридом (разд. 6.23).

При действии хлороформа и хлористого алюминия алкилбензолы дают окрашивание от оранжевого до красного. Такая окраска возникает в результате образования триарилметильных карбониевых ионов Ar_3C^+, которые, вероятно, получаются в результате реакции Фриделя — Крафтса с последующим переносом гидрид-иона (разд. 6.16).

$$ArH \xrightarrow{CHCl_3,\ AlCl_3} ArCHCl_2 \xrightarrow{ArH,\ AlCl_3} Ar_2CHCl \xrightarrow{ArH,\ AlCl_3} Ar_3CH$$

$$Ar_2CHCl \xrightarrow{AlCl_3} Ar_2CH^+AlCl_4^- \left.\begin{matrix} \\ Ar_3CH \end{matrix}\right] \longrightarrow Ar_2CH_2 + Ar_3C^+AlCl_4^-$$

окраска от оранжевой до красной

Эта проба положительна для любого ароматического соединения, вступающего в реакцию Фриделя — Крафтса, причем для определенной ароматической системы характерна своя окраска: от оранжевой до красной для галогенбензолов, голубая для *нафталина*, пурпурная для *фенантрена*, зеленая для *антрацена* (гл. 35).

Задача 12.23. Опишите простые химические реакции (если такие имеются), при помощи которых можно различить следующие соединения: а) *н*-пропилбензол и *о*-хлортолуол; б) бензол и толуол; в) *м*-хлортолуол и *м*-дихлорбензол; г) бромбензол и бромциклогексан; д) бромбензол и 3-бромгексен-1; е) этилбензол и бензиловый спирт $C_6H_5CH_2OH$. Что вы будете *делать* и *наблюдать*?

Положение и число боковых цепей в алкилбензоле можно определить окислением его в жестких условиях до соответствующей карбоновой кислоты (разд. 12.11).

Задача 12.24. На основании характерных реакций и физических свойств было высказано предположение, что неизвестное соединение с т. кип. 182 °С является или *м*-диэтилбензолом, или *н*-бутилбензолом. Как можно различить эти два соединения?

(Анализ алкилбензолов спектральными методами обсуждается в разд. 13.16—13.18.)

12.29. Анализ алкенил- и алкинилбензолов

Ароматические углеводороды с ненасыщенными боковыми цепями вступают в реакции, характерные для ароматического кольца и двойной или тройной углерод-углеродной связи. (Их анализ спектральными методами обсуждается в разд. 13.16—13.18.)

Задача 12.25. Как будет реагировать аллилбензол со следующими реагентами: а) холодной концентрированной серной кислотой; б) Br_2 в CCl_4; в) холодным разбавленным нейтральным раствором перманганата калия; г) $CHCl_3$ и $AlCl_3$; д) CrO_3 и H_2SO_4.

Задача 12.26. Опишите простые химические реакции (если такие имеются), с помощью которых можно различить следующие соединения: а) стирол и этилбензол; б) стирол и фенилацетилен; в) аллилбензол и нонен-1; г) аллилбензол и аллиловый спирт $CH_2{=}CH{-}CH_2OH$. Что вы будете *делать* и *наблюдать*?

ЗАДАЧИ

1. Напишите структурные формулы следующих соединений:
   а) *м*-ксилола,
   б) мезитилена,
   в) *о*-этилтолуола,
   г) *п*-ди-*трет*-бутилбензола,
   д) циклогексилбензола,
   е) 3-фенилпентана,
   ж) изопропилбензола (кумола),
   з) *транс*-стильбена,
   и) 1,4-дифенилбутадиена-1,3,
   к) *п*-дибензилбензола,
   л) *м*-бромстирола,
   м) дифенилацетилена.
2. Напишите схему синтеза этилбензола из следующих соединений, используя любые необходимые алифатические соединения или неорганические реактивы:
   а) бензол,
   б) стирол,
   в) фенилацетилен,
   г) α-фенилэтиловый спирт $C_6H_5CHOHCH_3$,
   д) β-фенилэтиловый спирт $C_6H_5CH_2CH_2OH$,
   е) 1-хлор-1-фенилэтан,
   ж) 2-хлор-1-фенилэтан,
   з) *п*-бромэтилбензол,
   и) ацетофенон $C_6H_5COCH_3$.
3. Напишите структурные формулы и назовите основные органические соединения, которые получаются при реакции (если она идет) *н*-пропилбензола с перечисленными ниже реагентами. Если возможно образование более чем одного продукта, укажите, какой будет преобладать.
   а) H_2, Ni, комнатная температура, низкое давление;
   б) H_2, Ni, 200 °С, 100 ат;
   в) холодный разбавленный раствор перманганата калия;
   г) горячий $KMnO_4$;
   д) $K_2Cr_2O_7$, H_2SO_4, нагревание;
   е) кипящий NaOH (водный);
   ж) кипящая HCl (водная);
   з) металлический Na;
   и) HNO_3, H_2SO_4;
   к) H_2SO_4, SO_3;
   л) Cl_2, Fe;
   м) Br_2, Fe;
   н) I_2, Fe;
   о) Br_2, нагревание, освещение;
   п) CH_3Cl, $AlCl_3$, 0 °С;
   р) $C_6H_5CH_2Cl$, $AlCl_3$, 0 °С (*замечание*: бензилгалогенид не является арилгалогенидом);
   с) C_6H_5Cl, $AlCl_3$, 80 °С;
   т) изобутилен, HF;
   у) *трет*-бутиловый спирт, H_2SO_4;
   ф) циклогексен, HF.
4. Напишите структурные формулы и назовите основные органические соединения, которые получаются при реакции (если она идет) *транс*-1-фенилпропена-1 со следующими реагентами:
   а) H_2, Ni, комнатная температура, низкое давление;
   б) H_2, Ni, 200 °С, 100 атм;
   в) Br_2 в CCl_4;
   г) избыток Br_2, Fe;
   д) HCl;
   е) HBr;
   ж) HBr (перекиси);
   з) холодная конц. H_2SO_4;
   и) Br_2, H_2O;
   к) холодный разбавленный $KMnO_4$;
   л) горячий $KMnO_4$;
   м) HCOOOH;
   н) O_3, затем H_2O/Zn;
   о) Br_2, 300 °С;
   п) $CHBr_3$, *трет*-C_4H_9OK;
   р) продукт (в) и KOH (спирт.).
5. Напишите структурные формулы и назовите основные органические соединения, которые образуются в результате следующих реакций:
   а) бензол + циклогексен + HF;
   б) фенилацетилен + спиртовый раствор $AgNO_3$;
   в) *м*-нитробензилхлорид + $K_2Cr_2O_7$ + H_2SO_4 + нагревание;
   г) аллилбензол + HCl;

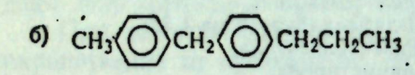
д) *п*-хлортолуол + горячий раствор $KMnO_4$;
е) *эвгенол* ($C_{10}H_{12}O_2$, 2-метокси-4-аллилфенол) + горячий КОН ⟶ *изоэвгенол* ($C_{10}H_{12}O_2$);
ж) хлористый бензил + Mg + сухой эфир;
з) продукт реакции (ж) + H_2O;
и) *п*-ксилол + Br_2 + Fe;
к) 1-фенилбутадиен-1,3 + 1 моль H_2 + Ni, 2 атм, 30 °С;
л) *транс*-стильбен + O_3, затем H_2O/Zn;
м) 1,3-дифенилпропин + H_2, Pd ⟶ $C_{15}H_{14}$;
н) 1,3-дифенилпропин + Li, NH_3 (жидк.) ⟶ $C_{15}H_{14}$;
о) n-$CH_3OC_6H_4CH{=}CHC_6H_5$ + HBr.

6. При обработке бензилового спирта ($C_6H_5CH_2OH$) холодной концентрированной серной кислотой образуется высококипящее резиноподобное вещество. Какова возможная структура этого вещества и как оно образуется?

7. Толуол можно окислить до бензойной кислоты действием 25%-ной азотной кислоты. Почему не рекомендуется использовать концентрированную (70%-ную) азотную кислоту вместо 25%-ной?

8. Расположите атомы водородов в следующих соединениях в порядке ожидаемой легкости отщепления атомами брома. Обозначьте цифрой 1 наиболее реакционноспособный, цифрой 2 следующий и т. д.

а) 1-Фенилгексен-2;

б) 

в) 1,2,4-триметилбензол (см. задачу 12.10).
г) К какому конечному монобромпроизводному продукту или продуктам приведет отщепление водорода каждого типа в вопросе (а)?

9. Напишите структурные формулы и назовите продукты, получающиеся при дегидрогалогенировании каждого из приведенных ниже соединений. Если возможно образование более одного соединения, укажите, какое будет преобладать?

а) 1-хлор-1-фенилбутан,
б) 1-хлор-2-фенилбутан,
в) 2-хлор-2-фенилбутан,
г) 2-хлор-1-фенилбутан,
д) 3-хлор-2-фенилбутан.

10. Ответьте на вопросы задачи 9 для дегидратации спиртов, соответствующих каждому галогениду. (*Указание*: не забывайте разд. 5.21.)

11. Расположите в порядке легкости дегидратации следующие спирты: а) спирты из задачи 10; б) $C_6H_5CH_2CH_2OH$, $C_6H_5CHOHCH_3$, $(C_6H_5)_2C(OH)CH_3$.

12. Расположите соединения в каждой группе в порядке изменения реакционной способности в следующих реакциях: а) присоединение HCl к стиролу, *п*-хлорстиролу или *п*-метилстиролу; б) дегидратация α-фенилэтилового спирта ($C_6H_5CHOHCH_3$), α-(*п*-нитрофенил)этилового спирта или α-(*п*-аминофенил)этилового спирта.

13. а) Напишите структурные формулы всех возможных продуктов присоединения 1 моля Br_2 к 1-фенилбутадиену-1,3. б) Какой из возможных продуктов находится в соответствии с образованием наиболее устойчивого промежуточного карбониевого иона? В действительности образуется только 1-фенил-3,4-дибромбутен-1. Объясните этот факт.

14. а) Теплоты гидрирования стереоизомерных стильбенов составляют 26,3 ккал ($110{,}11 \cdot 10^3$ Дж) для *цис*-изомера и 20,6 ккал ($86{,}25 \cdot 10^3$ Дж) для *транс*-изомера. Какой изомер более устойчив? б) *цис*-Стильбен превращается в *транс*-стильбен (но не наоборот) либо при действии очень небольшого количества Br_2 при освещении, либо при действии очень небольшого количества HBr (но не HCl) в присутствии перекисей. Какой реагент вероятнее всего вызывает превращение? Предложите схему превращения. в) Почему *транс*-стильбен не превращается в *цис*-стильбен?

15. Добавление 1 моля трифенилкарбинола понижает температуру замерзания 100 г 100%-ной серной кислоты на величину, вдвое большую, чем 1 моль метилового спирта. Как это объяснить?

16. При облучении смеси толуола и $CBrCl_3$ ультрафиолетовым светом образуются бензилбромид и $CHCl_3$ почти в эквимолярных количествах. а) Укажите подробно все стадии наиболее вероятного механизма этой реакции. б) В небольших количествах получены также HBr и C_2Cl_6; отношение $CHCl_3$ к HBr было 20 : 1. Как вы объясните образование HBr? C_2Cl_6? Какую информацию о реакции дает вам соотношение 20 : 1? в) При проведении реакции с рядом *п*-замещенных толуолов $XC_6H_4CH_3$ был получен следующий ряд реакционной способности: $X = CH_3O > CH_3 > H > Br$. Объясните этот порядок изменения реакционной способности.

17. При анализе продукта реакции бензола с додеценом-1 в присутствии HF, который раньше считали чистым 2-фенилдодеканом, методом газовой хроматографии было получено пять равномерно расположенных пиков примерно одинаковой величины, указывающих на присутствие пяти соединений, вероятно близких по структуре. Какие пять соединений вероятнее всего входят в состав смеси и как вы можете объяснить их образование?

18. На основании теоретических соображений принято, что первичный изотопный эффект будет наибольшим, если в переходном состоянии разрыв старой связи и образование новой прошли в равной степени. а) При свободнорадикальном галогенировании боковой цепи толуола k_H/k_D равно около 2 для хлорирования и около 5 для бромирования. Возможны два объяснения этих фактов. Какие? б) В свете изложенного в разд. 2.25 какое объяснение наиболее вероятно?

19. Углеводород $[м\text{-}(C_6H_5)_2CC_6H_4—]_2$, по-видимому, существует целиком в виде дирадикала (т. е. имеет два неспаренных электрона). а) Нарисуйте его структуру. Где находятся неспаренные электроны?

Изомерный углеводород $[п\text{-}(C_6H_5)_2CC_6H_4—]_2$ только в небольшой степени существует в виде дирадикала. б) Объясните различие между этими двумя соединениями.

20. Предложите схемы синтеза приведенных ниже соединений из бензола и (или) толуола, используя необходимые алифатические соединения и неорганические реагенты. Вспомните сказанное на стр. 210. Считайте, что *пара*-изомер можно выделить из смеси *орто*- и *пара*-изомеров.

а) этилбензол,
б) стирол,
в) фенилацетилен,
г) изопропилбензол,
д) 2-фенилпропен,
е) 3-фенилпропен (аллилбензол)
ж) 1-фенилпропен (два пути),
з) *транс*-1-фенилпропен,
и) *цис*-1-фенилпропен,
к) *п-трет*-бутилтолуол,
л) *п*-нитростирол,
м) *п*-бромбензилбромид,
н) *п*-нитробензилиденбромид,
о) *п*-бромбензойная кислота,
п) *м*-бромбензойная кислота,
р) 1,2-дифенилэтан,
с) *п*-нитродифенилметан ($п\text{-}O_2NC_6H_4CH_2C_6H_5$) [см. задачу 3(р)].

21. Опишите простые химические реакции, с помощью которых можно различить: а) бензол и циклогексан; б) бензол и гексен-1; в) толуол и *н*-гептан; г) циклогексилбензол и 1-фенилциклогексен; д) бензиловый спирт ($C_6H_5CH_2OH$) и *н*-пентилбензол: е) коричный спирт ($C_6H_5CH{=}CHCH_2OH$) и 3-фенилпропанол-1 ($C_6H_5CH_2CH_2OH$); ж) хлорбензол и этилбензол; з) нитробензол и *м*-дибромбензол; и) гексафенилэтан и трифенилметан.

22. Какими химическими методами (не обязательно простыми реакциями) можно различить следующие соединения (используйте данные табл. 18.1, стр. 552, и табл. 29.1, стр. 861): а) три изомерных триметилбензола; б) 1-фенилпропен, 2-фенилпропен и 3-фенилпропен (аллилбензол); в) все алкилбензолы, имеющие формулу C_9H_{12}; г) *м*-хлортолуол и хлористый бензил; д) *п*-дивинилбензол $[п\text{-}C_6H_4(CH{=}CH_2)_2]$ и 1-фенилбутадиен-1,3; е) $C_6H_5CHClCH_3$, $п\text{-}CH_3C_6H_4CH_2Cl$ и $п\text{-}ClC_6H_4C_2H_5$.

23. Предполагается, что неизвестное соединение является одним из перечисленных ниже. Как вы определите, каким именно? Где возможно, используйте простые химические реакции; где необходимо, примените более тонкие химические методы, например количественное гидрирование, расщепление и т. п. Где возможно, используйте данные табл. 18.1, стр. 552, и табл. 29.1, стр. 861.

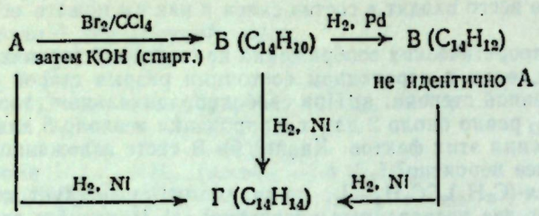
Соединение	Т. кип., °С	Соединение	Т. кип., °С
Бромбензол	156	*п*-Хлортолуол	162
3-Фенилпропен	157	*о*-Этилтолуол	162
м-Этилтолуол	158	*п*-Этилтолуол	163
н-Пропилбензол	159	Мезитилен	165
о-Хлортолуол	159	2-Фенилпропен	165
м-Хлортолуол	162		

24. Жидкое вещество, нерастворимое в воде или концентрированной H_2SO_4, но растворимое в дымящей серной кислоте, дает отрицательные пробы с разбавленным $KMnO_4$ и Br_2/CCl_4. Анализ показал, что оно содержит 90,5% С и 9,5% Н. Обработка $KMnO_4$ в жестких условиях приводит к твердому соединению, содержащему, согласно анализу, 68,8% С и 5,0% Н. Каково строение исходного соединения?

25. Соединение А ($C_{14}H_{12}$) быстро обесцвечивает раствор Br_2 в CCl_4 и выделяет MnO_2 из холодного разбавленного нейтрального раствора $KMnO_4$. Легко поглощает только 1 моль водорода. При окислении в жестких условиях соединение А образует бензойную кислоту в качестве единственного углеродсодержащего продукта.

а) Что представляет собой соединение А? б) Какая структурная особенность еще не выяснена?

(б)



Каковы структуры соединений А, Б, В и Г?

26. *Инден* C_9H_8, обнаруженный в каменноугольной смоле, быстро обесцвечивает Br_2/CCl_4 и разбавленный $KMnO_4$. Легко поглощает только 1 моль водорода с образованием *индана* C_9H_{10}. Гидрирование в более жестких условиях приводит к соединению, имеющему формулу C_9H_{10}. Окисление индена в жестких условиях приводит к фталевой кислоте. Какова структура индена? Индана? (См. задачу 9.17, стр. 296.)

27. Раствор 0,01 моля *трет*-бутилперекиси в избытке этилбензола облучали ультрафиолетовым светом в течение нескольких часов. Анализ продукта методом газовой хроматографии показал наличие примерно 0,02 моля *трет*-бутилового спирта. После испарения спирта и непрореагировавшего этилбензола остался твердый остаток, из которого хроматографически выделили два вещества: X (1 г) и Y (1 г). Соединения X и Y имеют эмпирическую формулу C_8H_9 и молекулярный вес примерно 210; оба вещества инертны по отношению к холодному разбавленному раствору $KMnO_4$ и Br_2/CCl_4.

Если этилбензол заменить изопропилбензолом, то получаются те же результаты, за исключением того, что вместо X и Y выделяют одно соединение Z (2,2 г). Оно имеет эмпирическую формулу C_9H_{11} и молекулярный вес около 238 и не реагирует с холодным разбавленным раствором $KMnO_4$ и Br_2/CCl_4.

Каковы наиболее вероятные структуры X, Y и Z и каков наиболее вероятный механизм их образования?

13 | *Спектроскопия и строение органических соединений*

13.1. Установление строения: спектральные методы

В разд. 4.36 уже говорилось о том, что предпринимает химик-органик при получении неизвестного соединения, когда он должен ответить на вопрос: *что это такое*? Были рассмотрены некоторые возможные пути установления строения: определение молекулярного веса и молекулярной формулы; установление наличия или отсутствия определенных функциональных групп; расщепление на более простые соединения; превращение в производные; синтез при помощи другого метода, однозначность которого не вызывает сомнений.

На каждой стадии определения структуры — от выделения и очистки неизвестного вещества до его окончательного сравнения с известным образцом — введение в практику очень сложных приборов за период, прошедший после второй мировой войны, произвело революцию в органической химии.

Приборы не только помогают химику-органику работать *быстрее*, а что гораздо важнее, они расширяют его возможности, позволяя анализировать сложные смеси очень близких соединений; описывать структуру молекул так подробно, как нельзя было даже представить; наблюдать, идентифицировать и измерять концентрацию короткоживущих промежуточных соединений, существование которых не так давно лишь предполагалось.

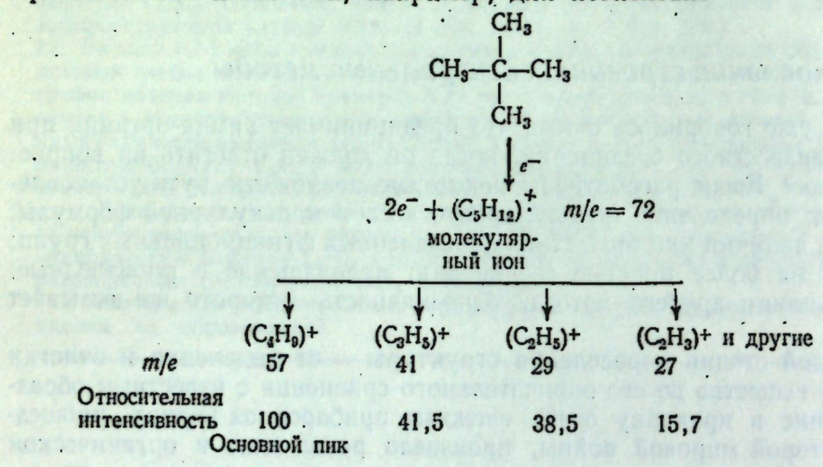
К настоящему моменту студент уже изучил некоторые разделы органической химии и не запутается среди уже известных органических соединений. Теперь его можно познакомить с тем, как интерпретировать информацию, которую получают с помощью этих современных приборов. Наиболее важными приборами для химика-органика при определении молекулярной структуры являются *спектрометры*, с помощью которых измеряют спектры. Из различных типов спектров мы пока будем использовать только два: *инфракрасные спектры* (ИК-спектры) и *спектры ядерного магнитного резонанса* (ЯМР-спектры), поскольку в настоящее время именно они наиболее широко используются в лаборатории органической химии; из этих двух методов больше внимания будет уделено ЯМР-спектрам. Будет дано также представление и о других видах спектров: *масс-спектрах*, *ультрафиолетовых спектрах* (УФ-спектры) и *спектрах электронного парамагнитного резонанса* (ЭПР-спектры).

При этом следует помнить, что основы методов даны в упрощенном виде. Существует много исключений из приведенных обобщений. Кроме того, возможность применения спектральных методов для определения структуры органического соединения ограничена нашим знанием органической химии в целом, и здесь мы, конечно, пока только начинающие.

Сначала рассмотрим масс-спектры, а затем уже остальные. Все они являются частями — участками с различными длинами волн — электромагнитного спектра излучения.

13.2. Масс-спектры

В масс-спектрометре молекулы бомбардируют пучком электронов средних энергий. При этом молекулы ионизуются и распадаются на ряд фрагментов (осколков), некоторые из которых являются положительно заряженными ионами. Каждый тип ионов имеет определенное отношение массы к заряду, или *величину m/e*. Для большинства ионов заряд равен 1, т. е. *m/e* является просто массой иона. Так, например, для неопентана



При анализе получаемой смеси положительно заряженных ионов каждому иону в масс-спектре отвечает отдельный пик, который соответствует величине *m/e* иона и интенсивность которого характеризует относительное количество иона, дающего сигнал. Наиболее интенсивный пик называется *основным пиком*; его интенсивность принимают за 100, а интенсивности остальных пиков выражают относительно него. Данные масс-спектрального анализа обычно приводятся в виде графика или таблицы, в которой указываются относительные интенсивности сигналов для различных величин *m/e*; такая таблица называется *масс-спектром*, и он очень характерен для каждого конкретного соединения. Сравните, например, спектры двух изомерных алканов C_8H_{18}, приведенные на рис. 13.1.

Масс-спектры можно использовать для доказательства идентичности двух соединений и для установления строения нового вещества.

Два соединения можно считать идентичными, если они имеют одинаковые физические свойства: температуры плавления и кипения, показатель преломления и т. п. Чем больше измерено физических свойств, тем убедительнее доказательство. Один масс-спектр равноценен измерению многих физических свойств, поскольку он указывает относительные количества большого числа различных фрагментов. Если измерен масс-спектр неизвестного соединения и если он идентичен спектру ранее описанного соединения с известной структурой, то можно сделать совершенно определенный вывод, что эти два соединения идентичны.

Масс-спектр помогает установить строение *нового* соединения: из данных масс-спектра можно определить точный молекулярный вес; можно получить молекулярную формулу или, по крайней мере, ограничить выбор несколькими; можно установить наличие в молекуле определенных групп,

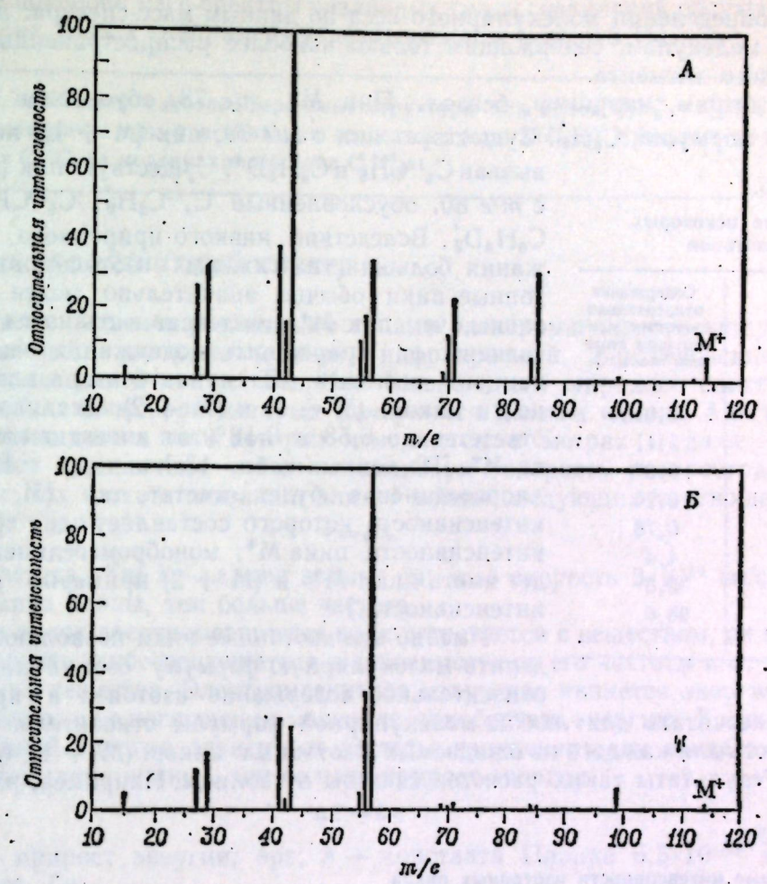


Рис. 13.1. Масс-спектры *н*-октана (*А*) и 2,2,4-триметилпентана (*Б*).

Если из исходной молекулы удалить один электрон, то образуется *молекулярный ион (родоначальный ион)*, значение *m/e* для которого дает молекулярный вес соединения

$$M + e^- \longrightarrow M^+ + 2e^-$$

молекулярный ион (родоначальный ион), m/e = молекулярный вес

Иногда пик M^+ является основным пиком, и его легко узнать. Однако часто это не основной пик и его интенсивность даже очень мала: такой пик обнаружить довольно трудно. Идентификация молекулярного пика позволяет получить наиболее точное значение молекулярного веса.

Можно было бы предположить, что пик M^+ должен быть пиком с наибольшей величиной *m/e*. Однако это не так. Большинство элементов встречается в природе в виде нескольких изотопов; обычно преимущественно преобладает наиболее легкий, а более тяжелые встречаются в меньшем количестве. В табл. 13.1 приведены относительные количества некоторых тяжелых изотопов. Молекулярный вес, который обычно измеряют и который используют при работе, представляет собой сумму средних атомных весов элементов и отражает присутствие этих тяжелых изотопов. Однако это не

так при определении молекулярного веса по данным масс-спектра: пик M^+ отвечает молекулам, содержащим только наиболее распространенный изотоп каждого элемента.

Рассмотрим, например, бензол. Пик M^+, *m/e* 78, обусловлен только ионами с формулой $C_6H_6^+$. Существует пик с *m/e* 79, пик (M + 1), который вызван $C_5{}^{13}CH_6^+$ и $C_6H_5D^+$. Существует пик (M + 2) с *m/e* 80, обусловленный $C_4{}^{13}C_2H_6^+$, $C_5{}^{13}CH_5D^+$ и $C_6H_4D_2^+$. Вследствие низкого природного содержания большинства тяжелых изотопов эти изотопные пики обычно значительно менее интенсивны, чем пик M^+; интенсивность этих пиков зависит от природного содержания изотопов данного элемента. В случае бензола интенсивности пиков (M + 1) и (M + 2) составляют соответственно 6,58 и 0,18% от интенсивности пика M^+. [Из данных табл. 13.1 видно, что монохлорсоединение будет иметь пик (M + 2), интенсивность которого составляет одну треть от интенсивности пика M^+; монобромсоединение будет иметь пики M^+ и (M + 2) примерно равной интенсивности.]

Таблица 13.1

Содержание некоторых тяжелых изотопов

Тяжелый изотоп	Содержание относительно изотопа с наименьшим атомным весом, %
^2H	0,015
^{13}C	1,11
^{15}N	0,37
^{18}O	0,20
^{33}S	0,78
^{34}S	4,4
^{37}Cl	32,5
^{81}Br	98,0

Именно эти изотопные пики позволяют определить молекулярную формулу соединения. Зная относительное содержание изотопов в природе, можно рассчитать для любой молекулярной формулы относительную интенсивность для каждого из ожидаемых изотопных пиков: (M + 1), (M + 2) и т. д. Результаты таких расчетов сведены в таблицы. Например, рассмотрим соединение, для которого M^+ составляет 44. Это может быть (не считая других, менее вероятных) N_2O, CO_2, C_2H_4O или C_3H_8. Используя таблицу 13.2, можно выбрать наиболее вероятную формулу по данным масс-спектра.

Таблица 13.2

Рассчитанные интенсивности изотопных пиков

Соединения	M	M + 1	M + 2	Соединения	M	M + 1	M + 2
N_2O	100	0,80	0,20	C_2H_4O	100	1,91	0,01
CO_2	100	1,16	0,40	C_3H_8	100	3,37	0,04

Обычно изучение начинают с соединений известного строения для того, чтобы выяснить, какие же факторы обусловливают наиболее вероятное фрагментирование определенной структуры. При этом оказывается, что многое уже известно: предпочтительное образование наиболее устойчивых карбониевых ионов; элиминирование небольших устойчивых молекул, таких, как вода, аммиак и двуокись углерода. При использовании электронов довольно высокой энергии может происходить перегруппировка, затрудняющая интерпретацию, но и здесь установлены определенные пути перегруппировок. Перегруппировки, как правило, протекают в сторону образования более устойчивых ионов. По мере накопления экспериментальных данных становится возможным обратный процесс: по типу фрагментации неизвестного соединения сделать вывод о его структуре.

Более подробно масс-спектры различных типов соединений обсуждаются в следующих главах (например, углеводородов в разд. 13.16).

Задача 13.1. а) Каковы наиболее вероятные структуры для ионов $C_4H_9^+$, $C_3H_5^+$, $C_2H_5^+$, $C_2H_3^+$, образующихся при фрагментации неопентана (стр. 397). б) Напишите уравнение образования $C_4H_9^+$ из молекулярного иона $C_5H_{12}^+$.

13.3. Электромагнитный спектр

Мы уже знакомы с различными типами электромагнитного излучения свет — видимый, ультрафиолетовый, инфракрасный, рентгеновские лучи и радиоволны различной длины. Это только часть широкого спектра от гамма-лучей, длины волн которых измеряются долями единиц Ангстрема, до радиоволн, длины волн которых измеряются в метрах и даже километрах. Все эти волны имеют одинаковую скорость распространения $3 \cdot 10^{10}$ см/с. Их частота связана с длиной волны следующим соотношением:

$$\nu = c/\lambda,$$

где ν — частота, Гц; λ — длина волны, см; c — скорость $3 \cdot 10^{10}$ см/с. Чем меньше длина волны, тем больше частота.

Когда пучок электромагнитных волн встречается с веществом, он может либо проходить, либо поглощаться в зависимости от его частоты и от строения молекул вещества. Электромагнитное излучение является энергией, и, следовательно, при поглощении молекула приобретает энергию. Количество приобретенной энергии зависит от частоты излучения: чем выше частота (чем меньше длина волны), тем больше прирост энергии

$$\Delta E = h\nu,$$

где ΔE — прирост энергии, эрг; h — константа Планка $6{,}5 \cdot 10^{-27}$ эрг·с; ν — частота, Гц.

Таким образом, энергия, поглощенная молекулой, может вызвать колебания или вращение атомов в молекуле или переход электронов на более высокие энергетические уровни. Частота излучения, при которой данная молекула способна поглощать, зависит от изменений в колебательных или вращательных электронных состояниях, которые разрешены для молекулы данного строения. Спектр соединения представляет собой график, показывающий, какая часть электромагнитного излучения поглощается (или пропускается) при каждой частоте. Он может характеризовать строение соединения.

13.4. Инфракрасный спектр

Из всех свойств органических соединений ИК-спектр дает наибольшую информацию о структуре соединения.

Молекула постоянно колеблется: ее связи *растягиваются* (и сокращаются) и, кроме того, изгибаются относительно друг друга. Изменения колебаний молекул вызываются поглощением в инфракрасной области, лежащей за пределами (более низкая частота, более длинные волны, меньшая энергия) красного конца видимого спектра.

Для указания положения полос поглощения в инфракрасной области используют длину волны или чаще частоту. Длину волны выражают в микронах (1 мкм = 10^{-4} см, или 10^4 Å). Частоту выражают не в герцах, а в *вол-*

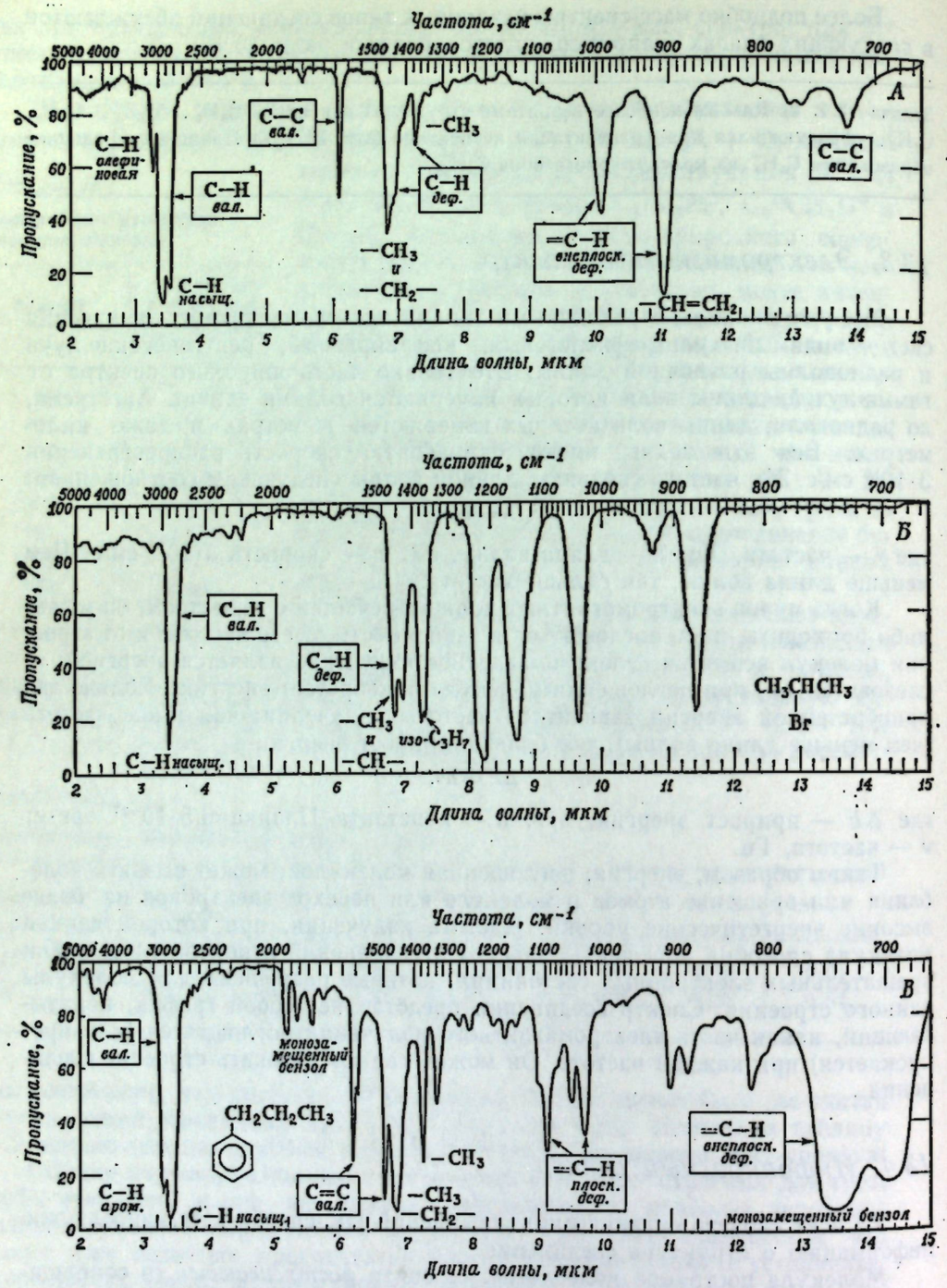


Рис. 13.2. Инфракрасные спектры.

А — октен; *Б* — изопропилбромид; *В* — *н*-пропилбензол. Обозначение колебаний: вал. — валентные; деф. — деформационные; плоск. деф. — плоскостные деформационные; внеплоск. деф. — внеплоскостные деформационные.

новых числах (см$^{-1}$), часто называемых обратными сантиметрами; волновое число — это число волн, укладывающихся в 1 см, и оно представляет собой величину, обратную длине волны в сантиметрах.

Как и масс-спектр, инфракрасный спектр обычно характерен для данного органического соединения (см., например, спектры на рис. 13.2), и его можно использовать как для установления идентичности двух соединений, так и для определения строения нового соединения.

Два вещества, имеющие одинаковые инфракрасные спектры, идентичны в тысячах различных физических свойств — поглощении света при тысячах различных частот — и совершенно определенно должны быть одним и тем же соединением. (Одну из областей инфракрасного спектра даже называют областью «*отпечатков пальцев*».)

Инфракрасный спектр помогает установить строение нового соединения; он дает информацию о том, какие группировки содержатся (или отсутствуют) в молекуле. Определенная группа атомов имеет *характеристическую частоту поглощения*, т. е. определенная группа поглощает свет определенной частоты, и эта частота не изменяется, в каком бы соединении эта группа ни находилась. Например, HO-группа спиртов поглощает при 3200—3600 см$^{-1}$, группа C=O в кетонах — при 1710 см$^{-1}$, группа C≡N — при 2250 см$^{-1}$, а CH_3-группа — при 1450 и 1375 см$^{-1}$.

Таблица 13.3

Характеристические частоты поглощения в инфракрасной области

Связь	Тип соединения	Частота, см$^{-1}$	Раздел
C—H	Алканы	2850—2960 1350—1470	13.17
C—H	Алкены	3020—3080 (ср.) 675—1000	13.17
C—H	Арены	3000—3100 (ср.) 675—870	13.17
C—H	Алкины	3300	13.17
C=C	Алкены	1640—1680 (перем.)	13.17
C≡C	Алкины	2100—2260 (перем.)	13.17
C⁗C	Арены	1500, 1600 (перем.)	13.17
C—O	Спирты, простые эфиры, карбоновые кислоты, сложные эфиры	1080—1300	16.12, 18.21, 20.28
C=O	Альдегиды, кетоны, карбоновые кислоты	1690—1760	19.20, 18.21, 20.28
O—H	Мономерные спирты, фенолы	3610—3640 (перем.)	16.12, 25.23
	Спирты с OH-группой, соединенной водородной связью, фенолы	3200—3600 (широкая)	16.12, 25.23
	Карбоновые кислоты	2500—3000 (широкая)	18.21
N—H	Амины	3300—3500 (ср.)	23.15
C—N	Амины	1180—1360	23.15
C≡N	Нитрилы	2210—2260 (перем.)	
$-NO_2$	Нитросоединения	1515—1560 1345—1385	

[a] Все полосы, если не указано, сильные; ср. — средней интенсивности, перем. — переменной интенсивности.

Интерпретировать инфракрасный спектр не так просто. Отдельные полосы могут маскироваться в результате перекрывания с другими полосами. При частоте, вдвое большей частоты основной полосы, могут проявляться обертоны (гармоники). Полоса поглощения определенной группы может *сдвинуться* в результате влияния различных факторов: сопряжения, электронодонорного эффекта соседнего заместителя, углового напряжения или вандерваальсовых сил, водородной связи и вследствие этого может быть ошибочно определена как полоса совершенно иной группы. (С другой стороны, если знать, чем вызваны такие сдвиги, можно сделать определенный вывод о строении молекулы.)

Наши цели сейчас более скромны: научиться узнавать наиболее важные полосы поглощения, интерпретировать инфракрасные спектры и коррелировать их с другими данными. Мы будем использовать только незначительную часть информации, которую дает инфракрасный спектр и которую может получить из него квалифицированный химик, хорошо понимающий строение органических соединений.

В табл. 13.3 приведены характеристические частоты поглощения различных групп. Более подробно инфракрасные спектры углеводородов рассмотрены в разд. 13.17, а инфракрасные спектры других классов соединений — в следующих главах.

13.5. Ультрафиолетовый спектр

Видимая область спектра лежит между 4000 и 7500 Å (400—750 нм). Непосредственно за красным концом видимого спектра ($\lambda > 750$ нм) расположена инфракрасная область, которая уже рассмотрена в предыдущем разделе. Сразу же за фиолетовым концом видимого спектра ($\lambda < 400$ нм) находится ультрафиолетовая область.

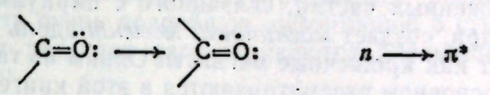
Ультрафиолетовые спектрометры обычно используются для измерения поглощения света в видимой и «близкой» ультрафиолетовой области, т. е. в области 200—750 нм. Этот свет имеет большие частоты (и бóльшую энергию), чем инфракрасный, и при поглощении молекулой он вызывает изменения, которые требуют большей энергии: изменения электронных состояний.

Переход электрона на более высокий энергетический уровень может происходить между различными колебательными и вращательными подуровнями как нижнего, так и верхнего электронных состояний; в результате в ультрафиолетовой области наблюдаются широкие полосы поглощения. Если инфракрасный спектр дает много острых пиков, то типичный ультрафиолетовый спектр имеет только несколько широких полос. Можно описать такой спектр при помощи *положения* вершины полосы ($\lambda_{макс}$) и *интенсивности* этого поглощения ($\varepsilon_{макс}$, коэффициент экстинкции).

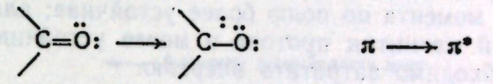
Когда говорят, что молекула перешла на более высокий энергетический уровень, то подразумевают, что электрон переместился с одной орбитали на другую, энергия которой выше. Это может быть электрон любого типа: σ-электрон, π-электрон или *n*-электрон (несвязывающий электрон, т. е. один из свободной пары).

σ-Электрон удерживается прочнее, и требуется большое количество энергии для его возбуждения. Эта энергия соответствует ультрафиолетовому свету с небольшой длиной волны в далекой ультрафиолетовой области, т. е. вне области, доступной для обычного спектрометра. В (близкой) ультрафиолетовой области спектра проявляются в основном возбуждения сравнительно слабо удерживаемых *n*- и π-электронов, и эти электроны переходят только на низшие свободные уровни.

Для химика-органика наиболее важны два следующих электронных перехода: $n \rightarrow \pi^*$, при котором электрон свободной пары переходит на неустойчивую (*разрыхляющую*) π-орбиталь, например:



и $\pi \rightarrow \pi^*$, при котором электрон переходит с устойчивой (*связывающей*) π-орбитали на неустойчивую π*-орбиталь, например:



π — π*-Переход может осуществляться даже в простом алкене, таком, как этилен, но поглощение при этом происходит в далекой ультрафиолетовой области. Сопряжение двойных связей понижает энергию перехода, и поглощение смещается в сторону бóльших длин волн, где его можно измерить. Если в сопряжении находится достаточное число двойных связей, то поглощение может сдвинуться в видимую область, и соединение будет окрашенным. Например, β-каротин (желтый пигмент, найденный в моркови и зеленых листьях, предшественник витамина А) содержит одиннадцать двойных сопряженных углерод-углеродных связей, и его цвет обусловлен поглощением в фиолетовом конце видимого спектра ($\lambda_{макс}$ 451 нм).

Почему сопряжение так сильно влияет на спектр? В разд. 10.16 было показано, что бутадиен-1,3 стабилизован вкладом структур, включающих формальные связи. Стабилизация не очень велика, поскольку такие структуры — и дополнительные ионные структуры — не очень устойчивы и дают только небольшой вклад в гибрид. Аналогичные структуры дают вклад и в возбужденное состояние бутадиена, но и в данном случае вследствие нестабильности молекулы их вклад значительно больше. Резонанс стабилизует возбужденное состояние больше, чем основное, и таким образом уменьшает различие между ними.

В отличие от инфракрасного спектра ультрафиолетовый спектр используется не для непосредственного установления наличия отдельных функциональных групп, а для изучения взаимоотношений между функциональными группами, в основном сопряжения: сопряжения между двумя и более двойными (или тройными) углерод-углеродными связями; между двойными углерод-углеродной и углерод-кислородной связями; между двойными связями и ароматическим кольцом, а также для обнаружения самого ароматического кольца. Кроме того, с помощью ультрафиолетового спектра можно определить число и расположение заместителей, связанных с атомами углерода сопряженной системы.

Задача 13.2. В задаче 9.19 на стр. 296 вы рассчитали число колец в β-каротине. Учитывая молекулярную формулу, число двойных связей, сопряжение, нахождение в природе и его превращение в витамин А (стр. 259), предложите возможную структуру β-каротина.
Задача 13.3. Соединения А, Б и В имеют формулу C_6H_8 и при гидрировании превращаются в *н*-пентан. В их ультрафиолетовых спектрах имеются следующие максимумы поглощения ($\lambda_{макс}$): для А — 176 нм, для Б — 211 нм и для В — 215 нм (для пентена-1 $\lambda_{макс}$ 178 нм). а) Какая структура вероятна для соединения А? Для соединений Б и В? б) Какие дополнительные данные необходимы для установления структур Б и В?

13.6. Спектр ядерного магнитного резонанса (ЯМР)

Ядра некоторых атомов, подобно электронам, имеют спин. Наличие спина у этих заряженных частиц, связанного с циркуляцией атомного заряда вокруг оси ядра, создает *магнитный момент* вдоль оси спина, так что эти ядра действуют как крошечные магниты. Одним из таких ядер (и одним из тех, которые в основном рассматриваются в этой книге) является протон, ядро обычного атома водорода ^1H.

Если поместить протон во внешнее магнитное поле, то в соответствии с принципами квантовой механики для магнитного момента возможны две ориентации: в направлении магнитного поля (*по полю*) и *против поля*. Ориентация магнитного момента по полю более устойчива; для того чтобы перевернуть маленький магнитик протона в менее устойчивое расположение против поля, необходимо затратить энергию.

Количество энергии, необходимое для этого поворота, зависит от напряженности внешнего поля: чем сильнее поле, тем больше тенденция сохранить ориентацию по полю и тем более высокая частота излучения (*помните*: $\Delta E = h\nu$) требуется для осуществления поворота.

$$\nu = \frac{\gamma H_0}{2\pi}$$

где ν — частота, Гц; H_0 — напряженность магнитного поля, Гс; γ — константа ядра (*гиромагнитное отношение*), 26 750 для протона. Например, в поле напряженностью 14 092 Гс эта энергия соответствует электромагнитному излучению с частотой 60 Мгц, т. е. излучению в области радиочастот, имеющему значительно меньшую энергию (более низкие частоты, более длинные волны), чем инфракрасный свет.

В принципе можно поместить вещество в магнитное поле постоянной напряженности и затем наблюдать спектр так же, как инфракрасный или ультрафиолетовый, пропуская через вещество излучение постепенно меняющейся частоты и отмечая частоту, при которой происходит поглощение. На практике, однако, оказалось более удобным сохранять постоянной частоту излучения и изменять напряженность магнитного поля; при какой-то напряженности магнитного поля энергия, необходимая для поворота протона, соответствует энергии излучения, происходит поглощение и наблюдается сигнал. Такой спектр называется *спектром протонного магнитного резонанса* (ПМР), а в общем случае — *спектром ядерного магнитного резонанса* (ЯМР) (рис. 13.3).

Если бы все было так просто, как описано, то все протоны органической молекулы поглощали бы при одной и той же напряженности поля и спектр состоял бы из одного сигнала, который давал бы мало сведений о строении молекулы. Но частота, при которой поглощает протон, зависит от магнитного поля, которое он «*чувствует*», и эта напряженность *эффективного* магнитного поля не совсем такая же, как напряженность *приложенного* магнитного поля. Напряженность эффективного магнитного поля для каждого протона зависит от его окружения, в частности от электронной плотности около протона и наличия других соседних протонов. Окружение каждого протона — или, точнее, каждой группы эквивалентных протонов — будет несколько отличаться от окружения любой другой группы протонов, и, следовательно, напряженность приложенного поля для создания *такого же эффективного поля* (т. е. напряженности, при которой происходит поглощение) будет несколько отличной.

При данной радиочастоте *все протоны поглощают при одинаковой напряженности эффективного магнитного поля*, но при *различной напряженности приложенного поля*. Именно эту напряженность приложенного поля измеряют, и относительно нее откладывают поглощение.

В результате получается спектр, имеющий ряд пиков; относительное положение этих пиков поглощения, отражающее различное окружение протонов, может дать очень подробную информацию о строении молекулы.

В последующих разделах рассматриваются различные аспекты ПМР-спектров, а именно:

а) *число сигналов*, свидетельствующее о том, сколько различных типов протонов имеется в молекуле;

б) *положение сигналов*, дающее некоторую информацию об электронном окружении протонов каждого типа;

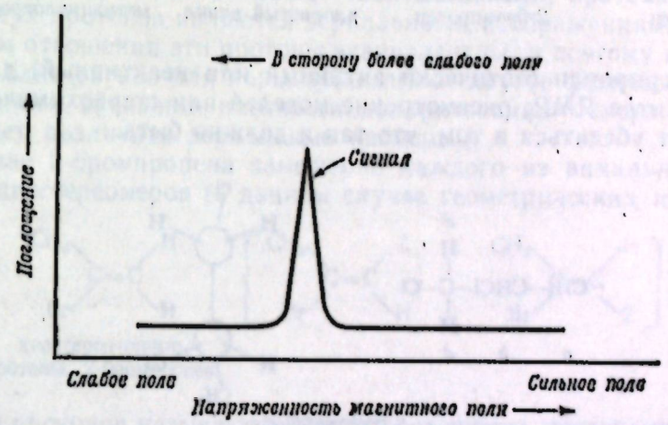


Рис. 13.3. ЯМР-спектр.

в) *интенсивность сигналов*, указывающая на число протонов каждого типа;

г) *расщепление сигналов* на несколько пиков, дающее информацию об окружении протона другими соседними протонами.

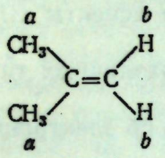
13.7. ЯМР. Число сигналов. Эквивалентные и неэквивалентные протоны

В данной молекуле протоны, находящиеся в одинаковом окружении, поглощают при одной и той же напряженности (приложенного) поля; протоны, окружение которых различно, поглощают при неодинаковых напряженностях (приложенного) поля. Говорят, что протоны, находящиеся в одинаковом окружении, *эквивалентны*; число сигналов в спектре ЯМР, следовательно, дает информацию о том, сколько групп эквивалентных протонов, или сколько «типов» протонов, имеется в молекуле.

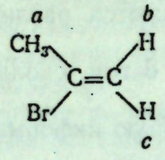
Вообще говоря, магнитно эквивалентные протоны — это просто химически эквивалентные протоны. В каждой из приведенных ниже структурных формул можно считать эквивалентными протоны, обозначенные одной и той же буквой:

CH_3-CH_2-Cl	$CH_3-CHCl-CH_3$	$CH_3-CH_2-CH_2-Cl$
a b	*a b a*	*a b c*
два сигнала	два сигнала	три сигнала
хлористый этил	хлористый изопропил	хлористый пропил

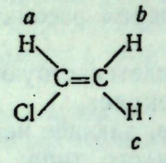
Для того чтобы быть химически эквивалентными, протоны должны быть также стереохимически эквивалентными, и, следовательно, можно также легко проанализировать следующие соединения:



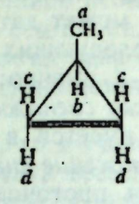
три сигнала
изобутилен



три сигнала
2-бромпропен

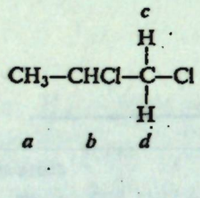


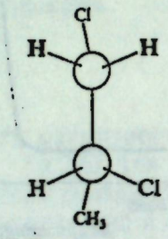
три сигнала
хлористый винил



четыре сигнала
метилциклопропан

1,2-Дихлорпропан (оптически активный или неактивный) дает четыре сигнала в спектре ЯМР; рассмотрение моделей или стереохимических формул позволяет убедиться в том, что так и должно быть.





четыре сигнала,
1,2-дихлорпропан

Окружение двух протонов при С-1 *не* одинаково (и никакое вращение вокруг простых связей не сделает его одинаковым); протоны не эквивалентны, и они будут поглощать при различных напряженностях поля.

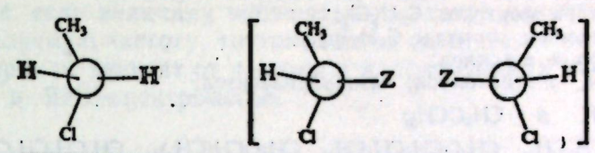
При рассмотрении формулы можно сказать, какие протоны находятся в различном окружении и, следовательно, должны давать неодинаковые сигналы. Однако не всегда можно сказать, особенно в случае стереохимически различных протонов, *насколько* различно это окружение; оно может быть не настолько различным, чтобы сигналы были заметно разделены, и в спектре может быть *меньше* сигналов, чем предсказано.

Как же получены выводы, сделанные в нескольких последних разделах? Большинство, вероятно, не отдавая в этом себе отчета, судит об эквивалентности протонов, исходя из числа изомеров (разд. 3.2). Это, конечно, наиболее простой путь. Представим, что каждый протон замещают на какой-то другой атом Z. Если замещение любого из двух протонов на Z приведет к одному и тому же продукту или к энантиомерным продуктам, то эти два протона химически и *магнитно* эквивалентны. Существование конформационных изомеров пока не учитывается; они обсуждаются в разд. 13.13.

Рассмотрим, например, хлористый этил. Замещение протона в метильной группе приведет к $CH_2Z — CH_2Cl$; замещение протона в метиленовой группе приведет к $CH_3 — CHZCl$. Это, конечно, разные соединения, и легко можно видеть, что метильные протоны не эквивалентны метиленовым.

Соединение $CH_2Z — CH_2Cl$ образуется в результате замещения *любого* из трех метильных протонов. Окружение (среднее) трех протонов идентично, и, следовательно, в ЯМР-спектре можно ожидать одного сигнала для всех трех протонов.

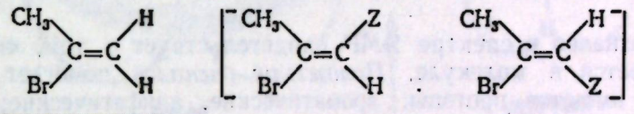
Замещение каждого из двух метиленовых протонов должно привести к паре энантиомеров



энантиотопные протоны, хлористый этил

Такие пары протонов называют **энантиотопными протонами**. Окружения этих двух протонов являются зеркальными изображениями друг друга; в магнитном отношении эти протоны эквивалентны, и поэтому в ЯМР-спектре имеется один сигнал для пары. (Как любое другое физическое свойство, за исключением вращения плоскости поляризованного света, ЯМР-спектр не позволяет различить зеркальные изомеры.)

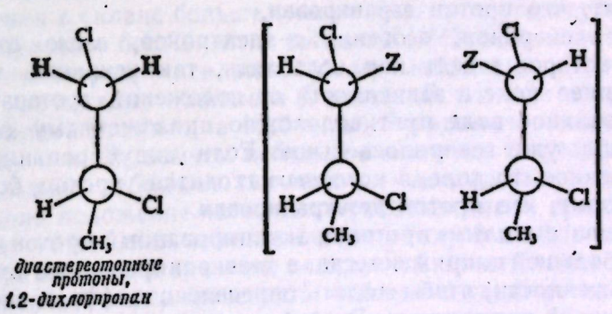
В случае 2-бромпропена замещение каждого из винильных протонов дает пару диастереомеров (в данном случае геометрических изомеров):



диастереотопные
протоны, 2-бромпропен

Такие пары протонов называются **диастереотопными протонами**. Окружения этих двух протонов не являются ни одинаковыми, ни зеркальными по отношению друг к другу; в магнитном отношении эти протоны не эквивалентны, и в спектре ЯМР должны быть сигналы от каждого протона.

Аналогично в 1,2-дихлорпропане два протона при С-1 являются диастереотопными, магнитно неэквивалентными и, следовательно, должны давать различные сигналы в ЯМР-спектре.



диастереотопные протоны, 1,2-дихлорпропан

Конечно, не сами протоны, а их *окружения* являются энантиотопными или диастереотопными так же, как не атом углерода, а его окружение может быть асимметрично. Термины «энантиотопные протоны» и «диастереотопные протоны» были предложены профессором Принстонского университета Куртом Мислоу для удобства не только обсуждения ЯМР-спектров, но и рассмотрения многих аспектов стереохимии.

В разд. 13.13 магнитная эквивалентность протонов рассмотрена более подробно. Данный здесь подход, основанный на быстром вращении вокруг простых связей, выдерживается для большинства спектров, снятых при обычных условиях, особенно при комнатной температуре.

Задача 13.4. Напишите структурную формулу приведенных ниже соединений (не учитывая энантиомеров) и обозначьте каждую группу эквивалентных протонов. Сколько сигналов в ЯМР-спектре можно ожидать для каждого соединения?

а) Два изомера формулы $C_2H_4Cl_2$;
б) четыре изомера формулы $C_3H_6Br_2$;
в) этилбензол и *п*-ксилол;
г) мезитилен, *п*-этилтолуол, изопропилбензол;
д) CH_3CH_2OH и CH_3CCH_3;
е) $CH_3CH_2OCH_2CH_3$, $CH_3OCH_2CH_2CH_3$, $CH_3OCH(CH_3)_2$, $CH_3CH_2CH_2CH_2OH$;
ж) $\underset{\displaystyle CH_2-O}{\underset{|}{CH_2}}-\underset{|}{CH_2}$, $CH_3-\underset{\displaystyle O}{\underset{\diagdown\diagup}{CH}}-CH_2$ (постройте модели);
з) CH_3CH_2CHO, CH_3COCH_3, $CH_2{=}CHCH_2OH$.

Задача 13.5. Три изомерных диметилциклопропана дают соответственно два, три и четыре сигнала в ЯМР-спектре. Напишите пространственные формулы изомеров, дающих эти сигналы.

Задача 13.6. Сколько сигналов можно ожидать в ЯМР-спектре циклогексана? Почему?

13.8. ЯМР. Положение сигналов. Химический сдвиг

Число сигналов в спектре ЯМР свидетельствует о том, сколько типов протонов имеется в молекуле. *Положение сигналов* помогает определить, *какого типа* имеются протоны: ароматические, алифатические; первичные, вторичные, третичные; бензильные, винильные, ацетиленовые; соседние с галогеном или другим атомом или группой. Эти протоны находятся в различном электронном окружении, которое и определяет, в какой области спектра поглощает протон.

Когда молекулу помещают в магнитное поле, как при измерении ЯМР-спектра, ее электроны вынуждены вращаться таким образом, что при этом они создают вторичные магнитные поля: *индуцированные* магнитные поля.

Циркуляция электронов *около протона сама по себе* создает поле, направление которого — для протона — противоположно приложенному полю. Таким образом поле, в котором находится протон, меньше, чем приложенное; говорят, что протон **экранирован**.

Вращение электронов, особенно π-электронов, *около соседних ядер* создает поле, которое может как ослаблять, так усиливать приложенное к протону внешнее поле в зависимости от положения протона (рис. 13.4). Если индуцированное поле противоположно приложенному полю, протон экранирован, как уже говорилось выше. Если индуцированное поле усиливает приложенное, то поле, в котором находится протон, больше приложенного и говорят, что протон **дезэкранирован**.

По сравнению с «голым» протоном экранированный протон требует приложения поля большей напряженности, а дезэкранированный протон — поля меньшей напряженности, чтобы создать определенное эффективное поле, при котором происходит поглощение. Экранирование, таким образом сдвигает поглощение в сторону сильного поля, а дезэкранирование — в сторону слабого поля. Такие сдвиги пиков ЯМР-поглощения, возникающие в результате экранирования или дезэкранирования электронами, называются **химическими сдвигами**.

Как же измеряются и обозначаются направление и величина определенного химического сдвига?

Наиболее удобно выражать химический сдвиг в миллионных долях (м. д.) общего приложенного магнитного поля. Поскольку экранирование и дезэкранирование возникают в результате *индуцированных* вторичных по-

лей, величина химического сдвига пропорциональна напряженности приложенного поля — или, что эквивалентно, пропорциональна частоте, которой должно соответствовать поле. Если же его выразить как *часть* приложенного поля, т. е. если величину наблюдаемого сдвига разделить на определенную используемую частоту, то химический сдвиг будет иметь постоянное значение, которое не зависит от частоты и напряженности магнитного поля, используемых в ЯМР-спектрометре.

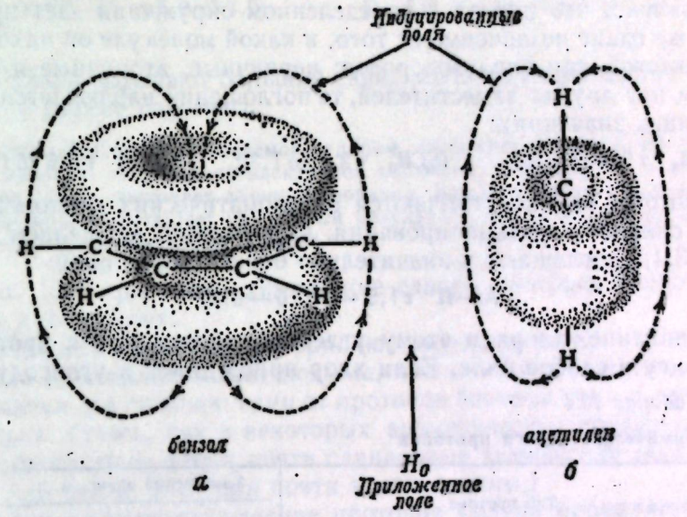


Рис. 13.4. Индуцированное поле усиливает приложенное поле в случае ароматических протонов (*а*) и ослабляет приложенное поле в случае ацетиленовых протонов (*б*). Ароматические протоны дезэкранированы, ацетиленовые протоны экранированы.

Точкой отсчета для измерения химических сдвигов служит сигнал не «голого» протона, а протоны реального соединения—обычно тетраметилсилана $(CH_3)_4Si$. Вследствие низкой электроотрицательности кремния экранирование протонов в силане больше, чем во многих других органических молекулах, в результате большинство сигналов ЯМР появляется с одной стороны от сигнала тетраметилсилана: *в более слабом поле*. В настоящее время существует две шкалы: *τ-шкала* и *δ-шкала*. В τ-шкале положение сигнала тетраметилсилана принято за 10,0 м. д. Большинство химических сдвигов лежит между 0 и 10, причем *небольшие* значения τ представляют *поглощение в слабом поле*, а *большие* значения τ — *поглощение в сильном поле*.

В δ-шкале положение сигнала тетраметилсилана принято за 0,0 м. д. Большинство химических сдвигов лежит между 0 и 10 (в действительности —10), причем *небольшое* значение величины δ представляет *небольшой* сдвиг в слабое поле, а *большое* значение δ — *большой* сдвиг в слабое поле.

Две шкалы связаны между собой отношением $\tau = 10 - \delta$. В этой книге значения химических сдвигов даются в обеих шкалах, например: τ 3,2 (δ 6,8).

ЯМР-сигнал для определенного протона появляется при другой напряженности поля по сравнению с сигналом тетраметилсилана. Это различие — химический сдвиг — измеряется не в гауссах, как можно было ожидать, а в эквивалентных единицах частоты (*помните*: $\nu = \gamma H_0/2\pi$), и их делят на частоту используемого прибора. Таким образом, для спектрометра с частотой 60 МГц, т. е. $60 \cdot 10^6$ Гц,

$$\delta = \frac{\text{Наблюдаемый сдвиг (Гц)} \cdot 10^6}{60 \cdot 10^6 \text{ (Гц)}}; \qquad \tau = 10 - \frac{\text{Наблюдаемый сдвиг (Гц)} \cdot 10^6}{60 \cdot 10^6 \text{ (Гц)}}$$

Химический сдвиг протона определяется его электронным окружением. В данной молекуле протонам с различным окружением — неэквивалентным протонам — соответствуют различные химические сдвиги. Для протонов с одинаковым окружением — эквивалентных протонов — химические сдвиги одинаковы; в действительности в *ЯМР-спектроскопии эквивалентные протоны определяются как протоны, дающие одинаковые химические сдвиги.* (Уже говорилось о том, что означает эквивалентность протонов с точки зрения строения молекулы.)

Установлено, что протон в определенном окружении дает практически один и тот же сдвиг независимо от того, в какой молекуле он находится. Например, известны три типа водородов: первичные, вторичные и третичные. Если рядом нет других заместителей, то поглощение наблюдается примерно при следующих значениях:

RCH_3 τ 9,1 (δ 0,9); R_2CH_2 τ 8,7 (δ 1,3); R_3CH τ 8,5 (δ 1,5)

Все эти протоны сильно отличаются от ароматических протонов, которые вследствие сильного дезэкранирования, вызываемого вращением π-электронов (рис. 13.4), поглощают в значительно более слабом поле:

Ar—H τ 1,5—4 (δ 6—8,5)

Присоединение хлора к атому углерода, связанному с протоном, приводит к сдвигу в слабое поле. Если хлор присоединен к углероду, отделен-

Таблица 13.4

Химические сдвиги протонов

Тип протона		Химический сдвиг, м. д. τ	Химический сдвиг, м. д. δ
Циклопропан		9,8	0,2
Первичный	RCH_3	9,1	0,9
Вторичный	R_2CH_2	8,7	1,3
Третичный	R_3CH	8,5	1,5
Винильный	C=C—H	4,1—5,4	4,6—5,9
Ацетиленовый	C≡C—H	7—8	2—3
Ароматический	Ar—H	1,5—4	6—8,5
Бензильный	Ar—C—H	7—7,8	2,2—3
Аллильный	C=C—CH_3	8,3	1,7
Фториды	HC—F	5,5—6	4—4,5
Хлориды	HC—Cl	6—7	3—4
Бромиды	HC—Br	6—7,5	2,5—4
Иодиды	HC—I	6—8	2—4
Спирты	HC—OH	6—6,6	3,4—4
Простые эфиры	HC—OR	6—6,7	3,3—4
Сложные эфиры	RCOO—CH	5,9—6,3	3,7—4,1
Сложные эфиры	HC—COOR	7,8—8	2—2,2
Кислоты	HC—COOH	7,4—8	2—2,6
Карбонильные соединения	HC—C=O	7,3—8	2—2,7
Альдегиды	RCHO	0—1	9—10
Гидроксильный	ROH	4,5—9	1—5,5
Фенольный	ArOH	От —2 до —6	4—12
Енольный	C=C—OH	От —7 до —5	15—17
Карбоксильный	RCOOH	От —2 до —0,5	10,5—12
Аминный	RNH_2	5—9	1—5

ному от атома углерода, связанного с протоном, одним углеродным атомом, то также наблюдается сдвиг в слабое поле, но в этом случае значительно более слабый.

CH_3—Cl	τ 7,0 (δ 3,0)	CH_3—C—Cl	τ 8,5 (δ 1,5)
R—CH_2—Cl	τ 6,6 (δ 3,4)	R—CH_2—C—Cl	τ 8,3 (δ 1,7)
R_2CH—Cl	τ 6,0 (δ 4,0)	R_2—CH—C—Cl	τ 8,4 (δ 1,6)

Два атома хлора вызывают бо́льший сдвиг в слабое поле. Такое же влияние оказывают и другие галогены.

Сдвига в слабое поле, вызываемого хлором, следовало ожидать, исходя из его индуктивного эффекта: оттягивание электронов понижает электронную плотность вблизи протона и тем самым вызывает дезэкранирование. Влияние заместителя на химический сдвиг, несомненно, представляет суммарный результат многих факторов; одним из этих факторов является индуктивный эффект.

В табл. 13.4 приведены химические сдвиги протонов, находящихся в различных окружениях.

Все сказанное выше можно проиллюстрировать на примерах ЯМР-спектров (рис. 13.5) алкилбензолов: *толуола*, *п-ксилола* и *мезитилена*. В каждом спектре имеется два сигнала: один от протонов боковой цепи и другой от протонов кольца. (Здесь, как в некоторых ароматических соединениях, *орто-*, *мета-* и *пара*-протоны имеют почти одинаковые химические сдвиги и, следовательно, для целей ЯМР они почти эквивалентны.)

В каждом спектре поглощение протонов кольца проявляется в слабом поле, что характерно для ароматических протонов. Поглощение не только наблюдается в слабом поле, но и почти при одной и той же напряженности поля для трех соединений: при τ 2,83, 2,95 и 3,22 (δ 7,17, 7,05 и 6,78). (Эти величины не очень *точно* соответствуют истинным значениям, поскольку окружения ароматических протонов не совсем одинаковые в этих трех соединениях.)

В каждом соединении протоны боковой цепи — бензильные протоны — достаточно близки к кольцу, чтобы испытывать дезэкранирующий эффект π-электронов (рис. 13.4); поэтому они поглощают в более слабом поле, чем обычные алкильные протоны: τ 7,68, 7,70 и 7,75 (δ 2,32, 2,30 и 2,25). Во всех трех соединениях окружение протонов боковой цепи одинаково и поэтому одинаковы химические сдвиги.

Таким образом, аналогичная структура этих трех алкилбензолов находит отражение в сходстве их ЯМР-спектров. Имеется, однако, существенное различие в их структурах — различие в *числе* ароматических протонов и протонов боковой цепи; в следующем разделе будет показано, как это отражается в ЯМР-спектрах.

Химический сдвиг является основой ЯМР-спектра, поскольку при разделении пиков поглощения, вызываемых различными протонами в молекуле, обнаруживаются все другие особенности спектра. *Числовые значения* химических сдвигов хотя и важны, но не имеют такого значения, как частоты поглощения в инфракрасном спектре.

При расшифровке спектров ЯМР мы во многом избежим той неопределенности, с которой сталкивается начинающий при попытке точной идентификации полос в ИК-спектре.

Задача 13.7. Как можно объяснить следующие различия химических сдвигов ароматических протонов: бензол τ 2,63 (δ 7,37); толуол τ 2,83 (δ 7,17); *п*-ксилол τ 2,95 (δ 7,05); мезитилен τ 3,22 (δ 6,78)?

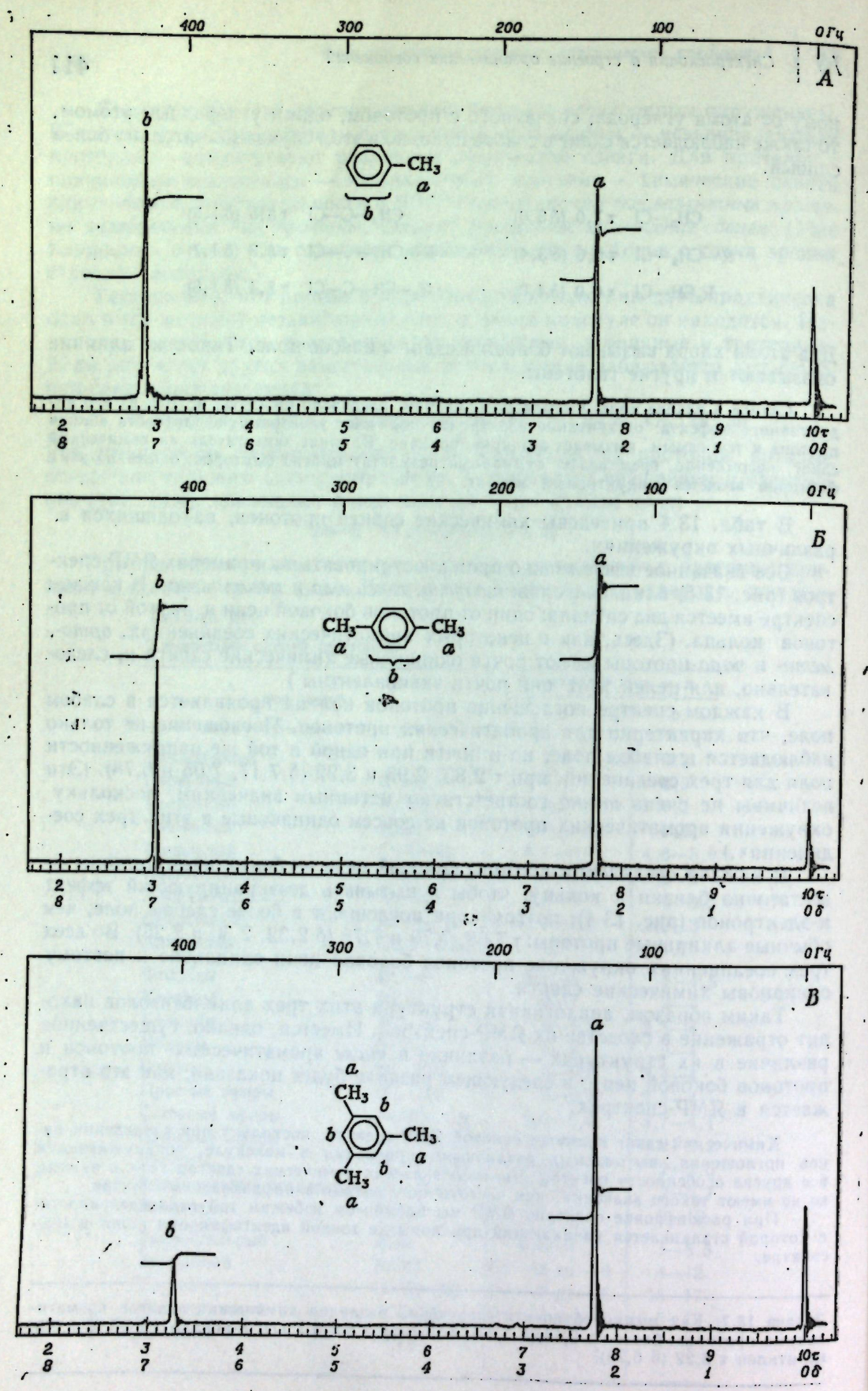


Рис. 13.5. ЯМР-спектры: химический сдвиг.
А — толуол; *Б* — *п*-ксилол; *В* — мезитилен.

13.9. ЯМР. Площадь пика и определение числа протонов

Рассмотрим ЯМР-спектры (рис. 13.5) толуола, *п*-ксилола и мезитилена и обратим внимание не только на положения сигналов, но и на их относительные *интенсивности*, которые оцениваются по величине пиков поглощения.

По высоте пиков видно, что пик (в сильном поле) протонов боковой цепи меньше, чем пик (в слабом поле) ароматических протонов в случае толуола, немного больше для *п*-ксилола и значительно больше для мезитилена. Более точное сравнение показывает, что отношение *площадей пиков* протонов боковой цепи и ароматических протонов составляет 3 : 5 для толуола, 3 : 2 (или 6 : 4) для *п*-ксилола и 3 : 1 (или 9 : 3) для мезитилена.

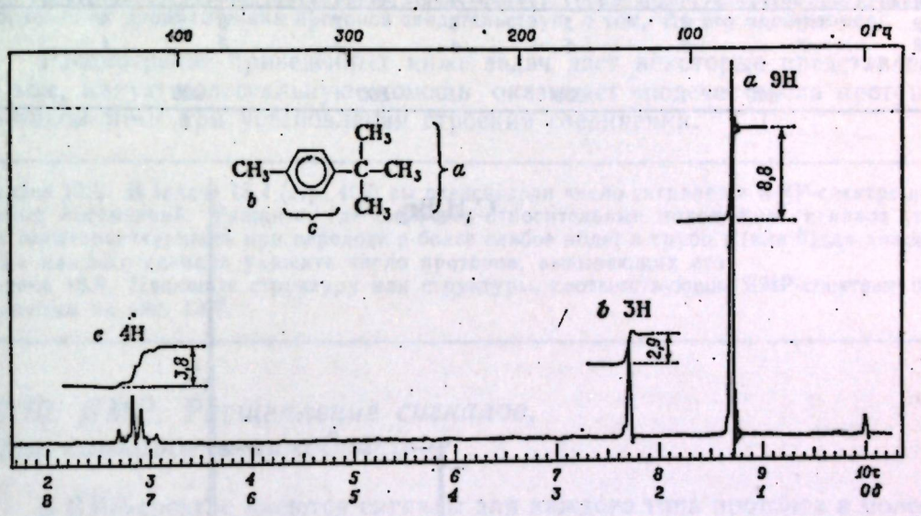


Рис. 13.6. ЯМР-спектр *п-трет*-бутилтолуола. Расчет числа протонов.

Это отношение иллюстрирует общее свойство всех ЯМР-спектров. *Площадь под сигналом в ЯМР-спектре прямо пропорциональна числу протонов, вызывающих сигнал.*

Это не удивительно. Поглощение каждого кванта энергии обусловлено одной и той же причиной: поворотом протона в том же самом эффективном магнитном поле. Чем больше протонов повернулось, тем больше поглощенная энергия, тем больше площадь под пиком поглощения.

Площадь под сигналом в ЯМР-спектре измеряется электронным интегратором и обычно дается на спектре в форме ступенчатой кривой; высоты ступеней пропорциональны площадям пиков. Для ЯМР-спектров обычно используют бумагу, разлинованную в клетку, и поэтому высоты ступеней можно оценить просто подсчетом числа квадратов. Получается ряд цифр, которые находятся в таком же отношении, как и количества протонов различного типа. Этот набор цифр превращают в набор наименьших целых значений, точно так же как при расчете эмпирической формулы (разд. 2.29). Число протонов, дающих каждый сигнал, равно целому числу или его кратному (например, рис. 13.6).

Мы используем любые возможности для упрощения задачи. Если известна молекулярная формула и, следовательно, общее число протонов, из суммарной высоты пиков можно рассчитать число квадратов, приходящихся на один протон. Если предполагается наличие определенной группировки, дающей характерный сигнал, — альдегидной

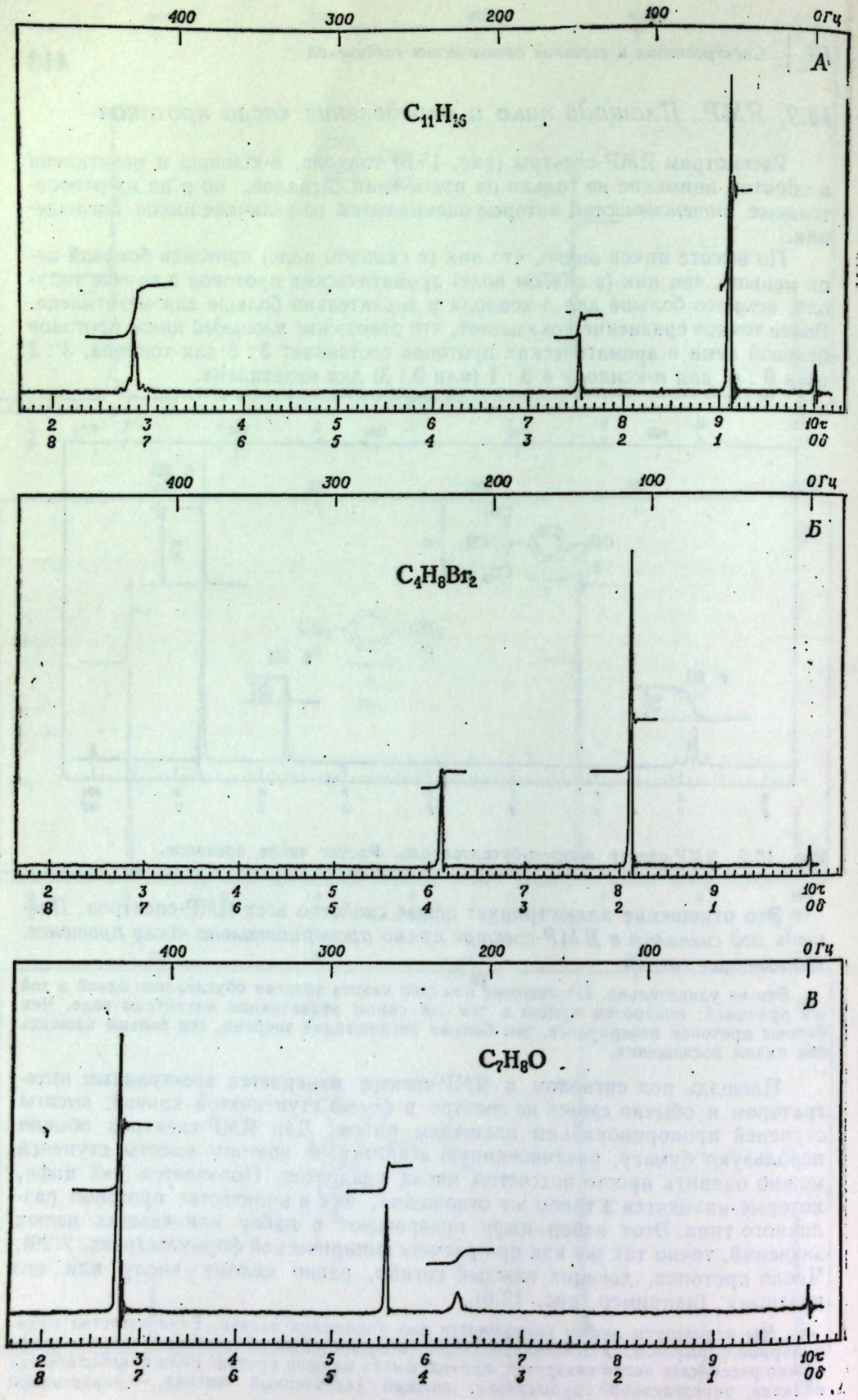


Рис. 13.7. ЯМР-спектры к задаче 13.9.

(—CHO) или карбоксильной (—COOH), протон которых дает пик далеко в слабом поле,— можно использовать высоту этой ступени в качестве отправной точки.

Отношение высот ступеней $a : b : c$ составляет

$8{,}8 : 2{,}9 : 3{,}8 = 3{,}0 : 1{,}0 : 1{,}3 = 9{,}0 : 3{,}0 : 3{,}9$

С другой стороны, поскольку известна молекулярная формула $C_{11}H_{16}$,

$$\frac{16\ \text{H}}{15{,}6\ \text{единицы}} = 1{,}03\ \text{H на единицу}$$

$a = 1{,}03 \cdot 8{,}8 = 9{,}1$; $b = 1{,}03 \cdot 2{,}9 = 3{,}0$; $c = 1{,}03 \cdot 3{,}8 = 3{,}9$.

Любым из этих путей находим, что a 9H; b 3H; c 4H.

4H для c (τ 2,9, δ 7,1) — это ароматические протоны, следовательно, имеют дело с дизамещенным бензолом — C_6H_4. Химический сдвиг 3H для b (τ 7,72, δ 2,28) характерен для бензильных протонов, т. е. имеем $CH_3—C_6H_4—$. Остается C_4H_9, который с точки зрения 9H для a (τ 8,72, δ 1,28) должен быть $—C(CH_3)_3$; поскольку метильные группы отделены от кольца одним атомом углерода, то их сдвиг почти такой же, как для обычной алкильной группы. Соединение представляет собой *трет*-бутилтолуол (характер поглощения ароматических протонов свидетельствует о том, что это *пара*-изомер).

Рассмотрение приведенных ниже задач даст некоторые представления о том, какую колоссальную помощь оказывает «подсчет числа протонов» методом ЯМР при установлении строения соединения.

Задача 13.8. В задаче 13.4 (стр. 408) вы предсказали число сигналов в ЯМР-спектре некоторых соединений. Укажите, где сможете, относительные положения сигналов (т. е. их последовательность при переходе в более слабое поле) и грубо τ (или δ)для каждого. Для каждого сигнала укажите число протонов, вызывающих его.

Задача 13.9. Напишите структуру или структуры, соответствующие ЯМР-спектрам, приведенным на рис. 13.7.

13.10. ЯМР. Расщепление сигналов. Спин-спиновое взаимодействие

В ЯМР-спектре имеются сигналы для каждого типа протонов в молекуле; несколько спектров, рассмотренных выше, подтверждают это. Однако при более тщательном рассмотрении большинство спектров оказываются значительно более сложными. На рис. 13.8 приведены спектры ЯМР следующих трех соединений:

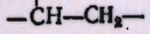
$CH_2Br—CHBr_2$	$CH_3—CHBr_2$	CH_3CH_2Br
1,1,2-трибромэтан	1,1-дибромэтан	бромистый этил

Каждое из них содержит только два типа протонов; тем не менее вместо двух пиков в этих спектрах имеется пять, шесть и семь пиков соответственно.

Что означает эта мультиплетность пиков? Как она возникает и какую информацию дает о строении молекулы?

Дело в том, что *расщепление* сигналов в ЯМР-спектре происходит вследствие спин-спинового взаимодействия. Сигнал, ожидаемый от каждой группы эквивалентных протонов, появляется в виде не одного пика, а *группы* пиков. Расщепление отражает окружение поглощающих протонов: не электронами, а другими соседними протонами. Наглядно это можно представить следующим образом: наблюдатель находится на месте протона и смотрит вокруг себя; при этом он может увидеть и сосчитать протоны, связанные с атомами углерода, соседними с углеродным атомом, которому принадлежит этот протон, а иногда даже заметить более далекие протоны.

Возьмем в качестве примера соединение, в котором у двух соседних атомов углерода имеются соответственно пара вторичных протонов и третичный протон, и рассмотрим сначала поглощение одного из вторичных протонов:



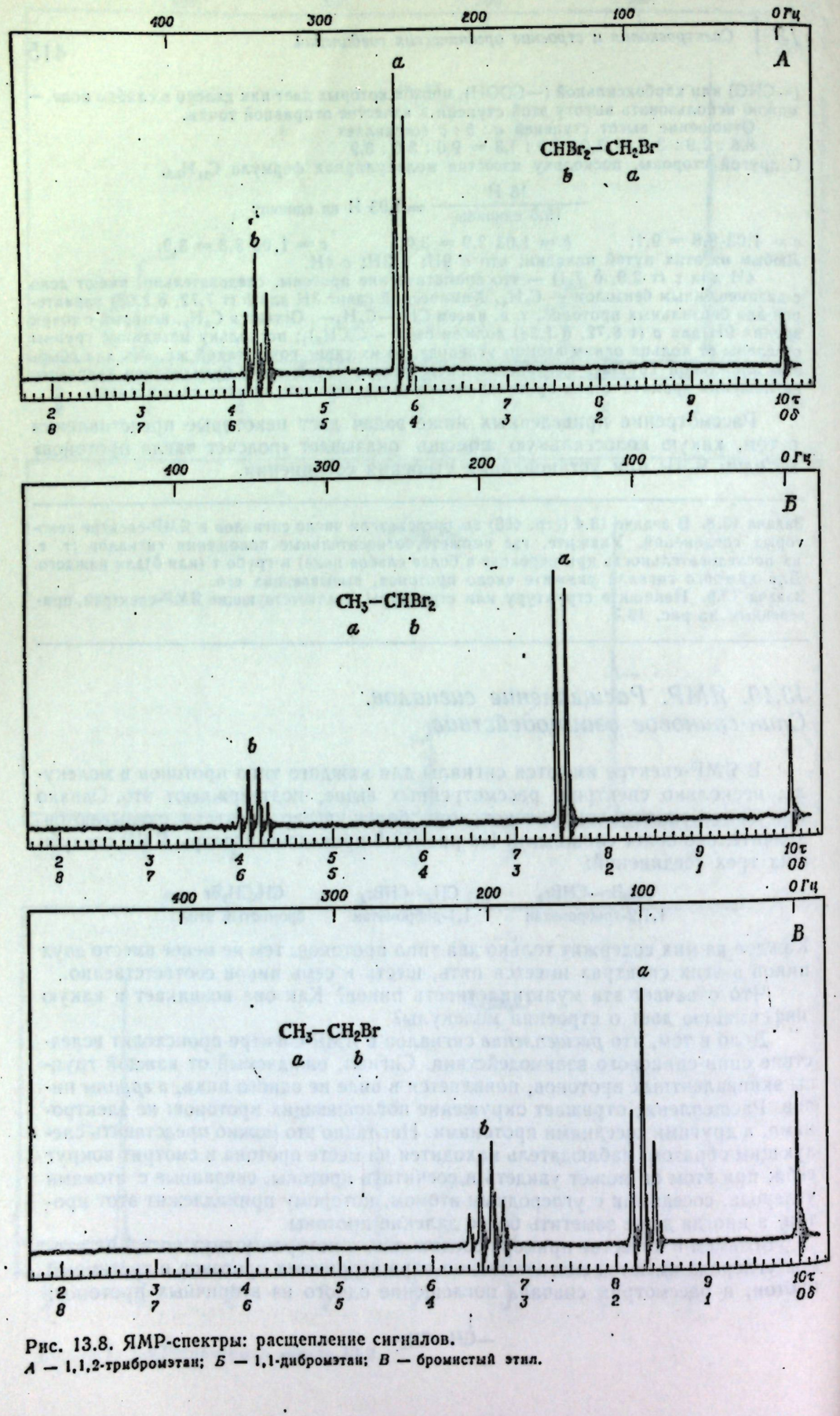


Рис. 13.8. ЯМР-спектры: расщепление сигналов.
А — 1,1,2-трибромэтан; *Б* — 1,1-дибромэтан; *В* — бромистый этил.

Напряженность магнитного поля, которое «чувствует» вторичный протон, в какой-то момент немного увеличивается или немного уменьшается спином соседнего третичного протона: *увеличивается*, если в этот момент третичный протон ориентирован *в направлении* приложенного поля, или *уменьшается*, если третичный протон ориентирован *против* приложенного поля.

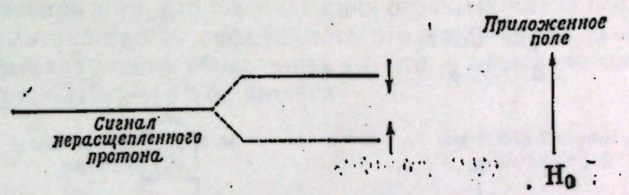


Рис. 13.9. Спин-спиновое взаимодействие (указаны комбинации спинов для протонов группы, соседней с >CH—). Взаимодействие с одним протоном дает дублет с отношением интенсивностей пиков 1 : 1.

Вследствие этого для половины молекул поглощение вторичного протона немного смещено в слабое поле, а для другой половины молекул — в сильное поле. Сигнал расщепляется на *два* пика: *дублет* с пиками равной интенсивности (рис. 13.9). Что же можно сказать о поглощении третичного протона?

$$-\overset{|}{C}H-CH_2-$$

На него влияют спины соседних вторичных протонов. Кроме того, следует учитывать расположение *двух* протонов в приложенном поле. Существуют четыре равновероятные комбинации ориентации спинов для этих двух протонов, две из которых эквивалентны. В любой момент, следовательно, третичный протон «чувствует» любое из трех полей, и его сигнал расщепляется на три симметрично расположенных пика: *триплет* с относительными интенсивностями 1 : 2 : 1, отражающими суммарную (двойную) вероятность двух эквивалентных комбинаций (рис. 13.10).

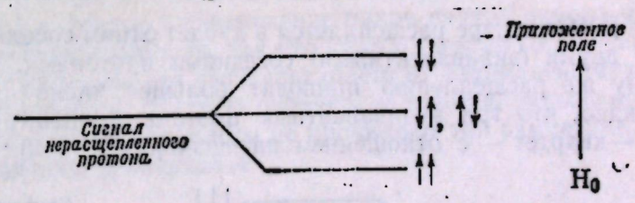


Рис. 13.10. Спин-спиновое взаимодействие (указаны комбинации спинов для протонов группы, соседней с $-CH_2-$). Взаимодействие с двумя протонами дает триплет с отношением интенсивностей пиков 1 : 2 : 1.

На рис. 13.11 приведен идеальный спектр ЯМР, вызываемый группой $-CH-CH_2-$. Имеется дублет 1 : 1 (от $-CH_2-$) и триплет 1 : 2 : 1 (от —CH—). Общая площадь (оба пика) под дублетом *вдвое* больше общей площади (всех трех пиков) триплета, поскольку дублет обусловлен поглощением вдвое большего числа протонов, чем триплет.

Из спектра видно, что расстояние между пиками (константа взаимодействия J, разд. 13.11) в дублете совершенно такое же, как расстояние между пиками в триплете. (Спин-спиновое взаимодействие отражает *взаимное* влияние, и влияние вторичных протонов на третичный должно быть идентично влиянию третичного протона на вторичные.) Даже если эти сигналы проявлялись бы в сложном спектре с многими пиками поглощения, одинаково

расстояние между пиками свидетельствовало бы о том, что дублет и триплет связаны между собой, что взаимодействуют (два) протона, дающие дублет, и (один) протон, дающий триплет, и, следовательно, эти протоны находятся у соседних атомов углерода.

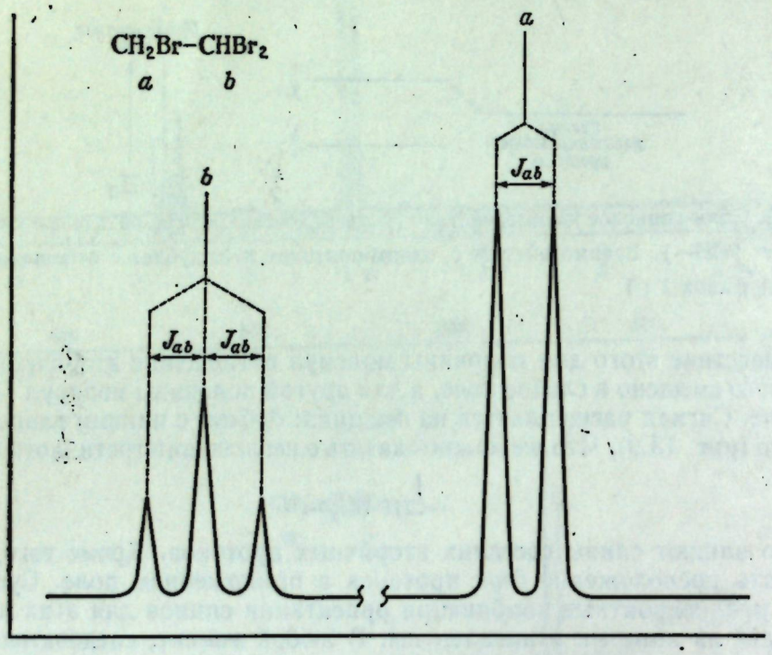


Рис. 13.11. Спин-спиновое взаимодействие.
Сигнал *a* расщепляется в дублет в результате взаимодействия с одним протоном: сигнал *b* расщепляется в триплет в результате взаимодействия с двумя протонами. Расщепление в обоих случаях одинаково (J_{ab}).

Сигнал в ЯМР-спектре расщепляется в дублет одним соседним протоном и в триплет двумя (эквивалентными) соседними протонами.

К какому же расщеплению приводит большее число протонов? На рис. 13.12 видно, что три эквивалентных протона расщепляют сигнал на четыре пика —квартет — с отношением интенсивностей 1 : 3 : 3 : 1.

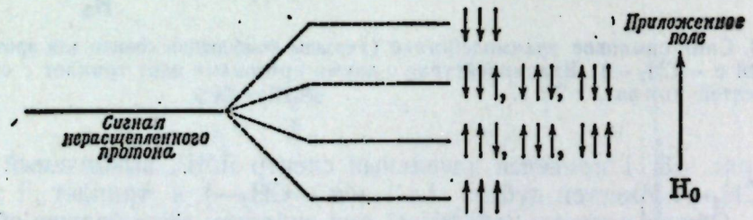


Рис. 13.12. Спин-спиновое взаимодействие (указаны комбинации спинов для протонов группы, соседней с $—CH_3$). Взаимодействие с тремя протонами дает квартет с отношением интенсивностей 1 : 3 : 3 : 1.

Можно показать, что в общем случае *группа n эквивалентных протонов будет расщеплять сигнал в ЯМР-спектре на* $(n + 1)$*-пик.*

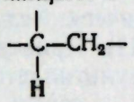
Если обратиться снова к рис. 13.8, то эти спектры уже не кажутся такими непонятными. Теперь мы видим не пять, шесть или семь пиков, а дублет

и триплет, или дублет и квартет, или триплет и квартет. Каждый из этих мультиплетов можно узнать по равномерному расположению сигналов внутри мультиплета и по симметрии отношения интенсивностей (1 : 1 или 1 : 2 : 1 или 1 : 3 : 3 : 1). Каждый спектр указывает на присутствие двух типов протонов, но в действительности он дает значительно больше информации.

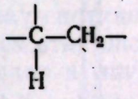
На основании того, что площадь пика отражает число *поглощающих* протонов, а мультиплетность расщепления отражает число *соседних* протонов, в каждом спектре можно обнаружить то, что и следовало ожидать.

В спектре $CHBr_2—CH_2Br$ имеется

триплет в слабом поле, площадь: 1

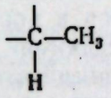


дублет в сильном поле, площадь: 2

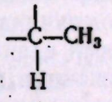


В спектре $CH_3—CHBr_2$ имеется

квартет в слабом поле, площадь: 1



дублет в сильном поле, площадь: 3



В спектре CH_3CH_2Br имеется

квартет в слабом поле, площадь: 2

$—CH_2—CH_3$

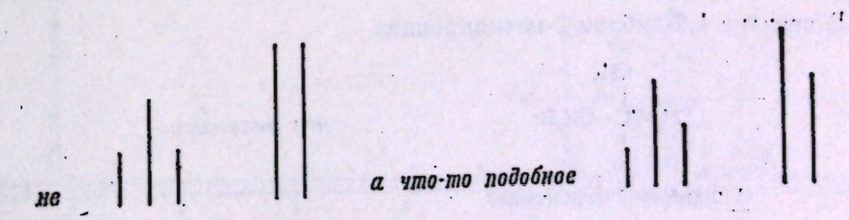
триплет в сильном поле, площадь: 3

$—CH_2—CH_3$

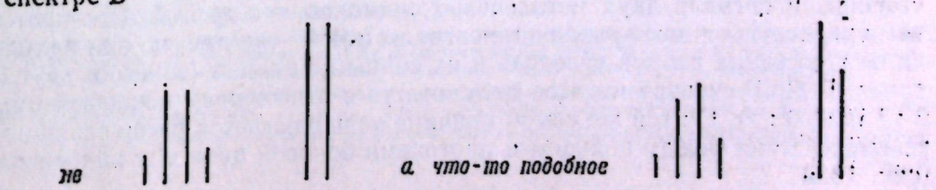
Химические сдвиги отражают дезэкранирующий эффект галогенов: в каждом спектре протоны, связанные с атомом углерода, несущим галогены, поглощают в более слабом поле (меньше τ, больше δ).

В каждом спектре расположение пиков внутри одного мультиплета такое же, как внутри другого, так что даже в спектре со многими другими пиками можно выделить эти два мультиплета от взаимодействующих протонов.

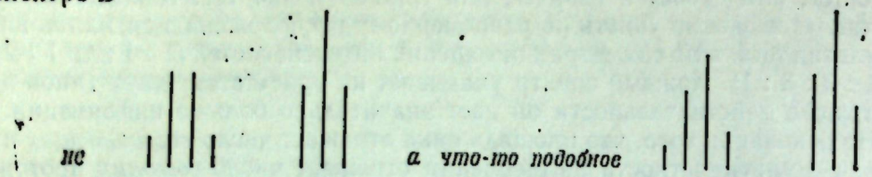
Наконец, следует отметить явление, на которое раньше не обращали внимание: различные мультиплеты не проявляют той симметрии, которую можно было ожидать. В спектре *А*



в спектре *Б*



в спектре *B*

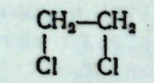


В каждом случае внутренние пики, т. е. пики, расположенные ближе к другому мультиплету, с которым первый взаимодействует, больше внешних.

Совершенно симметричные мультиплеты можно ожидать только в тех случаях, когда расстояние между мультиплетами очень велико по сравнению с расстоянием внутри мультиплетов, т. е. когда химический сдвиг значительно больше, чем константа взаимодействия (разд. 13.11). Приведенные примеры довольно типичны и полезны для обнаружения мультиплетов: мы знаем, в каком направлении — в слабом или сильном поле — искать второй мультиплет.

До сих пор не дан ответ на основной вопрос: какие же протоны в молекуле могут взаимодействовать? *Можно ожидать, что спин-спиновое взаимодействие будет наблюдаться только между соседними неэквивалентными протонами.* Термин «неэквивалентные» протоны относится к протонам с различными химическими сдвигами (разд. 13.8). Под «соседними» протонами чаще всего подразумеваются протоны, связанные с *соседними* атомами углерода, как в приведенных выше примерах (рис. 13.8); иногда возможно взаимодействие между более удаленными друг от друга протонами, особенно если в системе имеются π-связи (если протоны, находящиеся у *одного и того же* атома углерода, не эквивалентны, как иногда бывает, они также могут проявлять спин-спиновое взаимодействие).

Расщепления вследствие взаимодействия между протонами, составляющими одну и ту же группу $—CH_3$, не наблюдается, поскольку они эквивалентны. Так, не наблюдается также расщепления вследствие взаимодействия между протонами при C-1 и C-2 в 1,2-дихлорэтане

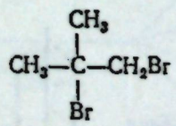


1,2-дихлорэтан

нет расщепления

поскольку они эквивалентны, хотя и связаны с различными атомами углерода.

В спектре 1,2-дибром-2-метилпропана



1,2-дибром-2-метилпропан

нет расщепления

не наблюдается расщепления сигнала шести метильных протонов, с одной стороны, и сигнала двух метиленовых протонов — с другой. Эти протоны неэквивалентны и дают различные сигналы в ЯМР-спектре, но они находятся не у соседних атомов углерода и их спины не влияют (заметно) друг на друга. В ЯМР-спектре имеется два синглета с отношением площадей пиков 3 : 1 (или 6 : 2). По той же самой причине *не* наблюдается расщепления для взаимодействия между кольцом и протонами боковой цепи в алкилбензолах (рис. 13.5).

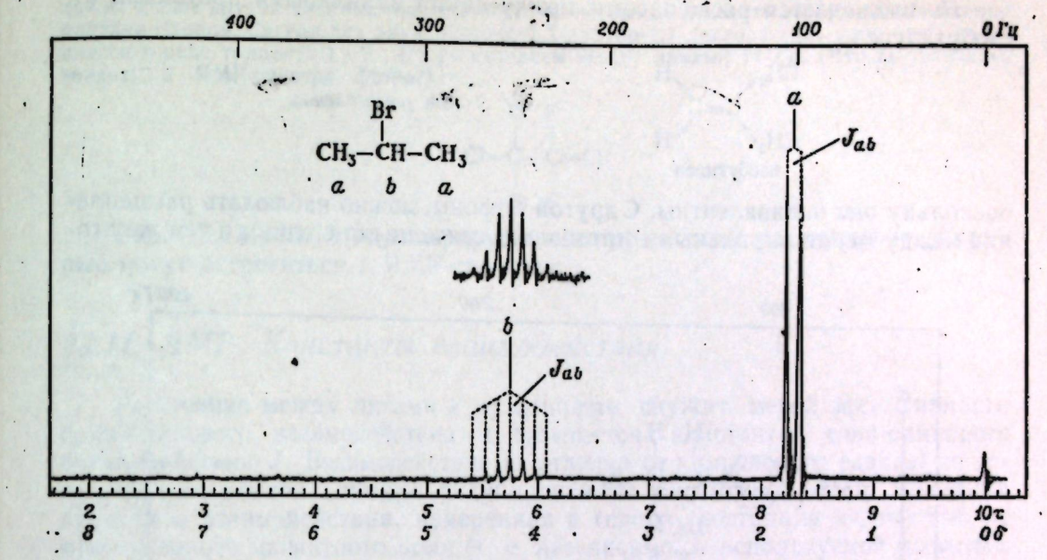


Рис. 13.13. ЯМР-спектр бромистого изопропила.

Поглощение шести метильных протонов H_a находится в сильном поле; сигнал расщеплен в дублет в результате взаимодействия с одним соседним протоном H_b. Поглощение одного протона H_b находится в слабом поле (индуктивный эффект брома), сигнал расщеплен на семь пиков в результате взаимодействия с шестью соседними протонами; обычно небольшие внешние пики трудно наблюдать.

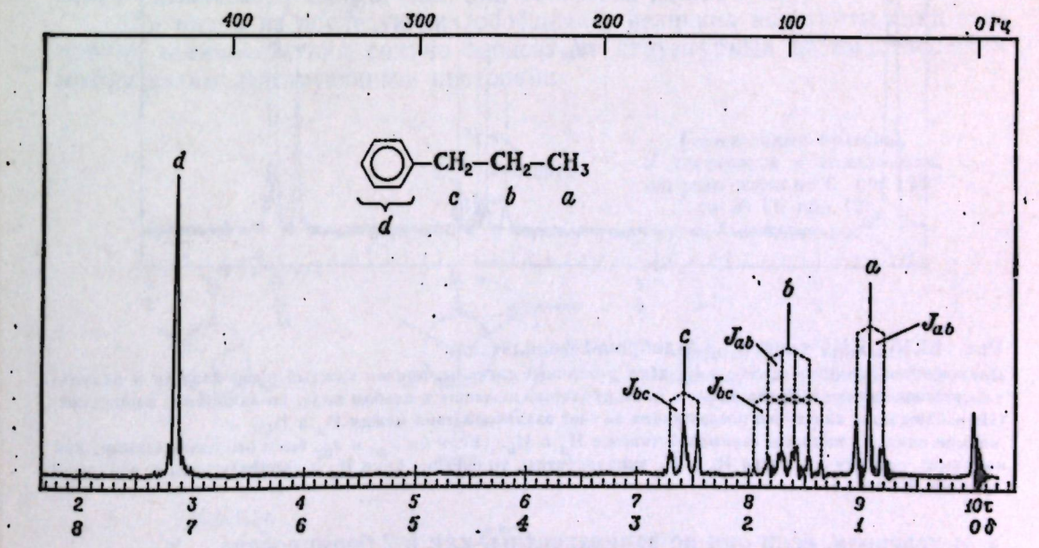
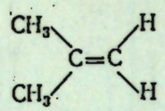


Рис. 13.14. ЯМР-спектр *н*-пропилбензола.

В спектре имеются все ожидаемые сигналы (при движении в сторону более слабого поля): *a*—первичные (3H); *b*—вторичные (2H); *c*—бензильные (2H); *d*—ароматические (5H). Сигналы *a* и *c* расщепляются каждый в триплет в результате взаимодействия с двумя вторичными протонами H_b. Пять протонов, соседних со вторичными — три с одной стороны и два с другой, конечно, не эквивалентны; но константы спин-спинового взаимодействия, J_{ab} и J_{bc}, почти одинаковы, и сигнал *b* появляется в виде секстета (5 + 1 пик). Константы спин-спинового взаимодействия не совсем одинаковы, как видно из уширения шести пиков.

Не наблюдается расщепления между двумя винильными протонами в изобутилене



нет расщепления

изобутилен

поскольку они эквивалентны. С другой стороны, можно наблюдать расщепление между двумя винильными протонами, связанными с одним и тем же ато-

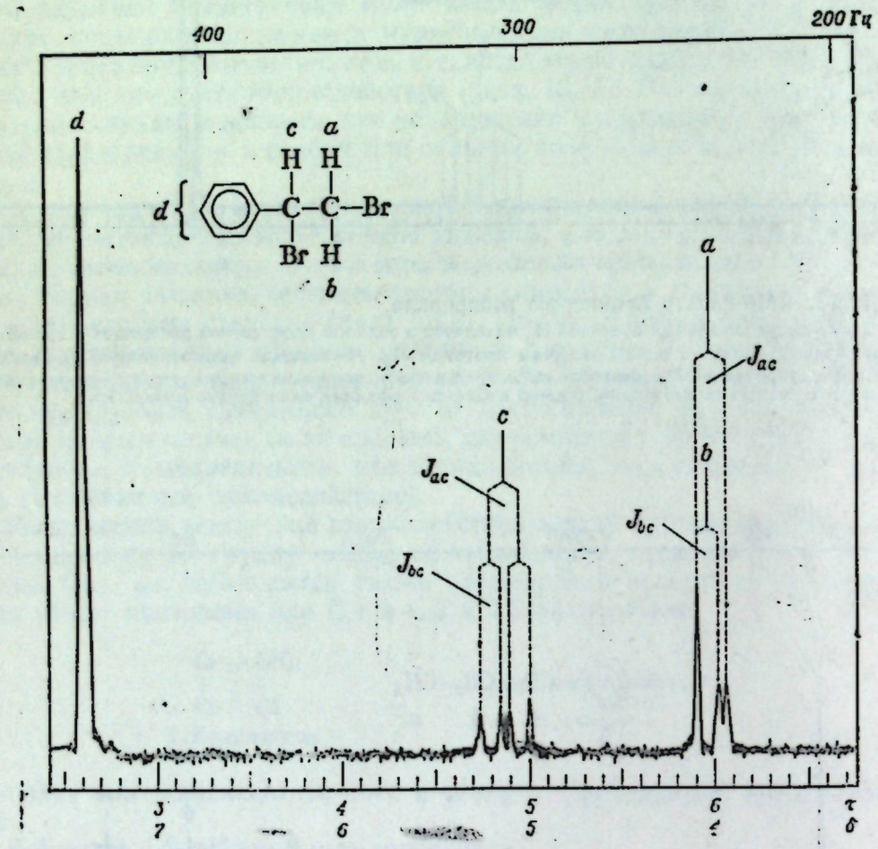
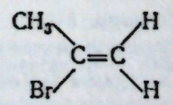


Рис. 13.15. ЯМР-спектр 1,2-дибром-1-фенилэтана.

Диастереотопные протоны H_a и H_b дают различные сигналы, причем каждый расщепляется в результате взаимодействия с H_c на дублет; пики дублетов, лежащие в слабом поле, по-видимому, совпадают. (Не наблюдается заметного расщепления за счет взаимодействия между H_a и H_b.)

Четыре пика H_c вызваны взаимодействием с H_a и H_b. (Если бы J_{ac} и J_{bc} были бы одинаковыми, как например, для случая, когда H_a и H_b эквивалентны, то средние пики H_c превратились бы в знакомый триплет 1 : 2 : 1.)

мом углерода, если они не эквивалентны, как в 2-бромпропене



2-бромпропен

Ядро фтора ^{19}F обладает такими же магнитными свойствами, как протон. Оно дает ЯМР-спектр, хотя и совершенно при другой комбинации частота — напряженность поля, чем протон. Ядра фтора могут взаимодействовать не только друг с другом, но так-

же и с протонами. *Поглощение* фтора не проявляется в протонном ЯМР-спектре — оно лежит в поле другой напряженности и частоты, но можно заметить *расщепление* сигналов протона фтором. Сигнал для двух протонов 1,2-дифтор-1,1-дихлорэтана, например, появляется в виде триплета 1 : 2 : 1 с расстоянием между пиками 11 Гц. (Что вы ожидаете увидеть в ЯМР-спектре фтора?)

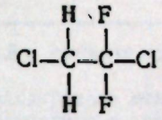
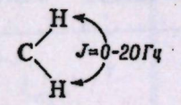


Рис. 13.13—13.15 иллюстрируют некоторые типы расщепления, которые могут встретиться в ЯМР-спектрах.

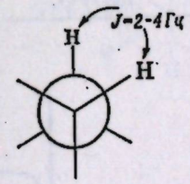
13.11. ЯМР. Константы взаимодействия

Расстояние между пиками в мультиплете служит мерой эффективности спин-спинового взаимодействия и называется **константой спин-спинового взаимодействия** ***J***. Взаимодействие (в отличие от химического сдвига) не является результатом влияния индуцированных магнитных полей. Величина константы взаимодействия, измеренная в герцах, постоянна независимо от приложенного магнитного поля (т. е. независимо от используемой частоты). В этом отношении, конечно, спин-спиновое взаимодействие отличается от химического сдвига, и, когда необходимо, их можно различить на этом основании: спектр записывают второй раз при другой частоте. При этом измеренные в герцах расстояния между пиками, вызываемыми взаимодействием протонов, остаются постоянными, тогда как расстояния между пиками, соответствующие химическим сдвигам, изменяются. (Если эти значения разделить на частоту и, таким образом, перевести в миллионные доли, то числовое значение химического сдвига, конечно, останется постоянным.)

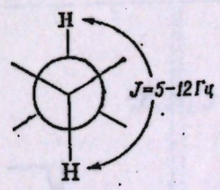
Как видно из последующих обобщений, величина константы спин-спинового взаимодействия сильно зависит от структурных взаимоотношений между взаимодействующими протонами.



Геминальные протоны, *J изменяется в зависимости от угла связи*: от 0 при 125° до 20 Гц при 105°

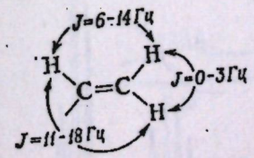


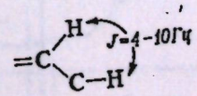
скошенная



анти

Вицинальные протоны, *J изменяется в зависимости от диэдрального угла*





Винильные протоны

Для опытного исследователя абсолютные значения констант спин-спинового взаимодействия могут оказаться наиболее важной особенностью ЯМР-

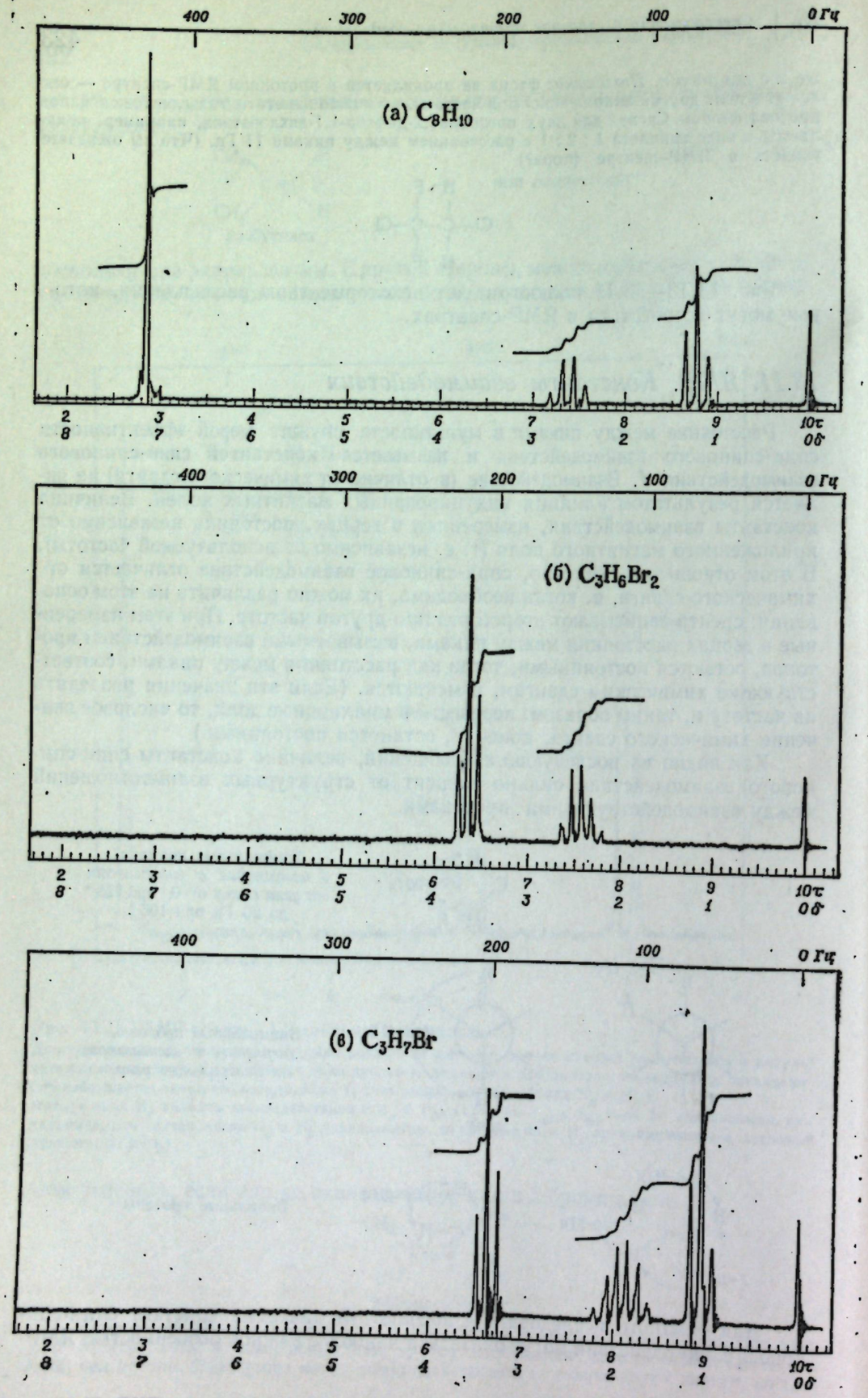


Рис. 13.16. ЯМР-спектры к задаче 13.12.

спектра, они могут дать необходимую информацию о молекулярной структуре.

(В разд. 13.14 обсуждается использование величин констант взаимодействия в конформационном анализе.)

Задача 13.10. Вернитесь к задаче 13.8 и укажите, где сможете, тип расщепления, ожидаемый для каждого сигнала.

Задача 13.11. В задаче 13.9 вы анализировали некоторые ЯМР-спектры. Не изменит ли теперь ваши ответы отсутствие расщепления в этих спектрах?

Задача 13.12. Напишите структуру или структуры, которые соответствуют ЯМР-спектрам, приведенным на рис. 13.16.

13.12. ЯМР. Сложные спектры. Дейтериевая метка

Большинство ЯМР-спектров, с которыми имеют дело, значительно сложнее, чем приведенные в этой книге. Как их анализировать?

Прежде всего, многие спектры, дающие большое число пиков, можно полностью проанализировать теми же общими методами, которые были приведены. Требуется только практика.

Во многих случаях для решения определенной задачи не нужен полный анализ спектра. Возможно, что другие доказательства уже ограничили число возможных структур, и остается только с помощью ЯМР-спектра сделать

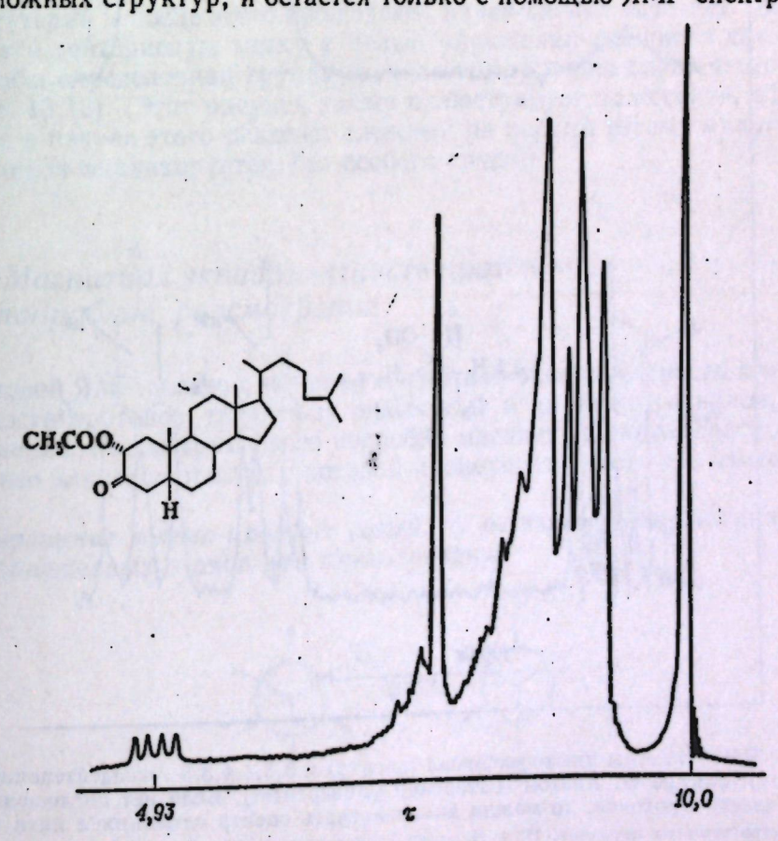


Рис. 13.17. ЯМР-спектр 2α-ацетоксихолестанона-3, снятый К. Уильямсоном (Висконсинский университет) и У. Джонсоном (Стэнфордский университет).

Четыре пика в слабом поле вызваны протоном при С-2, сигнал которого расщеплен в результате взаимодействия с аксиальным и экваториальным протонами при С-1.

из них выбор. Иногда необходимо лишь узнать, сколько имеется видов протонов или, возможно, сколько видов и сколько протонов каждого вида. Иногда под вопросом остается только одна структурная особенность, например, имеется ли в молекуле две метильные группы или одна этильная, а пики, которые могут дать ответ, трудно выделить из сложного спектра (например, рис. 13.17).

Существует ряд методов, позволяющих анализировать или упрощать сложные спектры. Методом *двойного резонанса* (или *двойного облучения*), например, можно добиться, что спины двух групп протонов *не будут взаимодействовать*, и тогда спектр значительно упрощается.

Молекулу облучают на двух радиочастотах, причем одна соответствует частоте, на которой проводят измерение, а вторая радиочастота, имеющая бо́льшую интенсивность, отличается от первой частоты таким образом, что происходит следующее явление: когда достигается напряженность поля, при которой поглощает интересующий нас протон и появляется сигнал, взаимодействующие протоны поглощают другое очень сильное излучение. Эти взаимодействующие протоны «возбуждаются» и очень быстро поворачиваются

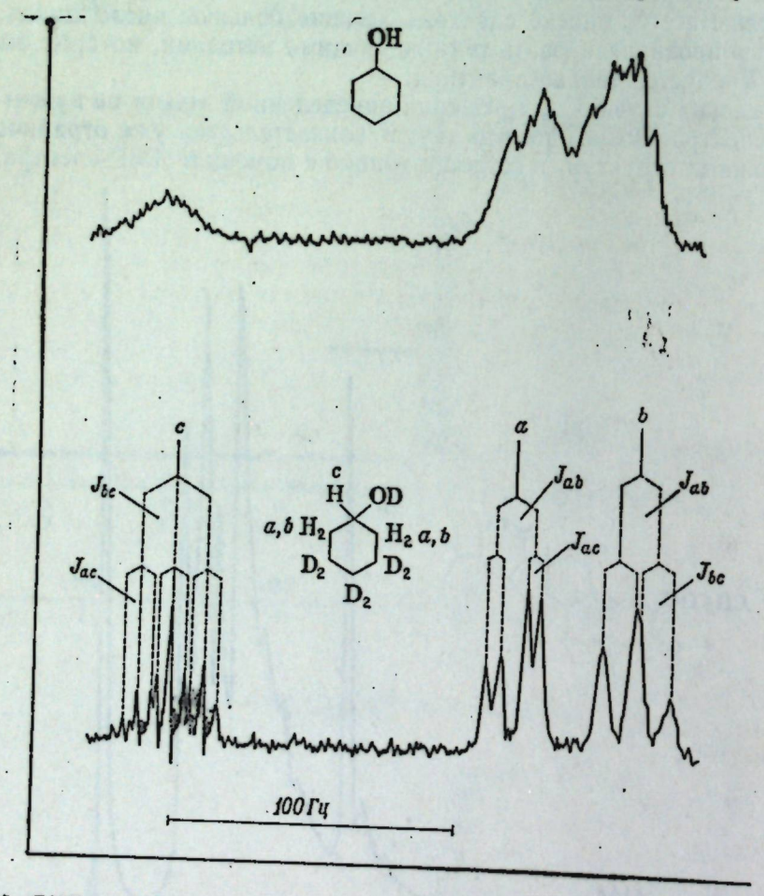


Рис. 13.18. ЯМР-спектры циклогексанола (вверху) и 3,3,4,4,5,5-гексадейтероциклогексанола (внизу), снятые Ф. Анетом (Оттавский университет). Если нет поглощения и расщепления шести протонов, то можно анализировать спектр оставшихся пяти протонов. Группы диастереотопных протонов, H_a и H_c, дают различные сигналы. Сигнал H_a расщеплен в дублеты в результате взаимодействия с H_b (только *один* H_b вызывает расщепление каждого H_a) и с H_c. Сигнал H_b аналогично расщеплен в результате взаимодействия с H_a и H_c. Сигнал H_c в слабом поле расщеплен в триплеты в результате взаимодействия с H_a (обоими протонами) и с H_b (обоими протонами).

настолько быстро, что протон, дающий сигнал, «видит» их не в различных комбинациях расположения спина (разд. 13.10), а в каком-то *среднем* окружении. Спины не взаимодействуют и сигнал проявляется в виде одного нерасщепленного пика.

Особенно элегантным методом упрощения спектра ЯМР и одним из тех, который легко понятен химикам-органикам, является использование *дейтериевой метки*.

Поскольку магнитный момент дейтерия значительно меньше, чем протона, он поглощает в значительно более сильном поле и не дает сигнала в протонном спектре ЯМР. Кроме того, он слабо взаимодействует с протоном и обычно уширяет, но не расщепляет сигнал протона; но и этого может не быть, если использовать двойной резонанс.

В результате замены протона на дейтерий из ЯМР-спектра исчезает и сигнал этого протона, и расщепление им сигналов других протонов, т. е. так, как если бы в молекуле в этом положении совсем не было водорода, например:

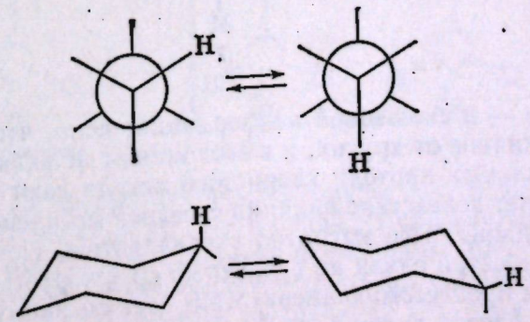
$CH_3—CH_2—$	$CH_2D—CH_2—$	$CH_3—CHD—$
триплет квартет	триплет триплет	дублет квартет
3H 2H	2H 2H	3H 1H

Можно использовать дейтериевую метку для отнесения сигнала к какому-то протону или протонам: протон в определенном положении заменяют на дейтерий и после этого наблюдают, какой сигнал исчезнет. Можно использовать дейтериевую метку с целью упрощения сложного спектра для того, чтобы определенная группа сигналов была видна более четко (например, рис. 13.18). (Этот рисунок также иллюстрирует положение, сформулированное в начале этого раздела: сложный на первый взгляд мультиплет из девяти пиков анализируется без особого труда.)

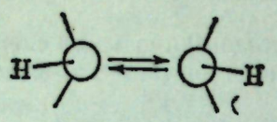
13.13. Магнитная эквивалентность протонов: более подробное рассмотрение

Основой ЯМР-спектра является магнитная эквивалентность или неэквивалентность протонов, поскольку она влияет и на число сигналов, и на их расщепление. Рассмотрим более подробно магнитную эквивалентность и то, как на нее влияет скорость, с которой происходят некоторые изменения молекул:

а) *вращение вокруг простых связей*, т. е. взаимопревращения конформаций замещенных этанов или циклогексанов



б) *инверсия молекул*, т. е. «выворачивание» пирамидальных молекул, таких, как амины (разд. 22.6) или карбанионы (разд. 27.4)



в) *обмен протонов*, например в спиртах (разд. 16.12)

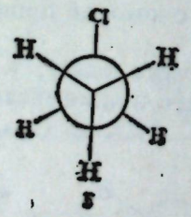
$$R^*O{-}H^* + RO{-}H \longrightarrow R^*O{-}H + RO{-}H^*$$

Каждое из этих изменений может изменить электронное и протонное окружение данного протона и, следовательно, повлиять и на химический сдвиг и на его взаимодействие с другими протонами. Возникает вопрос, как ЯМР-спектрометр «видит» протон: в каждом *конкретном* окружении или в каком-то *усредненном* окружении из всех. Можно сказать, что часто в зависимости от температуры он «может видеть» протон в любом состоянии, и эта способность еще больше расширяет область применения ЯМР-спектроскопии.

Сопоставляя ЯМР-спектрометр со спектрометрами других типов, профессор Калифорнийского института Дж. Робертс сравнил его с фотокамерой, которая фотографирует с относительно большой экспозицией — «медленной камерой». Такая камера фотографирует спицы в колесах при движении по-разному, в зависимости от скорости, с которой вертится колесо: в виде четкого изображения отдельных спиц, если вращение медленное; в виде смазанного изображения, если вращение происходит быстрее; в виде только контура колеса, если вращение очень быстрое. Таким же образом, если изменения молекулы происходят относительно быстро, то ЯМР-спектрометр видит протон в усредненном окружении — смазанная картина; если молекулярный процесс происходит медленно, то спектрометр видит протон в каждом из его окружений.

В этом разделе будет рассмотрено влияние вращения вокруг простых связей на ЯМР-спектр, а в следующих разделах — влияние других изменений в молекулах.

Вернемся к хлористому этилу (разд. 13.7) и рассмотрим метильные протоны. Если в какой-то момент времени можно было посмотреть на отдельную молекулу, то совершенно определенно мы увидели бы ее в конформации I. Один из метильных протонов находится в *анти*-положении по отношению

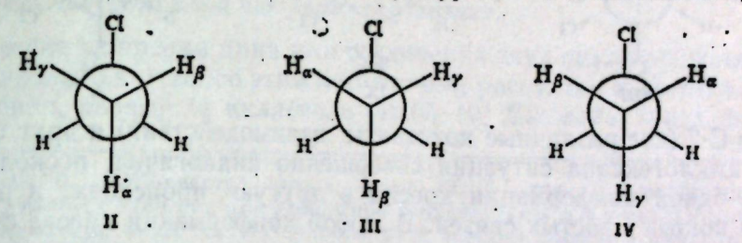


I

хлору, а два — в скошенной конформации; ясно, что *анти*-протон имеет окружение, отличное от других, и в этот момент не эквивалентен им. Тем не менее три метильных протона хлористого метила дают один сигнал в спектре ЯМР (триплет вследствие влияния соседней метиленовой группы) и, следовательно, должны быть магнитно эквивалентны. Почему? Конечно, вращение вокруг простой связи по сравнению со «скоростью затвора» ЯМР является быстрым процессом; «камера» ЯМР дает смазанную картину трех протонов. Каждый протон виден в *усредненном* окружении, которое точно такое

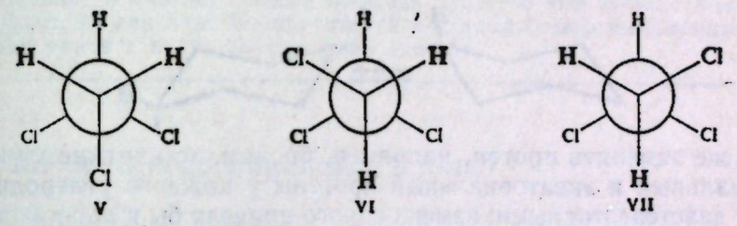
же, как усредненное окружение каждого из двух других: одна треть в *анти*-конформации, две трети для протонов в скошенной конформации.

Существует три конформации хлористого этила — II, III и IV, идентичные за исключением того, что *анти*-положение занято различными индивидуальными протонами. Поскольку эти конформации имеют одинаковую устойчивость, то число молекул в каждой конформации одинаково (по $^1/_3$). В одной из этих конформаций данный протон находится в *анти*-положении к хлору, а в двух других — в скошенных конформациях.



II III IV

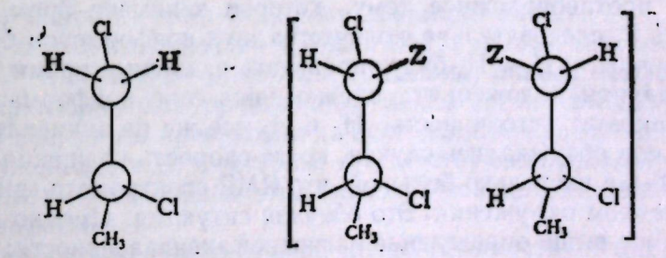
Для 1,1,2-трихлорэтана возможны несколько другие конформации, но суммарный результат такой же: идентичное усредненное окружение и, следовательно, магнитная эквивалентность двух метиленовых протонов.



V VI VII

В конформации V окружения двух протонов одинаковые, в конформациях VI и VII — различные, но усредненное окружение одинаково, потому что имеются равные количества этих энантиомерных конформаций. [Однако в данном случае нельзя сказать, какое существует усредненное окружение, пока неизвестно отношение конформации V к рацемической модификации (VI + VII).]

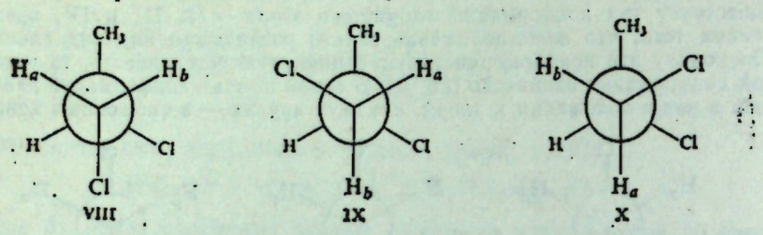
Для диастереомерных протонов положение совсем иное: эти протоны не эквивалентны и вращение ничего не изменяет. В разд. 13.7 сделан вывод, что два протона С-1 в 1,2-дихлорпропане $CH_3CHClCH_2Cl$ являются диастереотопными, поскольку замещение каждого из них на атом Z привело бы к диастереомерам



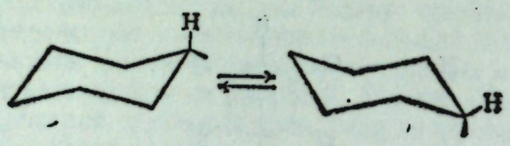
1,2-дихлорпропан

Вращение не может ни превратить диастереомеры друг в друга, ни сделать эквивалентными протоны H_a и H_b. Ни в одной из конформаций (VIII, IX и X) окружение двух протонов не является одинаковым; не существует пары зеркальных конформаций, чтобы компенсировать их окружения. (Это справедливо как для оптически активных соединений, так и для оптически неактивных; наличие или отсутствие энантиомерной молекулы не влияет на

окружение протона в любой индивидуальной молекуле.) Эти диастереомерные протоны дают различные сигналы; при этом они взаимодействуют с протоном при С-2 (две различные константы взаимодействия) и друг с другом.

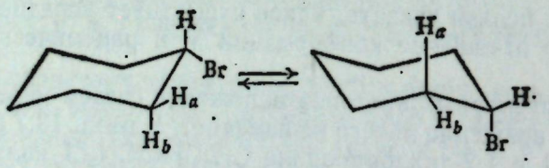


Для циклогексана ситуация совершенно аналогична, поскольку превращение одной конформации кресла в другую происходит в результате вращения вокруг простых связей. В любой конформации кресла существует два типа протонов: шесть экваториальных и шесть аксиальных; тем не менее в спектре ЯМР имеется один сигнал для всех двенадцати протонов, поскольку их *усредненные* окружения одинаковы: как бы наполовину для экваториального и наполовину для аксиального протонов.



Если же заменить протон, например, бромом, то картина меняется. Теперь аксиальный и экваториальный протоны у каждого углеродного атома являются диастереотопными: замена одного привела бы к *цис*-диастереомеру, а замена другого — к *транс*-диастереомеру.

Протоны H_a и H_b или любая другая геминальная пара заместителей в кольце имеют различное окружение. Когда H_a занимает экваториальное положение, то и Br занимает такое же положение; когда H_a занимает аксиальное положение, то и Br занимает такое же положение; H_b всегда занимает положение, противоположное тому, которое занимает бром. Кроме того, устойчивость и, следовательно, количества двух конформеров будут в общем случае различны, и H_a и H_b будут проводить различное время в аксиальном и экваториальном положениях; однако даже если конформации случайно имеют одинаковую устойчивость, H_a и H_b все же не эквивалентны.



До сих пор обсуждались случаи, когда скорость вращения вокруг простых связей была настолько большой, что ЯМР-спектрометр «видел» протоны в их усредненном окружении. Это *обычная* ситуация. Именно для нее справедливо данное выше определение магнитной эквивалентности: если замещение каждого из двух протонов на группу Z дает одинаковые (или энантиомерные) продукты, то протоны эквивалентны. Конформеры при оценке идентичности двух продуктов не учитываются.

Если, понижая температуру, существенно замедлить вращение вокруг простых связей, то можно было бы ожидать ЯМР-спектр, отражающий «мгновенное» окружение протонов в каждой конформации. *И это действительно так.* Например, если охлаждать циклогексан, то единственный острый пик, наблюдаемый при комнатной температуре, уширяется и затем примерно при

—70 °С расщепляется на два пика, которые при —100 °С четко разделяются: один пик обусловлен аксиальными, а другой — экваториальными протонами.

Это *не* означает, что молекула заморожена в одной конформации; она все еще переходит из одной конформации кресла в другую (эквивалентную); данный протон в один момент является аксиальным, а в другой момент — экваториальным. Но теперь время превращения достаточно велико, так что можно получить не расплывчатую, а четкую «фотографию» молекулы в той или иной конформации.

Изучение уширения пика или соединения двух пиков позволяет оценить $E_{акт}$ для вращения. Именно этим методом был рассчитан энергетический барьер вращения, равный 11 ккал/моль ($46{,}05 \cdot 10^3$ Дж/моль) (разд. 9.12).

Задача 13.13. В ЯМР-спектре фтора (разд. 13.10) для 1,2-дифтортетрахлорэтана $CFCl_2CFCl_2$ имеется один пик при комнатной температуре и два пика (синглеты) с неравной площадью при —120 °С. Интерпретируйте каждый спектр и объясните различие. Как можно объяснить различные площади пиков в низкотемпературном спектре? Почему нет расщепления в обоих спектрах?

Задача 13.14. При комнатной температуре ЯМР-спектр фтора для CF_2BrCBr_2CN (нитрил β,β-дифтор-α,α,β-трибромпропионовой кислоты) дает один острый пик. По мере понижения температуры этот пик уширяется и при —98 °С расщепляется на два дублета (равной площади) и синглет. Общая площадь дублетов значительно больше (больше чем вдвое) площади синглета. Интерпретируйте каждый спектр и объясните относительные площади пиков в низкотемпературном спектре.

13.14. ЯМР и конформационный анализ

При обсуждении конформационного анализа нам пришлось принять бóльшую часть предложенного материала без доказательства (задача 17, стр. 141, и задача 8, стр. 298). Теперь, когда мы познакомились с методом ЯМР, рассмотрим одну из возможностей получения информации о форме молекул. Для простоты ограничим наше обсуждение замещенными циклогексанами.

В конформационном анализе многое зависит от изменения относительных количеств различных конформеров молекулы. Если измерения проводятся при различных температурах, то можно установить не только, какая конформация является более устойчивой, но и насколько она устойчивее, определив ΔF, ΔH и ΔS (разд. 18.11). Можно получить такую информацию из данных ЯМР тремя путями: а) из площадей пиков, б) из химических сдвигов и в) из констант спин-спинового взаимодействия.

а) Как уже было показано в разд. 13.13, многие низкотемпературные спектры ЯМР изображают молекулы в индивидуальных конформациях; это особенно характерно для производных циклогексана вследствие высокого барьера для взаимного превращения. Если данный протон находится в различном окружении, он даст сигналы, соответствующие каждому окружению; относительные площади пиков этих сигналов показывают относительные количества конформеров.

Чтобы ответить на вопрос, какой сигнал соответствует той или иной конформации, изучают модельные соединения, существующие в определенной предпочтительной конформации; это наиболее частое направление исследования. При изучении 4-*трет*-бутилзамещенных циклогексанов (разд. 9.16) было найдено, что *экваториальный протон поглощает в более слабом поле, чем аксиальный*, т. е. экваториальный протон менее экранирован, чем аксиальный. Это правило соблюдается для *большинства* исследованных соединений.

Задача 13.15. а) Хотя спектр ЯМР для бромциклогексана сложен, сигнал одного протона ясно виден (τ 5,84; δ 4,16) в более слабом поле, чем остальные. Какой это протон и почему его сигнал так расположен? б) Сигнал, упомянутый в вопросе (а), представляет собой синглет при комнатной температуре, но при —75 °С расщепляется на два пика с *неравными* площадями (но суммарная интенсивность соответствует *одному* протону): τ 6,03 (δ 3,97) и τ 5,36 (δ 4,64) с отношением 4,6 : 1. Как вы объясните расщепление пика? Какая конформация преобладает и (при —75 °С) какой процент молекул находится в этой конформации?

Задача 13.16. При комнатной температуре в ЯМР-спектре *транс*-4-*трет*-бутил-1-бромциклогексана имеется пик в слабом поле (1Н) при τ 6,17 (δ 3,83); для *цис*-изомера соответствующий пик расположен при τ 5,37 (δ 4,63). Считая, что *трет*-бутильная группа не создает прямого магнитного эффекта, чем вы объясните различие в положении химических сдвигов в двух спектрах? Подтверждают ли эти данные результаты конформационного анализа в задаче 13.15?

б) В обычном ЯМР-спектре химический сдвиг определенного протона представляет собой среднее различных химических сдвигов для этого протона в различных конформациях. Например, для аксиального и экваториального протонов

$$\tau = N_e\tau_e + N_a\tau_a \quad \text{или} \quad \delta = N_e\delta_e + N_a\delta_a$$

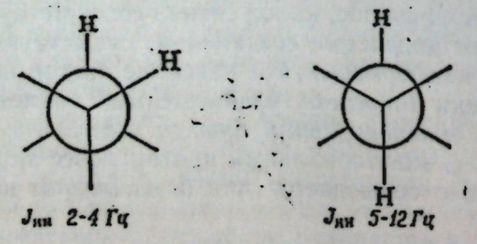
где N — мольная доля конформера. Следовательно, наблюдаемое значение находится между значениями для двух конформеров и ближе к значению для преобладающего конформера.

Конечно, необходимо знать химические сдвиги для индивидуальных конформеров. Это можно сделать двумя путями: измерив спектр при низкой температуре или измерив спектр 4-*трет*-бутилзамещенного циклогексана при условии, что *трет*-бутильная группа занимает экваториальное положение и незначительно влияет на химический сдвиг.

Задача 13.17. а) При —81 °С среднее (равновесное) поглощение в слабом поле для бромциклогексана (экстраполированное из данных при более высоких температурах) находится при τ 5,90 (δ 4,10). Используя значения τ_e и τ_a (δ_e и δ_a), из данных низкотемпературного спектра в задаче 13.15 рассчитайте процентное содержание каждого конформера при —81 °С. Сравните полученные результаты с данными, рассчитанными из площадей пиков в задаче 13.15. б) При комнатной температуре в ЯМР-спектре бромциклогексана в слабом поле имеется пик при τ 5,84 (δ 4,16). Используя те же значения τ_e и τ_a (δ_e и δ_a), как в вопросе (а), рассчитайте процентное содержание каждого конформера при комнатной температуре. в) Сделайте такой же расчет, используя значения τ_e и τ_a (δ_e и δ_a) из данных задачи 13.16. Сравните этот ответ с ответом в вопросе (б).

Задача 13.18. При комнатной температуре спектр ЯМР *цис*-4-метил-1-бромциклогексана дает пик в слабом поле (1Н) при τ 5,51 (δ 4,49). Используя значения τ_e и τ_a (δ_e и δ_a) из данных задачи 13.16, рассчитайте процентное содержание каждой конформации.

в) Величина **константы спин-спинового взаимодействия** между протонами двух соседних атомов углерода зависит от величины диэдрального угла между этими протонами. Исследование многих производных показывает, что для взаимодействия между *анти*-протонами (a,a) J в два или три раза больше, чем между протонами, находящимися в скошенной конформации (a,e или e,e).



$J_{\text{ин}}$ 2-4 Гц $J_{\text{ин}}$ 5-12 Гц

[Теоретические расчеты, проведенные Мартином Карплусом в Колумбийском университете, показывают, что J должно зависеть от косинуса диэдрального угла. Константа J должна быть равна нулю для угла 90° (1,571 рад), достигать среднего значения при изменении угла от 90° (1,571 рад) до 0° и увеличиваться до большой величины при переходе от 90° (1,571 рад) к 180° (3,141 рад).]

На рис. 13.17 приведен пример сложного спектра, в котором можно выделить некоторые важные пики. Константы спин-спинового взаимодействия для сигналов в слабом поле были интерпретированы в пользу преимущественного существования кольца, содержащего эти протоны, в твист-форме.

Задача 12.19. а) *цис*- и *транс*-3,3,4,5,5-Пентадейтеро-4-*трет*-бутилциклогексанолы дают ЯМР-спектры, аналогичные приведенному на рис. 13.18. Наблюдаемые константы взаимодействия

для *цис*-изомера: J_{ac} 3,00, J_{bc} 2,72

для *транс*-изомера: J_{ac} 4,31, J_{bc} 11,07

Как вы объясните эти данные: два небольших значения для *цис*-изомера; одно небольшое и одно большое значение для *транс*-изомера? б) Для 3,3,4,4,5,5,-гексадейтероциклогексанола (рис. 13.18) константы взаимодействия равны J_{ac} 4,09 и J_{bc} 10,17. В свете вопроса (а) что предполагают эти значения? Какая конформация преобладает?

13.15. Спектр электронного парамагнитного резонанса (ЭПР)

Свободный радикал помещают в магнитное поле и подвергают электромагнитному облучению. Как себя будет вести свободный неспаренный электрон? Этот электрон вращается и, таким образом, создает магнитный момент, который может быть направлен в направлении (по полю) или против направления (против поля) внешнего магнитного поля. Для того чтобы изменить спиновое состояние электрона из расположения по полю в менее устойчивое расположение против поля, требуется энергия. Эту энергию дает излучение соответствующей частоты. Получается спектр поглощения, который называется спектром *электронного спинового резонанса* (*ЭСР*) или *спектром электронного парамагнитного резонанса* (*ЭПР*).

ЭПР-спектр аналогичен ЯМР-спектру. Однако магнитный момент электрона значительно больше, чем ядра протона, и требуется больше энергии для изменения направления спина. В поле напряженностью 3200 Гс, например, когда ЯМР-поглощение наблюдается примерно при 14 МГц, ЭПР-спектр наблюдается при более высокой частоте: 9000 МГц в *микроволновой* области.

Сигналы ЭПР, так же как сигналы ЯМР, расщепляются в результате взаимодействия со спинами некоторых соседних ядер: например, протонами, стоящими рядом с атомами углерода, на которых находится или делокализован свободный электрон. По этой причине ЭПР-спектроскопия может быть использована не только для обнаружения свободных радикалов и измерения их концентрации, но также и для получения данных об их структуре — что́ они собой представляют и как распределен свободный электрон в молекуле.

Задача 13.20. Хотя все электроны вращаются, только молекулы с неспаренными электронами (только свободные радикалы) дают ЭПР-спектры. Почему? (*Замечание*: рассмотрите возможность, когда под влиянием поля: а) повернут спин только одного электрона из пары; б) повернуты спины обоих электронов пары.)

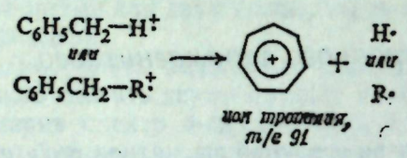
Задача 13.21. В каждом из следующих случаев укажите, какой свободный радикал ответствен за ЭПР-спектр, и покажите, как возникает наблюдаемое расщепление. а) Облу-

чение иодистого метила рентгеновскими лучами при низкой температуре — сигнал из 4 линий. б) γ-Облучение пропана и *н*-бутана при 77 К — симметричные сигналы с 8 и 7 линиями соответственно. в) Трифенилметилхлорид + цинк — очень сложный сигнал.

13.16. Спектральный анализ углеводородов. Масс-спектры

Масс-спектры углеводородов, особенно алканов, широко использовались как очень характерные «отпечатки пальцев» индивидуальных соединений (например, рис. 13.1). По мере накопления данных были сделаны выводы об определенных направлениях фрагментации, которые можно связать в общем виде со структурными особенностями соединений. Так же как и для других соединений, в данном случае пути предпочтительной фрагментации приводят к относительно устойчивым ионам — иногда непосредственно, иногда путем сложных перегруппировок.

Например, в масс-спектрах алкилбензолов имеется характерный пик при *m/e* 91. Он вызван не бензильным карбониевым ионом, как можно было бы предположить, а еще более устойчивым карбониевым ионом, имеющим такую же формулу $(C_7H_7)^+$,— *ионом тропилия* (разд. 10.14).



Задача 13.22. Рис. 13.1 иллюстрирует некоторые общие характерные особенности масс-спектров углеводородов. а) Сравните алканы с прямой и с разветвленной цепями по относительной интенсивности M^+ пика. б) На что указывает менее интенсивный M^+ пик? Как вы объясните спектры в вопросе (а)? в) Какова вероятная структура иона, дающего основной пик в каждом из этих спектров? г) Выделите другие важные пики в спектрах и предложите возможные структуры, соответствующие этим пикам.

Задача 13.23. В масс-спектрах алкенов основные пики, как правило, появляются при *m/e* 41, 53, 65 и т. д. Какими ионами вероятнее всего обусловлены эти пики? Напишите уравнение, чтобы показать место предпочтительного расщепления иона $(CH_3CH_2CH_2CH{=}CH_2)^+$.

Задача 13.24. В масс-спектре *трет*-пентилбензола основной пик расположен при *m/e* 119. Каким ионом вызван этот пик и на какое место предпочтительного расщепления он указывает? Какой пик может быть важным в масс-спектре 3-фенилпентана? (*Замечание*: см. табл. 2.1, стр. 50.)

13.17. Спектральный анализ углеводородов. Инфракрасные спектры

В этом первом рассмотрении инфракрасных спектров будут показаны полосы поглощения, вызываемые колебаниями углерод-водородных и углерод-углеродных связей,— связей, которые постоянно проявляются во всех спектрах, поскольку все соединения наряду с различными функциональными группами содержат углерод и водород. На первый взгляд эти спектры покажутся сложными и запутанными. Необходимо научиться выбирать из множества полос те, которые наиболее характерны для определенных структурных особенностей.

Рассмотрим сначала различные типы колебаний и посмотрим, как положение полос, связанных с ними, изменяется с изменением структуры.

Полосы, вызываемые *колебаниями углерод-углеродной связи*, могут появиться приблизительно при 1500 и 1600 $см^{-1}$ для ароматических связей, при 1650 $см^{-1}$ для двойных связей (сдвигаются к 1600 $см^{-1}$ при сопряжении) и при 2100 $см^{-1}$ для тройных связей. Однако эти полосы часто ненадежны. (Они могут исчезать совсем для совершенно симметричных замещенных алканов и алкенов, потому что колебания не вызывают изменения дипольного момента, который имеет значение для поглощения в инфракрасной области.) Чаще используются полосы, возникающие в результате различных колебаний углерод-водородных связей.

Поглощение, вызываемое *колебаниями углерод-водородных связей* и наблюдаемое в высокочастотном конце спектра, характеризует гибридизацию углерода, связанного с водородом: при 2800—3000 $см^{-1}$ для тетраэдрического углерода, при 3000—3100 $см^{-1}$ для тригонального углеродного атома (алкены и ароматические кольца) и при 3300 $см^{-1}$ для дигонального углерода (алкины).

Поглощение, вызываемое различными типами *углерод-водородной связи* и наблюдаемое при более низких частотах, также может характеризовать структуру. Метильная и метиленовая группы поглощают примерно при 1430—1470 $см^{-1}$; для метильной группы имеется другая, очень характеристичная полоса при 1375 $см^{-1}$. Характерно и изопропильное «расщепление»: дублет с равной интенсивностью двух пиков при 1370 и 1385 $см^{-1}$ (подтвержденное полосой при 1170 $см^{-1}$). *трет*-Бутильная группа дает несимметричный дублет: полоса при 1370 $см^{-1}$ (интенсивная) и при 1395 $см^{-1}$ (полоса средней интенсивности).

Деформационные колебания углерод-водородных связей в алкенах и ароматических кольцах происходят как в плоскости двойной связи или кольца, так и вне плоскости, и из них чаще используются последние. Для алкенов внеплоскостные деформационные колебания дают сильные полосы в области 800—1000 $см^{-1}$, причем точное положение зависит от природы и числа заместителей и от стереохимии.

$RCH{=}CH_2$	910 — 920 $см^{-1}$	*цис*-RCH=CHR	675 — 730 $см^{-1}$ (меняется)
$R_2C{=}CH_2$	880 — 900 $см^{-1}$	*транс*-RCH=CHR	965 — 975 $см^{-1}$

Для ароматических колец внеплоскостные колебания С—Н дают сильное поглощение в области 675—870 $см^{-1}$, причем точная частота зависит от числа и положения заместителей; для многих соединений поглощение наблюдается при следующих частотах:

монозамещенные:	690 — 710 $см^{-1}$	*м*-дизамещенные:	690 — 710 $см^{-1}$
	730 — 770 $см^{-1}$		750 — 810 $см^{-1}$
о-дизамещенные:	735 — 770 $см^{-1}$	*п*-дизамещенные:	810 — 840 $см^{-1}$

Какую же информацию можно получить из инфракрасного спектра углеводорода? Для начала довольно легко можно определить, является ли соединение ароматическим или чисто алифатическим. Спектры на рис. 13.2 показывают характерное различие: поглощение алифатического соединения, наибольшее при более высоких частотах, существенно уменьшается ниже 900 $см^{-1}$; ароматическое поглощение сильно при низких частотах (внеплоскостные С—Н-колебания) между 650 и 900 $см^{-1}$. Кроме того, ароматическое кольцо дает С—Н-поглощение при 3000—3100 $см^{-1}$; часто наблюдается поглощение углерод-углеродных связей при 1500 и 1600 $см^{-1}$ и плоскостное С—Н-колебание в области 1000—1100 $см^{-1}$.

Алкены дают полосу валентного С—Н-колебания при 3000—3100 $см^{-1}$ и наиболее характеристичную сильную полосу внеплоскостного деформационного С—Н-колебания в области 800—1000 $см^{-1}$.

Алкины с концевой тройной связью RC≡CH характеризуются колебанием C—H, которому соответствует интенсивная и четкая полоса при 3300 см$^{-1}$, и колебанием связи C≡C при 2100 см$^{-1}$. Дизамещенный алкин не дает полосы при 3300 см$^{-1}$, и если заместители одинаковы, то может отсутствовать и полоса при 2100 см$^{-1}$.

Некоторые из этих характеристичных полос отмечены в спектрах на рис. 13.2.

Задача 13.25. Какая структура наиболее вероятна для углеводорода с формулой C_6H_{12}, который дает сильное поглощение при 2920 и 2840 см$^{-1}$ и при 1450 см$^{-1}$; полосы выше 2920 см$^{-1}$ и в области ниже 1450 до около 1250 см$^{-1}$ отсутствуют.

13.18. Спектральный анализ углеводородов. ЯМР-спектры

Применение ЯМР-спектроскопии для изучения углеводородов не требует специального обсуждения, помимо того, что дано в разд. 13.6—13.11. Инфракрасный спектр углеводородов, как и других типов соединений, позволяет определить, к какому классу относится соединение, а ЯМР-спектр помогает установить их строение.

ОБ АНАЛИЗЕ СПЕКТРОВ

В задачах даны молекулярные формулы соединений и требуется сделать вывод об их структуре по спектральным данным: иногда только из ИК- или ЯМР-спектров или из обоих. Обычно дается простое соединение и необходимо выявить лишь некоторые особенности спектра, чтобы ответить на вопрос. Для подтверждения ответа, однако, и для тренировки посмотрите, какую информацию можно получить из спектра: попытайтесь идентифицировать максимальное число полос в ИК-спектре, отнести все сигналы в ЯМР-спектре к определенным протонам и проанализировать различные спин-спиновые расщепления. Кроме того, посмотрите все возможные спектры, которые вы найдете в лаборатории, в других книгах, в каталогах спектров в библиотеке.

ЗАДАЧИ

1. Напишите структуру или структуры, которые соответствуют следующим данным ЯМР:

а) $C_3H_3Cl_5$
a триплет, τ 5,48 (δ 4,52), 1H
b дублет, τ 3,93 (δ 6,07), 2H

б) $C_3H_5Cl_3$
a синглет, τ 7,80 (δ 2,20), 3H
b синглет, τ 5,98 (δ 4,02), 2H

в) C_4H_9Br
a дублет, τ 8,96 (δ 1,04), 6H
b мультиплет, τ 8,05 (δ 1,95), 1H
c дублет, τ 6,67 (δ 3,33), 2H

г) $C_{10}H_{14}$
a синглет, τ 8,70 (δ 1,30), 9H
b синглет, τ 2,72 (δ 7,28), 5H

д) $C_{10}H_{14}$
a дублет, τ 9,12 (δ 0,88), 6H
b мультиплет, τ 8,14 (δ 1,86), 1H
c дублет, τ 7,55 (δ 2,45), 2H
d синглет, τ 2,88 (δ 7,12), 5H

е) C_9H_{10}
a квинтет τ 7,96 (δ 2,04), 2H
b триплет, τ 7,09 (δ 2,91), 4H
c синглет, τ 2,83 (δ 7,17), 4H

ж) $C_{10}H_{13}Cl$
a синглет τ 8,43 (δ 1,57), 6H
b синглет τ 6,93 (δ 3,07), 2H

c синглет, τ 2,73 (σ 7,27), 5H

з) $C_{10}H_{12}$
a мультиплет, τ 9,35 (δ 0,65), 2H
b мультиплет, τ 9,19 (δ 0,81), 2H
c синглет, τ 8,63 (δ 1,37), 3H
d синглет, τ 2,83 (δ 7,17), 5H

и) $C_9H_{11}Br$
a квинтет, τ 7,85 (δ 2,15), 2H
b триплет, τ 7,25 (δ 2,75), 2H
c триплет, τ 6,62 (δ 3,38), 2H
d синглет, τ 2,78 (δ 7,22), 5H

к) $C_3H_5ClF_2$
a триплет, τ 8,25 (δ 1,75), 3H
b триплет, τ 6,37 (δ 3,63), 2H

2. Идентифицируйте стереоизомерные 1,3-дибром-1,3-диметилциклобутаны на основании их ЯМР-спектров:

Изомер X: синглет, τ 7,87 (δ 2,13), 6H
синглет, τ 6,79 (δ 3,21), 4H
Изомер Y: синглет, τ 8,12 (δ 1,88), 6H
дублет, τ 7,16 (δ 2,84), 2H
дублет, τ 6,46 (δ 3,54), 2H

Дублеты имеют одинаковую интенсивность.

3. При обработке мезитилена (ЯМР-спектр, рис. 13.5) HF и SbF_5 в жидком SO_2 в ЯМР-спектре наблюдаются следующие пики (все синглеты): τ 7,2 (δ 2,8), 6H; τ 7,1 (δ 2,9), 3H; τ 5,4 (δ 4,6), 2H и τ 2,3 (δ 7,7), 2H. Каким соединением обусловлен спектр? Проведите отнесение всех пиков спектра.

Какое общее значение для химической теории имеет такое наблюдение?

4. а) При каталитическом гидрировании соединение А (C_5H_8) дает *цис*-1,2-диметилциклопропан. На основании этого считают, что для соединения А возможны три изомерные структуры. Какие? б) Отсутствие в ИК-спектре полосы при 890 см$^{-1}$ исключает одну структуру. Какую? в) В ЯМР-спектре соединения А имеются сигналы при τ 5,05 (δ 4,95) и τ 3,87 (δ 6,13) с отношением интенсивностей 3 : 1. Какая из трех структур в вопросе (а) находится в соответствии с этим спектром? г) Основной пик в масс-спектре найден при *m/e* 67. Каким ионом вероятнее всего вызван этот пик и как вы объясните его относительное содержание? д) Соединение А было синтезировано в одну стадию из соединения с открытой цепью. Как это было сделано?

5. Рентгеноструктурный анализ показал, что [18]-аннулен (задача 9, стр. 329, $n = 9$) имеет плоское строение. В ЯМР-спектре наблюдаются две широкие полосы: τ 1,1 и τ 11,8, отношение площадей пиков 2 : 1. а) Соответствуют ли эти свойства ароматичности? Объясните. б) Можно ли предсказать ароматичность для этого соединения? Объясните. (*Замечание*: аккуратно напишите структурную формулу соединения, учитывая углы связей и указывая все атомы водорода.)

6. Углеводород А (C_6H_6) дает в ЯМР-спектре два сигнала: τ 3,45 (δ 6,55) и τ 6,16 (δ 3,84) с отношением площадей пиков 2 : 1. При нагревании в пиридине в течение 3 ч соединение А количественно превращается в бензол. Мягкое гидрирование соединения А приводит к продукту Б: масс-спектр, мол. вес 82; в ИК-спектре нет двойных полос; в ЯМР-спектре имеется один широкий пик при τ 7,66 (δ 2,34). а) Сколько колец в соединении Б? (См. задачу 9.17.) б) Сколько колец может быть в соединении А? Сколько двойных связей в соединении А? в) Предложите структуры А и Б. г) В ЯМР-спектре соединения А в сильном поле имеется квинтет, а в слабом поле — триплет. Как объяснить такое расщепление?

7. Пять известных 1,2,3,4,5,6-гексахлорциклогексанов можно описать в зависимости от экваториального (е) или аксиального (а) расположения атомов хлора: еееее, ееееа, ееееаа, ееаеа, ееааа. Измерены их спектры ЯМР. Для каких изомеров будут: а) только один пик (два изомера); б) два пика, 5H : 1H (один изомер); в) два пика, 4H : 2H (два изомера)? г) Для какого из изомеров в вопросе (а) ЯМР-спектр не будет изменяться при низкой температуре? Для какого изомера будет происходить расщепление сигнала на два пика? Предскажите относительные области пиков для последнего случая.

8. Напишите структуру или структуры, которые соответствуют каждому ИК-спектру на рис. 13.19.

9. Напишите структуру или структуры соединений, спектры которых соответствуют ЯМР-спектрам на рис. 13.20.

10. Напишите структуру или структуры, которые соответствуют каждому из ЯМР-спектров на рис. 13.21.

11. Напишите структуру или структуры соединения C_9H_{10}, ИК- и ЯМР-спектры которого приведены на рис. 13.22.

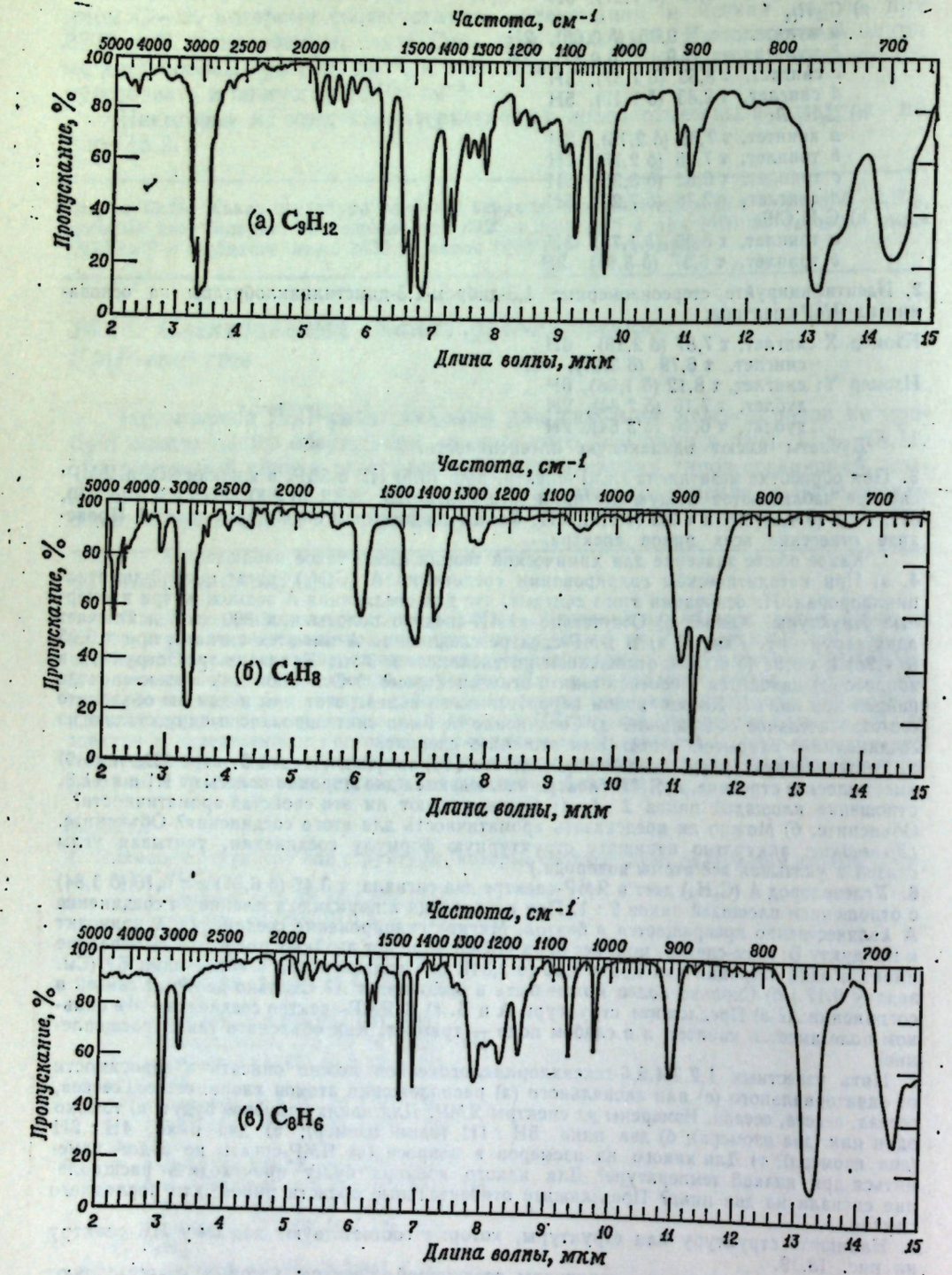


Рис. 13.19. Инфракрасные спектры к задаче 8.

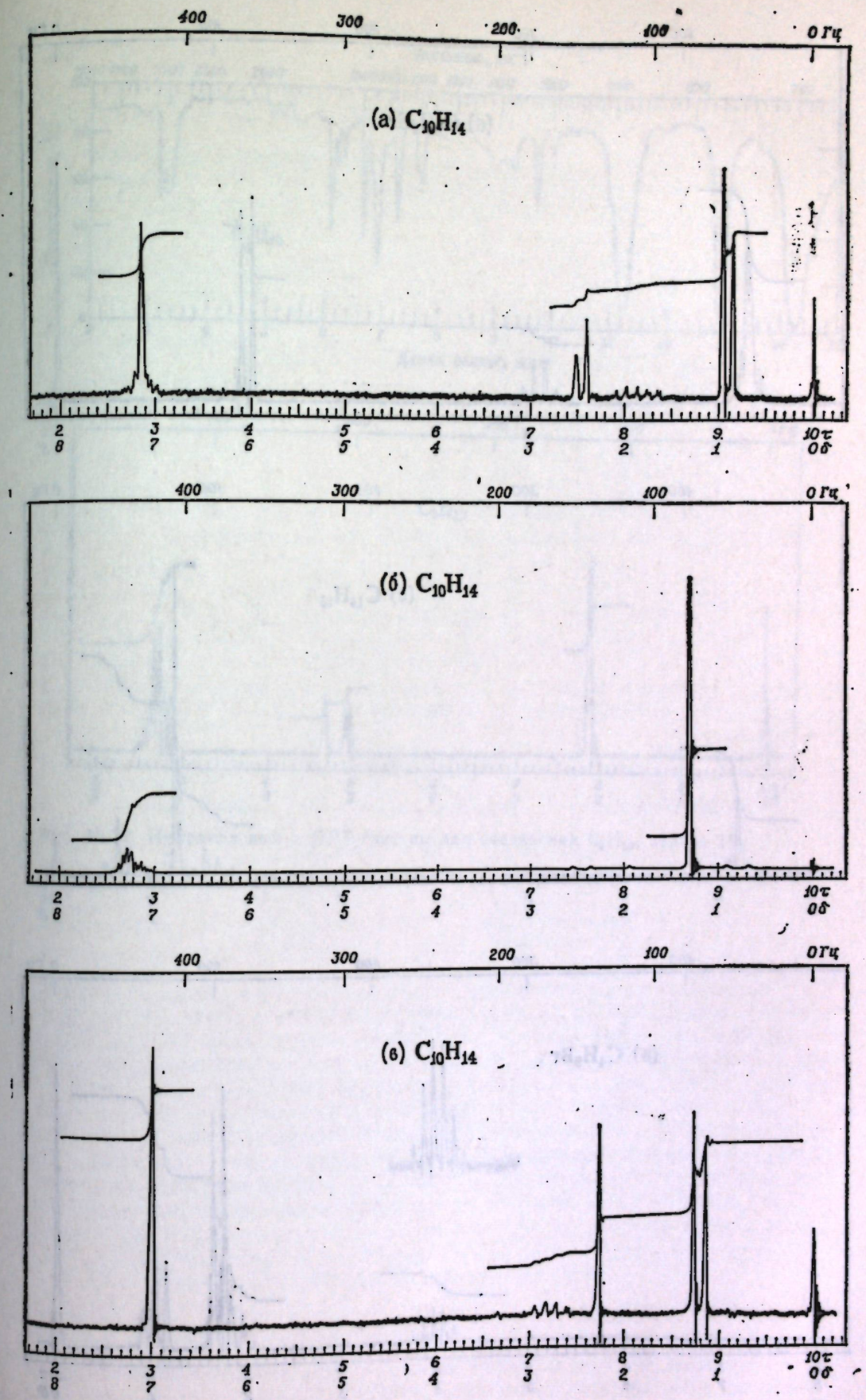


Рис. 13.20. ЯМР-спектры к задаче 9.

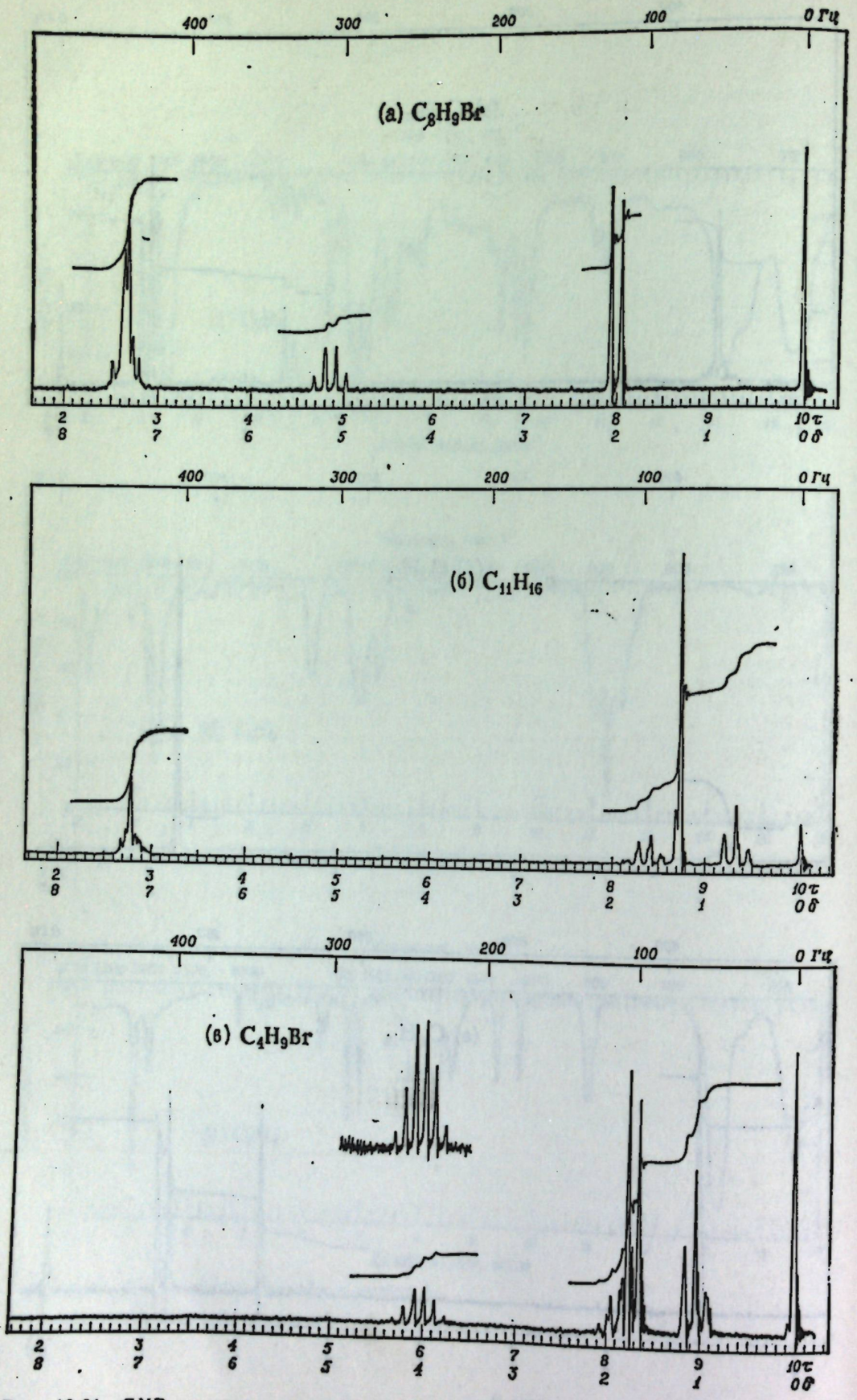
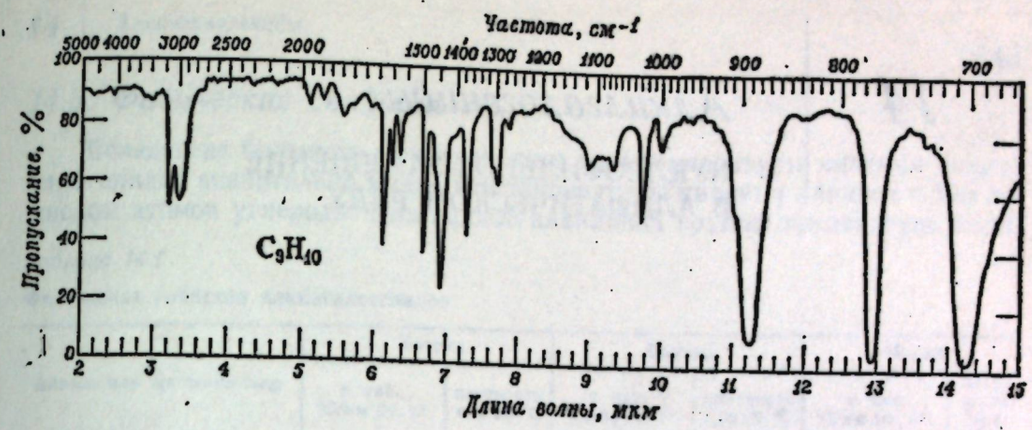


Рис. 13.21. ЯМР-спектры к задаче 10.



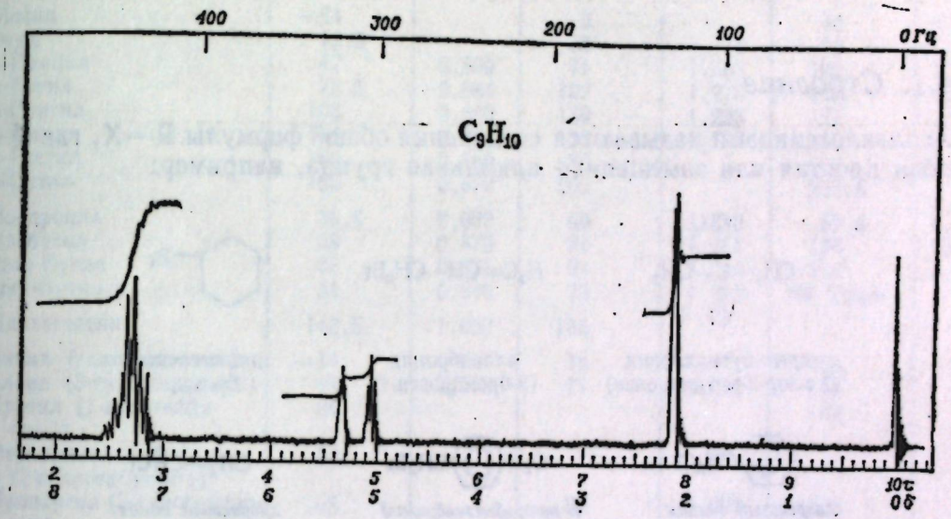


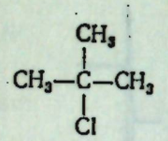
Рис. 13.22. Инфракрасный и ЯМР-спектры для соединения C_9H_{10}, задача 11.

14 Алкилгалогениды

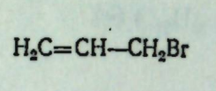
НУКЛЕОФИЛЬНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ В АЛИФАТИЧЕСКОМ РЯДУ

14.1. Строение

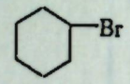
Алкилгалогенидами называются соединения общей формулы R—X, где R — любая простая или замещенная алкильная группа, например:



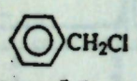
трет-бутилхлорид (2-хлор-2-метилпропан)



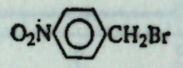
аллилбромид (3-бромпропен-1)



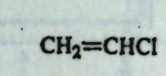
циклогексилбромид



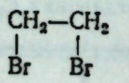
Хлористый бензил



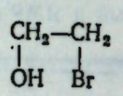
п-нитробензилбромид



Хлористый винил



бромистый этилен (1,2-дибромэтан)



этиленбромгидрин (2-бромэтанол)

Замещенные алкилгалогениды, конечно, вступают в реакции, характерные для других функциональных групп, имеющихся в молекуле, например нитрование хлористого бензила, окисление этиленбромгидрина, присоединение к бромистому аллилу, но как галогениды они реагируют в значительной степени подобно этил-, изопропил- или *трет*-бутилгалогенидам.

Соединения, в которых атом галогена связан непосредственно с ароматическим кольцом (*арилгалогениды*; например бромбензол), настолько отличаются от алкилгалогенидов и по методам получения, и по свойствам, что они рассматриваются отдельно в гл. 26. В настоящий момент важно знать, что *арилгалогениды, как правило, очень инертны* в реакциях, типичных для алкилгалогенидов.

14.2. Номенклатура

Мы уже знаем, что алкилгалогениды можно называть как по рациональной номенклатуре, так и по системе IUPAC.

14.3. Физические свойства

Вследствие большого молекулярного веса температуры кипения алкилгалогенидов значительно выше, чем температуры кипения алканов с тем же числом атомов углерода. Для данной алкильной группы температура кипения повышается с увеличением атомного веса галогена, так что фториды имеют самые низкие, а иодиды — наиболее высокие температуры кипения.

Таблица 14.1

Физические свойства алкилгалогенидов

Алкил- или арилгалогенид	Хлорид		Бромид		Иодид	
	т. кип., °С/мм рт. ст.	плотность при 20 °С	т. кип., °С/мм рт. ст.	плотность при 20 °С	т. кип. °С/мм рт. ст.	плотность при 20 °С
Метил	—24		5		43	2,279
Этил	12,5		38	1,440	72	1,933
н-Пропил	47	0,890	71	1,333	102	1,747
н-Бутил	78,5	0,884	102	1,276	130	1,617
н-Пентил	108	0,883	130	1,223	157	1,517
н-Гексил	134	0,882	156	1,173	180	1,441
н-Гептил	160	0,880	180		204	1,401
н-Октил	185	0,879	202		225,5	
Изопропил	36,5	0,859	60	1,310	89,5	1,705
Изобутил	69	0,875	91	1,261	120	1,605
втор-Бутил	68	0,871	91	1,258	119	1,595
трет-Бутил	51	0,840	73	1,222	100 (разл.)	
Циклогексил	142,5	1,000	165			
Винил (галогенэтилен)	—14		16		56	
Аллил (3-галогенпропен)	45	0,938	71	1,398	103	
Кротил (1-галогенбутен-2)	84				132	
Метилвинилкарбинил (3-галогенбутен-1)	64					
Пропаргил (3-галогенпропин)	65		90	1,520	115	
Бензил	179	1,102	201		93/10	
α-Фенилэтил (α-фенетил)	92/15		85/10			
β-Фенилэтил (β-фенетил)	92/20		92/11		127/19	
Дифенилметил	173/19		184/20			
Трифенилметил	310		230/15			
Дигалогенметан	40	1,336	99	2,49	180 (разл.)	3,325
Тригалогенметан	61	1,489	151	2,89	Возг.	4,008
Тетрагалогенметан	77	1,595	189,5	3,42	Возг.	4,32
1,1-Дигалогенэтан	57	1,174	110	2,056	179	2,84
1,2-Дигалогенэтан	84	1,257	132	2,180	Разл.	2,13
Тригалогенэтилен	87		164	2,708		
Тетрагалогенэтилен	121				Возг.	
Бензальгалогенид	205		140/20			
Бензотригалогенид	221	1,38				

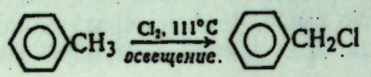
Хотя алкилгалогениды — полярные соединения, они нерастворимы в воде, вероятно, вследствие того, что они не способны образовывать водородные связи. Они растворимы в обычных органических растворителях.

Иод-, бром- и полихлорпроизводные тяжелее воды.

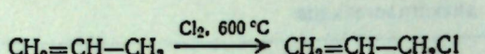
14.4. Промышленные источники

В промышленном масштабе алкилгалогениды, главным образом хлориды из-за дешевизны хлора, получают чаще всего прямым галогенированием

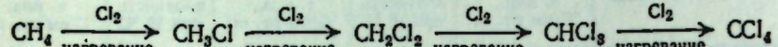
углеводородов при высокой температуре, необходимой для протекания свободнорадикальных реакций, например:



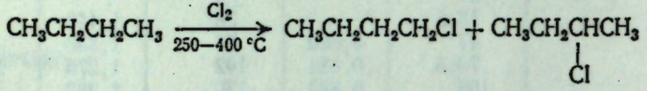
толуол *хлористый бензил*



пропилен — хлористый аллил



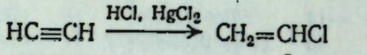
метан



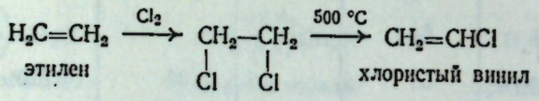
н-бутан — *н*-бутилхлорид — *втор*-бутилхлорид

Обычно образуются смеси изомеров и соединений с различным числом атомов галогена; тем не менее эти реакции находят применение в промышленности, поскольку эти смеси можно использовать без разделения или выделить компоненты фракционной перегонкой.

Некоторые важные галогениды получают методами, аналогичными используемым в лаборатории, например хлористый винил

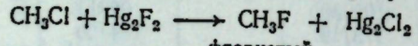


ацетилен — хлористый винил

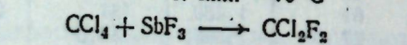


этилен — хлористый винил

Многие соединения фтора получают не прямым фторированием, а заменой хлора на фтор при действии неорганических фторидов

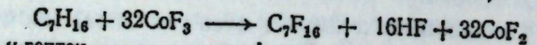


фтористый метил, т. кип. —79 °C

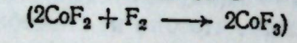


дифтордихлорметан (фреон-12), т. кип. —28 °C

Очень важные полифториды, известные под названием *фторуглеродов*, получают замещением атомов водорода на фтор при действии неорганических фторидов на углеводороды (*пер* — полностью замещенный).



н-гептан — перфторгептан, т. кип. 84 °C



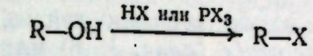
Трехфтористый кобальт CoF_3 является удобным фторирующим агентом.

14.5. Методы синтеза

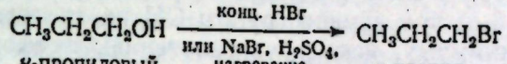
Ниже приведены методы, используемые для синтеза алкилгалогенидов в лаборатории.

МЕТОДЫ СИНТЕЗА АЛКИЛГАЛОГЕНИДОВ

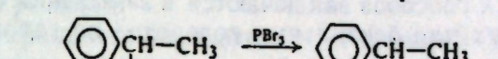
1. Из спиртов (разд. 16.4 и 16.5)



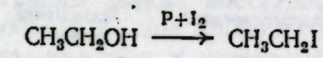
Примеры:



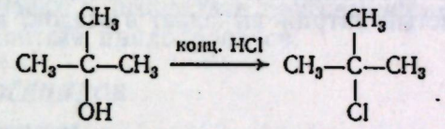
н-пропиловый спирт — *н*-пропилбромид



1-фенилэтанол (α-фенилэтиловый спирт) — *1-бром-1-фенилэтан (α-фенилэтилбромид)*

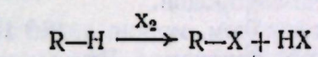


этиловый спирт — иодистый этил

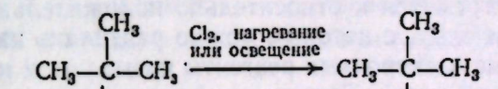


трет-бутиловый спирт — *трет*-бутилхлорид

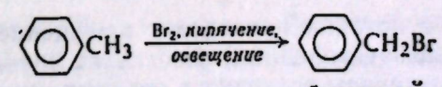
2. Галогенирование некоторых углеводородов (разд. 4.21, 12.5—12.17)



Примеры:

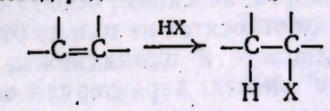


неопентан — хлористый неопентил

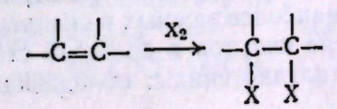


толуол — *бромистый бензил*

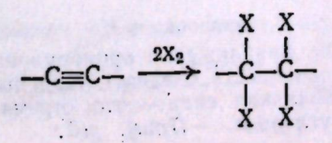
3. Присоединение галогеноводородов к алкенам (разд. 6.6 и 6.7)



4. Присоединение галогенов к алкенам и алкинам



(разд. 6.5)



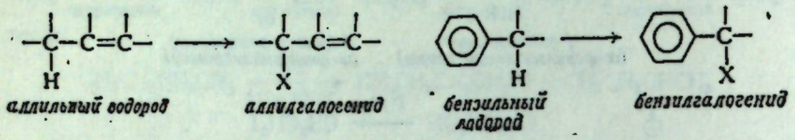
(разд. 8.8)

5. Обмен галогена (разд. 14.5)

$$R{-}X + I^- \xrightarrow{\text{ацетон}} R{-}I + X^-$$

Алкилгалогениды почти всегда синтезируют из спиртов, которые получаются в промышленном масштабе (разд. 15.6) или легко синтезируются в лаборатории (разд. 16.9 и 16.10). Хотя некоторые спирты склонны к перегруппировкам (разд. 16.4) при замене группы OH на галоген, эту тенденцию можно свести к минимуму, используя галогениды фосфора.

Некоторые галогениды лучше получать прямым галогенированием. Наиболее важные из этих способов заключаются в замещении очень реакционноспособных аллильных или бензильных водородов на галоген



Иодистые алкилы часто получают обработкой соответствующих бромидов или хлоридов раствором иодистого натрия в ацетоне; менее растворимый бромистый или хлористый натрий выпадает в осадок, и его можно отфильтровать.

14.6. Реакции

Ион галогена — очень слабое основание. О его нежелании разделять свои электроны свидетельствует его тенденция отдавать ион водорода, т. е. высокая кислотность галогеноводородов.

Галоген, связанный с углеродом, можно легко заменить в виде иона галогена на другое более сильное основание. Эти основания имеют свободную пару электронов и стремятся к относительно положительной части молекулы, т. е. стремятся к ядру, с которым можно разделить их электроны.

Основные богатые электронами реагенты называются нуклеофилами* (от греческого — любящий ядро). Типичными реакциями алкилгалогенидов являются реакции нуклеофильного замещения.

$$R{:}X + {:}Z \longrightarrow R{:}Z + {:}X^- \qquad \textbf{Нуклеофильное замещение}$$

Вследствие легкости, с которой происходит замещение слабоосновных ионов галогена, их называют хорошими *уходящими группами*.

(Арил- и винилгалогениды вступают в реакции нуклеофильного замещения с большим трудом; разд. 26.7.)

Алкилгалогениды реагируют со многими нуклеофильными реагентами, как органическими, так и неорганическими, образуя большое число важных соединений. К этим реагентам относятся не только отрицательно заряженные ионы, например окси-, алкокси- и цианид-ионы, но и такие нейтральные соединения, как вода и аммиак; характерная особенность этих реагентов — наличие *свободной пары электронов*.

Нуклеофильное замещение галогена в алкилгалогенидах представляет собой одну из трех или четырех наиболее важных в синтетическом отношении органических реакций. Значение спиртов в большой степени обусловлено их легким превращением в алкилгалогениды, обладающие хорошими уходящими группами.

---

* Нуклеофильная сила в первом приближении пропорциональна основности. Однако эти понятия не идентичны: если основность означает тенденцию вещества перенести электрон на протон, то нуклеофильная сила — это стремление отдать электрон положительно заряженному атому углерода. — *Прим. ред.*

Чтобы дать представление о возможностях использования алкилгалогенидов, ниже приведено большое число реакций нуклеофильного замещения; многие из этих реакций подробно обсуждаются в следующих главах.

Известно (разд. 5.13 и 8.12), что алкилгалогениды вступают не только в реакции замещения, но также и реакции элиминирования — реакции, которые важны для синтеза алкенов. И элиминирование, и замещение протекают под действием основных реагентов, и, следовательно, между ними возможна *конкуренция*. Интересно выяснить, как различные факторы, такие, как строение галогенида и природа используемого нуклеофильного реагента, влияют на направление реакции.

Реакции нуклеофильного замещения и элиминирования алкилгалогенидов будут рассмотрены довольно подробно, поскольку они хорошо иллюстрируют влияние структуры на реакционную способность, а также методы, которые можно использовать для установления механизмов реакций.

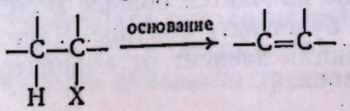
Наконец, алкилгалогениды можно восстановить *каталитически* или *химически*. Химическое восстановление проводят с помощью различных сочетаний металл — кислота, включая и известный двухстадийный синтез: образование и гидролиз реактивов Гриньяра. Восстановление 1,1-дигалогенпроизводных, получаемых в результате присоединения метилена, является ключевой стадией в синтезе циклопропанов.

РЕАКЦИИ АЛКИЛГАЛОГЕНИДОВ

1. Нуклеофильное замещение

$R{:}X + {:}Z \longrightarrow R{:}Z + {:}X^-$	
$R{:}X + {:}OH^- \longrightarrow R{:}OH + {:}X^-$	Спирт
$R{:}X + H_2O \longrightarrow R{:}OH$	Спирт
$R{:}X + {:}OR'^- \longrightarrow R{:}OR'$	Простой эфир (синтез Вильямсона, разд. 17.7)
$R{:}X + {}^-{:}C{\equiv}CR' \longrightarrow R{:}C{\equiv}CR'$	Алкин (разд. 8.12)
$R{:}X + Na^+{}^-{:}R' \longrightarrow R{:}R'$	Алкан (синтез Вюрца, разд. 4.19)
$R{:}X + {:}I^- \longrightarrow R{:}I$	Иодистый алкил
$R{:}X + {:}CN^- \longrightarrow R{:}CN$	Нитрил (разд. 18.8)
$R{:}X + R'COO{:}^- \longrightarrow R'COO{:}R$	Сложный эфир
$R{:}X + {:}NH_3 \longrightarrow R{:}NH_2$	Первичный амин (разд. 22.10)
$R{:}X + {:}NH_2R' \longrightarrow R{:}NHR'$	Вторичный амин (разд. 22.12)
$R{:}X + {:}NHR'R'' \longrightarrow R{:}NR'R''$	Третичный амин (разд. 22.12)
$R{:}X + {:}P(C_6H_5)_3 \longrightarrow [R{:}P(C_6H_5)_3]^+X^-$	Соли фосфония (разд. 27.12)
$R{:}X + {:}SH^- \longrightarrow R{:}SH$	Тиол (меркаптан)
$R{:}X + {:}SR'^- \longrightarrow R{:}SR'$	Тиоэфир (сульфид)
$R{:}X + ArH + AlCl_3 \longrightarrow ArR$	Алкилбензол (реакция Фриделя—Крафтса, разд. 12.6)
$R{:}X + [CH(COOC_2H_5)_2]^- \longrightarrow R{:}CH(COOC_2H_5)_2$	(Синтез при помощи малонового эфира, разд. 29.9)
$R{:}X + [CH_3COCHCOOC_2H_5]^- \longrightarrow CH_3COCHCOOC_2H_5$ (R при C)	(Синтез при помощи ацетоуксусного эфира, разд. 30.4)

2. Дегидрогалогенирование: элиминирование (разд. 5.13—5.15, 14.17—14.20)



3. Синтез реактива Гриньяра (разд. 4.18 и 15.14)

$$RX + Mg \xrightarrow{\text{сухой эфир}} RMgX$$

4. Восстановление (разд. 4.17)

Каталитическое: $RX + H_2 \xrightarrow{Ni} RH + HX$

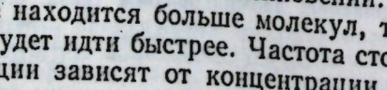
Химическое: $RX + M + H^+ \longrightarrow RH + M^+ + X^-$

Примеры:

$$CCl_4 \xrightarrow{Fe,\ H_2O} CHCl_3$$

четыреххлористый углерод — хлороформ

$$(CH_3)_3CCl \xrightarrow{Mg} (CH_3)_3CMgCl \xrightarrow{D_2O} (CH_3)_3CD$$



7,7-дибромноркаран — *норкаран*

14.7. Скорость реакции: влияние концентрации. Кинетика

Прежде чем перейти к обсуждению реакций нуклеофильного замещения в алкилгалогенидах, рассмотрим, какие факторы определяют скорость реакции.

Скорость химической реакции можно выразить как произведение трех факторов (разд. 2.20)

$$\text{Скорость} = \text{Частота столкновений} \times \text{Энергетический фактор} \times \text{Фактор вероятности}$$

До сих пор это выражение использовалось для объяснения направления ориентации и относительной реакционной способности; при этом проводили сравнение скоростей *различных* реакций. В одинаковых условиях, которые можно контролировать (температура, концентрация), родственные реакции протекают с различными скоростями в основном потому, что они имеют различные энергетические факторы, т. е. различные $E_{акт}$. Часто различия в $E_{акт}$ можно объяснить, используя для оценки устойчивости переходных состояний теорию строения.

Полезно также изучить *отдельную* реакцию, чтобы выяснить, как изменения условий влияют на ее скорость. $E_{акт}$ можно определить из измерения скоростей при различных температурах (разд. 2.20). Но наиболее ценную информацию о реакции дает изучение *влияния концентрации* на ее скорость.

Как же влияет изменение концентрации реагирующих веществ на скорость реакции при постоянной температуре? Увеличение концентрации не может изменить часть столкновений, имеющих достаточную для реакции энергию, или часть столкновений, имеющих соответствующую ориентацию; оно может только увеличить общее число столкновений. Если в каком-то определенном пространстве находится больше молекул, то они будут сталкиваться чаще и реакция будет идти быстрее. Частота столкновений и, следовательно, скорость реакции зависят от концентрации.

14.8. Кинетика реакции нуклеофильного замещения в алифатическом ряду. Реакции первого и второго порядка

Рассмотрим в качестве примера реакцию бромистого метила с едким натром, в результате которой образуется метиловый спирт

$$CH_3Br + OH^- \longrightarrow CH_3OH + Br^-$$

Эту реакцию, очевидно, следует проводить в водном этиловом спирте, в котором растворяются оба реагента.

Если реакция является результатом столкновения между ионом гидроксила и молекулой бромистого метила, то следует ожидать, что ее скорость будет зависеть от концентрации обоих реагентов. Если увеличить концентрацию OH^- ($[OH^-]$) или CH_3Br ($[CH_3Br]$) вдвое, то частота столкновений, а также скорость реакции увеличится в два раза. Если любую из концентраций уменьшить наполовину, то частота столкновений и, следовательно, скорость должны уменьшится вдвое.

Установлено, что это действительно так. Скорость реакции зависит от концентрации обоих реагентов $[OH^-]$ и $[CH_3Br]$ в соответствии с уравнением

$$\text{Скорость} = k\,[CH_3Br]\,[OH^-]$$

Если концентрации выражены в молях на литр, то k есть число (если его умножить на эти концентрации) молей метилового спирта, образующихся в каждом литре в секунду. При данной температуре и в данном растворителе k всегда имеет одно и то же значение и характерно для определенной реакции; k называют **константой скорости**. Например, для реакции бромистого метила с ионом гидроксила в смеси 80% этилового спирта и 20% воды при 55 °С k = = 0,0214 л·моль$^{-1}$·с$^{-1}$.

Это, конечно, не удивительно; известно, что увеличение концентрации вызывает ускорение реакции. Но рассмотрим соответствующую реакцию между *трет*-бутилбромидом и ионом гидроксила

$$(CH_3)_3CBr + OH^- \longrightarrow (CH_3)_3COH + Br^-$$

Как и раньше, если повысить концентрацию $[RBr]$ в два раза, то скорость увеличится вдвое; если уменьшить $[RBr]$ наполовину, то скорость уменьшится в 2 раза. Но если увеличить или уменьшить $[OH^-]$ вдвое, то скорость реакции не изменяется. *Скорость реакции не зависит от* $[OH^-]$.

Скорость реакции *трет*-бутилбромида зависит только от $[RBr]$, и ее можно выразить следующим уравнением:

$$\text{Скорость} = k\,[RBr]$$

Для реакции *трет*-бутилбромида в 80%-ном этиловом спирте при 55 °С константа скорости составляет 0,010 с$^{-1}$. Это означает, что независимо от $[OH^-]$ из каждого моля *трет*-бутилбромида каждую секунду реагирует 0,010 моля.

Говорят, что реакция бромистого метила протекает по **второму порядку**, поскольку ее скорость зависит от концентрации *двух* веществ, а реакция *трет*-бутилбромида протекает по **первому порядку**, поскольку ее скорость зависит от концентрации только *одного* вещества. Как объяснить такое различие в порядке реакции? Как объяснить тот странный факт, что скорость реакции *трет*-бутилбромида не зависит от $[OH^-]$?

Для объяснения различного кинетического порядка реакции, а также ряда других наблюдений было высказано предположение, что *реакция ну-*

клеофильного замещения может протекать по двум различным механизмам. В следующих разделах обсуждаются эти механизмы и факты, на основании которых они были предложены.

14.9. S_N2-Реакция: механизм и кинетика

Реакция бромистого метила с гидроксил-ионом, приводящая к метиловому спирту, является реакцией второго порядка, т. е. скорость реакции зависит от концентрации обоих реагентов.

$$CH_3Br + OH^- \longrightarrow CH_3OH + Br^-$$

$$\text{Скорость} = k[CH_3Br][OH^-]$$

В качестве простейшего объяснения можно принять, что реакция требует столкновения между ионом гидроксила и молекулой бромистого метила. Некоторые данные, которые будут кратко рассмотрены, свидетельствуют о

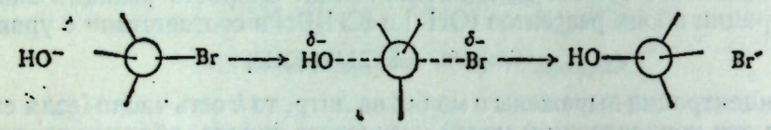


Рис. 14.1. S_N2-Реакция: полное обращение конфигурации. Нуклеофильный реагент атакует с тыла.

том, что при атаке гидроксил-ион остается как можно дальше от брома, т. е. он атакует молекулу с тыла.

Реакция происходит, как показано на рис. 14.1. Когда гидроксил-ион сталкивается с молекулой бромистого метила со стороны, наиболее удаленной от брома, и когда такое столкновение имеет достаточную энергию, образуется связь C—OH, а связь C—Br разрывается и ион брома отщепляется.

Переходное состояние можно представить как структуру, в которой атом углерода частично связан с OH и Br; связь C—OH еще полностью не образовалась, а связь C—Br еще не совсем разорвалась. Отрицательный заряд гидроксильной группы уменьшился, так как она уже частично подала свои электроны на связь с углеродом. Бром приобрел частичный отрицательный заряд, так как он в какой-то степени оттянул пару электронов от углерода. Одновременно разрываются ион-дипольные связи между гидроксил-ионом и растворителем и образуются новые ион-дипольные связи между ионом брома и молекулами растворителя.

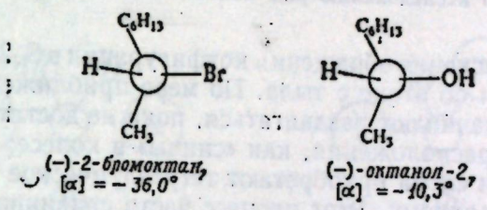
Группы OH и Br располагаются на максимально возможном расстоянии друг от друга; три атома водорода и углерод лежат в одной плоскости, причем все углы между связями равны 120° (2,094 рад). Таким образом, связи C—H расположены, как спицы в колесе, а связи C—OH и C—Br ориентированы вдоль оси.

Этот механизм называется S_N2 — *нуклеофильное бимолекулярное замещение.* Термин «бимолекулярное» используется здесь, поскольку стадия, определяющая скорость реакции, включает столкновение *двух* частиц.

Какие же имеются доказательства в пользу того, что алкилгалогениды реагируют таким образом? Во-первых, механизм находится в соответствии с кинетикой реакции, аналогичной реакции между бромистым метилом и гидроксил-ионом. В общем случае S_N2-реакция имеет второй порядок. Рассмотрим некоторые другие доказательства.

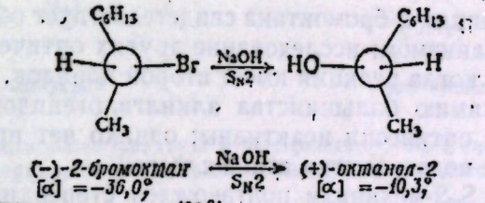
14.10. S_N2-Реакция: стереохимия

2-Бромоктан и октанол-2 представляют собой диссимметричные вещества, т. е. их молекулы не совместимы со своими зеркальными изображениями. Следовательно, эти соединения могут существовать в виде энантиомеров и проявлять оптическую активность. Оптически активный октанол-2 был синтезирован расщеплением рацемического спирта (разд. 7.10 и 29.7); из него был получен оптически активный 2-бромоктан. Эти соединения имеют следующие конфигурации (разд. 7.4 и 21.9):



(—)-2-бромоктан, $[\alpha] = -36,0°$ (—)-октанол-2, $[\alpha] = -10,3°$

(—)-Бромид и (—)-спирт имеют аналогичные конфигурации, т. е. OH занимает то же положение в (—)-спирте, что и Br в (—)-бромиде. Как известно, соединения с одинаковой конфигурацией *не обязательно* вращают плоскость поляризации в одинаковом направлении; в приведенном примере они вращают в одном и том же направлении. [Соединения с одинаковой конфигурацией не обязательно имеют одно и то же обозначение R или S (разд. 7.4); в данном примере оба соединения имеют R-конфигурацию.] Если (—)-2-бромоктан реагирует с NaOH в условиях S_N2-реакции, то образуется (+)-октанол-2.



(—)-2-бромоктан $[\alpha] = -36,0°$ $\xrightarrow[S_N2]{NaOH}$ (+)-октанол-2 $[\alpha] = -10,3°$

оптическая чистота 100% оптическая чистота 100%

Таким образом, OH-группа занимает не то же положение, что занимал раньше Br; образовавшийся спирт имеет конфигурацию, противоположную конфигурации бромида. *Если реакция приводит к соединению, конфигурация которого противоположна конфигурации исходного вещества, то говорят, что реакция протекает* с **обращением конфигурации.**

(В этом конкретном случае, по-видимому, обращение конфигурации сопровождается изменением обозначения R на S, но это не всегда так. Нельзя сказать, протекает реакция с обращением или сохранением конфигурации, на основании R- или S-обозначений конфигураций исходного и конечного соединений; необходимо нарисовать и сравнить абсолютные конфигурации, обозначаемые этими буквами.)

Возникает еще один вопрос: сопровождается ли такая реакция *полной* инверсией, т. е. происходит ли обращение конфигурации *каждой* реагирующей молекулы? На эти вопросы ответ *положительный*. **S_N2-Реакции протекают с полным обращением конфигурации.**

Чтобы ответить на подобный вопрос, необходимо знать оптическую чистоту исходного и конечного веществ — в данном случае 2-бромоктана и октанола-2. Кроме того, необходимо знать максимальные вращения бромида и спирта, т. е. вращения оптически чистых образцов каждого соединения.

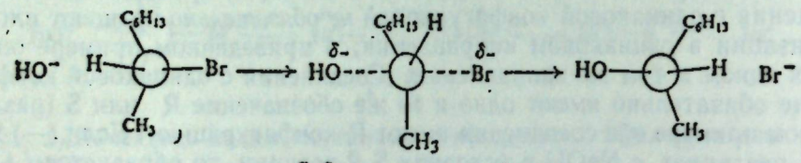
Предположим, что известно вращение оптически чистых 2-бромоктана [36,0° (0,628 рад)] и октанола-2 [10,3° (0,180 рад)]. Если из оптически чистого бромида образует-

ся оптически чистый спирт, то, следовательно, реакция протекает с полным обращением конфигурации. Или, что встречается гораздо чаще, если из бромида с вращением —29,9° (—0,522 рад) (оптическая чистота 83%) образуется спирт с вращением +8,56° (0,149 рад) (оптическая чистота 83%), то можно сделать такой же вывод.

Ингольд (стр. 462) изучил эту реакцию на примере 2-бромоктана и получил результаты, которые после корреляции для небольшого вклада от S_N1-реакции и влияния обратно зующегося в реакции иона брома (задача 14, стр. 473) привели его к выводу, что S_N2-реакция происходит, в пределах ошибки опыта, с полным обращением конфигурации.

Вызывала сомнения величина оптического вращения оптически чистого 2-бромоктана, использованного Ингольдом, но основной вывод о полной инверсии в S_N2-реакциях подтвержден окончательно изучением других систем (не алкилгалогенидов, разд. 21.8) и элегантной работой по исследованию рад оактивности и оптической активности (задача 14, стр. 473).

Именно для объяснения обращения конфигурации в S_N2-реакциях впервые была выдвинута идея об атаке с тыла. По мере приближения OH^- к атому углерода три связи начинают раздвигаться, пока не достигнут в переходном состоянии плоского расположения, как «спицы» в колесе; затем по мере отхода атома брома они снова приобретают тетраэдрическое расположение, но *противоположное* исходному. Этот процесс часто сравнивают с выворачиванием зонтика от сильного ветра.



S_N2-*реакция: полное обращение конфигурации*

Стереохимия реакции 2-бромоктана свидетельствует об атаке с тыла в соответствии с S_N2-механизмом; исследование других оптически активных соединений в условиях, когда реакция имеет второй порядок, дало аналогичные результаты. Стереохимию большинства алкилгалогенидов нельзя исследовать, поскольку они оптически неактивны; однако нет причин сомневаться в том, что они также подвергаются атаке с тыла.

Таким образом, S_N2-механизм подтвержден стереохимическими данными. В действительности связь между механизмом реакции и ее стереохимией настолько хорошо установлена, что при отсутствии других данных полное обращение конфигурации используется как доказательство S_N2-реакции.

Это еще один пример того, как изучение стереохимии реакции дает нам информацию, которую нельзя получить какими-либо другими методами.

Обращение конфигурации является общим правилом для реакций, затрагивающих асимметрический атом углерода, поскольку оно встречается гораздо чаще, чем сохранение конфигурации. Как ни странно, именно преобладание инверсии затрудняет ее обнаружение. Пауль Вальден (Рижский политехнический институт) открыл явление обращения конфигурации в 1896 г., когда он обнаружил одну из исключительных реакций, протекающих с сохранением конфигурации.

Задача 14.1. Какое вещество образуется, если реакция *цис*-4-бромциклогексанола с OH^- протекает а) с обращением конфигурации и б) без инверсии? в) Обязательно ли использовать оптически активные соединения при изучении стереохимии реакций замещения?

14.11. S_N2-Реакция: реакционная способность

Как же влияет строение алкильной группы на реакционную способность алкилгалогенида в реакции S_N2-замещения? В отличие от уже изученных реакций свободных радикалов и карбониевых ионов строение переходного

состояния не является промежуточным между строением исходного и конечного соединений; в этом случае нельзя сказать, что факторы, стабилизующие конечное вещество, будут стабилизовать также и переходное состояние.

Прежде всего сравним распределение электронов в исходном соединении и переходном состоянии. В последнем имеется частично образовавшаяся связь между атомом углерода и гидроксильной группой и частично разорвавшаяся связь между углеродом и ионом галогена: гидроксильная группа подает свои электроны углероду, а ион галогена забирает электроны у углерода. До тех пор пока один из процессов — образование или разрыв связи — не

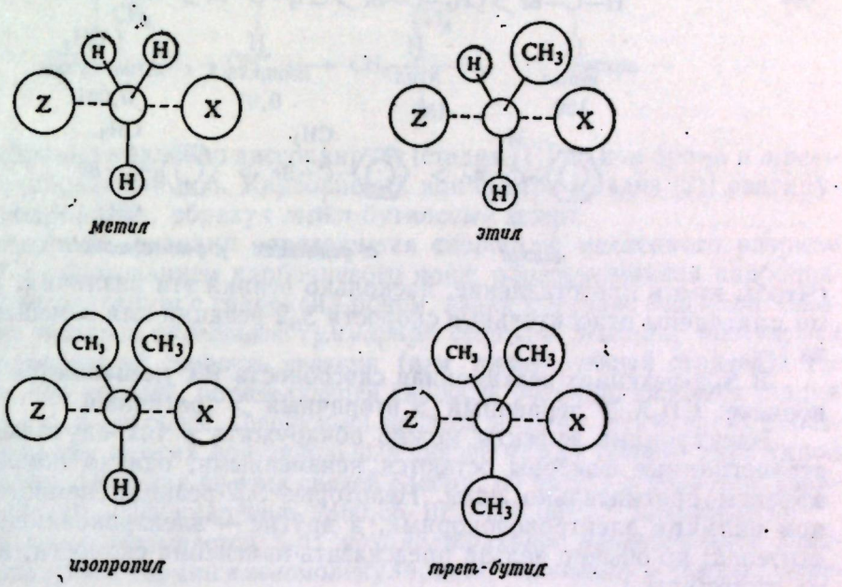


Рис. 14.2. Пространственные факторы в S_N2-реакции. Увеличение числа заместителей повышает энергию переходного состояния и замедляет реакцию.

прошел дальше другого, суммарный заряд на углероде сильно не отличается от того, который был в начале реакции. Оттягивание или подача электронов заместителями одинаково влияют на устойчивость переходного состояния и исходного вещества и, следовательно, мало влияют на скорость реакции.

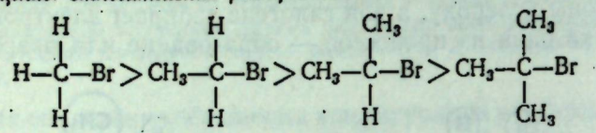
Чтобы понять влияние строения на скорость реакции, сравним переходное состояние и реагирующие вещества для реакции бромистого метила. В исходном и конечном соединении углерод имеет тетраэдрическую структуру; в переходном состоянии он связан с пятью атомами. Как указывалось выше, связи С—Н ориентированы, как спицы в колесе, а связи С—ОН и С—Br расположены вдоль оси (рис. 14.2).

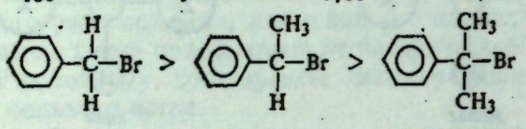
Как будет влиять последовательная замена атомов водорода на метильные группы? Как будет меняться переходное состояние при переходе от бромистого метила к этилбромиду, затем изопропилбромиду и *трет*-бутилбромиду? По мере того как атомы водорода будут заменяться на метильные группы, имеющие бо́льший объем, увеличиваются пространственные препятствия около атома углерода; это особенно заметно в переходном состоянии, где метильные группы расположены близко к обеим группам ОН и Br (рис. 14.2). Внесвязное взаимодействие увеличивает энергию пространственно затрудненного переходного состояния больше, чем энергию реагирующего вещества; $E_{акт}$ выше, и реакция протекает медленнее.

В соответствии с этим предсказанием *различие в скоростях S_N2- реакций, по-видимому, определяется главным образом* **пространственными факторами,**

т. е. различия в скоростях связаны с *объемом* заместителей, а не с их способностью подавать или оттягивать электроны. По мере увеличения числа заместителей, связанных с атомом углерода, несущим галоген, реакционная способность в реакции S_N2-замещения уменьшается. Это могут быть как алифатические, так и ароматические заместители или те и другие, как показано ниже:

S_N2-замещение: относительная реакционная способность по отношению к I^-





(Чтобы иметь представление, насколько велики эти различия, под формулами приведены относительные скорости S_N2-реакций для замещения ионом иода.)

В S_N2-реакциях реакционная способность RX уменьшается в следующем порядке: CH_3X > первичный > вторичный > третичный.

Электронные эффекты можно обнаружить в тех случаях, когда пространственные факторы остаются неизменными; однако показано, что эти эффекты сравнительно *малы*. Некоторые S_N2-реакции немного ускоряются при наличии электронодонорных, а другие — электроноакцепторных заместителей; но обычно нельзя предсказать изменения скорости, исходя только из структуры.

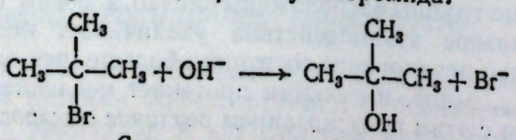
Задача 14.2. а) Напишите структуры этил-, *н*-пропил-, изобутил- и неопентилбромидов. Эти структуры можно рассматривать как полученные из бромистого метила заменой одного из его атомов водорода на различные алкильные группы (RCH_2Br). Какова в каждом случае группа R? б) Относительные скорости реакции (с этилат-ионом) приблизительно равны: для бромистого метила 100; бромистого этила 6; *н*-пропилбромида 2; изобутилбромида 0,2; неопентилбромида 0,00002. Как влияет *величина* группы R у атома углерода, связанного с галогеном? Как сравнить эти данные с влиянием изменения числа групп?

Таким образом, имеется три доказательства S_N2-механизма: кинетика, стереохимия и влияние строения на реакционную способность.

Теперь рассмотрим другой механизм нуклеофильного замещения в алифатическом ряду.

14.12. S_N1-Реакция: механизм и кинетика. Стадия, определяющая скорость

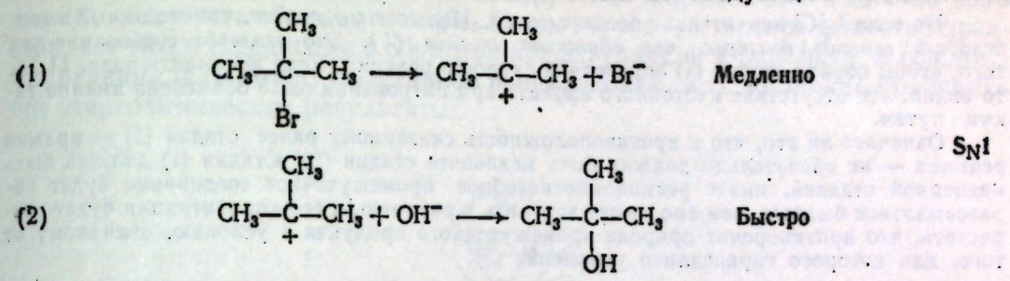
Реакция между *трет*-бутилбромидом и гидроксил-ионом представляет собой реакцию первого порядка, т. е. скорость реакции зависит от концентрации только одного реагента, *трет*-бутилбромида.



Скорость реакции $= k\,[RBr]$

Как же объяснить тот факт, что скорость реакции не зависит от концентрации гидроксил-иона? Если скорость реакции не зависит от $[OH^-]$, это может означать только то, что OH^- не участвует в реакции, *скорость которой определяют*.

Эти наблюдения находятся в соответствии со следующим механизмом:



трет-Бутилбромид медленно диссоциирует [стадия (1)] на ион брома и *трет*-бутильный карбониевый ион. Карбониевый ион быстро [стадия (2)] реагирует с ионом гидроксила, образуя *трет*-бутиловый спирт.

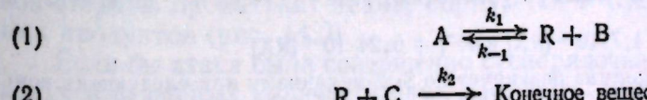
Общая скорость реакции определяется скоростью медленного разрыва связи C—Br с образованием карбониевого иона; образовавшийся карбониевый ион быстро реагирует с гидроксил-ионом, давая конечное вещество. *Стадия, скорость которой определяет суммарную скорость реакции, называется* **стадией, определяющей скорость реакции (или лимитирующей стадией).** Не удивительно, что стадией, определяющей скорость реакции, является стадия *разрыва* связи, т. е. процесс, требующий затраты энергии. Эта энергия берется из образования многих ион-дипольных связей между ионами двух типов и растворителем. [Каждая из этих связей слабая, но вместе в подобной реакции они дают 110—150 ккал/моль ($460{,}55\cdot10^3$—$628{,}02\cdot10^3$ Дж/моль).]

Этот механизм называется S_N1: *мономолекулярное нуклеофильное замещение*. Используется термин «*моно*молекулярное», поскольку в стадии, определяющей скорость реакции, участвует только *одна* молекула (молекулы растворителя не учитываются).

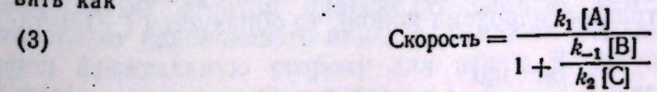
Какие же имеются доказательства в пользу того, что алкилгалогениды реагируют по этому механизму? Как уже говорилось, механизм находится в соответствии с кинетикой первого порядка для реакций, аналогичных реакции *трет*-бутилбромида с гидроксил-ионом. Как правило, **S_N1-реакция является реакцией первого порядка.** Скорость общей реакции определяется тем, как быстро ионизуется алкилгалогенид, и, следовательно, зависит только от его концентрации.

В следующих разделах будут приведены некоторые другие доказательства.

Рассмотрим подробнее стадию, определяющую скорость в следующей реакции:



где R — реакционноспособное промежуточное соединение (карбониевый ион, свободный радикал), концентрация которого в ходе реакции поддерживается на некотором *постоянном низком* уровне. Тогда скорость образования конечного соединения можно представить как



Не вдаваясь в подробности вывода этого уравнения, посмотрим, что оно означает.

Чем больше члены $k_1[A]$ и $k_2[C]$, тем больше скорость реакции. Это вполне понятно, поскольку $k_1[A]$ представляет скорость стадии (1), а $k_2[C]$ дает вклад в скорость второй

стадии. Чем больше k_{-1}[B], тем меньше скорость реакции. Это также понятно, поскольку он дает вклад в скорость процесса обратной стадии (1).

Если k_2[C] *много больше* k_{-1}[B], то член k_{-1}[B]/k_2[C] очень мал (незначителен по сравнению с 1) и его отбрасывают. При этих условиях получается известное выражение для реакции первого порядка.

$$\text{Скорость реакции} = k_1[\text{A}]$$

Но если k_2[C] значительно больше, чем k_{-1}[B], то это означает, что *стадия (2) происходит гораздо быстрее, чем обратная стадия (1)*. Это *реальное* требование для того, чтобы первая стадия (1) определяла скорость реакции. Если вспомнить разд. 11.14, то видно, что отсутствие изотопного эффекта при нитровании было объяснено именно таким путем.

Означает ли это, что в противоположность сказанному ранее стадия (1) — прямая реакция — не обязательно должна быть медленнее стадии (2)? Стадия (1) должна быть медленной стадией, иначе реакционноспособное промежуточное соединение будет образовываться быстрее, чем оно может вступить в реакцию, и его концентрация будет возрастать, что противоречит природе промежуточного продукта и условию, отличному от того, для которого справедливо уравнение (3).

Задача 14.3. При добавлении иода к раствору гексафенилэтана (разд. 12.21) в бензоле окраска иода постепенно исчезает, причем скорость исчезновения зависит от концентрации гексафенилэтана и *не зависит* от концентрации иода. Если раствор гексафенилэтана в бензоле встряхивать в атмосфере газообразного NO, то давление газа постепенно уменьшается, причем скорость понижения давления зависит от концентрации гексафенилэтана и *не зависит* от давления NO. Константы скоростей обеих реакций *одинаковы*. Объясните наблюдаемые результаты.

14.13. Стереохимия S_N1-реакций

Было высказано предположение, что в описанных условиях бромистый метил реагирует с ионом гидроксила по S_N2-механизму, а *трет*-бутилбромид — по S_N1-механизму. Поскольку вторичные алкилгалогениды имеют промежуточную структуру, то они могут реагировать как по тому, так и по другому механизму.

Увеличение концентрации [OH^-] ускоряет реакцию второго порядка и не влияет на скорость реакции первого порядка. При высокой концентрации гидроксил-ионов реакция второго порядка идет настолько быстро, что практически весь вторичный алкилгалогенид реагирует по S_N2-механизму. Поведение оптически активного 2-бромоктана в S_N2-реакции изучено (разд. 14.10) с использованием высокой концентрации [OH^-].

Аналогично уменьшение концентрации гидроксил-ионов замедляет реакцию второго порядка, но не влияет на реакцию первого порядка. Поведение оптически активного 2-бромоктана в S_N1-реакции изучалось при низких концентрациях [OH^-].

Задача 14.4. Бромистый изопропил реагирует с гидроксил-ионом при 55 °C в 80%-ном этиловом спирте согласно следующему уравнению, где скорость выражена в моль·л$^{-1}$·с$^{-1}$:

$$\text{Скорость} = 4{,}7\cdot10^{-5}[\text{RX}][\text{OH}^-] + 0{,}24\cdot10^{-5}[\text{RX}]$$

Какой процент бромистого изопропила реагирует по S_N2-механизму при следующих концентрациях гидроксил-иона: а) 0,001 моля, б) 0,01 моля, в) 0,1 моля, г) 1,0 моль, д) 5,0 молей?

Если гидролиз (—)-2-бромоктана проводится в условиях реакции первого порядка (низкая концентрация гидроксил-ионов), то образуется (+)-октанол-2

$$(-)\text{-}C_6H_{13}CHBrCH_3 \xrightarrow[S_N1]{OH^-,\ H_2O} (+)\text{-}C_6H_{13}CHOHCH_3$$

оптическая чистота мала

Спирт имеет конфигурацию, противоположную конфигурации исходного бромида, как в реакции S_N2, но при этом происходит потеря оптической активности. Оптически чистый бромид превращается в спирт, оптическая чистота которого составляет приблизительно $^2/_3$. Оптически чистое исходное вещество содержит только один энантиомер, тогда как конечное вещество явно должно содержать оба энантиомера. Таким образом, конечное вещество представляет смесь соединения с обратной конфигурацией и рацемата, и говорят, что реакция происходит с **частичной рацемизацией**. Как же можно объяснить эти стереохимические результаты?

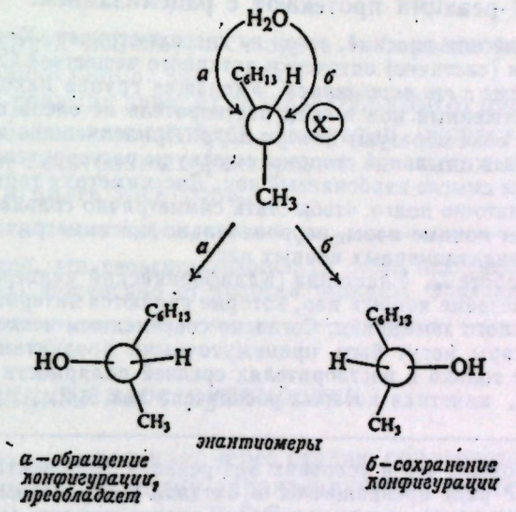


Рис. 14.3. S_N1-Реакция: рацемизация плюс обращение конфигурации. Нуклеофильный реагент атакует карбониевый ион с тыла (*а*) и с фронта (*б*). Преобладает атака с тыла.

В карбониевом ионе атом углерода связан с тремя другими атомами, связи образованы за счет sp^2-орбиталей (разд. 2.23), т. е. имеют тригональную структуру и направлены к углам правильного треугольника. *Карбониевый ион имеет плоскую структуру*. Как же это влияет на стереохимический ход реакции?

На первой стадии оптически активный 2-бромоктан ионизуется с образованием бромид-иона и плоского 2-октильного карбониевого иона. Нуклеофильный агент OH^- (или, возможно, H_2O) атакует ион карбония. Он может атаковать этот плоский ион с любой стороны и в зависимости от того, с какой стороны происходит атака, образуется т-т или другой из двух возможных продуктов (рис. 14.3).

Если бы атака была совершенно беспорядочна, то следовало бы ожидать получения равных количеств двух изомеров, т. е. должно было бы образоваться только рацемическое соединение. Но вещество *не полностью* рацемизовано, поскольку преобладает продукт с обращенной конфигурацией. Как же это объяснить? Простейшее объяснение состоит в том, что атака нуклеофильным агентом происходит раньше, чем ион галогена полностью отошел от карбониевого иона; в какой-то степени уходящий ион *экранирует* фронтальную сторону для атаки. В результате преобладает атака с тыла.

Рацемизация в S_N1-реакции происходит вследствие *потери конфигурации* промежуточного карбониевого иона. В некоторых случаях рацеми-

зация может быть полной; гидролиз α-фенилэтилхлорида, например, протекает с 87% рацемизации и 13% обращения конфигурации.

$$C_6H_5CHClCH_3 \xrightarrow{OH^-,\ H_2O} C_6H_5CHOHCH_3$$
$$[\alpha]_D = -34^\circ, \qquad [\alpha]_D = +1,7^\circ$$

$$\text{оптическая чистота} = \frac{-34}{-109} \cdot 100 = 31\% \qquad \text{оптическая чистота} = \frac{+1,7}{+42,3} \cdot 100 = 4\%$$

В отличие от S_N2-реакций, которые протекают с полным обращением конфигурации, **S_N1-реакции протекают с рацемизацией.**

Если карбониевый ион плоский, то он не диссимметричен. Как же он может реагировать с образованием (частично) оптически активного вещества? Следует рассматривать карбониевый ион *вместе с его окружением*. Уходящая группа находится недалеко; если это отрицательно заряженный ион и если растворитель не очень полярный, она может оставаться здесь: два иона образуют *ионную пару*. Прилепившись к карбониевому иону, но сконцентрировавшись с тыльной стороны, молекулы растворителя образуют кластеры. Все это в определенном смысле карбониевый ион. Диссимметрия теряется, если ионы карбония существуют достаточно долго, чтобы стать симметрично сольватированными с фронта и с тыла или чтобы ионные пары, первоначально диссимметричные, превратились бы в равные количества энантиомерных ионных пар.

В элегантной работе С. Уинстейна (Калифорнийский университет, Лос-Анджелес) было исследовано поведение ионных пар, которые являются интермедиатами в некоторых реакциях нуклеофильного замещения. Согласно современным исследованиям (задача 17, стр. 683), ионные пары могут быть промежуточными продуктами гораздо чаще, чем предполагалось, и не только в растворителях средней полярности, но и в воде и даже, вероятно, в реакциях, кинетика которых обозначена как S_N2.

Задача 14.5. Предположим, что в условиях S_N1-реакции 2-бромоктан с удельным вращением −21,6° (−0,377 рад) превращается в октанол-2 с удельным вращением +4,12° (+0,072 рад); используя данные для оптически чистых веществ (стр. 451), рассчитайте: а) оптическую чистоту исходного и конечного веществ; б) степень рацемизации и инверсии, происходящих в ходе реакции; в) процент атаки с тыла и с фронта на карбониевый ион.

14.14. S_N1-Реакция: реакционная способность

Стадией, определяющей скорость реакции при S_N1-замещении, является стадия образования карбониевого иона. Исходя из предыдущего эксперимента, можно ожидать, что реакционная способность алкилгалогенида зависит главным образом *от устойчивости образующегося карбониевого иона*.

Это действительно так: реакционная способность алкилгалогенидов изменяется в таком же порядке, как и устойчивость карбониевых ионов.

Реакционная способность RX в S_N1-реакции уменьшается в ряду: аллил, бензил > третичный > вторичный > первичный > CH_3X.

Поскольку в переходном состоянии положительный заряд сосредоточен на атоме углерода, то он делокализуется вследствие индуктивного эффекта и резонанса, которые стабилизуют полностью образовавшийся карбониевый ион:

$$RX \longrightarrow \underset{\substack{\text{переходное состояние,}\\ \text{R имеет частичный положительный заряд}}}{[R^{\delta+}\cdots X^{\delta-}]} \longrightarrow \underset{\substack{\text{продукты реакции,}\\ \text{R имеет полный положительный заряд}}}{R^+ + X^-}$$

Приведенные ниже примеры позволяют представить, как изменяется скорость реакции в зависимости от строения радикала:

$$RBr + H_2O \xrightarrow{\text{муравьиная кислота}} ROH + HBr$$

	$CH_3-C(CH_3)_2-Br$	$CH_3-CH(CH_3)-Br$	CH_3-CH_2-Br	CH_3-Br
	трет-бутил	изопропил	этил	метил
Относительная скорость:	100 000 000	45	1,7	1,0

(Муравьиная кислота используется здесь как растворитель, обладающий большей ионизующей силой, чем вода.)

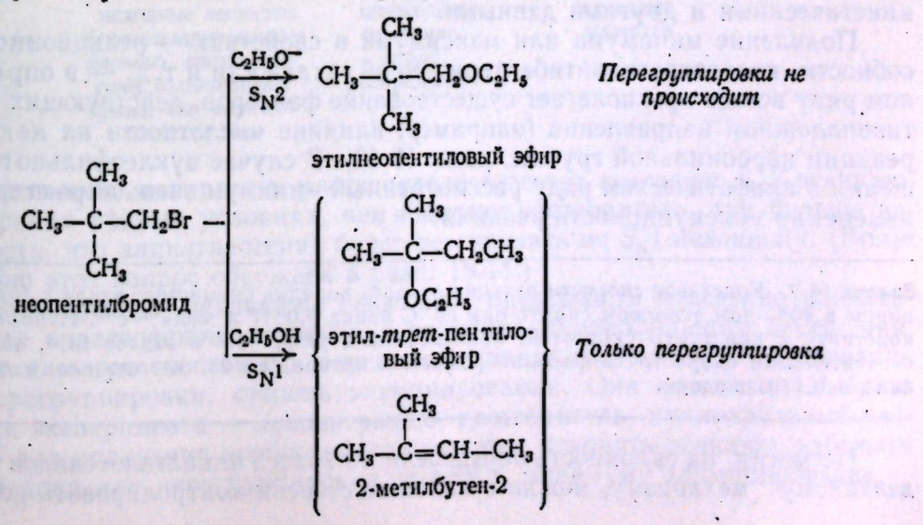
Скорость S_N2-реакции зависит главным образом от пространственных факторов, т. е. от объема заместителей. Напротив, скорость S_N1-реакции зависит в основном от электронных факторов, т. е. от способности заместителей подавать или оттягивать электроны.

Задача 14.6. Известно, что неопентилгалогениды очень медленно подвергаются нуклеофильному замещению независимо от условий реакции. Объясните почему?

14.15. S_N1-Реакция: перегруппировки

Если S_N1-реакция протекает через стадию образования карбониевого иона, то следует ожидать еще одну характерную для карбониевых ионов реакцию, а именно *перегруппировку*. В S_N2-реакции, напротив, ион галогена не отходит от радикала до тех пор, пока не присоединится нуклеофильный реагент; в этом случае не существует промежуточной частицы, и, следовательно, нельзя ожидать перегруппировки. И это действительно так.

Приведенные ниже примеры иллюстрируют эту точку зрения. Неопентильный карбониевый ион (разд. 16.5) особенно склонен к перегруппировке в более устойчивый *трет*-пентиловый карбониевый ион. Неопентилбромид реагирует (медленно) с этилат-ионом по механизму S_N2 с образованием этилнеопентилового эфира; он реагирует (медленно) с этиловым спиртом по S_N1-механизму с образованием только продуктов перегруппировки.



Поскольку существует строгая корреляция между перегруппировкой и образованием карбониевого иона, то при отсутствии других данных перегруппировка считается признаком S_N1-реакции.

Следует отметить, что S_N1-реакции сопровождаются значительным элиминированием; выталкивание протона с образованием алкена также типично для карбониевых ионов.

14.16. Сравнение S_N1- и S_N2-реакций

Строгость доказательства обоих механизмов, S_N1 и S_N2, заключается в их логичности. Нуклеофильное замещение, протекающее по первому порядку, сопровождается рацемизацией и перегруппировкой, и реакционная способность уменьшается в следующем порядке: третичный > вторичный > первичный > CH_3X. Для реакций второго порядка характерны полное обращение конфигурации и отсутствие перегруппировок; реакционная способность уменьшается в следующем порядке: CH_3X > первичный > вторичный > > третичный (некоторые исключения из этих правил вполне объяснимы; задача 16.5, стр. 507).

Скорость S_N2-реакции возрастает ←

RX = CH_3X, первичный, вторичный, третичный

→ Скорость S_N1-реакции возрастает

Поскольку порядок изменения реакционной способности в S_N1- и S_N2-реакциях различен, каждая из них в чистом виде встречается очень редко, а вместо этого имеется последовательность, которая является комбинацией обеих. Наиболее типично для алкилгалогенидов при переходе от CH_3 к первичным, вторичным и третичным галогенидам наличие *минимума*, обычно для вторичных алкилгалогенидов.

CH_3X	> первичный	> вторичный	< третичный
S_N2	S_N2	смешанный механизм	S_N1

Реакционная способность в S_N2-реакции уменьшается при переходе от CH_3 к первичным алкилгалогенидам, и для вторичных она настолько низка, что появляется значительный вклад S_N1-реакции; реакционная способность, теперь уже в S_N1-реакции, резко возрастает при переходе к третичным алкилгалогенидам. Это изменение механизма для вторичных алкилов подтверждено кинетическими и другими данными.

Появление минимума или максимума в свойствах — реакционной способности, кислотности, антибактериальной активности и т. д. — в определенном ряду всегда предполагает существование факторов, действующих в противоположном направлении (например, влияние кислотности на некоторые реакции карбонильной группы, разд. 19.16). В случае нуклеофильного замещения в алифатическом ряду рассмотренный минимум очень характерен для изменения молекулярности реакции.

Задача 14.7. Константа скорости реакции второго порядка бромистого этила с гидроксил-ионом в 80%-ном этиловом спирте при 55 °С равна 0,0017 $л \cdot моль^{-1} \cdot с^{-1}$. Используя эту константу и константы скоростей, приведенные в разд. 14.8 и задаче 14.4, вычислите относительные скорости гидролиза бромистых метила, этила, изопропила и *трет*-бутила в 0,1 н. щелочи.

Несмотря на склонность определенного класса алкилгалогенидов к определенному механизму, можно в какой-то степени контролировать реакцию,

изменяя экспериментальные условия. (Например, это было сделано для того, чтобы наблюдать изменение реакционной способности в S_N2-реакции, разд. 14.11, и для S_N1-реакции, разд. 14.14.)

Влияние экспериментальных условий на относительное значение двух механизмов дает дополнительное доказательство их существования. Выше мы уже познакомились с примером этого: высокая концентрация нуклеофильного реагента благоприятствует S_N2-реакции, а низкая концентрация, наоборот, способствует S_N1-реакции.

Природа нуклеофильного реагента также играет важную роль: например, неопентилбромид реагирует с этилат-ионом по S_N2-механизму, а с этиловым спиртом — по S_N1-механизму. Сильный нуклеофил (сильное основание), этилат-ион, выталкивает ион галогена из молекулы, тогда как слабый нуклеофил, этиловый спирт, ждет, пока ион галогена отойдет.

Наконец, механизм реакции часто может определяться **полярностью растворителя**. Ионизация алкилгалогенида возможна только потому, что образование диполь-дипольных связей между растворителем и полярным переходным состоянием освобождает некоторое количество энергии, необходимое для достижения переходного состояния. Чем полярнее растворитель, тем больше его сольватирующая способность и тем быстрее происходит ионизация

$$R{-}X \longrightarrow \left[R^{\delta+}\cdots X^{\delta-}\right] \longrightarrow R^+ + X^-$$

исходное вещество	переходное состояние; *более полярно, чем исходное вещество: сильнее стабилизовано сольватацией*	конечные вещества

Замена растворителя, например 80%-ного этилового спирта, значительно более полярной водой должна ускорять ионизацию и, следовательно, скорость S_N1-реакции. Как такая замена будет влиять на S_N2-реакцию? В этом случае переходное состояние менее полярно, чем исходные вещества; поскольку отрицательный заряд распределен между OH и X, это переходное состояние *менее* сильно сольватировано по сравнению с исходными веществами.

$$HO^- + R{-}X \longrightarrow \left[HO^{\delta-}\cdots R\cdots X^{\delta+}\right] \longrightarrow HO{-}R + X^-$$

исходные вещества (*сконцентрированные заряды*), *стабилизованы сольватацией лучше, чем переходное состояние*	переходное состояние, *заряд распределен*	конечные вещества

Увеличение полярности растворителя намного замедляет S_N2-реакцию. При прочих равных условиях, чем полярнее растворитель, тем больше вероятность, что алкилгалогенид будет реагировать по S_N1-механизму. (Более подробно этот вопрос обсужден в разд. 18.11.)

Рассмотренные механизмы позволяют предсказать поведение алкилгалогенида определенного строения в реакциях нуклеофильного замещения: его реакционную способность в данных условиях, вероятность рацемизации или перегруппировки, степень элиминирования. Они позволяют выбрать условия эксперимента — концентрацию, растворитель, нуклеофильный реагент — для получения необходимого вещества: ускорить реакцию, избежать рацемизации или перегруппировки, свести к минимуму элиминирование.

Задача 14.8. Бромистый бензил реагирует с водой в растворе муравьиной кислоты с образованием бензилового спирта; скорость реакции не зависит от концентрации воды; в тех же условиях *п*-метилбензилбромид реагирует в 58 раз быстрее. Бромистый бензил реагирует с этилат-ионом в сухом спирте с образованием этилбензилового эфира ($C_6H_5CH_2OC_2H_5$); скорость реакции зависит от концентрации обоих реагентов RBr и $C_2H_5O^-$. В тех же условиях *п*-метилбензилбромид реагирует в 1,5 раза быстрее.

Объясните эти результаты. Как влияет на скорость реакции: а) полярность растворителя, б) нуклеофильная сила реагента и в) электронодонорная способность заместителей.

Задача 14.9. Скорость реакции 3-хлорбутена-1 с этилат-ионом в этиловом спирте зависит от концентрации обоих реагентов RCl и $C_2H_5O^-$; образуется 3-этоксибутен-1 $CH_3CH(OC_2H_5)CH{=}CH_2$. Если 3-хлорбутен-1 реагирует только со спиртом, то образуется не только 3-этоксибутен-1, но и 1-этоксибутен-2 $CH_3CH{=}CHCH_2OC_2H_5$. Как объяснить полученные результаты? (См. разд. 8.17 и задачу 16.4, стр. 507.)

До сих пор обсуждался механизм нуклеофильного замещения только для алкилгалогенидов и относительно небольшого числа нуклеофильных реагентов. Для других реакций нет такого количества данных, но, вероятно, эти два механизма справедливы как для реакций алкилгалогенидов с многими другими нуклеофилами, так и для реакций нуклеофильных реагентов с многими другими субстратами, помимо алкилгалогенидов.

Задача 14.10. Как будет влиять увеличение полярности растворителя на скорости следующих реакций: а) аммиака с алкилгалогенидом по S_N2-механизму

$$RX + NH_3 \longrightarrow RNH_3^+ + X^-$$

и б) алкилдиметилсульфониевого иона с растворителем по S_N1-механизму

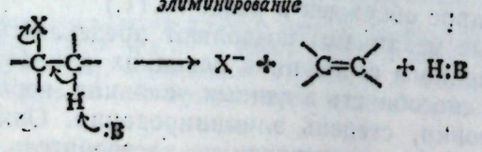
$$RS(CH_3)_2^+ \longrightarrow (CH_3)_2S + R^+$$
$$R^+ \xrightarrow{H_2O,\ C_2H_5OH} ROH + ROC_2H_5$$

Обнаружение двойственности механизма нуклеофильного замещения в алифатическом ряду, формулирование механизмов и анализ факторов, влияющих на механизм реакции, — это в основном работы Кристофера Ингольда (Университетский колледж, Лондон) и его лаборатории (это только часть его вклада в теорию органической химии).

14.17. Элиминирование (отщепление): E2 и E1

В разд. 5.13 в качестве одного из лучших методов получения алкенов была предложена реакция дегидрогалогенирования. Тогда мы считали, что эта реакция происходит в одну стадию: основание отрывает протон от атома углерода и одновременно отщепляется галоген, который сразу же сольватируется.

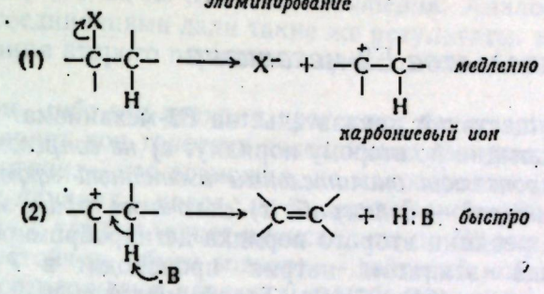
E2
бимолекулярное элиминирование



В предыдущем разделе говорилось о том, что алкилгалогениды, особенно третичные, могут диссоциировать на карбониевые и галоген-ионы; извест-

но (разд. 5.18), что карбониевый ион может отдать протон основанию и превратиться в алкен.

E1
мономолекулярное элиминирование



Действительно ли существуют *два* механизма дегидрогалогенирования алкилгалогенидов? *Да*, и они относятся друг к другу как S_N1- и S_N2-механизмы для реакции замещения. Это **E2-механизм** (*бимолекулярное элиминирование*), для которого в стадии, определяющей скорость реакции, участвуют две молекулы, и **E1-механизм** (*мономолекулярное элиминирование*), когда в стадии, определяющей скорость реакции, участвует одна молекула.

Порядок изменения реакционной способности алкилгалогенидов в реакциях E2- и E1-элиминирования одинаковый.

Реакционная способность в реакциях E2- и E1-элиминирования: третичный > вторичный > первичный

Эта последовательность отражает относительную устойчивость образующихся алкенов для E2-реакции (разд. 5.15) и устойчивость карбониевых ионов, образующихся на первой стадии (медленной) E1-реакции.

Как и следовало ожидать, реакции, протекающие по этим двум механизмам, имеют различный кинетический порядок: второй для E2-реакции и первый для E1-реакции. При концентрациях основания, обычно используемых для дегидрогалогенирования, преобладает E2-механизм, скорость которого зависит от концентрации основания. E1-Механизм встречается только в случае третичных алкилгалогенидов и в реакциях, когда используют низкую концентрацию оснований. Рассмотрим доказательства каждого механизма, исходя из кинетических различий.

14.18. Доказательства E1-механизма

Какие существуют доказательства **E1-механизма**? Реакции элиминирования, протекающие по первому порядку: а) проявляют такую же *зависимость от строения алкилгалогенида*, как и S_N1-реакции, и б) если позволяет строение, *сопровождаются перегруппировкой*.

Тот факт, что скорость реакции не зависит от концентрации основания, объясняется так же, как и в случае S_N1-реакции (разд. 14.12). В обеих реакциях (E1 и S_N1) стадия, определяющая скорость реакции, *одна и та же*. Из этого следует, что порядок изменения реакционной способности алкилгалогенидов в E1-реакциях должен быть таким же, как в S_N1-реакциях, и это действительно так.

Элиминирование, протекающее по первому порядку, сопровождается перегруппировкой такого же типа, как можно ожидать для реакции, проходящей через стадию образования карбониевого иона. 2-Метилбутен-2 образуется из неопентилбромида (разд. 14.15) в результате E1-элиминирования.

Дегидратация спиртов — реакция, на примере которой мы впервые познакомились с перегруппировкой,— представляет собой простое E1-элиминирование, проходящее через стадию образования протонированного спирта (разд. 5.21).

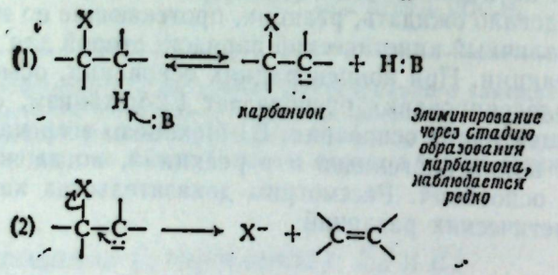
14.19. Доказательства E2-механизма

Какие же существуют доказательства E2-механизма? Реакции элиминирования, протекающие по второму порядку: а) *не сопровождаются перегруппировками*, б) *проявляют значительный изотопный эффект*, в) *не подвергаются обмену водород — дейтерий*, г) *включают транс-элиминирование*.

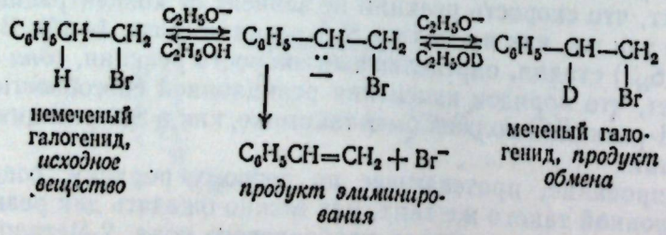
В условиях реакции второго порядка дегидробромирование немеченого изопропилбромида этилатом натрия происходит в *7 раз* быстрее, чем меченого соединения $(CD_3)_2CHBr$. Такой значительный изотопный эффект (разд. 11.13) свидетельствует о разрыве углерод-водородной связи в переходном состоянии на стадии, определяющей скорость реакции.

Для E2-механизма следовало ожидать перечисленных выше особенностей (а и б). Стадия, определяющая скорость реакции (*единственная* стадия), представляет собой реакцию между молекулами алкилгалогенида и основания, в процессе которой разрывается связь углерод — водород; в этой реакции нет возможности для перегруппировки. Эти три факта исключают E1-механизм (образование карбониевого иона) для элиминирования второго порядка.

Существует еще один возможный механизм элиминирования, который также необходимо рассмотреть,— *карбанионный механизм*: на первой стадии отщепляется протон и образуется отрицательно заряженная частица, называемая *карбанионом*. Этот механизм, как и E2, находится в соответствии с рассмотренными уже фактами.



Чтобы сделать выбор между этими двумя возможными механизмами, дегидробромирование β-фенетилбромида $C_6H_5CH_2CH_2Br$ было проведено в меченом спирте C_2H_5OD с использованием в качестве основания алкоголят-иона. В случае образования карбанионов следовало бы ожидать, что *некоторые* из них будут вновь присоединять протон с образованием исходного вещества.



Но при такой рекомбинации карбанион должен присоединять не протон, а ион

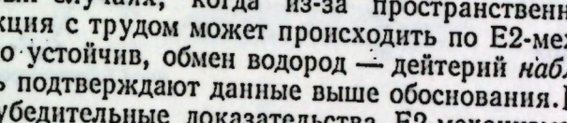
дейтерия, дейтрон, поскольку почти все молекулы спирта меченые — C_2H_5OD, а не C_2H_5OH.

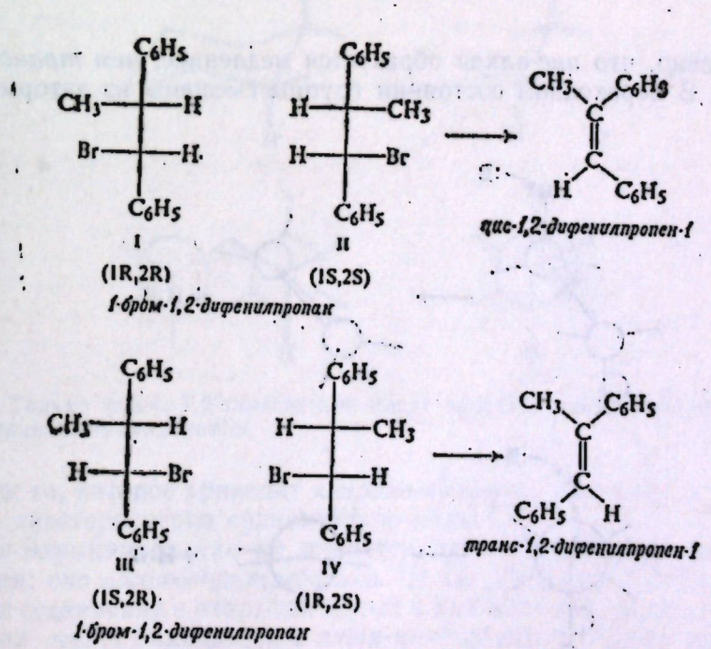
Масс-спектральный анализ β-фенетилбромида, выделенного из реакционной смеси, показал, что он *не содержит дейтерия*. Аналогичные эксперименты с другими соединениями дали такие же результаты: в типичных реакциях элиминирования второго порядка *не происходит обмена водород — дейтерий*.

Таким образом, *либо* эти реакции протекают без участия карбанионов, *либо* карбанион теряет ион галогена *значительно быстрее*, чем присходит присоединение протона,— что возможно, но маловероятно.

[В некоторых случаях, когда из-за пространственных препятствий (см. ниже) реакция с трудом может происходить по E2-механизму или карбанион особенно устойчив, обмен водород — дейтерий *наблюдается*; эти исключения лишь подтверждают данные выше обоснования.]

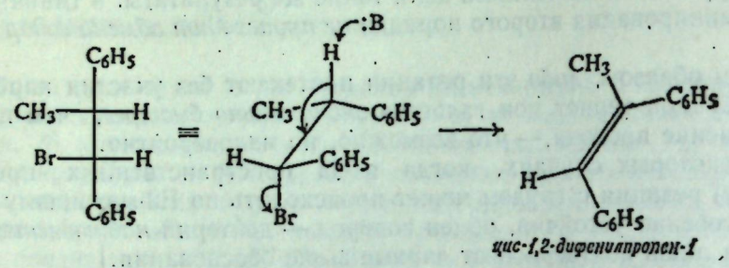
Наиболее убедительные доказательства E2-механизма были получены при исследовании *стереохимии* (г). Дегидрогалогенирование 1-бром-1,2-дифенилпропана приводит, как и следовало ожидать, к 1,2-дифенилпропену. Однако алкилгалогенид имеет два асимметрических атома углерода и может существовать в виде двух пар энантиомеров; каждая из пар является диастереомером по отношению к другой. Из одной пары энантиомеров образуется *только цис*-алкен, а из другой — *только транс*-алкен. Реакция полностью *стереоспецифична*.



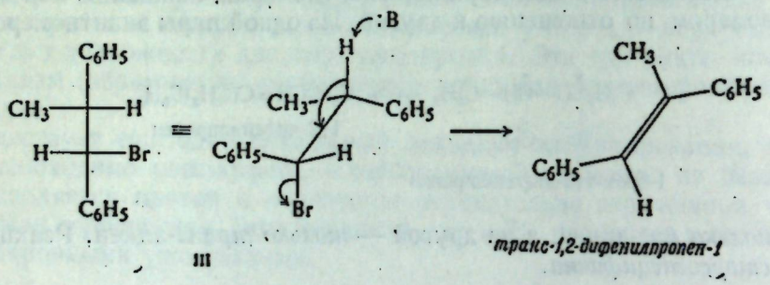


Для объяснения этого и других примеров следует принять, что бимолекулярная реакция протекает как ***транс*-элиминирование**: в переходном сос-

тоянии уходящие группы H и X должны быть расположены возможно дальше друг от друга, в ***анти***-положении (разд. 4.5), а не в *скошенной* или *заслоненной* конформации (рис. 14.4). Таким образом, диастереомер I (или его энантиомер II) дает *цис*-алкен



и диастереомер III (или его энантиомер IV) — *транс*-алкен



III

Установлено, что *цис*-алкен образуется медленнее, чем *транс*-алкен, и это понятно. В переходном состоянии группы смещены из заторможенного

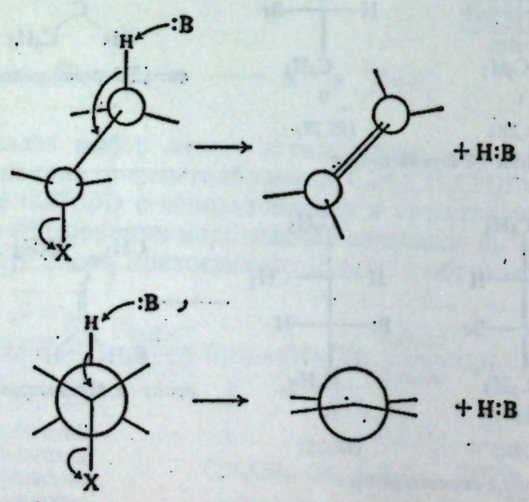
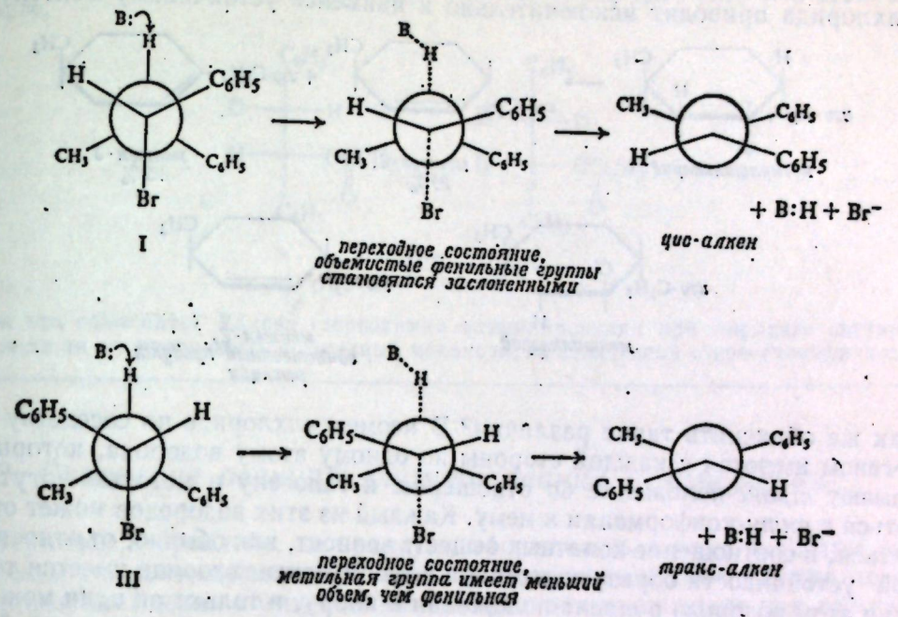


Рис. 14.4. E2-Реакция: *транс*-элиминирование. Уходящие группы H и X должны находиться на максимально возможном расстоянии друг от друга, в *анти*-положении.

расположения в исходном соединении в заслоненное расположение в конечном веществе:



Взаимодействие между объемистыми фенильными группами, которое обусловливает меньшую устойчивость *цис*-алкена по сравнению с *транс*-алкеном, делает переходное состояние, приводящее к *цис*-изомеру, менее устойчивым, чем то, которое приводит к *транс*-изомеру. (Различия в устойчивости исходных диастереомеров сравнительно малы.)

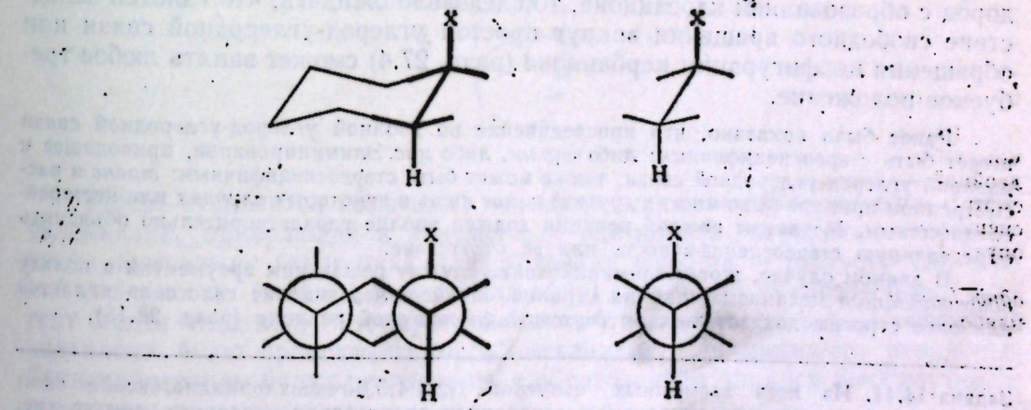
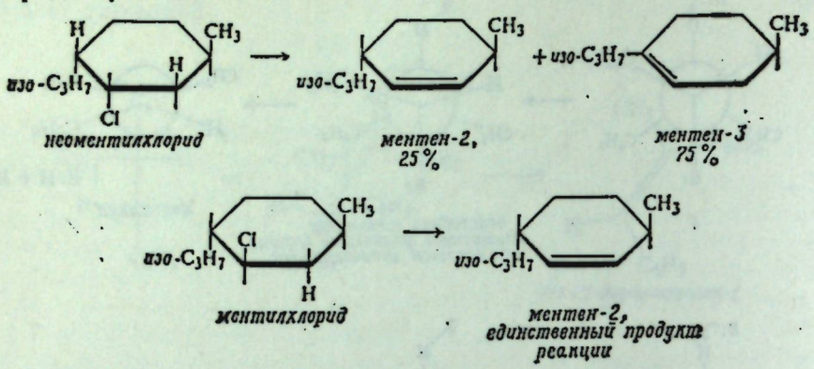


Рис. 14.5. Только *транс*-1,2-заместители могут занимать *анти*-положение, необходимое для *транс*-элиминирования.

транс-Элиминирование не является предпочтительным направлением E2-реакции: оно *абсолютно требуемое*. Чтобы убедиться в этом, необходимо перейти от соединений с открытой цепью к циклическим. В циклогексане 1,2-заместители могут находиться в *анти*-конформации, только если они аксиальные: это в свою очередь возможно, только если они имеют *транс*-расположение друг относительно друга (рис. 14.5).

Рассмотрим пример: E2-элиминирование *неоментилхлорида* приводит к смеси 75% ментена-3 и 25% ментена-2. Этого и следовало ожидать, поскольку

более устойчивый (наиболее замещенный) ментен-3 является предпочтительным продуктом. В то же время E2-элиминирование диастереомерного ментилхлорида приводит исключительно к наименее устойчивому ментену-2.



Как же объяснить такие различия? В неоментилхлориде по соседству с галогеном имеются с каждой стороны по одному атому водорода, которые занимают *транс*-положение по отношению к галогену и которые могут оказаться в *анти*-конформации к нему. Каждый из этих водородов может отщепляться, и соотношение конечных веществ зависит, как обычно, от относительной устойчивости образующихся алкенов. В ментилхлориде имеется только один атом водорода в *транс*-положении к хлору, и только он один может отщепляться несмотря на то, что его отщепление приводит к менее устойчивому алкену.

Определенные взаимоотношения между уходящими группами H и X свидетельствуют о том, что они уходят *вместе*. Если бы сначала отщеплялся водород с образованием карбаниона, то следовало ожидать, что галоген вследствие свободного вращения вокруг простой углерод-углеродной связи или обращения конфигурации карбаниона (разд. 27.4) сможет занять любое требуемое положение.

Ранее было показано, что присоединение по двойной углерод-углеродной связи может быть стереоспецифичным: либо *транс*, либо *цис*. Элиминирование, приводящее к двойной углерод-углеродной связи, также может быть стереоспецифичным: *транс* в рассмотренном примере (и во многих других) и *цис* лишь в некоторых случаях или нестереоспецифичным. Механизм каждой реакции должен вполне удовлетворительно объяснять определенную стереоспецифичность или ее отсутствие.

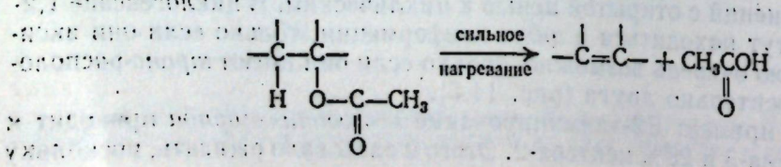
В данном случае, *транс*-элиминирование служит решающим аргументом в пользу *одностадийного* механизма; как ни странно, *транс*-присоединение галогенов является наиболее строгим доказательством *двухстадийности* этой реакции (разд. 28.18).

Задача 14.11. Из всех возможных изомеров 1,2,3,4,5,6-гексахлорциклогексана один подвергается дегидрогалогенированию основанием значительно медленнее, чем другие. При проведении превращений с этим изомером, аналогичных описанным для β-фенетилбромида, из реакционной смеси возвращается непрореагировавший гексахлорциклогексан, в котором произошел обмен водород — дейтерий. Какой изомер не реакционноспособен и почему, как происходит элиминирование?

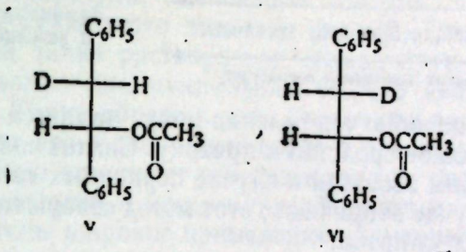
Задача 14.12. Объясните, почему при дегидрогалогенировании *втор*-бутилхлорида образуются *цис*- и *транс*-бутены-2, но в основном (6 : 1) *транс*-изомер?

Задача 14.13. Как объяснить то, что при нагревании ментилхлорида в этиловом спирте в отсутствие основания образуется 68% ментена-3 и 32% ментена-2?

Задача 14.4. Алкены можно получать *пиролизом ацетатов*



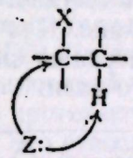
При пиролизе диастереомер V (и его энантиомер) и диастереомер VI (и его энантиомер) оба дают *транс*-стильбен (*транс*-1,2-дифенилэтилен), но алкен, полученный из соединения V, не содержит дейтерия, тогда как алкен из VI содержит один атом дейтерия в молекуле.



а) Как это объяснить? Какова стереохимия элиминирования при пиролизе ацетатов?
б) Можете ли вы предложить возможный механизм, объясняющий стереоспецифичность?

14.20. Сравнение реакций элиминирования и замещения

Вернемся к проблеме, которая уже обсуждалась в разд. 8.12 при рассмотрении реакции ацетиленидов с алкилгалогенидами: конкуренция между реакциями замещения и отщепления. Обе реакции происходят при действии одного и того же нуклеофильного реагента: атака по углероду приводит к замещению, атака по водороду — к элиминированию.



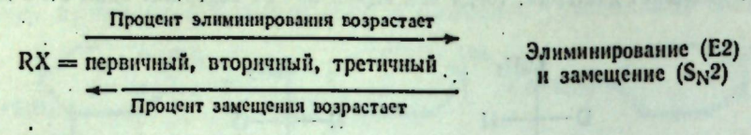
Теперь становится понятным, почему реакция алкилгалогенидов с ацетиленидами, приводящая к замещенным ацетиленам, ограничена практически *первичными* галогенидами. В условиях реакции — растворитель низкой полярности (жидкий аммиак или эфир) и сильный нуклеофильный реагент (ацетиленид-ион) — следует ожидать, что замещение, т. е. образование ацетилена, будет происходить по S_N2-механизму. Следовательно, первичные алкилгалогениды будут реагировать с образованием алкинов быстрее всего, а третичные — медленнее.

С другой стороны, скорость элиминирования зависит в основном (разд. 5.15) от устойчивости образующегося алкена; третичные галогениды, которые дают более замещенные (более устойчивые) алкены, быстрее подвергаются элиминированию.

Первичные галогениды вступают в реакции замещения быстрее, а в реакции элиминирования медленнее других галогенидов; третичные галогениды, наоборот, подвергаются замещению труднее, а элиминированию легче всех. Не удивительно поэтому, что выходы алкинов при использовании первичных алкилгалогенидов хорошие, а третичных — очень низкие.

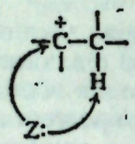
Эти же соображения справедливы и для реакций алкилгалогенидов с другими нуклеофилами. *В тех случаях, когда замещение и элиминирование являются конкурирующими реакциями, элиминирование происходит все в большей степени при переходе от первичных алкилгалогенидов ко вторичным*

и к третичным. Многие третичные галогениды образуют в этих условиях только алкены.



Гидроксил-ион, подобно ацетиленид-иону, является *сильным* основанием, т. е. он имеет большое сродство к протону. Синтез спиртов из алкилгалогенидов идет с хорошим выходом в случае первичных галогенидов и с более плохим выходом в случае вторичных; этот метод совершенно не пригоден для получения третичных спиртов.

Третичные спирты лучше получать в условиях, способствующих S_N1-реакции: растворитель высокой полярности и слабый нуклеофильный реагент. Это достигается кипячением с водой, которая является и растворителем и нуклеофилом. Но даже и в этом случае выход спирта невелик; в значительной степени протекает элиминирование, поскольку промежуточным продуктом будет *третичный* карбониевый ион, который может легко вытолкнуть протон и образовать довольно устойчивый алкен.



Если необходимо получить продукт замещения, то стараются избежать элиминирования. Но когда из алкилгалогенида нужно получить алкен, то стараются провести элиминирование. Для этого используют малополярный растворитель и большую концентрацию сильного основания: концентрированный спиртовый раствор едкого кали.

Задача 14.15. Какое из соединений в каждый из приведенных ниже пар даст больший выход продукта замещения в условиях бимолекулярной реакции: а) бромистый этил или β-фенетилбромид; б) α-фенетилбромид или β-фенетилбромид; в) изобутилбромид или бутилбромид; г) изобутилбромид или *трет*-бутилбромид?

14.21. Апротонные растворители

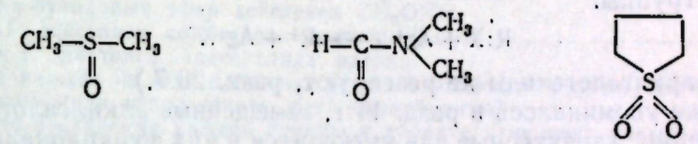
Рассмотрим подробнее, какую же роль играют растворители в органических реакциях, особенно растворители, которые стали использоваться в последние годы.

Решающее значение имеет ионизующая сила растворителя, поскольку она определяет способность растворителя растворять ионные (обычно неорганические) реагенты, используемые во многих реакциях, и способствует диссоциации органических молекул в S_N1-реакциях. Ионизующая сила растворителя зависит: а) от его диэлектрической проницаемости, т. е. от его способности изолировать заряды, и б) от способности сольватировать ионы вследствие образования ион-дипольных связей.

Вода имеет очень высокую диэлектрическую проницаемость и может сольватировать как катионы, так и анионы: катионы вследствие наличия свободной пары электронов, а анионы вследствие наличия положительно заряженных атомов водорода, т. е. благодаря способности образовывать водородные связи (разд. 15.5). Однако вода плохо растворяет большинство органических соединений, но это затруднение можно преодолеть добавлением второго растворителя, например этилового спирта.

Растворители типа воды или спиртов называются *протонными растворителями*: это растворители, содержащие водород, связанный с кислородом или азотом и вследствие этого довольно кислый. Посредством образования водородных связей такие растворители сольватируют в основном анионы; анионы как основания или нуклеофилы обычно являются важной частью ионного реагента. Таким образом, хотя протонные растворители растворяют реагент и приводят его в соприкосновение с органической молекулой, в то же время они сильно понижают его реакционную способность: анионы становятся менее основными и менее нуклеофильными.

В последние годы широкое применение получили *апротонные растворители* — полярные растворители, имеющие довольно высокие диэлектрические проницаемости и не содержащие кислого водорода, например:



Эти растворители растворяют и органические и неорганические реагенты и в случае растворенных ионных соединений сольватируют в основном *катионы*, оставляя анионы относительно свободными и сильно реакционноспособными. Это приводит к увеличению основности оснований и нуклеофильной силы нуклеофилов.

Начиная с 1958 г. число работ, посвященных применению этих растворителей, резко возросло; вначале стали применять диметилформамид (ДМФ), а затем диметилсульфоксид (ДМСО). Реакции, протекающие медленно в большинстве растворителей при повышенной температуре и дающие низкий выход, в апротонном растворителе протекают быстро, часто при комнатной температуре и с высоким выходом. Это относится к реакциям различных типов: нуклеофильное замещение, элиминирование, восстановление, перегруппировки. (Диметилсульфоксид используется не только как растворитель, но и как многосторонний реагент: он может служить окислителем, отдавая свой кислород, и метилирующим агентом.)

Задача 14.16. Объясните следующие факты. а) Дегидрогалогенирование бромистого изопропила, протекающее в течение нескольких часов при кипячении со спиртовым раствором KOH, проходит менее чем за минуту при комнатной температуре под действием *трет*-$C_4H_9O^-K^+$ в ДМСО. б) На реакцию *трет*-бутилхлорида с водой, приводящую (главным образом) к *трет*-бутиловому спирту, добавка фтористого натрия не оказывает заметного влияния. Однако при проведении реакции в ДМСО фтористый натрий ускоряет образование изобутилена.

14.22 Анализ алкилгалогенидов

Простые алкилгалогениды дают реакции, характерные для алканов: они нерастворимы в холодной концентрированной серной кислоте; они не реагируют с бромом в четыреххлористом углероде, с водным раствором перманганата калия и с хромовым ангидридом. Однако их легко отличить от алканов качественным анализом (сплавление с натрием, разд. 2.27), который показывает наличие галогена.

Во многих случаях наличие галогена можно определить и без сплавления с натрием. Неизвестное вещество нагревают несколько минут со спиртовым раствором азотнокислого серебра (спирт растворяет и органическое и ионное соединение); галоген обнаруживают по появлению осадка, который нерастворим в разбавленной азотной кислоте.

Как почти во всех реакциях алкилгалогенидов, реакционная способность по отношению к спиртовому раствору азотнокислого серебра изменяется в следующем порядке: RI > RBr > RCl. Для данного галогена реакционная способность уменьшается в ряду третичный > вторичный > первичный, т. е. в последовательности, характерной для образования карбониевых ионов; аллил- и бензилгалогениды очень реакционноспособны. Имеются и другие доказательства (стереохимия, перегруппировки) в пользу того, что эта реакция представляет собой S_N1-замещение. Похоже, что ион серебра направляет реакцию по этому механизму (а не по S_N2), *оттягивая* галоген от алкильной группы:

$$R{:}X + Ag^+ \longrightarrow R^+ + Ag^+X^-$$

(Винил- и арилгалогениды не реагируют, разд. 26.7.)

Как уже упоминалось в разд. 14.1, замещенные алкилгалогениды вступают в реакции, характерные для имеющихся в них функциональных групп.

Задача 14.17. Напишите простые химические реакции (если такие имеются), с помощью которых можно различить: а) этиленбромгидрин и бромистый этилен; б) 4-хлорбутен-1 и *н*-бутилбромид; в) бромциклогексан и бромбензол; г) 1-хлор-2-метилпропанол-2 и 1,2-дихлор-2-метилпропан. Укажите точно, что вы будете *делать* и *наблюдать*?

14.23. Спектральный анализ алкилгалогенидов

Спектральный анализ см. в гл. 13, где в качестве примеров использованы многие алкилгалогениды.

ЗАДАЧИ

1. Напишите схему синтеза бромистого этила из следующих соединений: а) этана, б) этилена, в) этилового спирта. Какой метод вероятнее всего используют в лаборатории?
2. Какие методы из задачи 1 следует использовать для синтеза следующих соединений в чистом виде:
   а) хлористого этила,
   б) фтористого этила,
   в) иодистого этила,
   г) *н*-пропилбромида,
   д) изопропилбромида,
   е) хлористого бензила,
   ж) α-фенилэтилхлорида,
   з) циклогексилбромида.
3. Предложите схему синтеза следующих соединений, исходя из изопропилового спирта:
   а) изопропилбромида,
   б) бромистого аллила,
   в) 1-хлорпропанола-2,
   г) 1,2-дибромпропана,
   д) 2,2-дибромпропана,
   е) 2-бромпропена,
   ж) 1-бромпропена,
   з) 1,3-дихлорпропанола-2,
   и) 2,3-дибромпропанола-1,
   к) 2,2-дихлор-1-метилциклопропана.
4. Предложите схемы возможных лабораторных синтезов приведенных ниже соединений из циклогексанола и любых необходимых алифатических, ароматических и неорганических реагентов:
   а) бромциклогексан,
   б) иодциклогексан,
   в) *транс*-1,2-дибромциклогексан,
   г) 3-бромциклогексен,
   д) 2-хлорциклогексанол,
   е) норкаран (стр. 448).
5. Предложите схемы возможных лабораторных синтезов приведенных ниже соединений из бензола, толуола и любых необходимых алифатических и неорганических реагентов:
   а) *п*-бромбензилхлорид,
   б) трифенилхлорметан,
   в) иодистый аллил,
   г) бензальбромид,
   д) *м*-нитробензотрихлорид,
   е) 1,2-дихлор-1-фенилэтан,
   ж) фенилацетилен,
   з) фенилциклопропан.

6. Напишите формулы и назовите основные органические соединения, образующиеся при реакции (если она идет) *н*-бутилбромида со следующими реагентами:
   а) NaOH (водн.),
   б) KOH (спирт.),
   в) холодной конц. H_2SO_4,
   г) Zn, H^+,
   д) Na,
   е) Mg, эфир,
   ж) продукт (е) + D_2O,
   з) H_2, Pt,
   и) разбавленным нейтральным раствором $KMnO_4$,
   к) NaI в ацетоне,
   л) бензолом, $AlCl_3$,
   м) $CH_3C{\equiv}C^-Na^+$,
   н) HgF_2,
   о) Br_2/CCl_4.
7. Заглядывая, если необходимо, на стр. 447, напишите формулы основных органических соединений, образующихся при реакции *н*-бутилбромида со следующими реагентами:
   а) NH_3,
   б) $C_6H_5NH_2$,
   в) NaCN,
   г) C_2H_5ONa,
   д) CH_3COOAg,
   е) CH_3SNa.
8. Напишите уравнения наиболее вероятных побочных реакций при превращении *н*-бутилбромида в следующие соединения:
   а) бутанол-1 действием водного раствора NaOH;
   б) метил-*н*-бутиловый эфир действием CH_3ONa;
   в) бутен-1 действием спиртового раствора KOH;
   г) гексин-1 действием ацетиленида натрия.

   Будет ли каждая из этих побочных реакций более или менее существенной, если вместо *н*-бутилбромида использовать *трет*-бутилбромид?
9. Расположите соединения каждой группы в порядке изменения реакционной способности в S_N2-реакциях:
   а) 2-бром-2-метилбутан, 1-бромпентан, 2-бромпентан;
   б) 1-бром-3-метилбутан, 2-бром-2-метилбутан, 3-бром-2-метилбутан;
   в) 1-бромбутан, 1-бром-2,2-диметилпропан, 1-бром-2-метилбутан, 1-бром-3-метилбутан.
10. Расположите соединения каждой группы в порядке изменения реакционной способности в S_N1-реакциях:
    а) соединения задачи 9(а);
    б) соединения задачи 9(б);
    в) хлористый бензил, *п*-хлорбензилхлорид, *п*-метоксибензилхлорид, *п*-метилбензилхлорид, *п*-нитробензилхлорид;
    г) бромистый бензил, α-фенилэтилбромид, β-фенилэтилбромид.
11. Расположите соединения каждой группы в порядке изменения легкости дегидрогалогенирования при действии концентрированного спиртового раствора KOH.
    а) соединения задачи 9(а);
    б) соединения задачи 9(б);
    в) 2-бром-1-фенилпропан и 3-бром-1-фенилпропан;
    г) 5-бромциклогексадиен-1,3, бромциклогексан, 3-бромциклогексен;
    д) *цис*- и *транс*-2-бромметилциклогексаны.
12. Рассмотрите в качестве примера реакцию между алкилгалогенидом и NaOH в водно-спиртовом растворе. Для сравнения S_N1- и S_N2-механизмов составьте таблицу следующих характеристик:
    а) стереохимия,
    б) кинетический порядок,
    в) наличие перегруппировок,
    г) относительные скорости реакций CH_3X, C_2H_5X, *изо*-C_3H_7X, *трет*-C_4H_9X,
    д) относительные скорости реакций RCl, RBr и RI,
    е) влияние температуры на скорость реакции,
    ж) влияние увеличения концентрации [RX] вдвое на скорость реакции,
    з) влияние увеличения концентрации $[OH^-]$ вдвое на скорость реакции,
    и) влияние увеличения содержания воды в растворителе на скорость реакции,
    к) влияние увеличения содержания спирта в растворителе на скорость реакции.
13. Оптически активный *втор*-бутиловый спирт не изменяет свою оптическую активность при стоянии в водном растворе основания, но быстро превращается в оптически неактивный (рацемический) *втор*-бутиловый спирт под действием разбавленной серной кислоты. Объясните эти факты. Предложите подробный механизм или механизм рацемизации, протекающей при действии разбавленной кислоты.
14. При стоянии раствора оптически активного 2-иодоктана в ацетоне, содержащем $Na^{131}I$, алкилгалогенид теряет оптическую активность и происходит обмен обычного иода на радиоактивный. Скорость обеих реакций зависит от концентраций [RI] и $[I^-]$, но рацемизация протекает вдвое быстрее, чем изотопный обмен. Считают, что этот эксперимент, описанный в 1935 г. М. Хьюзом (Университетский колледж, Лондон), установил стереохимию S_N2-реакции: каждая молекула, вступающая в реакцию замещения, претерпевает обращение конфигурации. Как подтвердить этот вывод? (*Указание*: возьмите молекулу алкилгалогенида и рассмотрите, что с ней происходит при замещении.)

15. При E2-элиминировании неоментилхлорида ментен-2 составляет $^1/_4$ часть от всего продукта реакции (разд. 14.19). Поскольку из ментилхлорида может образовываться *только* ментен-2, то можно ожидать, что скорость его реакции будет составлять $^1/_4$ от скорости реакции неоментилхлорида. Однако в действительности скорость его реакции составляет всего $^1/_{200}$ от скорости реакции неоментилхлорида, т. е. только $^1/_{50}$ от скорости, которую следовало ожидать. Как объяснить такую медленную реакцию элиминирования HCl в случае ментилхлорида? (*Указание*: используйте модели.)

16. Продукт реакции *цис*- или *транс*-1-фенилпропена с хлором в CCl_4 разделяют методом препаративной газовой хроматографии на две фракции (А и Б), имеющие формулу $C_9H_{10}Cl_2$. Каждая фракция при обработке *трет*-бутилатом калия в *трет*-бутиловом спирте дает 1-хлор-1-фенилпропен-1. Методом ЯМР показано, что вещество, полученное из А, имеет *транс*-расположение групп Cl и CH_3, а вещество, полученное из Б, — *цис*-расположение этих групп. а) Напишите структурные формулы А и Б. б) Является ли в данном случае присоединение галогена стереоспецифичным?

17. При обработке хлористого неопентила сильным основанием — амидом натрия ($NaNH_2$) — образуется углеводород с формулой C_5H_{10}, который быстро обесцвечивает раствор брома в четыреххлористом углероде, но не окисляется холодным разбавленным нейтральным раствором перманганата калия. В ЯМР-спектре этого углеводорода имеются сигналы при τ 9,80 (δ 0,20) и τ 8,95 (δ 1,05) с отношением площадей пиков 2 : 3. При проведении такой же реакции с меченым алкилгалогенидом $(CH_3)_3CCD_2Cl$ полученное вещество дает молекулярный пик M+ с *m/e* 71. Напишите вероятную структуру углеводорода. Как он образуется? Находится ли результат эксперимента с меченым соединением в соответствии с предложенным вами механизмом? (*Указание*: см. разд. 9.20).

18. а) Жидкие *трет*-бутилфторид и изопропилфторид дают следующие ЯМР-спектры:

трет-бутилфторид: дублет, τ 8,70 (δ 1,30), $J = 20$ Гц
изопропилфторид: два дублета, τ 8,77 (δ 1,23), 6H, $J = 23$ Гц и 4 Гц
два мультиплета, τ 5,36 (δ 4,64), 1H, $J = 48$ Гц и 4 Гц

Как вы объясните эти спектры? (*Указание*: см. разд. 13.10.)

б) Если алкилфториды растворить в жидкой SbF_5, то наблюдаются следующие спектры ЯМР:

трет-бутилфторид: синглет, τ 5,65 (δ 4,35)
изопропилфторид: дублет, τ 4,94 (δ 5,06), 6H, $J = 4$ Гц
мультиплет, τ —3,5 (δ 13,5), 1H, $J = 4$ Гц

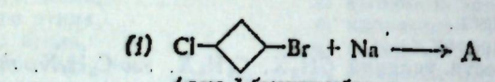
Какой молекуле соответствует каждый из этих спектров? [*Указание*: что можно предположить, исходя из исчезновения половины пиков, наблюдаемых в вопросе (а)?] Действительно ли вы могли ожидать очень сильного сдвига в слабое поле для молекул, аналогичных рассмотренным? Какое фундаментальное значение имеют эти наблюдения для теории органической химии?

19. При обработке металлилхлорида $CH_2{=}C(CH_3)CH_2Cl$ амидом натрия в тетрагидрофуране был получен углеводород C_4H_6, который дал следующий спектр ЯМР:

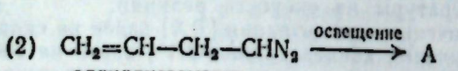
a дублет, τ 9,17 (δ 0,83), 2H, $J = 2$ Гц
b дублет, τ 7,87 (δ 2,13), 3H, $J = 1$ Гц
c мультиплет, τ 3,60 (δ 6,40), 1H

а) Какова вероятная структура этого углеводорода и как он образуется? б) Образования какого продукта можно ожидать в такой же реакции из хлористого аллила?

20. Углеводород А был получен двумя различными путями:



1-хлор-3-бромциклобутан



аллилдиазометан

Методом масс-спектрометрии установлено, что молекулярный вес соединения А равен 54. (Какова его молекулярная формула?) При применении газовой хроматографии установлено, что углеводород А имеет другое время удерживания, чем циклобутен, бутадиен и метиленциклопропан. Соединение А устойчиво при 180 °C (в отличие от циклобутена), но превращается в бутадиен при 225 °C. В ЯМР-спектре А имеются следующие сигналы:

a синглет, τ 9,55 (δ 0,45), 2H
b мультиплет, τ 8,66 (δ 1,34), 2H
c мультиплет, τ 8,56 (δ 1,44), 2H

а) Какой единственной структуре углеводорода А соответствуют эти факты? (*Указание*: при анализе ЯМР-спектра рассмотрите стереохимию соединения А.) б) В результате какой известной реакции образуется углеводород А в (1) и (2)?

21. Укажите простые химические реакции, с помощью которых можно различить следующие соединения:

а) хлористый аллил и хлористый *н*-пропил;
б) хлористый аллил и хлористый бензил;
в) этиленхлоргидрин, этиленхлорид и этиленгликоль;
г) циклогексанол, циклогексилбромид и циклогексен;
д) *трет*-бутиловый спирт, *трет*-бутилхлорид и октен-1;
е) хлористый бензил и *п*-хлортолуол.

Укажите точно, что вы будете *делать* и *наблюдать*.

22. Жидкое вещество с т. кип. 39—41 °C нерастворимо в воде, разбавленных кислотах или основаниях и в концентрированной H_2SO_4. Оно не реагирует с Br_2/CCl_4 или разбавленным раствором $KMnO_4$. Вещество сплавляли с натрием, полученный после обработки водой раствор фильтровали, подкисляли азотной кислотой и кипятили. При добавлении $AgNO_3$ выпал осадок.

а) На основании данных табл. 14.1 укажите, какое или какие это могут быть соединения? б) К подкисленному раствору после сплавления с натрием прибавили несколько миллилитров CCl_4 и смесь встряхнули с хлорной водой. Слой CCl_4 окрасился в фиолетовый цвет. Образование какого соединения или соединений из вопроса (а) еще возможно? в) Как будет отражаться на ответе на вопрос (б) возможность образования каждого из этих соединений?

23. Полагают, что неизвестное соединение является одним из перечисленных ниже. Опишите ваш путь установления строения неизвестного соединения. Где возможно, используйте простые химические реакции; где необходимо, используйте более тонкие химические методы, как, например, количественное гидрирование, расщепление и т. п. Где необходимо, используйте данные табл. 18.1, стр. 552.

а)	Т. кип., °C		Т. кип., °C
н-Декан	174	*п*-Цимол (*п*-изопропилтолуол)	177
4-Метилциклогексанол	174	Лимонен (см. задачу 19, стр. 300)	178
1,3-Дихлорпропанол-2	176	*н*-Гептилбромид	180

б)	Т. кип., °C		Т. кип., °C
Пропенилбензол	177	*н*-Гексилиодид	180
Хлористый бензил	179	Циклогексилкарбинол	182
Октанол-2	179		

в)	Т. кип., °C		Т. кип., °C
м-Диэтилбензол	182	*н*-Октилхлорид	185
н-Бутилбензол	183	*транс*-Декалин (см. задачу 7, стр. 298)	186
2-Этилгексанол	184		

24. Соединение А содержит 54,8% углерода, 4,6% водорода и 40,5% хлора. а) Какова эмпирическая формула соединения А? б) Может ли эта эмпирическая формула быть молекулярной формулой этого соединения? в) Каким должен быть минимальный молекулярный вес соединения А? Какая структура соответствует этому молекулярному весу?

25. Соединение А, нерастворимое в концентрированной H_2SO_4, дает качественные реакции на углерод, водород и бром и не реагирует с разбавленным раствором $KMnO_4$ и Br_2/CCl_4. При сжигании 6,49 мг соединения А образуется 5,31 мг двуокиси углерода и 2,16 мг воды. Сплавление 4,21 мг соединения А с перекисью натрия с последующей обработкой $AgNO_3$ дает 7,26 мг AgBr. а) Какова эмпирическая формула А? б) Что вы можете сказать о молекулярной формуле А?

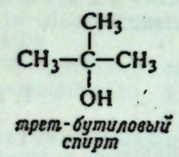
При обработке соединения А Zn-пылью выделяется газ Б, не содержащий брома, который обесцвечивает разбавленный раствор $KMnO_4$ и Br_2/CCl_4. Окисление Б в жестких условиях приводит к CH_3CH_2COOH. в) Что такое А? г) Что такое Б?

26. При синтезе дифенилметана реакцией хлористого бензила с бензолом в присутствии безводного $AlCl_3$ были получены высококипящие продукты. Среди них имелись два соединения: А ($C_{20}H_{18}$) и Б ($C_{14}H_{12}$). Соединения А и Б поглощают водород только в жестких условиях с образованием соответственно $C_{20}H_{36}$ и $C_{14}H_{24}$. а) Сколько колец имеется в каждом соединении? б) Какова наиболее вероятная структура этих соединений? в) Как они образуются? г) При проведении этого синтеза как можно уменьшить количества А и Б? (*Указание*: см. разд. 2.8.)

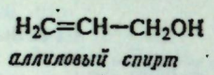
15 Спирты. I. Получение и физические свойства

15.1. Строение спиртов

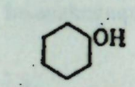
Спиртами называются соединения общей формулы ROH, где R — любая алкильная или замещенная алкильная группа. Эта группа может быть первичной, вторичной или третичной; она может быть как ациклической, так и циклической; она может содержать двойную связь, атом галогена или ароматическое кольцо, например:



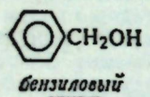
трет-бутиловый спирт



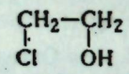
аллиловый спирт



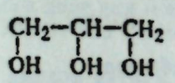
циклогексанол



бензиловый спирт



этиленхлоргидрин (β-хлорэтиловый спирт)



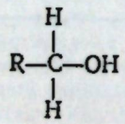
глицерин

Все спирты содержат гидроксил (OH), который является функциональной группой и определяет свойства, характерные для данного класса соединений. Строение R влияет на скорость, с которой спирт вступает в некоторые реакции, и иногда на характер реакции.

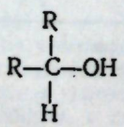
Соединения, в которых гидроксильная группа связана непосредственно с ароматическим кольцом, не относятся к спиртам: это *фенолы*. Свойства фенолов настолько отличны от свойств спиртов, что их рассматривают в отдельной главе.

15.2. Классификация

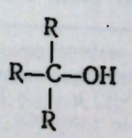
Атом углерода считается первичным, вторичным или третичным в зависимости от числа связанных с ним других атомов углерода (разд. 4.13). Спирт классифицируют в соответствии с тем, к какому атому углерода присоединена группа OH



первичный



вторичный

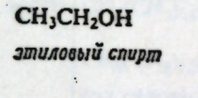


третичный

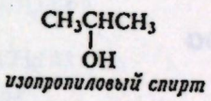
Только одна реакция — окисление, непосредственно затрагивающая атом водорода, связанный с углеродным атомом, к которому присоединена гидроксильная группа, происходит совершенно различно для каждого класса спиртов. Как правило, *скорость* или *механизм* реакции спиртов различных классов зависит от их строения. Некоторые заместители могут изменять реакционную способность спиртов таким образом, что свойства спиртов одного класса будут соответствовать свойствам спиртов другого класса; например, бензиловый спирт, хотя и является формально первичным спиртом, часто ведет себя как третичный. Такие изменения также находятся в соответствии с рассматриваемыми структурами.

15.3. Номенклатура

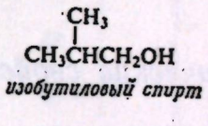
Для названия спиртов используют три системы. Простые спирты чаще всего имеют тривиальные названия, которые уже упоминались в разд. 5.16. Они состоят из названия алкильной группы и слова *спирт*, например:



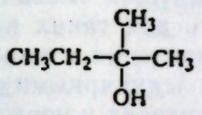
этиловый спирт



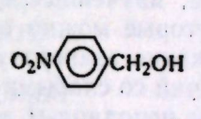
изопропиловый спирт



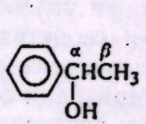
изобутиловый спирт



трет-пентиловый спирт



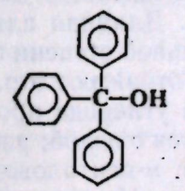
п-нитробензиловый спирт



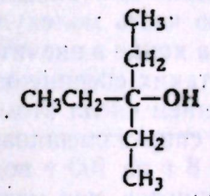
α-фенилэтиловый спирт

Следует отметить, что сходные названия не всегда отражают принадлежность спиртов к одному классу; например, изопропиловый спирт является вторичным, а изобутиловый — первичным.

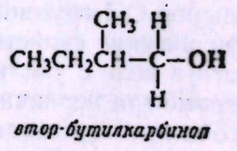
Иногда удобно называть спирты по карбинольной номенклатуре: спирты рассматриваются как производные *метилового спирта*, карбинола CH_3OH, получающиеся при замене одного или нескольких атомов водорода на другие группы. Сначала называют группы, связанные с атомом углерода, несущим гидроксильную группу, и затем прибавляют слово *карбинол* для обозначения HO—C-группы.



трифенилкарбинол



триэтилкарбинол



втор-бутилкарбинол

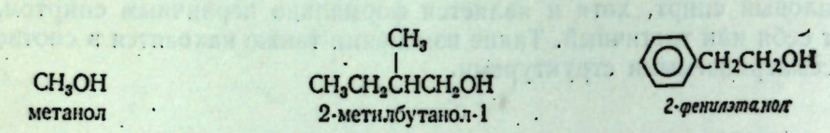
Наиболее удобной является система IUPAC. Согласно этой системе:

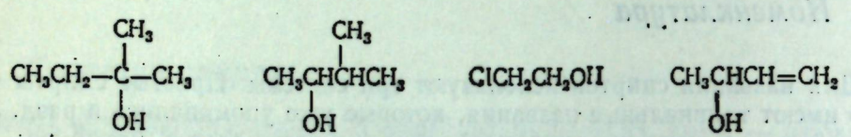
1. Выбирают в качестве основной структуры наиболее длинную углеродную цепь, *содержащую группу* OH, и рассматривают соединение как полученное из этой структуры заменой атомов водорода на различные группы.

Название исходной структуры — *этанол, пропанол, бутанол* и т. д.— зависит от числа атомов углерода; каждое название образуется путем добавления окончания -ол к названию соответствующего алкана.

2. После названия ставится цифра, обозначающая номер атома углерода, связанного с ОН-группой, причем используется наименьшая цифра.

3. Цифрами указываются положения других групп, связанных с основной структурой.





15.4. Физические свойства

Различные углеводороды, изученные в предыдущих главах, обладают физическими свойствами, которые можно ожидать для таких неполярных соединений: относительно низкие температуры плавления и кипения, которые характерны для соединений со слабыми межмолекулярными силами взаимодействия; растворимость в неполярных растворителях и нерастворимость в полярных, таких, как вода.

Спирты сильно отличаются от углеводородов вследствие присутствия в их молекуле очень полярной гидроксильной группы и особенно потому, что эта полярная группа содержит водород.

Физические свойства ряда спиртов приведены в табл. 15.1.

Существенное отличие спиртов от углеводородов состоит в том, что низшие спирты смешиваются с водой. Вследствие наличия полярной ОН-группы молекулы спирта удерживаются вместе такими же межмолекулярными силами взаимодействия, какие существуют в воде. В результате возможно смешивание двух типов молекул, причем энергия, требуемая для отрыва молекул воды или молекул спирта друг от друга, берется за счет образования аналогичных связей между молекулой воды и молекулой спирта.

Однако это справедливо только для низших спиртов, в которых ОН-группа составляет значительную часть молекулы. Длинная алифатическая цепь с небольшой ОН-группой на конце в значительной степени сходна с алканами, и физические свойства таких соединений отражают это. Изменение растворимости в воде с увеличением числа атомов углерода происходит постепенно: первые три первичных спирта смешиваются с водой; растворимость *н*-бутилового спирта составляет 8 г на 100 г воды, *н*-пентилового — 2 г, *н*-гексилового — 1 г, а высших спиртов еще меньше. На практике считают, что в воде растворимы лишь нормальные первичные спирты, содержащие до 4—5 атомов углерода.

Температуры кипения возрастают с увеличением числа атомов углерода и уменьшаются при наличии разветвлений. Температуры кипения спиртов значительно выше, чем температуры кипения соответствующих углеводородов.

Таблица 15.1

Физические свойства спиртов

Название	Формула	Т. пл., °С	Т. кип., °С	Плотность при 20 °С	Растворимость, г/100 г H_2O
Метиловый	CH_3OH	—97	64,5	0,793	∞
Этиловый	CH_3CH_2OH	—115	78,3	0,789	∞
н-Пропиловый	$CH_3CH_2CH_2OH$	—126	97	0,804	∞
н-Бутиловый	$CH_3(CH_2)_2CH_2OH$	—90	118	0,810	7,9
н-Пентиловый	$CH_3(CH_2)_3CH_2OH$	—78,5	138	0,817	2,3
н-Гексиловый	$CH_3(CH_2)_4CH_2OH$	—52	156,5	0,819	0,6
н-Гептиловый	$CH_3(CH_2)_5CH_2OH$	—34	176	0,822	0,2
н-Октиловый	$CH_3(CH_2)_6CH_2OH$	—15	195	0,825	0,05
н-Дециловый	$CH_3(CH_2)_8CH_2OH$	6	228	0,829	
н-Додециловый (лауриловый)	$CH_3(CH_2)_{10}CH_2OH$	24			
н-Тетрадециловый (миристиловый)	$CH_3(CH_2)_{12}CH_2OH$	38			
н-Гексадециловый (цетиловый)	$CH_3(CH_2)_{14}CH_2OH$	49			
н-Октадециловый	$CH_3(CH_2)_{16}CH_2OH$	58,5			
Изопропиловый	$CH_3CHOHCH_3$	—86	82,5	0,789	∞
Изобутиловый	$(CH_3)_2CHCH_2OH$	—108	108	0,802	10,2
втор-Бутиловый	$CH_3CH_2CHOHCH_3$	—114	99,5	0,806	12,5
трет-Бутиловый	$(CH_3)_3COH$	25,5	83	0,789	∞
Изопентиловый	$(CH_3)_2CHCH_2CH_2OH$	—117	132	0,813	2
Активный пентиловый [(—)-2-метилбутанол-1]	$CH_3CH_2CH(CH_3)CH_2OH$		128	0,816	3,6
трет-Пентиловый	$CH_3CH_2C(OH)(CH_3)_2$	—12	102	0,809	12,5
Циклопентанол	цикло-C_5H_9OH		140	0,949	
Циклогексанол	цикло-$C_6H_{11}OH$	24	161,5	0,962	
Аллиловый	$CH_2=CHCH_2OH$	—129	97	0,855	∞
Кротиловый	$CH_3CH=CHCH_2OH$		118	0,853	16,6
Метилвинилкарбинол	$CH_2=CHCHOHCH_3$		97		
Бензиловый	$C_6H_5CH_2OH$	—15	205	1,046	4
α-Фенилэтиловый	$C_6H_5CHOHCH_3$		205	1,013	
β-Фенилэтиловый	$C_6H_5CH_2CH_2OH$	—27	221	1,02	1,6
Дифенилкарбинол (бензгидрол)	$(C_6H_5)_2CHOH$	69	298		0,05
Трифенилкарбинол	$(C_6H_5)_3COH$	162,5			
Коричный	$C_6H_5CH=CHCH_2OH$	33	257,5		

15.5. Водородная связь. Ассоциация

Температуры кипения углеводородов, по-видимому, определяются их молекулярным весом и строением; это справедливо для молекул, которые удерживаются вместе главным образом за счет вандерваальсовых сил (разд. 4.14).

Таблица 15.2

Строение и температура кипения

Название	Строение	Молекулярный вес	Дипольный момент, Д	Т. кип., °С
н-Пентан	$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3$	72	0	36
Диэтиловый эфир	$CH_3CH_2OCH_2CH_3$	74	1,18	35
н-Пропилхлорид	$CH_3CH_2CH_2Cl$	79	2,10	47
н-Бутаналь	$CH_3CH_2CH_2CHO$	72	2,72	76
н-Бутиловый спирт	$CH_3CH_2CH_2CH_2OH$	74	1,63	118

В табл. 15.2 для сравнения приведены температуры кипения ряда соединений с близкими молекулярными весами, но с различной структурой. Так, диэтиловый эфир, который отличается от *н*-пентана наличием в средней части цепи атома кислорода (молекулярный вес 16) вместо $—CH_2—$ (молекулярный вес14), имеет практически ту же температуру кипения, что и *н*-пентан. В то же время *н*-бутиловый спирт кипит почти на 80 °С выше. Как же объяснить такое большое различие в температурах кипения?

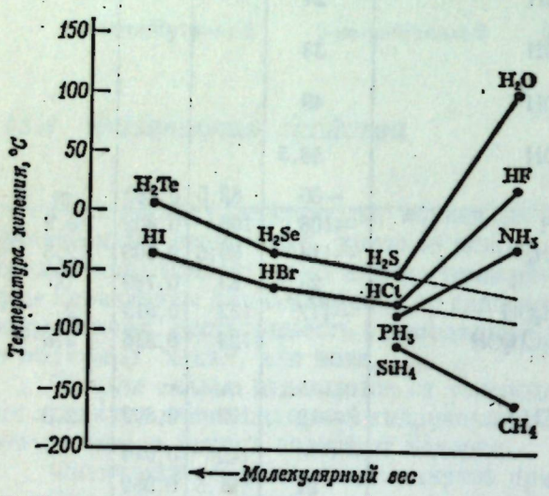


Рис. 15.1. Зависимость температур кипения гидридов от их молекулярного веса. Влияние водородной связи на температуру кипения.

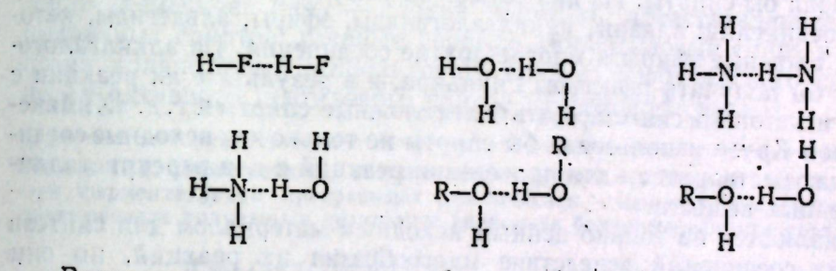
Спирты содержат сильно полярную ОН-группу, и поэтому можно предположить, что различие в температурах кипения обусловлено большей полярностью молекул спирта. Такой фактор несомненно существует. Дипольный момент *н*-бутилового спирта (1,63) больше, чем дипольный момент диэтилового эфира (1,18), и гораздо больше, чем дипольный момент *н*-пентана (0). Необходимо преодолеть бо́льшие межмолекулярные силы, возникающие в результате диполь-дипольного взаимодействия, и, следовательно, кипение происходит только при более высоких температурах.

Рассмотрение других соединений, приведенных в табл. 15.2, позволяет предположить существование какого-то *дополнительного* фактора, а также наличие каких-то особых свойств у ОН-группы. Дипольные моменты альдегида, содержащего группу C=O, и *н*-пропилхлорида гораздо больше дипольного момента *н*-бутилового спирта, тем не менее эти соединения имеют гораздо более низкие температуры кипения. Влияние группы ОН очень велико, и вряд ли его можно объяснить простым увеличением полярности.

Чтобы понять эту проблему, обратимся к неорганической химии и рассмотрим температуры кипения ряда водородных соединений. Из рис. 15.1 видно, что в группах периодической системы уменьшение молекулярного веса сопровождается понижением температуры кипения. Из этого правила имеются три важных исключения: HF, H_2O и NH_3. При переходе от HI к HBr и HCl температура кипения уменьшается; для HF (когда можно

было бы ожидать температуру кипения около —100 °С) она увеличивается до 19 °С. Несмотря на то что HF — наиболее легкий из всех галогеноводородов, он имеет самую высокую температуру кипения. В следующих двух группах наблюдается аналогичное увеличение температуры кипения для H_2O и NH_3. Однако в четвертой группе такого увеличения температуры кипения для первого члена группы нет: CH_4 (самое легкое соединение) кипит ниже, чем SiH_4. Таким образом, три соединения (HF, H_2O и NH_3), представленные на рис. 15.1, выпадают из ряда и имеют аномально высокие температуры кипения.

Для объяснения этих аномалий на основании различных доказательств было предложено понятие **водородной связи**: *атом водорода служит мостиком между двумя электроотрицательными атомами, причем с одним из них он связан ковалентной связью, а с другим — электростатическими силами притяжения*. Энергия этой электростатической связи около 5 ккал/моль ($20{,}93 \cdot 10^3$ Дж/моль) [для большинства ковалентных связей эта величина составляет 50—100 ккал/моль ($209{,}34 \cdot 10^3$—$418{,}68 \cdot 10^3$ Дж/моль)]. Жидкости, молекулы которых удерживаются вместе водородными связями, называют *ассоциированными жидкостями*; их аномально высокие температуры кипения обусловлены большей энергией, необходимой для разрушения водородных связей. Водородные связи обычно изображают пунктирными линиями.



Водородная связь — это особенно сильное *диполь-дипольное* взаимодействие. Когда атом водорода связан с электроотрицательным атомом, электронное облако сильно смещается в сторону электроотрицательного атома, оставляя открытым ядро водорода. Большой положительный заряд слабо экранированного ядра атома водорода сильно притягивается отрицательным зарядом электроотрицательного атома второй молекулы. Это притяжение гораздо слабее, чем ковалентная связь, которая удерживает его около первого электроотрицательного атома, однако оно гораздо сильнее, чем другие диполь-дипольные взаимодействия.

Для образования водородной связи необходимо, чтобы электроотрицательными атомами были F, O, N. Лишь водород, связанный с одним из этих трех элементов, достаточно положителен, и лишь эти три элемента достаточно отрицательны, чтобы существовало необходимое притяжение. Эти три элемента способны концентрировать отрицательные заряды на своих маленьких атомах.

Спирты, так же как и вода,— ассоциированные жидкости, их аномально высокие температуры кипения обусловлены наличием водородных связей. В эфирах и альдегидах также имеется кислород, но они содержат водород, связанный лишь с атомом углерода; их атомы водорода недостаточно положительны, чтобы образовать заметную связь с кислородом. Растворимость низших спиртов в воде обусловлена водородными связями, которые могут существовать между молекулой воды и молекулой спирта, так же как между двумя молекулами спирта или между двумя молекулами воды.

В изучении водородной связи основную роль играет инфракрасная спектроскопия (разд. 13.4). В разбавленном растворе в неполярном растворите-

ле, например четыреххлористом углероде, или в газовой фазе, когда ассоциация между молекулами минимальна, этиловый спирт дает полосу колебаний O—H при 3640 $см^{-1}$. Если концентрация этилового спирта увеличивается, эта полоса постепенно заменяется более широкой полосой при 3350 $см^{-1}$.

Образование связи водорода со вторым атомом кислорода ослабляет связь O—H и понижает энергию, а следовательно, и частоту колебания.

Задача 15.1. ИК-спектр *цис*-циклопентандиола-1,2 имеет полосу поглощения O—H-группы при более низкой частоте, чем полоса поглощения свободной OH-группы, и эта полоса не исчезает даже при сильном разбавлении. Для *транс*-циклопентандиола-1,2 такая полоса не обнаруживается. Предложите возможное объяснение.

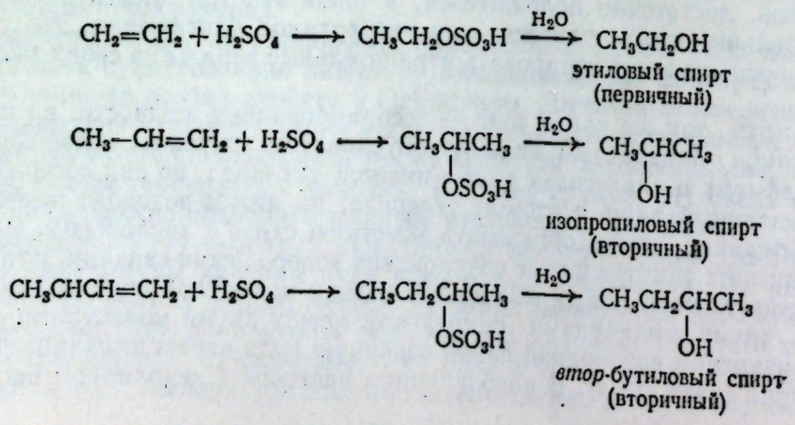
Задача 15.2. Какая водородная связь слабее и почему: а) между молекулами $CHCl_3$; б) между молекулами HCN? (*Указание*: см. разд. 8.10.)

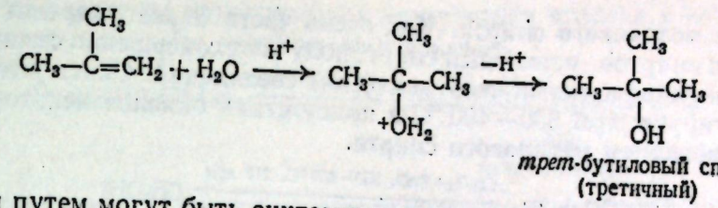
15.6. Промышленные источники

Если бы химику-органику позволили выбрать десять алифатических соединений, с которыми он должен был бы остаться на необитаемом острове, он, конечно, выбрал бы спирты. Из них он мог бы получить многие другие алифатические соединения: алканы, алкилгалогениды, эфиры, альдегиды, кетоны, кислоты, сложные эфиры и многие другие соединения. Из алкилгалогенидов он мог бы получить реактивы Гриньяра, а в результате их реакции с альдегидами и кетонами синтезировать более сложные спирты и т. д. «Химический» Робинзон Крузо использовал бы спирты не только как исходные соединения, но и как растворители для проведения реакций и для перекристаллизации полученных веществ.

Спирты являются не только ценным исходным материалом для синтеза алифатических соединений вследствие многообразия их реакций, но они также доступны в больших количествах по низкой цене. Для получения простых спиртов существуют два принципиальных метода, лежащих в основе синтеза алифатических соединений: **гидратация алкенов, полученных при крекинге нефти, и ферментативный гидролиз углеводов.** Кроме этих двух основных методов, существуют и некоторые другие, имеющие более ограниченное применение.

Гидратация алкенов. Известно (разд. 4.35), что алкены, содержащие четыре или пять атомов углерода, могут быть выделены из смеси, полученной при крекинге нефти. Алкены легко превращаются в спирты (разд. 6.8 и 6.9) в результате либо непосредственного присоединения воды, либо присоединения серной кислоты с последующим гидролизом.



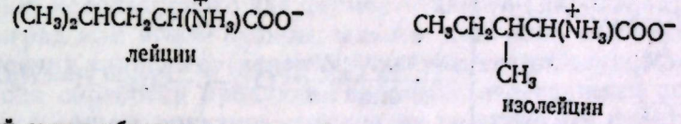


Таким путем могут быть синтезированы лишь те спирты, которые образуются в соответствии с правилом Марковникова: например, изопропиловый, но не *н*-пропиловый; *втор*-бутиловый, но не *н*-бутиловый; *трет*-бутиловый, но не изобутиловый. Этим методом можно получить лишь один первичный спирт — этиловый спирт.

Ферментативный гидролиз углеводов. Ферментативный гидролиз сахаров под действием дрожжей — наиболее древний синтетический химический процесс, используемый человеком,—до сих пор имеет огромное значение для получения этилового спирта и некоторых других спиртов. Сахар получают из различных источников, но в основном это патока из сахарного тростника или крахмал, полученный из различных зерновых культур: по этой причине этиловому спирту и было дано название «хлебный спирт».

При использовании крахмала в качестве исходного материала, кроме этилового спирта, образуется еще, правда в меньших количествах, *сивушное масло* (немецкое: *Fusel* — плохой напиток), представляющее собой смесь первичных спиртов: главным образом изопентиловый спирт в смеси с меньшими количествами *н*-пропилового спирта, изобутилового спирта и оптически активного пентилового спирта (2-метилбутанола-1).

Задача 15.3. Изопентиловый и оптически активный пентиловый спирты были получены при ферментативном превращения аминокислот — *лейцина* и *изолейцина*, которые в свою очередь получены в результате гидролиза белковых веществ крахмала.



а) Какой спирт образуется из какой кислоты? Хотя обе аминокислоты оптически активны и процессы превращения аналогичны, лишь один из полученных спиртов оптически активен. Почему?

Гораздо более новой является реакция Вейцмана — ферментативный гидролиз крахмала с помощью бактерий *Clostridium acetobutylicum*, в результате которого образуется смесь *н*-бутилового спирта (60%), этилового спирта (10%) и ацетона (30%) CH_3COCH_3. Открытый во время первой мировой войны Хаимом Вейцманом (который в то время работал в Манчестерском университете), этот процесс был сначала важным источником получения ацетона, используемого в производстве бездымного пороха; бутиловый спирт рассматривался как побочный продукт и его выбрасывали. После войны развитие химии лаков для быстро развивающейся автомобильной промышленности сделало бутиловый спирт более ценным продуктом, а ацетон в какой-то степени стал побочным продуктом. Сейчас важное значение имеют оба продукта.

Гидролиз алкилгалогенидов. При хлорировании смеси *н*-пентана и изопентана и последующем гидролизе образовавшейся смеси изомерных хлорпентанов (разд. 15.10 и 14.6) получают смесь пяти изомерных пентиловых спиртов. Эта смесь часто используется в качестве растворителя. Наиболее высококипящий изомер — чистый пентанол-1 — можно выделить из смеси перегонкой.

Синтез метилового спирта. Как очень часто бывает, первый представитель класса спиртов, метиловый спирт, получают совершенно отлично от других спиртов — из простых неорганических соединений. Окись углерода и водород реагируют при 350—400 °С в присутствии окислов некоторых металлов с образованием метилового спирта.

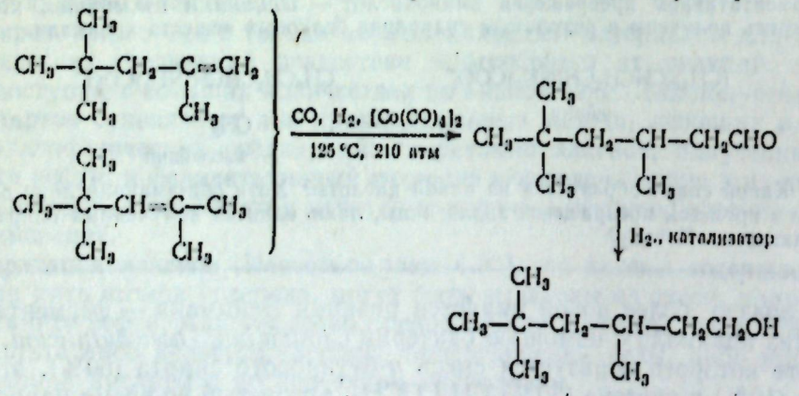
$$CO + 2H_2 \xrightarrow{Cr_2O_3+ZnO,\ 350-400\ ^\circ C,\ 210\ атм} \underset{\text{метиловый спирт}}{CH_3OH}$$

Метанол токсичен: его употребление, вдыхание паров или нахождение на коже в течение длительного времени вызывает слепоту или приводит к смертельному исходу.

Задача 15.4. Исходя из вышеуказанного процесса, покажите, как можно получить метанол а) из угля и б) из нефти.

Альдольная конденсация. Описанные выше методы приводят к получению сравнительно простых спиртов. Более сложные спирты в промышленных масштабах получают из альдегидов и кетонов и в основном в результате альдольной конденсации; этот метод, используемый также и в лаборатории, обсуждается в разд. 27.8.

Оксо-синтез. Присоединение окиси углерода и водорода к алкенам (*гидроформилирование*) в присутствии катализатора дает альдегиды и кетоны, которые могут быть восстановлены в спирты. Этот *оксо-синтез*, открытый в США и первоначально получивший свое развитие в Германии, приобретает большое значение в химической промышленности, например:



Восстановление эфиров жирных кислот. Большие количества первичных спиртов с неразветвленной цепью, содержащих четное число атомов углерода, получают в чистом виде каталитическим восстановлением эфиров жирных кислот (разд. 20.24).

Алфол-процесс. Первичные спирты с неразветвленной цепью, содержащие четное число атомов углерода (C_6—C_{20}), получают в виде смеси при полимеризации этилена (разд. 8.24) по видоизмененному способу Циглера — Натта, который называют *алфол-процессом*:

$$M(CH_2CH_2)_nCH_2CH_3 \xrightarrow[30-95\ ^\circ C]{\text{воздух}} MO(CH_2CH_2)_nCH_2CH_3 \xrightarrow[40\ ^\circ C]{H_2O,\ H_2SO_4} \underset{\text{алфолы}}{HO(CH_2CH_2)_nCH_2CH_3}$$

Первоначально образовавшийся металлалкил окисляют воздухом, гидролизуют в присутствии кислоты и получают спирт (ср. синтез *алфенов*, разд. 8.24).

Если же нагревать металлалкил в присутствии этилена и катализатора, то образуются *алкены-1 с неразветвленной цепью*.

$$M(CH_2CH_2)_nCH_2CH_3 \xrightarrow[\text{нагревание}]{CH_2=CH_2,\ Ni} \underset{\substack{\text{алфен}\\\text{(альфа-алкен)}}}{CH_2=CH(CH_2CH_2)_{n-1}CH_2CH_3}$$

Задача 15.5. Какие спирты можно получить из этилена с помощью алфол-процесса, если вместо триэтилалюминия использовать три-(*н*-пропил)алюминий?

15.7. Этиловый спирт

Этиловый спирт, этанол, не только наиболее старое синтетическое органическое соединение, используемое человеком, но также и одно из наиболее важных соединений.

Этиловый спирт широко используется в промышленности в качестве растворителя для лаков, красок, в парфюмерии и в лаборатории в качестве растворителя для химических реакций и для перекристаллизаций. Кроме того, он служит сырьем для многих синтезов; после того как мы изучим химические свойства спиртов (гл. 16), мы сможем лучше оценить важную роль, которую играет этиловый спирт. Для промышленных целей этиловый спирт синтезируют гидратацией этилена или ферментативным гидролизом сахара, получаемого из патоки (или иногда из крахмала); в основном его получают из нефти, сахарного тростника и различных зерновых культур.

Этиловый спирт используется также для производства спиртных напитков. Для этих целей его получают ферментативным гидролизом сахара, выделяемого из различных растительных источников. Свойства напитков зависят от сырья, используемого для ферментативного гидролиза (рожь или пшеница, виноград или ягоды бузины, мякоть кактусов или одуванчиков), метода проведения гидролиза (например, улетучивается двуокись углерода или нет) и метода обработки продукта гидролиза (перегоняется спирт или нет). Специфичный аромат напитков обусловлен не этиловым спиртом, а другими веществами, имевшимися в исходном сырье (используемом для получения спирта), или специальными добавками.

С медицинской точки зрения спирт относится к наркотическим веществам; он менее токсичен, чем другие спирты.

Поскольку этиловый спирт потребляют в виде различных спиртных напитков и он широко используется в промышленном синтезе, возникает проблема: спирт, используемый в промышленности, должен быть непригоден для питья. Эта проблема решается прибавлением к спирту денатуранта — вещества, которое придает ему неприятный вкус или даже делает его ядовитым. Двумя из восьмидесяти с лишним таких денатурантов являются, например, метиловый спирт и авиационный бензин.

15.8. 95%-ный спирт: азеотропная смесь

Почти весь этиловый спирт, за исключением спиртных напитков, используется в виде смеси 95% спирта и 5% воды и называется просто 95%-ным спиртом. Можно получить чистый (*абсолютный*) спирт, но он значительно дороже и используется только в случае необходимости.

Чем же замечательна концентрация 95%? Этиловый спирт сначала получается в виде смеси с водой; затем эту смесь концентрируют фракционной

перегонкой. Как и при любой перегонке сначала отгоняется более летучее вещество, т. е. имеющее наиболее низкую температуру кипения. В смеси этилового спирта и воды наиболее низкую температуру кипения имеет не вода (т. кип. 100 °С) и не этиловый спирт (т. кип. 78,3°), а смесь 95% спирта и 5% воды (т. кип. 78,15 °С). При использовании эффективной ректификационной колонки сначала отгоняется 95%-ный спирт, затем небольшая промежуточная фракция с более низкой концентрацией спирта и после этого отгоняется вода. Но независимо от эффективности ректификационной колонки 95%-ный спирт больше сконцентрировать не удается.

Известно, что разделение смеси перегонкой происходит, потому что пар имеет состав иной, чем жидкость, от которой он отгоняется; пар обогащен более летучим компонентом. 95%-ный спирт нельзя разделить на компоненты перегонкой, поскольку в этом случае пар имеет тот же состав, что и жидкость; при перегонке 95%-ный спирт ведет себя так же, как индивидуальное соединение.

Жидкие смеси, обладающие особым свойством образовывать пары того же состава, называются **азеотропами** или **постоянно кипящими смесями**. Поскольку 95%-ный спирт состоит из двух компонентов, он называется *бинарным* азеотропом.

Температуры кипения большинства азеотропов, так же как и 95%-ного спирта, ниже температур кипения своих компонентов. Такие азеотропы называются *смесями с минимумом температуры кипения*; азеотропы, температуры кипения которых выше температур кипения их компонентов, называются *смесями с максимумом температуры кипения*.

15.9. Абсолютный спирт

Если 95%-ный спирт нельзя больше сконцентрировать перегонкой, то как же получить 100%-ный этиловый спирт, так называемый абсолютный спирт? Его можно получить, используя возможность образования другого трехкомпонентного азеотропа (*тройного* азеотропа). Смесь 7,5% воды, 18,5% этилового спирта и 74% бензола образует азеотроп с т. кип. 64,9° (азеотроп с минимумом температуры кипения).

Что же происходит при перегонке смеси, содержащей, например, 150 г 95%-ного спирта (142,5 г спирта и 7,5 г H_2O) и 74 г бензола? Сначала отгоняется тройной азеотроп; 100 г этого азеотропа содержит 7,5 г воды, 18,5 спирта и 74 г бензола. Таким образом полностью удаляется вода и бензол и только часть спирта, после чего остается 124 г чистого безводного спирта. Обычно прибавляют небольшой избыток бензола, который после перегонки тройной смеси удаляется в виде бинарного азеотропа со спиртом (т. кип. 68,3 °С).

Пример этилового спирта показывает, что, хотя иногда азеотропы мешают, часто их образование можно использовать в практических целях (разд. 18.16).

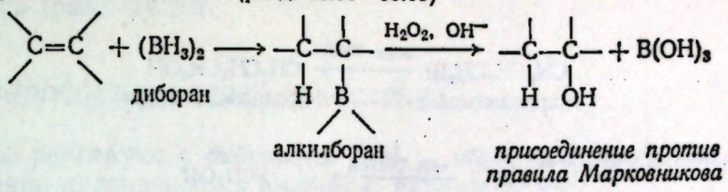
В некоторых случаях (разд. 29.9 и 30.4) необходимо удалить даже следы воды из промышленного абсолютного спирта. Это можно сделать, обработав спирт металлическим магнием; вода превращается в нерастворимый $Mg(OH)_2$, от которого затем спирт отгоняют.

15.10. Методы синтеза

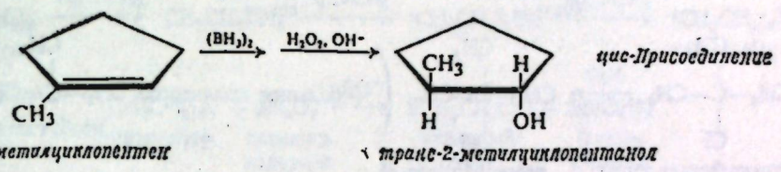
Большинство простых спиртов и некоторые сложные получают промышленными методами, описанными в разд. 15.6. Другие спирты можно получить одним из методов, приведенных ниже.

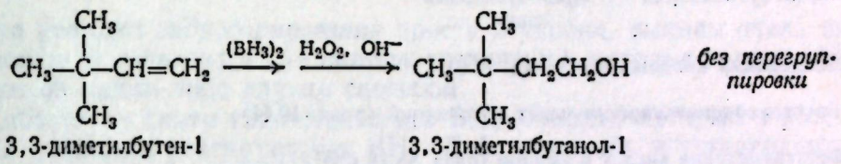
МЕТОДЫ СИНТЕЗА СПИРТОВ

1. Гидроборирование — окисление (разд. 15.11—15.13)

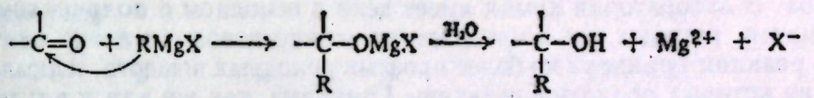


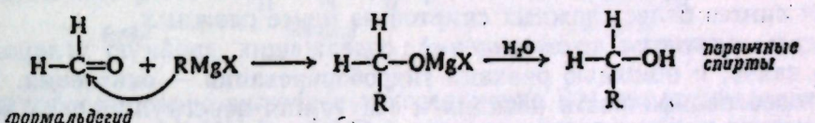
Примеры:

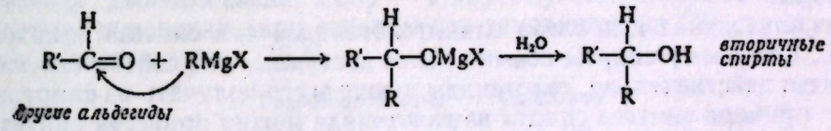


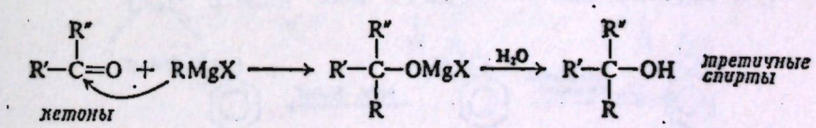


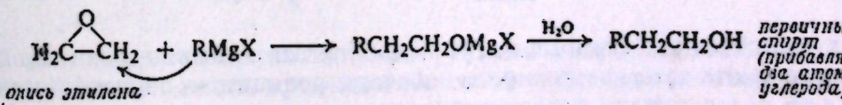
2. Синтезы Гриньяра (разд. 15.14—15.17)

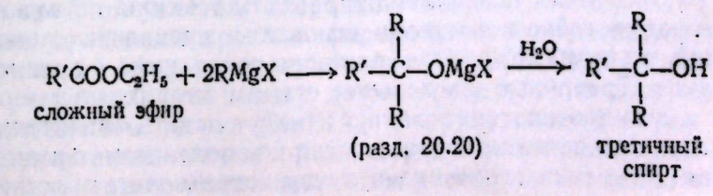










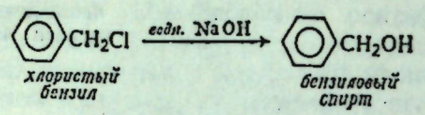


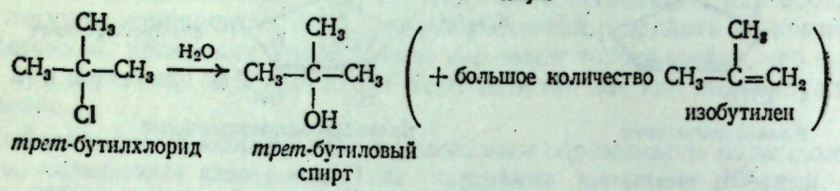
3. **Гидролиз алкилгалогенидов** (разд. 15.10)

$$R{-}X + OH^- \text{ (или } H_2O) \longrightarrow R{-}OH + X^- \text{ (или } HX)$$

Примеры:

$$\underset{\text{н-пропилбромид}}{CH_3CH_2CH_2Br} \xrightarrow{\text{водн. NaOH}} \underset{\text{н-пропиловый спирт}}{CH_3CH_2CH_2OH}$$





4. **Альдольная конденсация** (разд. 27.8)

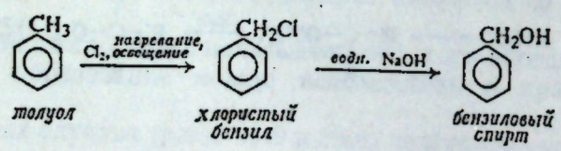
5. **Восстановление карбонильных соединений** (разд. 19.11)

6. **Восстановление кислот и эфиров** (разд. 18.18 и 20.21)

Несомненно, наиболее важными из этих методов являются **синтезы Гриньяра**. В лаборатории химик имеет дело в основном с получением сложных спиртов, которых нет в продаже; их можно довольно легко синтезировать по реакции Гриньяра из более простых исходных веществ. Алкилгалогениды, из которых получают реактивы Гриньяра, так же как и альдегиды и кетоны, можно синтезировать из спиртов; в конечном счете этот метод представляет синтез более сложных спиртов из менее сложных.

Спирты получают из соединений, содержащих двойную углерод-углеродную связь, с помощью реакции **гидроборирования — окисления**. Вследствие стереоспецифичности реакции и отсутствия перегруппировок этот метод позволяет синтезировать соединения, которые трудно получить другими способами.

Использование гидролиза алкилгалогенидов для синтеза спиртов ограничено, поскольку спирты обычно более доступны, чем соответствующие галогениды; действительно, галогениды лучше всего получать из спиртов. В качестве примера синтеза спирта из галогенида можно привести синтез бензилового спирта из толуола



Для тех галогенидов, которые могут подвергаться элиминированию, всегда необходимо учитывать возможность побочной реакции — образования алкенов. Выбор растворителя позволяет направлять реакцию по нужному пути: при использовании *водного* раствора основания предпочтительно происходит замещение, в случае *спиртового* раствора основания — предпочтительно элиминирование. Третичные и в меньшей степени вторичные алкилгалогениды склонны к дегидрогалогенированию и могут давать значительные количества, а иногда, и в основном алкен, даже при использовании водного раствора основания. Для этих галогенидов лучше использовать простой гидролиз

водой, хотя даже и в этом случае получаются значительные количества алкена. Эта конкуренция между реакциями замещения и элиминирования уже обсуждалась (разд. 14.20).

15.11. Гидроборирование — окисление

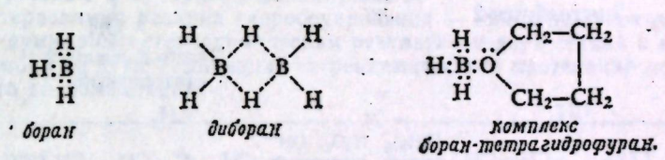
Алкены реагируют с *дибораном* $(BH_3)_2$, образуя *алкилбораны*, которые при окислении превращаются в спирты, например:

$$\underset{\text{диборан}}{(BH_3)_2} \xrightarrow{H_2C{=}CH_2} CH_3CH_2BH_2 \xrightarrow{H_2C{=}CH_2} (CH_3CH_2)_2BH \xrightarrow{H_2C{=}CH_2} \underset{\text{триэтилбор}}{(CH_3CH_2)_3B}$$

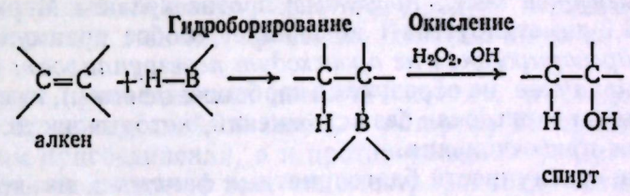
$$\underset{\text{триэтилбор}}{(CH_3CH_2)_3B} + \underset{\text{перекись водорода}}{3H_2O_2} \xrightarrow{OH^-} \underset{\text{этиловый спирт}}{3CH_3CH_2OH} + \underset{\text{борная кислота}}{3B(OH)_3}$$

Эта реакция *гидроборирования* проста и удобна, выходы очень высоки, и ее можно использовать для синтеза соединений, которые трудно получить из алкенов каким-либо другим способом.

Диборан — димер гипотетического BH_3 (*борана*), который в рассматриваемых реакциях реагирует как BH_3. Действительно, в тетрагидрофуране, который используется в качестве растворителя при гидроборировании, реагент существует в виде мономера в форме кислотно-основного комплекса с растворителем



Гидроборирование включает присоединение BH_3 по двойной связи (или в следующих стадиях BH_2R и BHR_2), водород направляется к одному из атомов углерода двойной связи, а бор — к другому. Алкилбораны могут затем подвергаться окислению, при котором бор заменяется на OH-группу (механизм обсуждается в разд. 25.5).



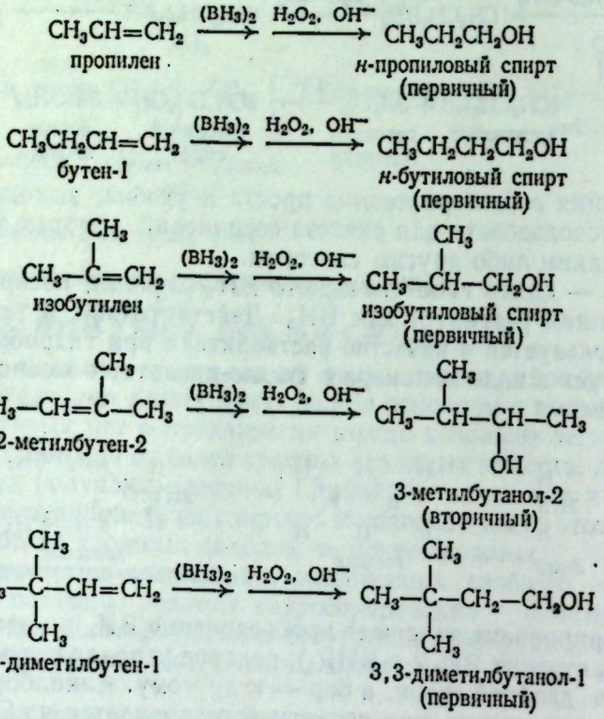
$$H{-}B\langle = H{-}BH_2,\quad H{-}BHR,\quad H{-}BR_2$$

Таким образом, двухстадийная реакция гидроборирования — окисления в действительности представляет собой присоединение элементов воды H—OH по двойной углерод-углеродной связи.

Реакцию проводят в простом эфире, обычно в тетрагидрофуране или диглиме (метиловый эфир диэтиленгликоля $CH_3OCH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_3$). Диборан получают реакцией между двумя промышленно доступными реагентами — боргидридом натрия ($NaBH_4$) и трехфтористым бором (BF_3), часто in situ (в присутствии алкена). Алкилбораны не выделяют, а обрабатывают в том же реакционном сосуде щелочным раствором перекиси водорода.

15.12. Направление присоединения в реакции гидроборирования

При гидроборировании — окислении алкены превращаются в спирты. В большинстве случаев, когда возможно образование двух изомерных продуктов, один из них, как и в других ранее изученных реакциях, значительно преобладает. Однако в данном случае предпочтительным продуктом будет не тот, который образуется в случае непосредственной гидратации, катализируемой кислотами (разд. 6.8 и 6.9), например:



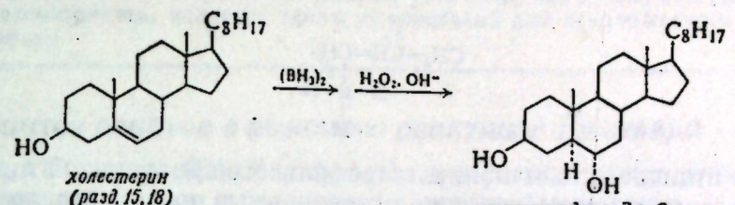
Реакция гидроборирования — окисления, т. е. присоединение воды к двойной углерод-углеродной связи, протекает **против правила Марковникова.**

Реакция 3,3-диметилбутена-1 показывает особое преимущество метода. *В реакциях гидроборирования не происходит перегруппировок* (очевидно, потому, что в этом случае не образуются карбониевые ионы), и, следовательно, метод может быть использован без осложнений, которые часто сопровождают другие реакции присоединения.

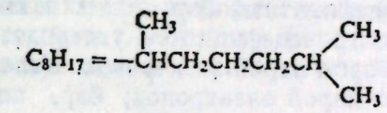
Вследствие совокупности благоприятных факторов, из которых мы обсуждали только три — ориентацию, стереохимию (задача 15.6) и отсутствие перегруппировок, реакция гидроборирования — окисления приобретает большое синтетическое значение: она позволяет получать из алкенов спирты, которые недоступны другими методами; эти спирты (разд. 16.10) служат исходными для синтеза многих соединений других классов.

В этой главе кратко обсуждено одно из многих применений в органическом синтезе реакции гидроборирования, которая была открыта Т. Брауном (Лафайетский университет). Профессор Браун стал известен как выдающийся химик-органик, однако свой путь он начал как химик-неорганик в лаборатории Шлезингера в Чикагском университете. В этой лаборатории в процессе исследования летучести соединений урана во время второй мировой войны были впервые получены алюмогидрид лития и боргидрид натрия (разд. 9.11) и впервые исследованы их восстановительные свойства; именно здесь Браун заинтересовался природой боргидридов.

Основные принципы реакции гидроборирования иллюстрируются простыми примерами. На практике синтезы включают, как правило, более сложные молекулы, но принцип остается тем же, например:



холестерин (разд. 15.18) — *холестандиол-3β,6α*



Задача 15.6. В результате реакции гидроборирования — окисления каждое из приведенных ниже циклических соединений дает только указанный продукт:
а) 1-метилциклопентен ⟶ *транс*-2-метилциклопентанол;
б) 1-метилциклогексен ⟶ *транс*-2-метилциклогексанол;
в) *цис*-1,2-диметилциклопентен ⟶ *цис*-1,2-диметилциклопентанол;
г) холестерин ⟶ холестандиол-3β,6α (разд. 15.18). Какова *стереохимия реакции гидроборирования — окисления*?

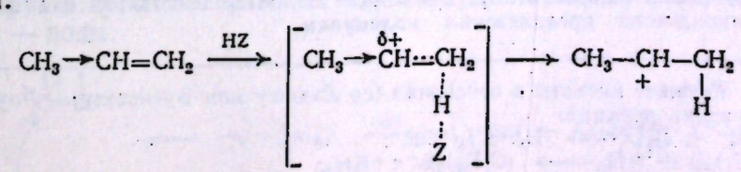
Задача 15.7. Исходя из своего ответа на предыдущую задачу, предскажите, какие продукты образуются в реакциях гидроборирования — окисления следующих соединений: а) *цис*-2-фенилбутена-2 и б) *транс*-2-фенилбутена-2.

Задача 15.8. Стереохимия реакции гидроборирования — окисления, показанная в задаче 15.6, является суммарным стереохимическим результатом двух стадий и находится в соответствии с любой из двух комбинаций стереохимического протекания индивидуальных стадий. Что это за комбинации?

15.13. Механизм реакции гидроборирования

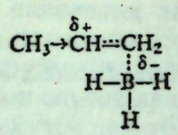
Ценность реакции гидроборирования — окисления в значительной степени заключается в «необычной» ориентации гидратации. Гидроксильная группа занимает положение, которое было занято в промежуточном алкилборане бором, и, следовательно, конечный продукт отражает направление присоединения стадии гидроборирования. Действительно ли «необычна» эта ориентация?

Направление присоединения необычно потому, что водород присоединяется не к тому концу двойной связи, к которому он присоединяется при электрофильном присоединении, а к противоположному. Суть электрофильного присоединения состоит в том, что электрофильная частица реагента — кислая частица — образует связь, используя π-электроны таким образом, что атом углерода, от которого отобрали π-электроны, является углеродом, который легче может оставаться без них. Рассмотрим в качестве примера пропилен:



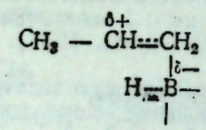
Какой же атом является центром кислотности в BH_3? Конечно, атом *бора*, имеющий только шесть электронов. Не удивительно, что бор ищет

π-электроны двойной связи и атакует атом углерода. Он атакует таким образом, что положительный заряд возникает на том атоме углерода, который способен лучше его распределить.



Однако в отличие от обычного электрофильного присоединения реакция не протекает через стадию образования карбониевого иона. В переходном состоянии атом углерода, который теряет π-электроны, приобретает повышенную кислотность: электронодефицитный бор является кислым, но то же самое можно сказать и об электронодефицитном углероде. Рядом находится атом водорода, связанный с бором парой электронов. Углерод начинает присоединять этот водород с его парой электронов; бор, поскольку он получает π-электроны, готов отдать этот водород.

Реакции такого типа называются *четырехцентровыми*: имеется одна стадия и одно переходное состояние, в котором атомы бора и водорода присоединяются к атомам углерода, связанным двойной связью.



Переходное состояние реакции гидроборирования

С точки зрения основной природы алкена и кислой природы BH_3 можно считать, что основной движущей силой реакции является *присоединение бора к углероду*. В переходном состоянии в большей степени осуществляется связывание бора с С-1, чем связывание водорода с С-2. Таким образом, уход π-электронов от С-2 к связи C_1—В превосходит подачу электронов от водорода, и атом углерода С-2, который может лучше всего распределить заряд, становится положительным.

Таким образом, направление присоединения в реакции гидроборирования определяется в основном так же, как и в двухстадийной реакции электрофильного присоединения. Водород в этих двух реакциях присоединяется к противоположным концам двойной связи, так как в одном случае он присоединяется без электронов (в виде *протона*, кислота), а в другом — с электронами (в виде *гидрид-иона*, основание).

Согласно теории кислот и оснований Бренстеда — Лоури, можно было бы рассматривать водород в основном как протон. В действительности гидрид-ион более *реален*. Например, твердый гидрид лития имеет ионную кристаллическую решетку, составленную из Li^+ и H^-; напротив, «голый» несольватированный протон не встречается в органической химии.

Мы уже знакомы с легким переносом гидрид-иона от одного атома углерода к другому: в пределах одной молекулы (гидридный сдвиг при перегруппировках) и между молекулами (отщепление карбониевым ионом, разд. 6.16.) Позднее будет рассмотрен ряд многообразных восстанавливающих агентов (гидридов, таких, как *алюмогидрид лития* $LiAlH_4$ и *боргидрид натрия* $NaBH_4$), которые являются восстановителями вследствие передачи гидрид-иона органическим молекулам.

Задача 15.9. Укажите кислоты и основания (по Льюису или Бренстеду — Лоури) в каждой из следующих реакций:

а) $Li^+H^- + H_2O \longrightarrow H_2 + Li^+OH^-$;

б) $(C_2H_5)_3B + NH_3 \longrightarrow (C_2H_5)_3B^- : {}^+NH_3$;

в) $(BH_3)_2 + 2(CH_3)_3N \longrightarrow 2H_3\bar{B} : \overset{+}{N}(CH_3)_3$;

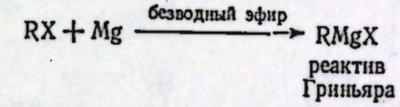
г) $2Li^+H^- + (BH_3)_2 \longrightarrow 2Li^+BH_4^-$.

Задача 15.10. Исходя из механизма, предложите стереохимию реакции гидроборирования? На этом основании какая из двух комбинаций задачи 15.8 (стр. 491) будет правильной? Какова должна быть стереохимия стадии окисления?

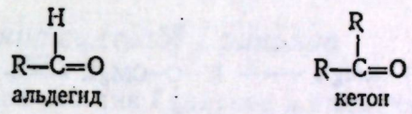
(В действительности стереохимия реакции, установленная путем, который мы не можем здесь рассматривать, является одним из оснований для предложенного механизма, а не наоборот.)

15.14. Синтез спиртов с помощью реактивов Гриньяра

Реактив Гриньяра RMgX получается при реакции металлического магния с соответствующими органическими галогенидами (разд. 4.18). Этими галогенидами могут быть алкил- (первичные, вторичные, третичные), аллил-, аралкил- (например, бензил) или арилгалогениды (фенил или замещенный фенил). Галогенами могут быть Cl, Br или I. (При синтезе арилмагнийхлоридов реакцию проводят в циклическом эфире — тетрагидрофуране вместо диэтилового эфира.)



Одно из наиболее важных использований реактивов Гриньяра — реакция с альдегидами и кетонами, приводящая к спиртам. Альдегиды и кетоны имеют следующие общие формулы:



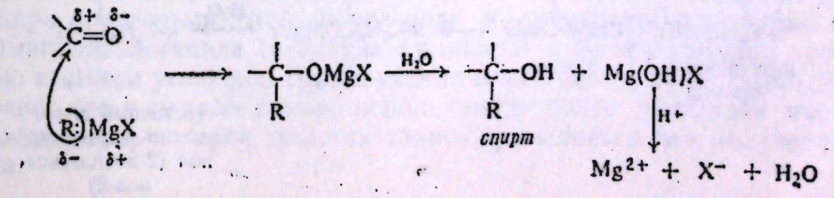
альдегид

кетон

В обоих случаях функциональной группой будет карбонильная группа $>C=O$, и, как будет показано в гл. 19, альдегиды и кетоны очень похожи в большинстве своих реакций. Подобно двойной углерод-углеродной связи, карбонильная группа не насыщена и вступает в реакции присоединения. Одна из наиболее типичных реакций — присоединение реактива Гриньяра.

Поскольку электроны двойной углерод-кислородной связи удерживают вместе атомы различной электроотрицательности, то маловероятно, что электроны разделены между атомами поровну; в данном случае подвижное π-облако должно быть сильно смещено в сторону электроотрицательного атома — кислорода. Независимо от рассматриваемого механизма присоединение несимметричного реагента происходит так, что нуклеофильный (основной) центр образует связь с атомом углерода, а электрофильный (кислый) центр — связь с атомом кислорода.

Связь углерод — магний в реактиве Гриньяра сильно полярна, причем углерод является отрицательным относительно электроположительного магния. Поэтому не удивительно, что в результате присоединения к карбонильному соединению органическая группа образует связь с углеродом, а магний — с кислородом. Продукт представляет собой магниевую соль слабо кислого спирта и легко превращается в спирт при прибавлении более сильной кислоты — воды.

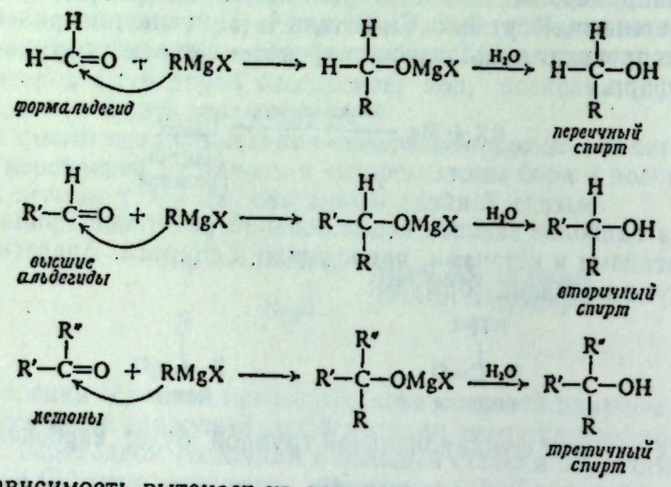


спирт

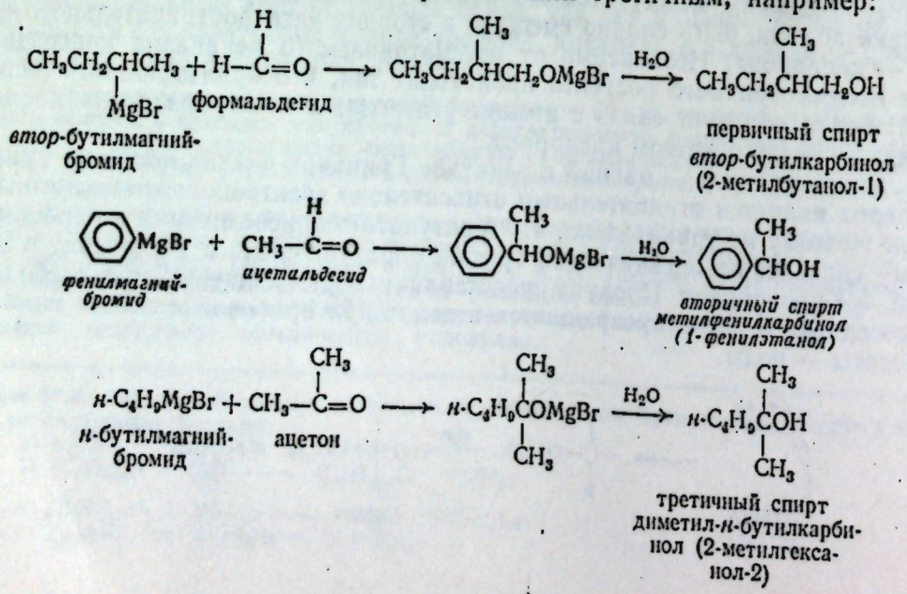
Поскольку образовавшийся в процессе реакции Mg(OH)X представляет собой желатинообразное вещество, с которым трудно работать, вместо воды обычно используют разбавленную минеральную кислоту (HCl, H_2SO_4), так что образуются растворимые в воде соли магния.

15.15. Продукты синтезов Гриньяра

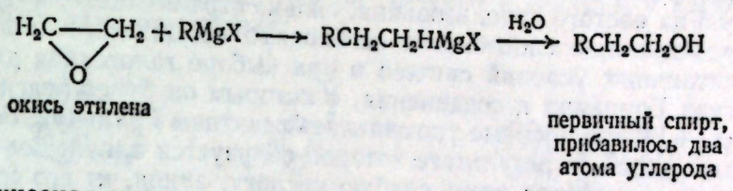
Тип спирта, получаемого в синтезе Гриньяра, зависит от характера используемого карбонильного соединения: из *формальдегида* HCHO *образуются первичные спирты, из других альдегидов* RCHO — *вторичные и из кетонов* R_2CO — *третичные спирты.*



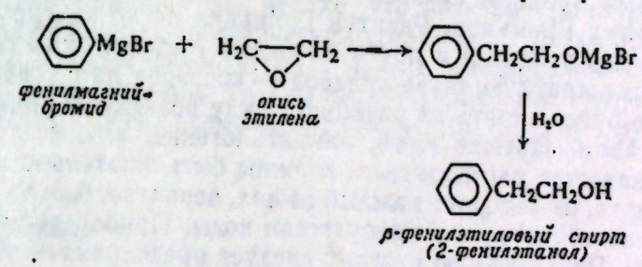
Такая зависимость вытекает из определения альдегидов и кетонов и из определения первичных, вторичных и третичных спиртов. Число атомов водорода, связанных с карбонильным углеродом, позволяет определить, является ли карбонильное соединение формальдегидом, высшим альдегидом или кетоном. В полученном спирте карбонильный углерод связан с OH-группой; в данном случае число атомов водорода у этого углерода определяет, каким является спирт — первичным, вторичным или третичным, например:



В аналогичном синтезе для получения первичных спиртов, содержащих на два атома углерода больше, чем исходный реактив Гриньяра, используют *окись этилена* (разд. 28.14).



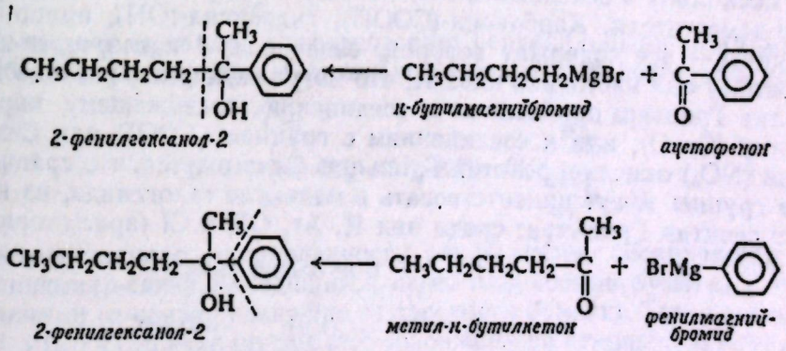
Органическая группа опять связывается с углеродом, а магний — с кислородом, но при этом разрушается углерод-кислородная σ-связь в сильно напряженном трехчленном кольце (разд. 9.10), например:



15.16. Планирование синтезов Гриньяра

Как решить, какой реактив Гриньяра и какое карбонильное соединение следует использовать для получения какого-то определенного спирта? Это можно сделать, исходя из структуры спирта, который необходимо получить. Одна из групп, связанных с углеродом, несущим OH-группу, должна быть из реактива Гриньяра, две другие (включая водороды) должны быть из карбонильного соединения.

Большинство спиртов можно получить различными комбинациями реагентов; обычно выбирают наиболее доступную комбинацию. Рассмотрим, например, синтез 2-фенилгексанола-2



Как видно из приведенных схем, это можно сделать, исходя из реактива Гриньяра с четырьмя атомами углерода и ароматического кетона или из фенилмагнийгалогенида (реактива Гриньяра) и алифатического кетона с шестью атомами углерода. При изучении альдегидов и кетонов (гл. 19) будет показано, что в первом случае используется более доступное карбонильное соединение, которое действительно применяется для получения этого спирта.

15.17. Ограничения синтеза Гриньяра

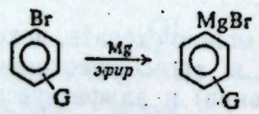
Высокая реакционная способность реактивов Гриньяра, которая является причиной их частого использования, сильно ограничивает их применение. Об этой реакционной способности необходимо помнить при планировании экспериментальных условий синтеза и при выборе галогенида для получения реактива Гриньяра и соединения, с которым он будет реагировать.

В разд. 4.18, где впервые упоминались реактивы Гриньяра, была описана реакция с водой, в результате которой образуется алкан; более сильная кислота, вода, вытеснила очень слабую кислоту, алкан, из его соли. Таким же образом, *любое* соединение, содержащее атом водорода, который связан с электроотрицательным элементом — кислородом, азотом, серой или с углеродом, связанным тройной связью,— является достаточно кислым, чтобы разложить реактив Гриньяра. Реактив Гриньяра легко реагирует с кислородом и двуокисью углерода и почти с каждым органическим соединением, которое содержит кратную связь углерод — кислород или углерод — азот.

Как все это будет влиять на реакцию между реактивом Гриньяра и, например, альдегидом? Прежде всего, алкилгалогенид, альдегид и эфир, используемый в качестве растворителя, должны быть тщательно высушены и очищены от спирта, из которого каждый из них, вероятно, был получен; реактив Гриньяра не образуется в присутствии воды. Прибор должен быть совершенно сухим. Реакционную систему следует предохранять от попадания влаги, кислорода и двуокиси углерода, содержащихся в воздухе: от паров воды можно предохранить, используя трубки с хлористым кальцием; кислород и двуокись углерода можно удалить из системы сухим азотом. Если выполнять все эти условия, то при надлежащем выборе галогенида и альдегида удастся получить необходимое соединение с хорошим выходом.

Нельзя получить реактив Гриньяра из соединения (например, $HOCH_2CH_2Br$), содержащего, кроме галогена, еще группу (например, OH), которая будет реагировать с реактивом Гриньяра; если попытаться это сделать, то по мере того, как будет образовываться молекула реактива Гриньяра, она будет реагировать с активной группой (OH) другой молекулы с образованием нежелательного продукта ($HOCH_2CH_2—H$).

Особенно следует быть внимательным при получении арилмагнийгалогенидов, поскольку в бензольном кольце могут присутствовать самые разнообразные заместители. Карбоксил-(COOH), гидроксил-(OH), амино-(NH_2) и SO_3H-группы — все содержат водород, связанный с кислородом или азотом, и поэтому они настолько кислые, что могут разложить реактив Гриньяра. Реактив Гриньяра прибавляют к соединению, содержащему карбонильную группу (C=O), или к соединениям с группами COOR или C≡N. Нитрогруппа (NO_2) окисляет реактив Гриньяра. Оказывается, что сравнительно немногие группы могут присутствовать в молекуле галогенида, из которого получают реактив Гриньяра; среди них R, Ar, OR и Cl (арилхлориды).



G не должно быть:

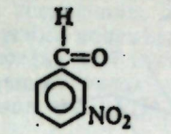
—COOH	—C(=O)—
—OH	—COOR
—NH_2	—C≡N—
—SO_3H	—NO_2

и многие другие

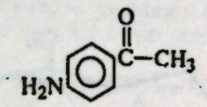
G может быть:

—R	—OR
—Ar (арил)	—Cl

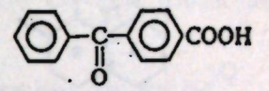
Таким же образом альдегид (или любое соединение), с которым должен реагировать реактив Гриньяра, не должен содержать других групп, которые могут вступать в реакцию с реактивом Гриньяра. Например, реактив Гриньяра будет разлагаться прежде, чем он вступит в реакцию с карбонильной группой следующих соединений:



м-нитробензальдегид



п-аминоацетофенон

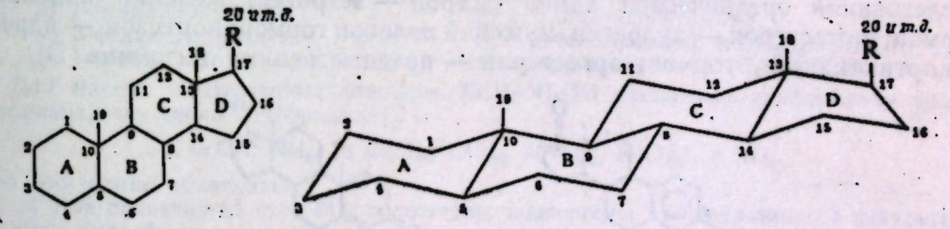


п-бензоилбензойная кислота

Эти ограничения могут показаться очень жесткими. Тем не менее число приемлемых комбинаций столь велико, что реактив Гриньяра является одним из наиболее ценных синтетических соединений. Описанные меры предосторожности должны соблюдаться в любом органическом синтезе: нельзя ограничивать свое внимание только интересующей нас группировкой; необходимо предусмотреть возможные изменения других функциональных групп.

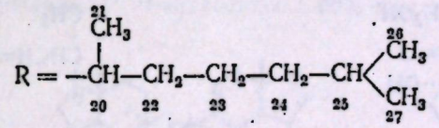
15.18. Стероиды

Холестерин (стр. 491), известный как вещество, отлагающееся на стенках артерий, и как главная составная часть желчных камней, относится к группе спиртов, называемых *стеринами*. Стерины относятся к классу стероидов — соединений с общей формулой

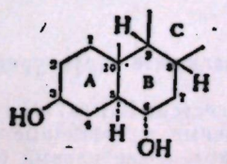


стероид

Кольца, как правило, алифатические; вертикальными линиями у C-10 и C-13 обозначены *ангулярные метильные* группы. В холестерине, например:



Пространственная направленность заместителей обозначается сплошными линиями (β-связи, находящиеся *перед* плоскостью бумаги) и пунктирными линиями (α-связи, уходящие *за* плоскость бумаги). Так, в соединении I H и OH у C-5 и C-6 находятся в *цис*-положении по отношению друг к другу,



3β, 6α-диол

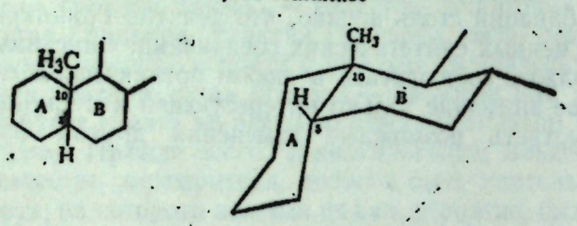
I

но в *транс*-положении по отношению к ОН-группе у С-3 и к ангулярной метильной группе в положении 10. Сочленение колец друг с другом может быть *цис* или *транс*, что еще больше усложняет стереохимию этих соединений.

Наконец, в любой аналогичной жесткой циклической системе становятся заметными конформационные эффекты, и часто они определяют путь реакции.

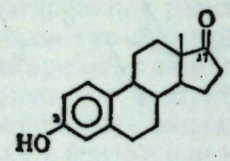


транс-сочленение

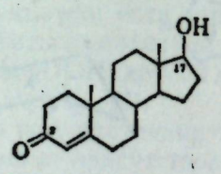


цис-сочленение

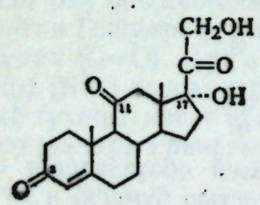
К стероидам относятся половые гормоны и адренокортикоидные гормоны (один из них *кортизон*), сердечные глюкозиды и желчные кислоты. Из-за своей биологической важности и, несомненно, из-за пленительной сложности химии изучение стероидов было и остается одной из наиболее активных сфер исследований органической химии (эстрон — эстроген, женский половой гормон; тестостерон — андроген, мужской половой гормон; кортизон — адренокортикоидный гормон; эргостерин — предшественник витамина D).



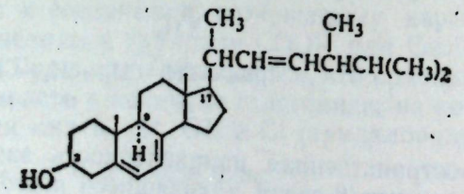
эстрон



тестостерон



кортизон



эргостерин

ЗАДАЧИ

1. а) Не учитывая энантиомерии, напишите структурные формулы восьми изомерных пентиловых спиртов $C_5H_{11}OH$.

б) Назовите каждый из них по системе IUPAC и по карбинольной системе.

в) Отметьте первичные, вторичные и третичные спирты.

г) Укажите изопентиловый спирт, *н*-пентиловый спирт, *трет*-пентиловый спирт

д) Напишите структурные формулы первичного, вторичного и третичного спиртов, имеющих формулу $C_6H_{13}OH$.

е) Напишите структурные формулы первичного, вторичного и третичного циклических спиртов, имеющих формулу C_5H_9OH.

2. Не обращаясь к таблицам, расположите следующие соединения в порядке уменьшения температуры кипения: а) гексанол-3; б) *н*-гексан; в) диметил-*н*-пропилкарбинол; г) *н*-октиловый спирт; д) *н*-гексиловый спирт.

3. Исходя из структурных формул, представленных в начале каждой главы, покажите, какие классы соединений, обсуждаемых в этой книге, могут образовывать водородные связи: а) с другими молекулами такого же типа и б) с водой.

4. Какое из соединений имеет более высокую температуру кипения? (Проверьте ответы в соответствующих таблицах.)

а) *п*-крезол *п*-$CH_3C_6H_4OH$ или анизол $C_6H_5OCH_3$,

б) метилацетат $CH_3C(=O)OCH_3$ или пропионовая кислота $CH_3CH_2C(=O)OH$

в) этиленгликоль CH_2OHCH_2OH или *н*-пропиловый спирт.

5. Эфиры (ROR) имеют значительно более низкие температуры кипения, чем спирты с близким молекулярным весом; то же самое можно сказать и об их растворимости в воде. Как вы это объясните? (Проверьте ответ в разд. 17.2.)

6. Предложите схему или схемы промышленного получения следующих спиртов:

а) метилового,
б) этилового,
в) *н*-бутилового,
г) *трет*-бутилового,
д) *втор*-бутилового,
е) изопентилового,
ж) циклогексанола,
з) бензилового,
и) β-хлорэтилового ($ClCH_2CH_2OH$).

к) Предложите возможный метод получения аллилового спирта $CH_2=CHCH_2OH$.

7. Напишите схемы синтеза изопропилового спирта: а) из олефина, б) из алкилгалогенида и в) по реакции Гриньяра; г) какой метод используется в промышленности? Почему?

8. Напишите структурные формулы реактивов Гриньяра и альдегидов или кетонов, которые необходимо использовать для получения следующих спиртов. Если возможна более чем одна комбинация реагентов, покажите каждую из них.

а — з) каждый из изомерных пентиловых спиртов задачи 1(а),
и) 1-фенилпропанол-1,
к) 2-фенилпропанол-2,
л) 1-фенилпропанол-2,
м) 3-фенилпропанол-1,
н) 1-метилциклогексанол,
о) циклогексилкарбинол,
п) 1-циклогексилэтанол,
р) 2,4-диметилпентанол-3,
с) 1-(*п*-толил)этанол *п*-$CH_3C_6H_4CHOHCH_3$,
т) трифенилкарбинол $(C_6H_5)_3COH$.

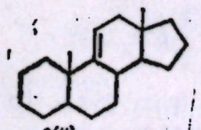
9. Для многих 2-замещенных этанолов XCH_2CH_2OH скошенная конформация более стабильна, чем *анти*-конформация.

$$X = OH,\ NH_2,\ F,\ Cl,\ Br,\ OCH_3,\ NHCH_3,\ N(CH_3)_2 \text{ и } NO_2.$$

Как это можно объяснить?

10. а) Как показано на стр. 491, холестерин, подвергаясь *цис*-гидратации в результате реакции гидроборирования — окисления, превращается в холестандиол-3β,6α. Какой стереоизомерный продукт должен еще образоваться при *цис*-гидратации? Действительно, в реакции образуется холестандиол-3β,6α с выходом 78% и только небольшое количество его стереоизомера. Какие факторы обусловливают эту частичную стереоспецифичность? (*Указание*: см. стр. 498.)

б) При гидроборировании $\Delta^{9(11)}$-андростена с 90%-ным выходом образуется один стереоизомер. Какой?



$\Delta^{9(11)}$-*андростен*

16 | Спирты. II. Реакции

16.1. Химия OH-группы

Химические свойства спиртов ROH определяются их функциональной группой — гидроксильной группой OH. Изучив химию спиртов, мы тем самым познакомимся в основном с химией гидроксильной группы в любом соединении, где она может присутствовать; мы узнаем, частично по крайней мере, какие свойства можно ожидать для оксигалогенидов, оксикислот, оксиальдегидов и т. д.

При реакции спиртов возможно разрушение одной из двух связей: C—OH с отщеплением OH-группы или O—H с отщеплением водорода. Это могут быть реакции замещения, в которых происходит замена OH или H, или элиминирования, когда образуется двойная связь.

Различия в строении R приводят к различиям в реакционной способности и в некоторых случаях даже изменяют направление реакции. Ниже будет рассмотрено, как строение спирта влияет на его реакционную способность и как это влияние можно объяснить.

16.2. Реакции

Ниже приведены некоторые наиболее важные реакции спиртов, которые обсуждены в следующих разделах.

РЕАКЦИИ СПИРТОВ

Разрыв связи C—OH



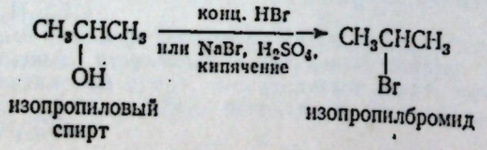
1. Реакция с галогеноводородами. (разд. 16.4 и 16.5)

$$ROH + HX \longrightarrow RX + H_2O \quad R \text{ может перегруппироваться}$$

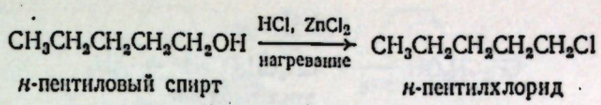
Реакционная способность HX: HI > HBr > HCl

Реакционная способность ROH: аллил, бензил > третичный > вторичный > первичный

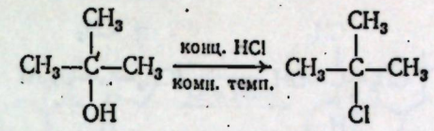
Примеры:



изопропиловый спирт — изопропилбромид



н-пентиловый спирт — *н*-пентилхлорид



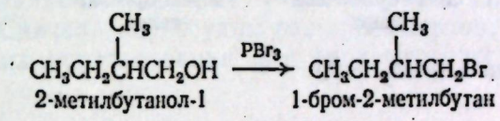
трет-бутиловый спирт — *трет*-бутилхлорид

2. Реакция с тригалогенидами фосфора (разд. 16.10)

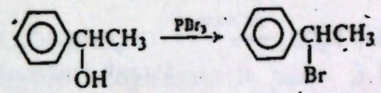
$$R{-}OH + PX_3 \longrightarrow RX + H_3PO_3$$

$(PX_3 = PBr_3,\ PI_3)$

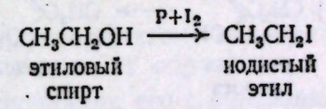
Примеры:



2-метилбутанол-1 — 1-бром-2-метилбутан

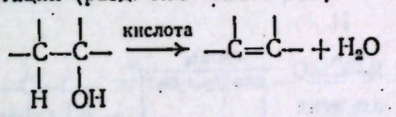


1-фенилэтанол — *1-бром-1-фенилэтан*



этиловый спирт — иодистый этил

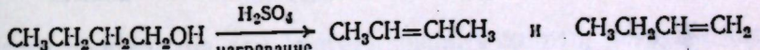
3. Дегидратация (разд. 5.16—5.22 и 16.3)



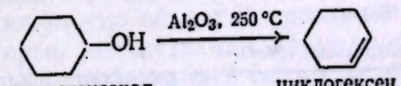
может происходить перегруппировка

Реакционная способность ROH: третичный > вторичный > первичный

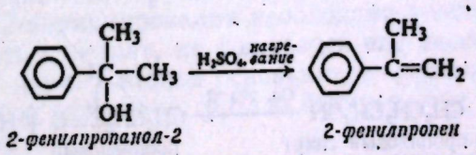
Примеры:



н-бутиловый спирт — бутен-2 (основной продукт реакции) и бутен-1

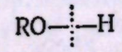


циклогексанол — циклогексен



2-фенилпропанол-2 — *2-фенилпропен*

Разрыв связи O—H

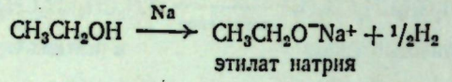


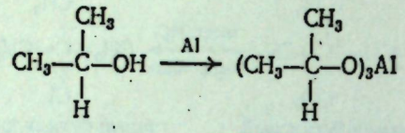
4. Реакции спиртов как кислот: реакции с активными металлами (разд. 16.6)

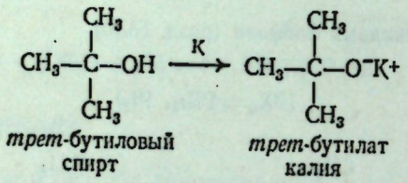
$$RO{-}H + M \longrightarrow RO^-M^+ + {}^1/_2H_2 \qquad M = Na,\ K,\ Mg,\ Al \text{ и др.}$$

Реакционная способность ROH: CH_3OH > первичный > вторичный > третичный

Примеры:

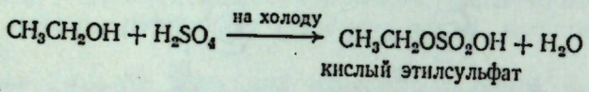


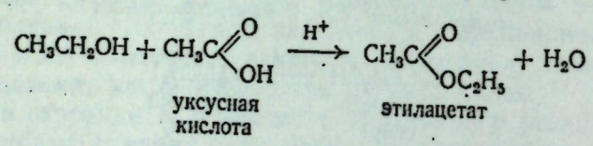




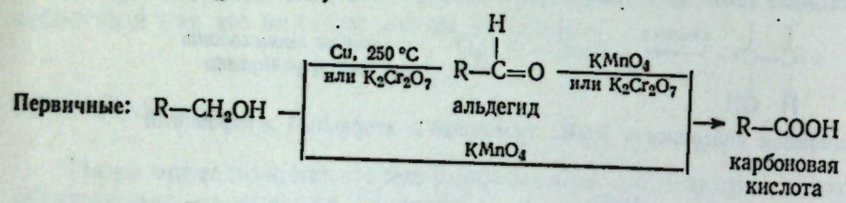
5. Образование эфиров (разд. 18.16)

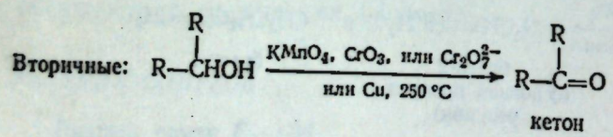
Примеры:

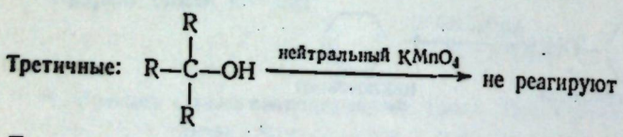




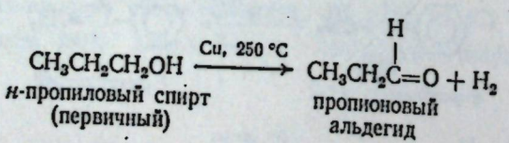
6. Окисление (разд. 16.7)

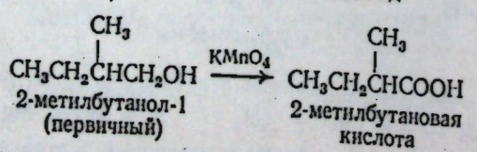


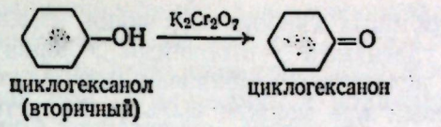


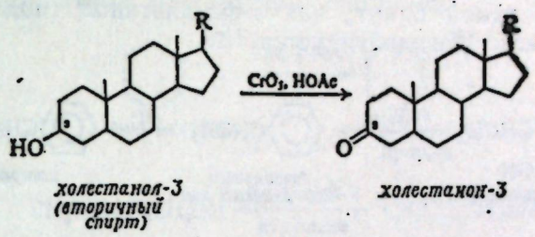


Примеры:







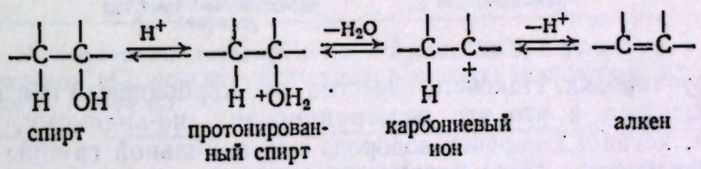


Таким образом, спирты вступают в многочисленные реакции, давая различные классы соединений. Вследствие доступности спиртов каждая из этих реакций является одним из лучших способов получения определенных соединений. Сначала мы обсудим реакции спиртов, а затем рассмотрим некоторые пути их использования для синтетических целей.

16.3. Дегидратация

Дегидратация спиртов обсуждена в разд. 5.16—5.22 довольно подробно. Однако стоит суммировать все, что нам известно об этой реакции на данном этапе.

Механизм. Согласно общепринятому механизму, дегидратация протекает через следующие стадии: 1) образование протонированного спирта ROH_2^+, 2) медленная диссоциация его с образованием карбониевого иона и 3) быстрое отщепление иона водорода от карбониевого иона с образованием алкена.



Кислота необходима для протонирования спирта, который далее диссоциирует с потерей слабоосновной молекулы воды гораздо легче, чем сам спирт.

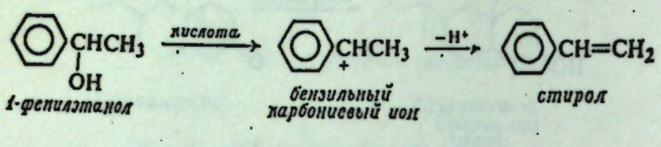
Этот механизм служит примером E1-элиминирования протонированного спирта. В общих чертах можно объяснить различие между спиртами и алкилгалогенидами, которые подвергаются элиминированию в основном по E2-механизму. Поскольку спирт должен быть протонирован, чтобы имелась достаточно легко удаляемая группа H_2O, дегидратация проводится в кислой среде. А для E2-элиминирования необходимо довольно сильное основание, чтобы атаковать субстрат, не дожидаясь его диссоциации с образованием карбониевого иона. Сильное основание и кислая среда, естественно, не совместимы; любое основание гораздо быстрее, чем сам спирт, протонируется за счет спирта.

Реакционная способность. Известно, что скорость элиминирования сильно зависит от скорости образования карбониевого иона, которая в свою очередь определяется его устойчивостью.

Устойчивость карбониевого иона можно оценить исходя из индуктивных эффектов и резонанса. Вследствие электронодонорного индуктивного эффекта алкильных групп устойчивость и, следовательно, скорость образо-

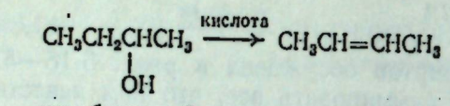
вания простых алкильных карбониевых ионов изменяется в следующей последовательности: третичный > вторичный > первичный.

Известно, что вследствие резонансной стабилизации (разд. 12.24) бензильный карбониевый ион должен быть очень устойчивым, и поэтому не удивительно, что такой спирт, как 1-фенилэтанол (подобно третичному спирту), очень легко дегидратируется.

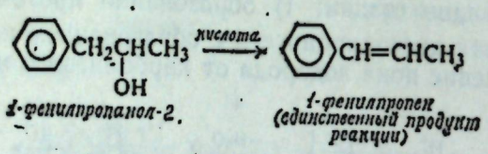


1-фенилэтанол — *бензильный карбониевый ион* — *стирол*

Ориентация. Известно, что отщепление водорода происходит таким образом, что предпочтительно образуется наиболее устойчивый алкен. Относительную устойчивость алкенов можно определить исходя из числа алкильных групп, связанных с атомом углерода двойной связи, и из сопряжения с бензольным кольцом или с другой двойной углерод-углеродной связью. Поэтому логично, что из *втор*-бутилового спирта образуется главным образом бутен-2, а 1-фенилпропанол-2 дает только 1-фенилпропен.



втор-бутиловый спирт — бутен-2 (основной продукт)



1-фенилпропанол-2 — *1-фенилпропен (единственный продукт реакции)*

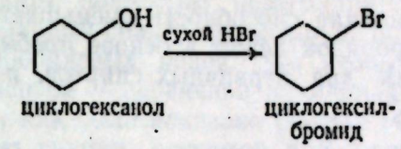
Перегруппировка. Наконец, известно, что карбониевый ион может перегруппировываться и что эта перегруппировка, по-видимому, происходит всякий раз, когда 1,2-перенос водорода или алкильной группы может привести к образованию более устойчивого карбониевого иона.

При этом нельзя забывать, что скорости образования карбониевых ионов и алкенов зависят главным образом от устойчивости переходных состояний, ведущих к их образованию. Более устойчивый карбониевый ион образуется быстрее благодаря факторам (индуктивные эффекты и резонанс), обеспечивающим распределение заряда карбониевого иона, приводящего к рассредоточению развивающего положительного заряда в возникающем карбониевом ионе в переходном состоянии. Таким образом, факторы, стабилизующие алкен, — сопряжение или гиперконъюгация или, возможно, изменение гибридизации, — стремятся стабилизовать двойную связь, возникающую в переходном состоянии.

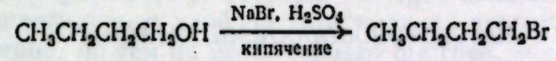
16.4. Реакции с галогеноводородами

Спирты легко реагируют с галогеноводородами с образованием алкилгалогенидов и воды. Сухой газообразный галогеноводород пропускают в спирт или спирт нагревают с концентрированным раствором кислоты. Иногда бромистый водород получают в присутствии спирта из серной кислоты и бромистого натрия.

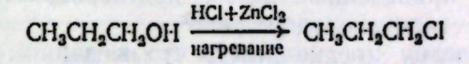
Наименее реакционноспособный галогеноводород, HCl, реагирует с первичными и вторичными спиртами только в присутствии хлористого цинка; с другой стороны, очень реакционноспособный *трет*-бутиловый спирт превращается в хлорид при встряхивании с концентрированной соляной кислотой при комнатной температуре, например:



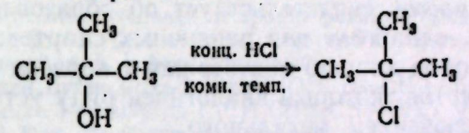
циклогексанол — циклогексилбромид



н-бутиловый спирт — *н*-бутилбромид



н-пропиловый спирт — *н*-пропилхлорид



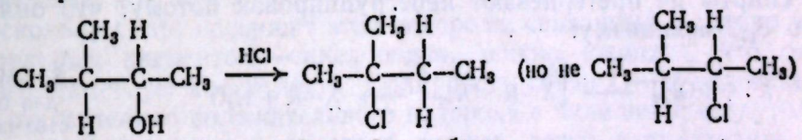
трет-бутиловый спирт — *трет*-бутилхлорид

Перечислим некоторые факты, известные для реакций спиртов с галогеноводородами.

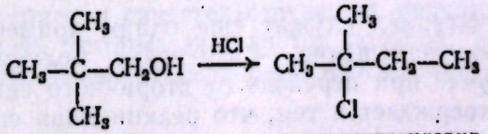
Реакция катализируется кислотами. Даже если водный раствор галогеноводорода сам является сильной кислотой, присутствие серной кислоты ускоряет образование галогенида.

Задача 16.1. Чем объяснить каталитическое действие $ZnCl_2$ в реакции с хлористым водородом? [*Указание*: $ZnCl_2$ иногда используется в качестве (мягкого) катализатора в реакции Фриделя — Крафтса.]

Происходят перегруппировки алкильных групп, за исключением большинства первичных спиртов. Алкильная группа в галогениде не всегда имеет то же строение, что и алкильная группа в исходном спирте, например:



3-метилбутанол-2 — 2-хлор-2-метилбутан (*трет*-пентилхлорид)



неопентиловый спирт — *трет*-пентилхлорид

Галоген не всегда образует связь с тем атомом углерода, который первоначально был связан с гидроксильной группой (первый пример); даже углеродный скелет может отличаться от скелета исходного соединения (второй пример).

Однако, как показано на стр. 505 для *н*-пропилового и *н*-бутилового спиртов, большинство первичных спиртов образуют с высоким выходом первичные галогениды *без* перегруппировки.

Порядок изменения реакционной способности спиртов (ROH) по отношению к HX следующий: аллил, бензил > третичный > вторичный > первичный < CH_3. Реакционная способность уменьшается почти на протяжении всего ряда (этот порядок лежит в основе *пробы Лукаса*, разд. 16.11), проходя через *минимум* для первичных спиртов, и снова возрастает для CH_3.

16.5. Реакция с галогеноводородами: механизм

Какие факты, приведенные здесь, подтверждают механизм реакции между спиртами и галогеноводородами?

Катализ кислотами предполагает, что в данном случае, как и при дегидратации, происходит образование протонированного спирта ROH_2^+. Наличие *перегруппировок* свидетельствует об образовании промежуточных карбониевых ионов, однако *не* для первичных спиртов. Идею об образовании карбониевых ионов хорошо подтверждает *порядок изменения реакционной способности* спиртов, который аналогичен ряду устойчивости карбониевых ионов, за исключением метильного.

На основании этих данных можно сформулировать следующий механизм:

S_N1-Механизм для всех спиртов, исключая метанол и большинство первичных спиртов

(1) $ROH + HX \rightleftharpoons ROH_2^+ + X^-$

(2) $ROH_2^+ \rightleftharpoons R^+ + H_2O$

(3) $R^+ + X^- \longrightarrow RX$

Спирт присоединяет [стадия (1)] ион водорода, образуя протонированный спирт, который диссоциирует [стадия (2)] на воду и карбониевый ион; затем карбониевый ион присоединяет [стадия (3)] ион галогена [не обязательно ион, образовавшийся на стадии (1)] с образованием алкилгалогенида.

Приведенный выше механизм — это *нуклеофильное замещение*, в котором субстратом служит протонированный спирт, а нуклеофилом (реагентом) — ион галогена. После того как тип реакции установлен, другие доказательства легко с ним увязать.

Ряд реакций (1)—(3), безусловно, представляет S_N1-механизм. Первичные спирты не претерпевают перегруппировок потому, что они реагируют по S_N2-механизму:

S_N2-Механизм для большинства первичных спиртов и метанола

$$X^- + ROH_2^+ \longrightarrow \left[X^{\delta-} \cdots R \cdots O^{\delta+}H_2 \right] \longrightarrow X{-}R + H_2O$$

Приведенный материал служит еще одним примером, характеризующим нуклеофильное замещение, — изменение молекулярности реакции в этом частном случае при переходе от вторичного спирта к первичному. Это изменение подтверждается тем, что реакционная способность снижается до минимума для первичного спирта и снова возрастает для метанола. Из-за плохого распределения положительного заряда образование первичного карбониевого иона происходит очень медленно — так медленно, что реакция из мономолекулярной становится относительно незатрудненной бимолекулярной. Бимолекулярная реакция протекает быстрее для еще менее пространственно затрудненного метанола.

Таким образом, спирты, так же как и галогениды, подвергаются замещению по S_N1- и S_N2-механизмам; но для спиртов более характерен мономолекулярный механизм. Подобная ситуация встречалась при элиминировании (разд. 16.3), и объяснение здесь по существу такое же: сильный нуклеофил — сильное *основание* — не может существовать в кислой среде, необходимой для протонирования спирта.

Неопентиловый спирт полностью перегруппировывается в процессе реакции. Хотя это первичный спирт, он реагирует по механизму, включающему образование карбониевых ионов. Это необычное поведение легко объяснимо. Хотя неопентил — первичная алкильная группа, но эта группа очень объемиста, и, как было показано (задача 14.2, стр. 454), соединения, содержащие такую группу, вступают в S_N2-реакции очень медленно. Образование неопентильного карбониевого иона из неопентилового спирта происходит медленно, но тем не менее гораздо быстрее, чем альтернативная бимолекулярная реакция.

Задача 16.2. Поскольку неопентильный карбониевый ион имеет большую тенденцию к перегруппировке, неопентилхлорид нельзя получить из спирта. Как можно получить неопентилхлорид?

Задача 16.3. Предскажите относительные скорости реакций следующих спиртов с бромистоводородной кислотой: а) бензиловый, *п*-метилбензиловый, *п*-нитробензиловый; б) бензиловый, α-фенилэтиловый, β-фенилэтиловый.

Задача 16.4. При реакции бутен-3-ола-2 ($CH_3CHOHCH{=}CH_2$) с бромистоводородной кислотой образуется не только 3-бромбутен-1 ($CH_3CHBrCH{=}CH_2$), а также и 1-бромбутен-2 ($CH_3CH{=}CHCH_2Br$). а) Как объяснить эти результаты? (*Указание*: см. разд. 8.17.) б) Предскажите, какой продукт образуется при реакции HBr с бутен-2-олом-1 ($CH_3CH{=}CHCH_2OH$). в) Чем эта «перегруппировка» отличается от перегруппировки, описанной в последнем разделе?

Задача 16.5. а) Напишите по стадиям реакцию спирта с HCl по S_N1-механизму. б) Какая стадия определяет скорость реакции? в) От концентрации какого вещества зависит скорость реакции? г) От концентрации какого другого соединения в свою очередь зависит концентрация этого вещества? д) Будет ли скорость зависеть только от [ROH]? е) Всегда ли S_N1-реакция имеет кинетику первого порядка?

16.6. Спирты как кислоты

Выше было показано, что спирт как основание может присоединить ион водорода, образуя протонированный спирт ROH_2^+. Теперь обратимся к реакциям, в которых спирт как кислота теряет ион водорода, образуя алкоксильный ион RO^-.

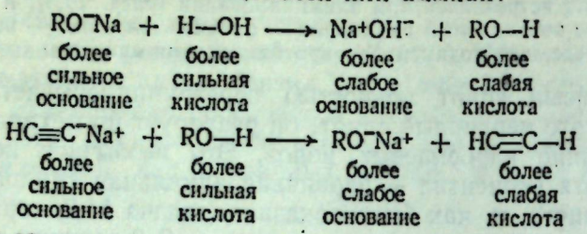
Поскольку спирт содержит атом водорода, связанный с сильно электроотрицательным элементом — кислородом, можно ожидать, что он будет проявлять заметную кислотность. Полярность связи O—H облегчает отщепление относительно положительного водорода в виде иона; с другой стороны, электроотрицательный кислород должен легко распределить отрицательный заряд оставшихся электронов.

О кислотности спиртов свидетельствуют их реакции с активными металлами, в результате которых выделяется водород, а также их способность вытеснять слабокислые углеводороды из их солей (например, из реактивов Гриньяра):

$$ROH + Na \longrightarrow RO^-Na^+ + \frac{1}{2}H_2$$

$$\underset{\text{более сильная кислота}}{ROH} + R'MgX \longrightarrow \underset{\text{более слабая кислота}}{R'H} + Mg(OR)X$$

Спирты, за исключением метанола, — более слабые кислоты, чем вода, но более сильные кислоты, чем ацетилен или аммиак.



Как и в разд. 8.10, эти относительные кислотности определялись реакциями замещения. Можно расширить ряды изменения кислотности и основности следующим образом:

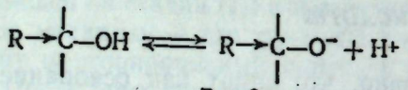
Относительная кислотность: $H_2O > ROH > HC{\equiv}CH > NH_3 > RH$

Относительная основность: $OH^- < OR^- < HC{\equiv}C^- < NH_2^- < R^-$

Поскольку спирты — более слабые кислоты, чем вода, алкоголяты нельзя синтезировать реакцией спирта с едким натром; их получают реакцией спирта с активным металлом.

Задача 16.6. Эфир, используемый в качестве растворителя для реактива Гриньяра, должен быть совершенно свободен не только от воды, но также и от спирта. Почему?

Спирты отличаются от воды наличием алкильной группы. Логично ли, что алкильная группа делает спирт более слабой кислотой, чем вода? Кислотность зависит от того, насколько хорошо может анион распределить отрицательный заряд (более полное обсуждение дано в разд. 18.14). Поскольку алкильная группа имеет тенденцию подавать электроны, она будет увеличивать отрицательный заряд — относительно заряда на гидроксильном ионе — и, следовательно, делать анион менее устойчивым. Поэтому индуктивный эффект алкильных групп приводит к тому, что спирты — более слабые кислоты по сравнению с водой.



R подает электроны: увеличивает заряд, дестабилизует ион, делает кислоту более слабой

Как же изменяется этот индуктивный эффект с изменением строения алкильной группы? Следует ожидать, что наибольшим индуктивным эффектом будут обладать третичные спирты с тремя алкильными группами, подающими электроны атому углерода, связанному с OH-группой, меньшим эффектом — вторичные спирты, еще меньшим — первичные и наименьшим — метиловый спирт. Наблюдаемый порядок изменения кислотности совпадает с предсказываемым.

Кислотность спиртов: $CH_3OH >$ первичный $>$ вторичный $>$ третичный

Как будет показано ниже, алкоголяты — очень широко используемые реагенты; их применяют как очень сильные основания (более сильные, чем гидроксил) и для введения RO-группы в молекулу.

Задача 16.7. Какой спирт будет более сильной кислотой: β-хлорэтиловый или этиловый; б) *п*-нитробензиловый или бензиловый; в) *н*-пропиловый или глицерин $HOCH_2CHOHCH_2OH$?

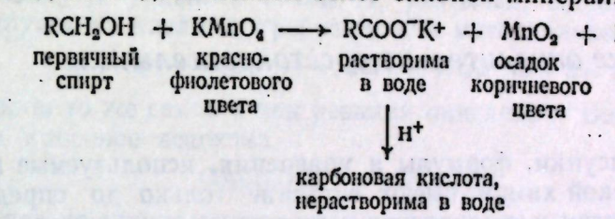
Задача 16.8. Металлический натрий реагирует с *трет*-бутиловым спиртом. После того как весь металл прореагировал, к полученной смеси прибавляют бромистый этил. После обработки реакционной смеси получают соединение с формулой $C_6H_{14}O$.

В аналогичном опыте натрий реагирует с этиловым спиртом. Если прибавить *трет*-бутилбромид, то происходит выделение газа, а после обработки реакционной смеси выделяют этиловый спирт в качестве единственного органического соединения. а) Напишите уравнения всех реакций. б) К каким известным типам можно отнести каждую реакцию? в) Почему реакции протекают по-разному?

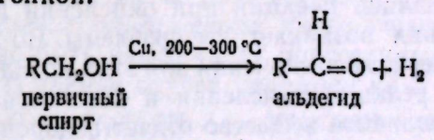
16.7. Окисление спиртов

Строение соединения, образующегося при окислении спирта, зависит от того, сколько атомов водорода связано с углеродом, несущим OH-группу, т. е. от того, является ли спирт первичным, вторичным или третичным. Мы уже встречались с этими соединениями — альдегидами, кетонами и карбоновыми кислотами — и можем узнать их по структурной формуле, хотя и не изучали до сих пор их химию. В этой главе будут рассмотрены только наиболее часто используемые окислители.

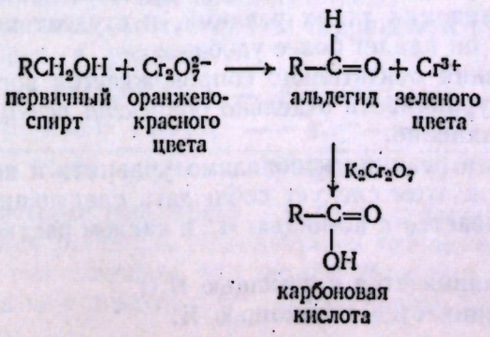
Первичные спирты можно окислить до карбоновых кислот RCOOH нагреванием с водным раствором $KMnO_4$. После окончания реакции водный раствор калиевой соли карбоновой кислоты отфильтровывают от MnO_2 и кислоту выделяют добавлением более сильной минеральной кислоты.



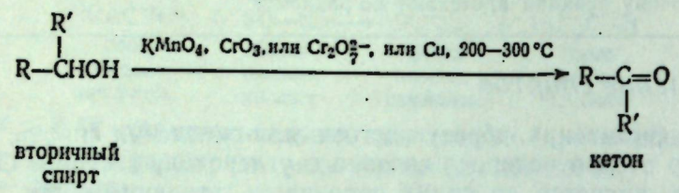
Первичные спирты можно окислить до альдегидов RCHO нагреванием с металлической медью при высокой температуре. Двойная углерод-кислородная связь образуется в результате элиминирования двух атомов водорода в виде молекулы H_2; поэтому процесс называют **дегидрированием**. Реакцию проводят, пропуская пары спирта через нагретую до 200—300 °C трубку с медными стружками. Альдегид и непрореагировавший спирт конденсируют и разделяют перегонкой.



Иногда первичные спирты окисляют до альдегидов действием $K_2Cr_2O_7$. Поскольку сами альдегиды окисляются до кислот (разд. 19.10) еще легче, чем спирты, их следует удалять из реакционной смеси прежде, чем они окислятся дальше.



Вторичные спирты окисляются до кетонов R_2CO действием перманганата калия или хромовой кислотой в одной из следующих форм: водной $Cr_2O_7^{2-}$, CrO_3 в ледяной уксусной кислоте, CrO_3 в пиридине и т. д. Их также можно дегидрировать медью. Дальнейшее окисление кетона происходит только в жестких условиях, поскольку при этом происходит разрыв углерод-углеродной связи.



По этой же самой причине **третичные спирты не окисляются в щелочной среде**; в присутствии кислоты они быстро дегидратируются до алкенов, которые затем легко окисляются.

Реакции окисления имеют большое значение, поскольку они позволяют получать важные соединения из легкодоступных спиртов. В разд. 16.9 и 16.10 будут обсуждены дальнейшие использования этих реакций в органическом синтезе.

16.8. Уравнивание окислительно-восстановительных реакций

Все слова и рисунки, формулы и уравнения, используемые нами при изучении органической химии, имеют значение только до определенного предела: они описывают и интерпретируют операции и наблюдения, которые мы делаем в лаборатории, используя реальные химические соединения. Для проведения реакции в лаборатории необходимо смешать реактивы в определенном соотношении. Уравнение реакции со всеми коэффициентами позволяет установить это соотношение. Большинство реакций можно уравнять просто умозрительно; однако это не всегда легко сделать в случае окислительно-восстановительных реакций.

В связи с уравниванием реакций при окислении или восстановлении органического соединения возникает две проблемы. Во-первых, концепция валентности уже не имеет такого значения для этих ковалентных соединений. Во-вторых, почти все реакции окисления и восстановления протекают с участием водорода: окисляемое вещество отдает водород, а восстанавливаемое вещество его принимает. *Поэтому мы будем использовать* H *в качестве основы для уравнивания реакций.*

Метод уравнивания окислительно-восстановительных реакций приведен в следующих параграфах в виде трех простых правил. Это не единственный метод уравнивания таких реакций, и студент может использовать любой метод, какой он найдет более удобным.

Процесс окисления обязательно сопровождается восстановлением; для удобства мы будем уравнивать отдельно обе *части реакции* и затем объединять их в одно уравнение.

Для уравнивания реакции необходимо уравнять и количества веществ, и заряды ионов. При этом следует соблюдать следующие три правила:

1. Заряд уравнивается с помощью H^+ в кислом растворе или OH^- в щелочном.

2. Кислород уравнивается с помощью H_2O.

3. Водород уравнивается с помощью H.

Когда обе части реакции уравнены таким образом, уравнивают число отданных и принятых водородов умножением половин реакции на соответствующие кратные числа. И наконец, обе части реакции объединяют, сокращают H и получают уравнение всей реакции.

В качестве примера рассмотрим окисление этилового спирта бихроматом в кислой среде. Как и при уравнивании любой реакции, необходимо знать, какие вещества образуются в результате реакции; в этом случае, исходя из наших знаний в области органической химии, можно сказать, что из этилового спирта образуется уксусная кислота; в то же время из курса неорганической химии известно, что бихромат-ион восстанавливается в ион трехвалентного хрома.

Начнем с восстановления. Сначала напишем исходное вещество и продукт

$$Cr_2O_7^{2-} \longrightarrow 2Cr^{3+} \quad (2Cr^{3+} \text{ из каждого } Cr_2O_7^{2-})$$

и, следуя правилу 1, уравняем ионные заряды с помощью H^+ (из кислой среды)

$$8H^+ + Cr_2O_7^{2-} \longrightarrow 2Cr^{3+} \quad (6+ = 6+)$$

Затем, следуя правилу 2, уравняем кислород с помощью воды

$$8H^+ + Cr_2O_7^{2-} \longrightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O \quad (7O = 7O)$$

Следуя правилу 3, уравняем атомы H, учитывая, сколько атомов, кроме тех, что берутся из кислоты, требуется для материального баланса.

$$6H + 8H^+ + Cr_2O_7^{2-} \longrightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O \quad (6 + 8 = 14)$$

Проделаем то же самое и для реакции окисления. Во-первых, напишем исходное и конечное вещества

$$CH_3CH_2OH \longrightarrow CH_3COOH$$

В этом случае не нужно уравнивать заряды (правило 1). Затем уравняем (правило 2) кислород с помощью воды

$$H_2O + CH_3CH_2OH \longrightarrow CH_3COOH \quad (2O = 2O)$$

Уравняем атомы H (правило 3)

$$H_2O + CH_3CH_2OH \longrightarrow CH_3COOH + 4H \quad (8 = 4 + 4)$$

После того как уравнены обе части реакции, их объединяют. Как всегда, *окисление и восстановление эквивалентны*: число ушедших атомов водорода при окислении должно быть равно числу присоединенных атомов водорода при восстановлении. В данном случае умножаем на 3 уравнение окисления

$$3H_2O + 3CH_3CH_2OH \longrightarrow 3CH_3COOH + 12H$$

и на 2 уравнение восстановления

$$12H + 16H^+ + 2Cr_2O_7^{2-} \longrightarrow 4Cr^{3+} + 14H_2O$$

Таким образом, 12H уходит и 12H присоединяется.

И наконец, объединяем обе части; 12H сокращаются и остаются только вещества, участвующие в реакции:

$$3H_2O + 3CH_3CH_2OH \longrightarrow 3CH_3COOH + 12H$$
$$12H + 16H^+ + 2Cr_2O_7^{2-} \longrightarrow 4Cr^{3+} + 14H_2O$$
$$\overline{3CH_3CH_2OH + 2Cr_2O_7^{2-} + 16H^+ \longrightarrow 3CH_3COOH + 4Cr^{3+} + 11H_2O}$$

Рассмотрим в качестве еще одного примера окисление толуола действием MnO_4^- в щелочном растворе. Используется тот же метод, что и в предыдущем примере, с тем отличием, что заряды уравнивают с помощью OH^- из щелочной среды, а не с помощью H^+, характерного для кислой среды.

Как всегда, необходимо знать сущность химической реакции: толуол окисляется до бензоат-иона $C_6H_5COO^-$, а MnO_4^- восстанавливается до MnO_2. Напишем исходные и конечные вещества

$$C_6H_5CH_3 \longrightarrow C_6H_5COO^-; \qquad MnO_4^- \longrightarrow MnO_2$$

Уравняем заряды ионов с помощью OH^- (правило 1)

$$OH^- + C_6H_5CH_3 \longrightarrow C_6H_5COO^- \quad (1- = 1-)$$
$$MnO_4^- \longrightarrow MnO_2 + OH^- \quad (1- = 1-)$$

уравняем кислород с помощью воды (правило 2)

$$H_2O + OH^- + C_6H_5CH_3 \longrightarrow C_6H_5COO^- \quad (2O = 2O)$$
$$MnO_4^- \longrightarrow MnO_2 + OH^- + H_2O \quad (4O = 4O)$$

и уравняем водород с помощью H (правило 3)

$$H_2O + OH^- + C_6H_5CH_3 \longrightarrow C_6H_5COO^- + 6H \quad (11 = 5 + 6)$$
$$3H + MnO_4^- \longrightarrow MnO_2 + OH^- + H_2O \quad (3 = 3)$$

Уравняв обе части реакции, можно уравнять количество ушедшего и присоединенного водорода, умножив уравнение восстановления на два:

$$6H + 2MnO_4^- \longrightarrow 2MnO_2 + 2OH^- + 2H_2O$$

И наконец, объединяем две половины реакции и сокращаем H

$$6H + 2MnO_4^- \longrightarrow 2MnO_2 + 2OH^- + 2H_2O$$
$$H_2O + OH^- + C_6H_5CH_3 \longrightarrow C_6H_5COO^- + 6H$$
$$C_6H_5CH_3 + 2MnO_4^- \longrightarrow C_6H_5COO^- + 2MnO_2 + OH^- + H_2O$$

Мы уравняли эти реакции в ионном виде, не учитывая другие вещества, которые в процессе реакции не окисляются и не восстанавливаются. Чтобы рассчитать количества веществ, необходимых для реакции, следует дополнить эти ионные уравнения, вводя соответствующие катионы и анионы в обе части уравнения:

$$3CH_3CH_2OH + 2Cr_2O_7^{2-} + 16H^+ \longrightarrow 3CH_3COOH + 4Cr^{3+} + 11H_2O$$
$$+ 4Na^+ \qquad\qquad + 4Na^+$$
$$+ 8SO_4^{2-} \qquad\qquad + 8SO_4^{2-}$$
$$3CH_3CH_2OH + 2Na_2Cr_2O_7 + 8H_2SO_4 \longrightarrow 3CH_3COOH + 2Cr_2(SO_4)_3 + 2Na_2SO_4 + 11H_2O$$

$$C_6H_5CH_3 + 2MnO_4^- \longrightarrow C_6H_5COO^- + 2MnO_2 + OH^- + H_2O$$
$$+ 2K^+ \qquad\qquad + K^+ \qquad\qquad + K^+$$
$$C_6H_5CH_3 + 2KMnO_4 \longrightarrow C_6H_5COOK + 2MnO_2 + KOH + H_2O$$

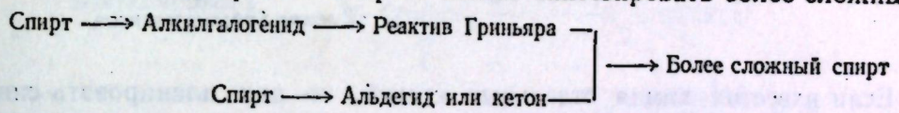
При этом следует, конечно, понимать, что три атома H не образуются и не исчезают и что окисление и восстановление происходят раздельно только на бумаге. Как и все методы уравнивания окислительно-восстановительных реакций, этот метод является искусственным. Однако с помощью этого метода после небольшой практики можно уравнять любую реакцию независимо от ее сложности.

Задача 16.9. Напишите уравнения следующих реакций со всеми коэффициентами:
а) горение *н*-пентана до CO_2 и H_2O;
б) гидроксилирование бутена-2 до бутандиола-1,2 под действием $KMnO_4$;
в) окисление *п*-этилтолуола до 1,4-$C_6H_4(COOH)_2$ и CO_2 действием $K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$;
г) превращение изопропилового спирта действием NaOI в $CH_3I + CH_3COONa$ (иодоформная реакция);
д) окисление стирола до бензойной кислоты действием $KMnO_4 + H_2SO_4$;

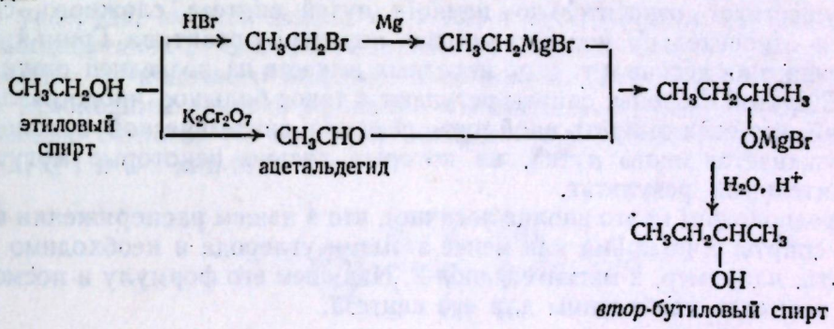
е) $H_2C_2O_4$ (щавелевая кислота) + MnO_4^- + H^+ ⟶ CO_2 + Mn^{2+} (реакция, используемая для стандартизации раствора $KMnO_4$ в количественном анализе);
ж) восстановление $C_6H_5NO_2$ в $C_6H_5NH_2$ действием Fe + H^+ (наиболее важная реакция нитросоединений);
з) *втор*-бутиловый спирт $\xrightarrow{Na_2Cr_2O_7,\ H_2SO_4}$ $CH_3CH_2COCH_3$;
и) циклогексен + HNO_3 ⟶ $HOOC(CH_2)_4COOH + NO$;
к) $C_6H_5CH{=}CHCH_2OH \xrightarrow{MnO_2,\ H_2SO_4} C_6H_5COOH + CO_2$;
л) восстановление CH_3COOH действием $LiAlH_4$ до $(CH_3CH_2O)_4AlLi + H_2 + LiAlO_2$ (помните, что $H^+ + H^- \longrightarrow H_2$);
м) окисление 2-метилбутена-2 до $CH_3COCH_3 + CH_3COOH$ действием $KMnO_4 + H_2SO_4$.

16.9. Методы синтеза

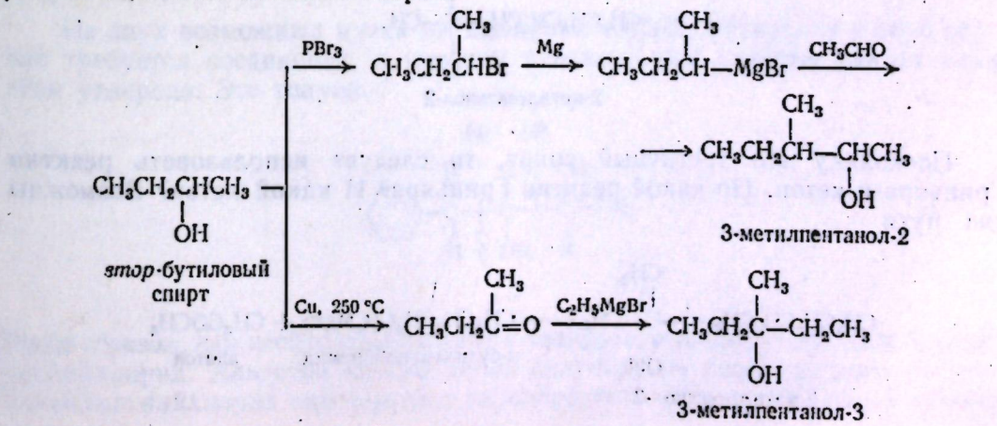
Попытаемся представить более широкую картину синтеза сложных спиртов. Известно (разд. 15.14), что их чаще всего получают действием реактивов Гриньяра на альдегиды или кетоны. В этой главе показано, что альдегиды и кетоны, так же как алкилгалогениды, из которых получают реактивы Гриньяра, чаще всего синтезируют из спиртов. Наконец, известно, что простые спирты — одни из наиболее доступных соединений. Таким образом, исходя из простых спиртов можно синтезировать более сложные.



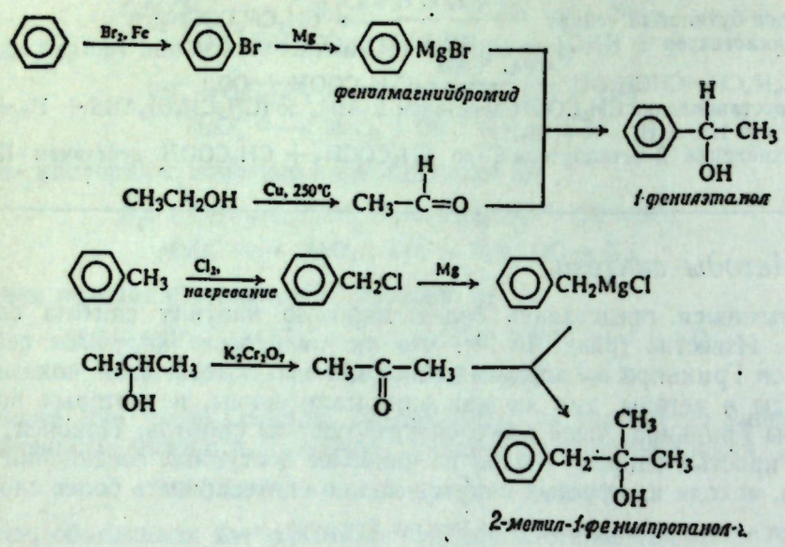
В качестве примера рассмотрим превращение этилового спирта (который имеет два атома углерода) во *втор*-бутиловый спирт с четырьмя атомами углерода.



Из полученного таким образом *втор*-бутилового спирта можно синтезировать еще более сложные спирты.



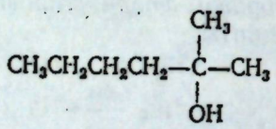
Используя наши знания о спиртах, алкилбензолах и замещении в ароматическом ряду, можно предложить методы синтеза ароматических спиртов, например:



Если известна химия отдельных стадий, то как планировать синтез более сложных спиртов? Почти всегда при планировании синтеза органического соединения лучше всего идти обратным путем: от соединения, которое нужно получить.

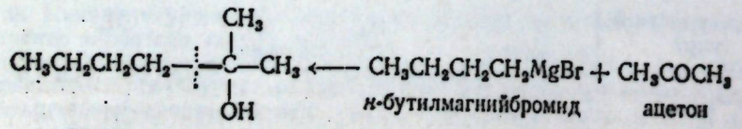
Существует относительно немного путей синтеза [сложного спирта; имеется относительно немного методов получения реактива Гриньяра, или альдегида, или кетона и т. д. до исходных веществ на последней стадии синтеза. С другой стороны, спирты вступают в такое большое число различных реакций, что если выбрать иной путь решения синтетической проблемы, то обнаруживается много путей, из которых только некоторые могут дать положительный результат.

Предположим (и это вполне логично), что в нашем распоряжении имеются все спирты с четырьмя или менее атомами углерода и необходимо синтезировать, например, 2-метилгексанол-2. Напишем его формулу и посмотрим, какие вещества необходимы для его синтеза.

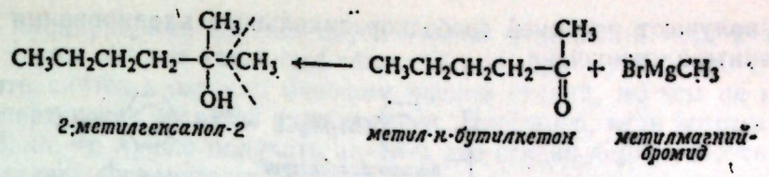


2-метилгексанол-2

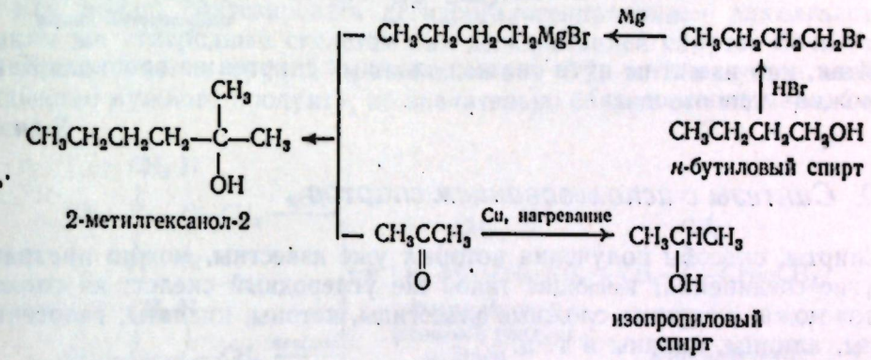
Поскольку это третичный спирт, то следует использовать реактив Гриньяра и кетон. Но какой реактив Гриньяра? И какой кетон? Возможны два пути



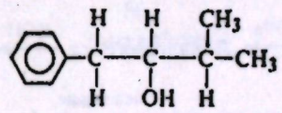
2-метилгексанол-2



Из этих двух возможных путей выбрали первый: из реактива Гриньяра с четырьмя атомами углерода и кетона с тремя атомами углерода. Как же их можно синтезировать? Реактив Гриньяра можно получить только из соответствующего алкилгалогенида, *н*-бутилбромида, который в свою очередь синтезируют из спирта, *н*-бутилового спирта. Ацетон можно получить из изопропилового спирта. Объединив эти синтезы, получаем следующую схему:

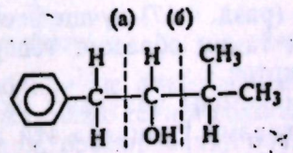


Будем считать, что, кроме этих спиртов с четырьмя или меньшим числом атомов углерода, имеется бензол и толуол и что требуется получить 1-фенил-3-метилбутанол-2. Сначала напишем структурную формулу этого спирта и пойдем от конечного вещества к исходным. Для синтеза вторичного спирта необходимы реактив Гриньяра и альдегид, и опять возможны два пути: можно считать, что молекула построена в результате соединения по связи (а) С-1 и С-2 или (б) С-2 и С-3.



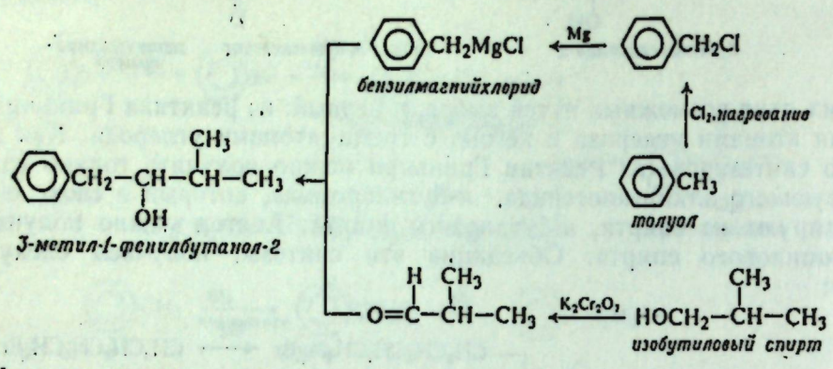
3-метил-1-фенилбутанол-2

Из двух возможных путей мы выбираем первый, поскольку в этом случае требуется соединение, в котором с бензольным кольцом связан один атом углерода. Это толуол.



Таким образом, нам необходим альдегид с четырьмя атомами углерода и бензилмагнийхлорид. Альдегид можно легко получить из изобутилового спирта. Бензилмагнийхлорид синтезируют из хлористого бензила, который в свою

очередь получают реакцией свободнорадикального хлорирования толуола. Схема синтеза закончена.



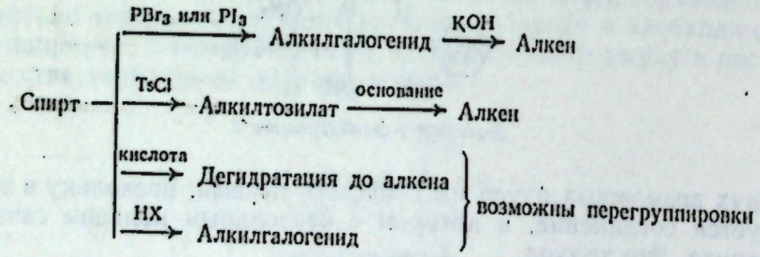
Итак, нам известны пути синтеза сложных спиртов из простых. Как же их можно использовать?

16.10. Синтезы с использованием спиртов

Спирты, способы получения которых уже известны, можно превратить в другие соединения, имеющие такой же углеродный скелет; из сложных спиртов можно получить сложные альдегиды, кетоны, кислоты, галогениды, алкены, алкины, алканы и т. д.

Алкилгалогениды получают из спиртов действием галогеноводородов или галогенидов фосфора. Часто предпочитают использовать галогениды фосфора, потому что они менее склонны вызывать перегруппировки (разд. 16.4).

Алкены получают либо непосредственно дегидратацией спиртов, либо дегидрогалогенированием промежуточных алкилгалогенидов; чтобы избежать перегруппировки, часто проводят дегидрогалогенирование алкилгалогенидов, хотя этот путь включает дополнительную стадию (иногда в реакции элиминирования используют алкилсульфонаты, разд. 21.8).



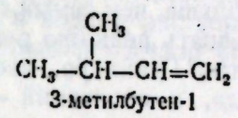
Как известно, алканы (разд. 4.17) лучше всего получать гидрированием соответствующих алкенов; таким образом, теперь мы имеем путь синтеза сложных алканов из спиртов.

Сложные альдегиды и кетоны получают окислением соответствующих спиртов. Реакцией с реактивами Гриньяра эти альдегиды и кетоны можно превратить в еще более сложные спирты и т. д.

Если есть время, необходимые неорганические реагенты и один спирт — этанол, то из этих реагентов (разд. 15.6) можно синтезировать все алифатические, а также и ароматические соединения, которые не были получены раньше.

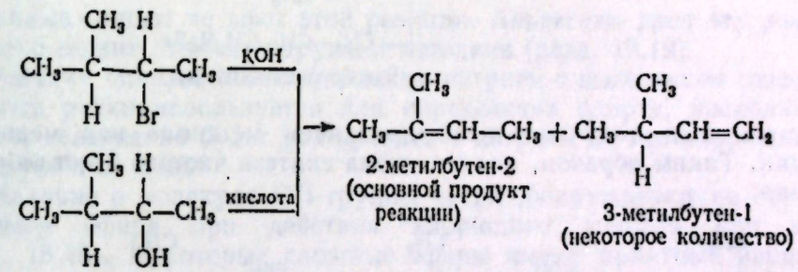
При планировании синтеза других типов соединений, как и в случае спиртов, также идут от конечного вещества к исходному. Обычно стараются ограничить синтез возможно меньшим числом стадий, но тем не менее не следует жертвовать чистотой ради времени. Например, если возможна перегруппировка, то лучше получать алкен в две стадии через галогенид, а не в одну стадию дегидратацией спирта.

Предположим, что имеются спирты с четырьмя или меньшим числом атомов углерода, бензол и толуол; необходимо получить 3-метилбутен-1.

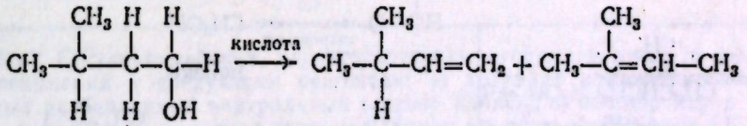


3-метилбутен-1

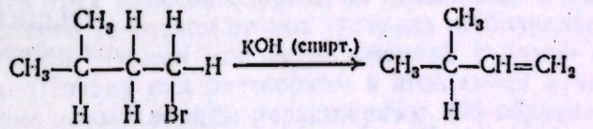
Его можно синтезировать дегидрогалогенированием алкилгалогенида с таким же углеродным скелетом или дегидратацией спирта. Если галоген или гидроксильная группа присоединены к С-2, то образуется некоторое количество нужного продукта, но значительно больше его изомера, 2-метилбутена-2



Следует взять соединение, в котором функциональная группа связана с С-1. Однако в случае спирта происходит перегруппировка, приводящая к наиболее устойчивому 2-метилбутену-2,



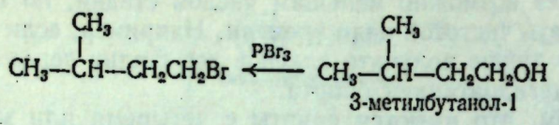
и только при дегидрогалогенировании 1-бром-3-метилбутана образуется нужный продукт в чистом виде



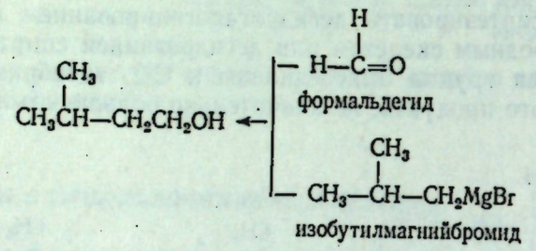
1-бром-3-метилбутан — 3-метилбутен-1

Как же получить необходимые алкилгалогениды? Конечно, не бромированием алкана, поскольку, даже если и возможно каким-то образом получить соответствующий алкан, бромирование почти целиком пройдет по третичному атому углерода с образованием ненужного продукта. (Хлорирование привело бы к требуемому хлориду, но в небольшом количестве и в смеси с другими соединениями.) Как обычно, алкилгалогенид получают из соответствующего спирта, в данном случае из 3-метилбутанола-1. Поскольку это первичный спирт (без разветвления около ОН-группы) и, следовательно,

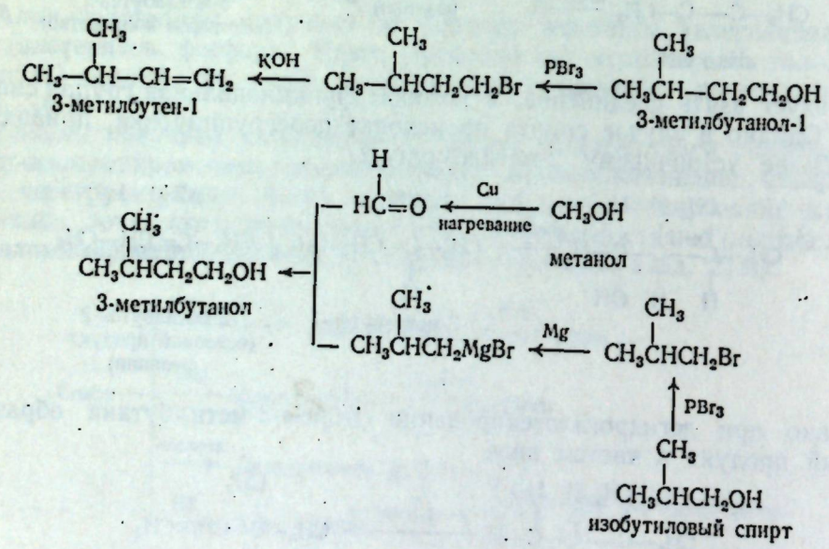
образование протекает не через стадию карбониевого иона, перегруппировка мало вероятна; можно использовать бромистый водород или PBr_3.



Как же получить 3-метилбутанол-1? Это первичный спирт, и он содержит на один атом углерода больше, чем самый большой из имеющихся спиртов; поэтому следует использовать реакцию реактива Гриньяра с формальдегидом. Необходимый реактив Гриньяра, изобутилмагнийбромид, можно получить из изобутилбромида, а последний — из изобутилового спирта.



Формальдегид получают дегидрированием метанола над медью при нагревании. Таким образом, полная схема синтеза чистого 3-метилбутена-1 следующая:



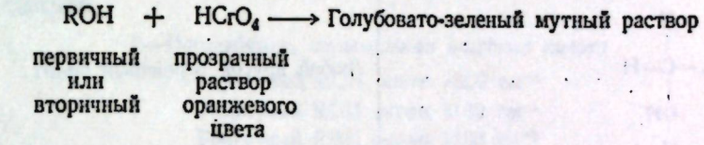
16.11. Анализ спиртов. Характерные реакции. Проба Лукаса. Иодоформная реакция

Спирты растворимы в холодной концентрированной серной кислоте. Это свойство характерно также для алкенов, аминов и практически для всех соединений, содержащих кислород, а также для легкосульфируемых соединений. (Спирты, как и другие кислородсодержащие соединения, образуют оксониевые соли, которые растворимы в сильнополярной серной кислоте.)

Спирты не окисляются холодным разбавленным нейтральным раствором перманганата (хотя первичные и вторичные спирты окисляются в более жестких условиях). Спирты часто содержат примеси (разд. 6.23), которые окисляются в этих условиях, и поэтому реакцию с перманганатом следует интерпретировать с осторожностью.

Спирты не обесцвечивают раствора брома в четыреххлористом углероде. С помощью этой реакции спирты можно отличить от алкенов и алкинов.

Кроме того, спирты можно отличить от алкенов и алкинов — и в действительности от почти любого другого класса соединений — по их окислению хромовым ангидридом CrO_3 в водном растворе серной кислоты: в течение *двух секунд* прозрачный оранжевый раствор становится голубовато-зеленым и мутнеет.



Третичные спирты не дают этой реакции. Альдегиды дают эту реакцию, но их легко можно отличить другими методами (разд. 19.19).

Реакция спиртов с металлическим натрием с выделением газообразного водорода редко используется для определения спирта, поскольку любое *влажное* соединение будет реагировать с натрием до тех пор, пока не прореагирует вся вода.

Наличие в молекуле OH-группы часто обнаруживают по образованию сложного эфира при действии хлористого ацетила или ангидрида (разд. 18.16). Некоторые сложные эфиры имеют приятный запах; другие представляют собой твердые вещества с четкими температурами плавления, и их можно использовать в качестве производных для идентификации. (Если установлены молекулярные формулы исходного и конечного веществ, то можно рассчитать, сколько имеется OH-групп.)

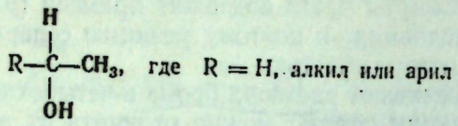
Задача 16.10. Составьте таблицу, характеризующую отношение каждого уже изученного класса соединений к следующим реагентам: а) холодная концентрированная H_2SO_4; б) холодный разбавленный нейтральный раствор $KMnO_4$; в) раствор Br_2 в CCl_4; г) раствор CrO_3 в H_2SO_4; д) холодная дымящая серная кислота; е) $CHCl_3 + AlCl_3$; ж) металлический натрий.

Является ли спирт первичным, вторичным или третичным, можно установить с помощью пробы Лукаса, которая основана на различной реакционной способности трех классов спиртов по отношению к галогеноводородам (разд. 16.4). Спирты (с числом атомов углерода не более шести) растворимы в *реактиве Лукаса* — смеси концентрированной соляной кислоты и хлористого цинка. (Почему они растворимы в этой смеси лучше, чем в воде?) Соответствующие алкилхлориды нерастворимы. Об образовании галогенида из спирта можно судить по помутнению раствора вследствие выделения хлорида; следовательно, время, необходимое для появления мути, является мерой реакционной способности спирта.

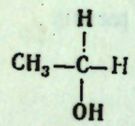
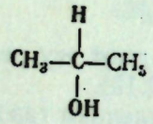
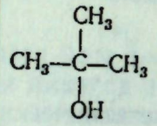
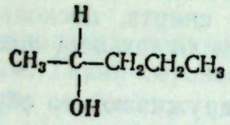
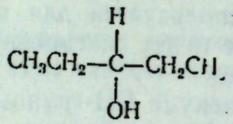
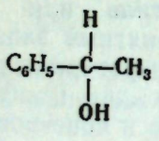
Третичные спирты реагируют с реактивом Лукаса сразу же, вторичные — в течение 5 мин, а первичные спирты при комнатной температуре заметно не реагируют. Выше уже говорилось о том, что бензиловый и аллиловый спирты реагируют с реактивом Лукаса с такой же скоростью, как третичные спирты; хлористый аллил, однако, растворим в реагенте. (Почему?)

О наличии в спирте одной определенной структурной единицы можно

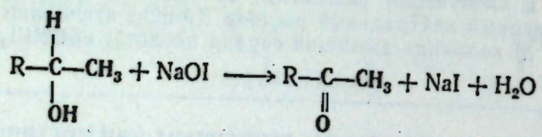
судить по иодоформной реакции. Спирт обрабатывают иодом и едким натром (гипоиодитом натрия NaOI); спирты, имеющие структуру



дают желтый осадок иодоформа CHI_3, т. пл. 119 °С, например:

Положительная иодоформная реакция	Не дают положительной иодоформной реакции
	Любой другой первичный спирт
	
	
	$C_6H_5CH_2CH_2OH$

Реакция протекает через стадии окисления, галогенирования и расщепления



осадок желтого цвета

Как и следовало ожидать на основании написанных уравнений, соединение, имеющее структуру $R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_3$ (R = H, алкил или арил), также дает положительную реакцию с NaOI (разд. 19.19).

Иногда эту реакцию используют не как характерную пробу, а для синтеза карбоновой кислоты RCOOH. В этих случаях применяют более дешевые гипобромиты и гипохлориты.

16.12. Спектральный анализ

Инфракрасные спектры. В ИК-спектре спирта с водородной связью наиболее характерной является сильная широкая полоса в области 3200—3600 $см^{-1}$, вызванная колебаниями О—Н-группы (рис. 16.1).

О—Н-колебание, *интенсивная широкая полоса*

Спирты ROH (или фенолы ArOH) 3200—3600 $см^{-1}$.

(Мономерный спирт, как обсуждалось в разд. 15.5, дает узкую полосу, положение которой изменяется в области 3610—3640 $см^{-1}$.)

Другая интенсивная широкая полоса, обусловленная С—О-колебанием, появляется в области 1000—1200 $см^{-1}$; значение частоты зависит от природы спирта

С—О-колебание, *интенсивная широкая полоса*

Первичный ROH около 1050 $см^{-1}$
Вторичный ROH около 1100 $см^{-1}$
Третичный ROH около 1150 $см^{-1}$
ArOH около 1230 $см^{-1}$

Для фенолов (ArOH) характерны обе эти полосы, но полоса, соответствующая С—О-колебаниям, появляется при более высоких частотах. В спектрах простых эфиров имеется С—О-колебание, но отсутствует О—Н-колеба-

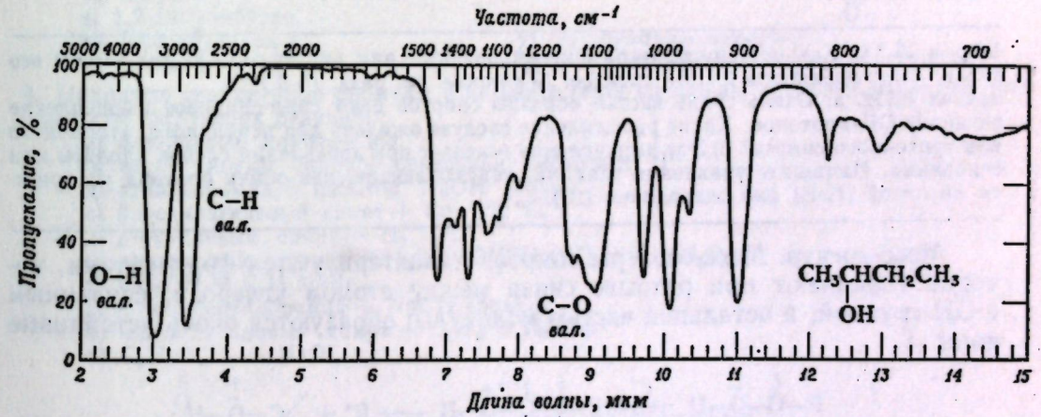


Рис. 16.1. Инфракрасные спектры *втор*-бутилового и бензилового спиртов.

ние. В спектрах карбоновых кислот и сложных эфиров, помимо C—O-колебания, наблюдается еще характеристическое поглощение группы C=O (для сравнения некоторых кислородсодержащих соединений см. табл. 20.4).

ПМР-спектры. В ПМР-спектре поглощение гидроксильного протона (O—H) сдвинуто в слабое поле вследствие наличия водородной связи. Наблюдаемый химический сдвиг зависит от силы водородной связи, которая в свою очередь зависит от температуры, концентрации и природы растворителя (разд. 15.5). В результате сигнал может появиться где-то в области τ 5—9 (δ 1—5). Он может маскироваться пиками протонов алкильных групп, но его присутствие часто обнаруживается при подсчете числа протонов.

Гидроксильный протон обычно дает синглет в ПМР-спектре: этот сигнал не расщепляется соседними протонами и не расщепляет их сигналы. Обмен протонов между двумя (идентичными) молекулами спирта

$$R^*—O—H^* + R—O—H \longrightarrow R^*—O—H + R—O—H^*$$

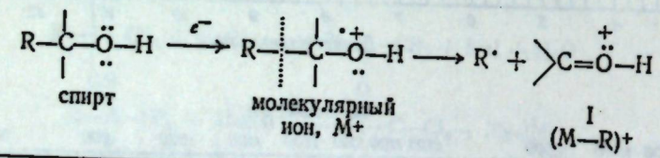
происходит настолько быстро, что протон (в данный момент в одной молекуле, а в следующий — в другой) не может «видеть» соседние протоны в их различных комбинациях ориентации спинов; он «видит» их в одной *усредненной* ориентации.

Кислород спирта, в основном вследствие его индуктивного эффекта, вызывает сдвиг сигналов соседних протонов в слабое поле: сдвиг, примерно равный сдвигам, вызываемым другими электроотрицательными атомами (табл. 13.4).

Задача 16.11. Как можно сдвинуть замаскированный пик протона O—H так, чтобы его можно было наблюдать в ПМР-спектре? (*Указание*: см. разд. 15.5.)

Задача 16.12. а) Очень сухие чистые образцы спиртов дают спин-спиновое расщепление сигналов OH-протонов. Какое расщепление следует ожидать для первичного, вторичного или третичного спирта? б) Это расщепление исчезает при добавлении следов кислоты или основания. Напишите уравнения реакций, показывающие, как обмен протона ускоряется кислотой (H:B) или основанием (:B).

Масс-спектр. Масс-спектры спиртов характеризуются фрагментами, которые возникают при разрыве связи между атомом углерода, связанным с OH-группой, и остальной частью молекулы; образуются очень устойчивые ионы I.



Задача 16.13. Как объяснить необычную устойчивость ионов типа I? (*Указание*, см. разд. 11.18.)

Задача 16.14. а) Какой ион дает основной пик в масс-спектре каждого из следующих спиртов: *н*-бутиловый спирт, *m/e* 31; *втор*-бутиловый спирт, *m/e* 45; *трет*-бутиловый спирт, *m/e* 59? б) Как объяснить тот факт, что в случае этилового спирта для основного пика *m/e* 31, а не *m/e* 45? в) Как объяснить, что в отличие от *н*-пропилового спирта аллиловый спирт дает основной пик при *m/e* 57, а не при *m/e* 31?

Задача 16.15. Как объяснить появление следующих довольно интенсивных пиков в масс-спектрах следующих спиртов: этилового спирта, *m/e* 28; *н*-пропилового спирта, *m/e* 42; *н*-бутилового спирта, *m/e* 56?

ЗАДАЧИ

1. Вернитесь к изомерным пентиловым спиртам в задаче 1(а) (стр. 498). а) Какие из них дадут положительную иодоформную реакцию? б) Как каждый спирт будет относиться к реактиву Лукаса? в) Как каждый спирт будет реагировать с хромовым ангидридом?

г) Предложите схемы возможных синтезов каждого спирта, исходя из спиртов с четырьмя или меньшим числом атомов углерода и используя необходимые неорганические реагенты.

2. Напишите структурные формулы и назовите основные продукты, образующиеся при реакции (если она идет) циклогексанола со следующими реагентами:

а) холодной конц. H_2SO_4,
б) H_2SO_4, нагревание,
в) холодным разбавленным раствором $KMnO_4$,
г) CrO_3, H_2SO_4,
д) Br_2/CCl_4,
е) конц. водным раствором HBr,
ж) $P + I_2$,
з) Na,
и) CH_3COOH, H^+,
к) H_2, Ni,
л) CH_3MgBr,
м) Cu, 250 °C,
н) NaOH (водн.),
о) продукт (е) + Mg,
п) продукт (о) + продукт (м),
р) продукт (б) + Br_2/CCl_4,
с) продукт (б) + C_6H_6, HF,
т) продукт (б) + H_2, Ni,
у) продукт (е) + HNO_3/H_2SO_4,
ф) продукт (б) + N-бромсукцинимид,
х) продукт (б) + $CHCl_3$ + + *трет*-C_4H_9OK,
ц) продукт (м) + C_6H_5MgBr.

3. Предложите схему возможного в лаборатории синтеза приведенных ниже соединений, исходя из *н*-бутилового спирта и используя любые необходимые неорганические реагенты. Помните основные правила разд. 16.9 и 16.10.

а) *н*-бутилбромид,
б) бутен-1,
в) кислый *н*-бутилсульфат,
г) *н*-бутилат калия,
д) *н*-масляный альдегид $CH_3CH_2CH_2CHO$,
е) *н*-масляная кислота $CH_3CH_2CH_2COOH$,
ж) *н*-бутан,
з) 1,2-дибромбутан,
и) 1-хлорбутанол-2,
к) бутин-1,
л) этилциклопропан,
м) бутандиол-1,2 $CH_3CH_2CH(OH)CH_2OH$,
н) *н*-октан,
о) октин-3,
п) *цис*-октен-3,
р) *транс*-октен-3,
с) октанол-4,
т) октанон-4 $CH_3CH_2CH_2CH_2CCH_2CH_2CH_3$ (O),
у) 5-(*н*-пропил)-нонанол-5,
ф) *н*-бутиловый эфир масляной кислоты.

4. Напишите структурные формулы и назовите (если возможно) основные органические продукты следующих реакций:

а) бензиловый спирт + Mg,
б) изобутиловый спирт + бензойная кислота + H^+,
в) этиленбромид + избыток NaOH (водн.),
г) β-фенилэтиловый спирт + Cu, 250 °C,
д) *н*-бутиловый спирт + H_2, Pt,
е) кротиловый спирт ($CH_3CH=CHCH_2OH$) + Br_2/H_2O,
ж) $CH_3OH + C_2H_5MgBr$,
з) *п*-бромбензилбромид + NaOH (водн.),
и) *трет*-бутиловый спирт + $C_6H_6 + H_2SO_4$,
к) $C_6H_5CCH_3 + NaOI$. (O)

5. Закончите следующие реакции и расставьте коэффициенты:

а) циклогексен + холодный разбавленный $KMnO_4$;
б) циклогексен + $KMnO_4 + H_2SO_4$ + нагревание;
в) *п*-нитротолуол + $K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$;
г) *о*-нитроэтилбензол + $KMnO_4 + KOH$;
д) циклопентен + надмуравьиная кислота;
е) 3-метилбутанол-2 + $K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$;
ж) 3-метилбутанол-1 + $K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 \longrightarrow C_5H_{10}O_2$;
з) 3-метилбутанол-2 + I_2 + NaOH;
и) аллилбензол + $HNO_3 \longrightarrow$ бензойная кислота + $CO_2 + NO_2$.

6. Сообщалось, что «Джемини VII» стартовал, имея на борту 148 кг жидкого топлива—метилгидразина CH_3NHNH_2. Это топливо окисляется двуокисью азота N_2O_4. Предполагая, что окисление происходит до азота, двуокиси углерода и воды, рассчитайте, сколько N_2O_4 необходимо для окисления всего топлива?

7. Расположите спирты каждой группы в порядке изменения их реакционной способности по отношению к водному раствору HBr.

а) изомерные пентиловые спирты [задача 1(а), стр. 498]. (*замечание*: возможно, их необходимо объединить в группы с примерно одинаковой реакционной способностью);
б) 1-фенилпропанол-1, 3-фенилпропанол-1, 1-фенилпропанол-2;
в) бензиловый, *п*-цианбензиловый и *п*-оксибензиловый спирты;
г) бутен-2-ол-1, бутен-3-ол-1;
д) циклопентилкарбинол, 1-метилциклопентанол, *транс*-2-метилциклопентанол;

е) бензиловый спирт, дифенилкарбинол, метанол, трифенилкарбинол.

8. Расположите спирты в каждой группе в порядке изменения их кислотности.
   а) диметилэтилкарбинол, изопентиловый, 3-метилбутанол-2,
   б) бензиловый, *п*-хлорбензиловый и *п*-этилбензиловый.

9. Объясните следующий порядок изменения кислотности: трифенилметан > дифенилметан > толуол > *н*-пентан. (*Указание*: см. разд. 16.6 и 12.24.)

10. Напишите последовательность реакций, которая лучше всего объясняет следующие факты:

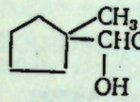
а) из 3-метилбутена-1 и HCl образуются 3-хлор-2-метилбутан и 2-хлор-2-метилбутан;

б) пентанол-2 и пентанол-3 при реакции с HCl дают 2- и 3-хлорпентаны;

в) 2,2,4-триметилпентанол-3 $\xrightarrow{Al_2O_3,\ \text{нагревание}}$ 2,4,4-триметилпентен-1 + 2,3,4-триметилпентен-2 + 2,3,4-триметилпентен-1 + 3-метил-2-изопропилбутен-1 + 3,3,4-триметилпентен-1;

г) 2,2-диметилциклогексанол $\xrightarrow{H^+}$ 1,2-диметилциклогексан + 1-изопропилциклопентен (*указание*: используйте модели);

д) циклобутилдиэтилкарбинол $\xrightarrow{H^+}$ 1,2-диэтилциклопентен;

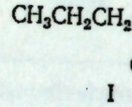
е)  $\xrightarrow{H^+}$ 1,2-диметилциклогексен.

11. Приведите схемы возможных в лаборатории синтезов следующих соединений, исходя из циклогексанола и любых необходимых алифатических, ароматических и неорганических реагентов:

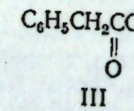
а) циклогексанона ($C_6H_{10}O$),
б) бромциклогексана,
в) 1-метилциклогексанола,
г) 1-метилциклогексена,
д) *транс*-2-метилциклогексанола,
е) циклогексилметилкарбинола,
ж) *транс*-1,2-дибромциклогексана,
з) циклогексилкарбинола,
и) 1-бром-1-фенилциклогексана,
к) циклогексанкарбоновой кислоты,
л) адипиновой кислоты $HOOC(CH_2)_4COOH$,
м) норкарана (стр. 448).

12. Приведите схемы возможных в лаборатории синтезов следующих соединений, исходя из бензола, толуола и спиртов с четырьмя или меньшим числом атомов углерода:

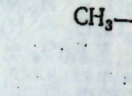
а) 2,3-диметилбутанола-2
б) 2-фенилпропанола-2,
в) 2-фенилпропена,
г) 2-метилбутена-1,
д) изопентана,
е) 1,2-дибром-2-метилбутана,
ж) гексанола-3,
з) гексанона-3 (I),
и) 4-этилгептанола-4,
к) 2-бром-2-метилгексана,
л) метилацетилена,
м) *транс*-1,2-диметилциклопропана,
н) 1-хлор-1-фенилэтана(α-фенетилхлорида),
о) *втор*-бутилбензола,
п) метилизопропилкетона(II),
р) 2-метилгексана,
с) метилбензилкетона(III),
т) 2,3-дифенилбутана,
у) 2-бром-1-фенилпропана,
ф) гептина-3,
х) этилового эфира пропионовой кислоты (IV).



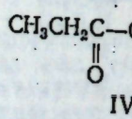
I



III



II



IV

13. Соединения, меченные в различных положениях изотопами, используются для установления механизмов реакций и распределения различных соединений в биологических системах. Как можно синтезировать каждое из следующих меченых соединений, используя $^{14}CH_3OH$ в качестве источника ^{14}C и D_2O в качестве источника дейтерия?

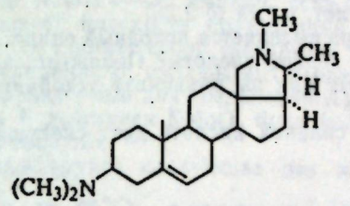
а) 2-метилпропанол-1-[1-^{14}C] $(CH_3)_2CH^{14}CH_2OH$,
б) 2-метилпропанол-1-[2-^{14}C] $(CH_3)_2{}^{14}CHCH_2OH$,
в) 2-метилпропанол-1-[3-^{14}C] $^{14}CH_3CH(CH_3)CH_2OH$,
г) пропен-1-[1-^{14}C] $CH_3CH{=}{}^{14}CH_2$,
д) пропен-1-[2-^{14}C] $CH_3{}^{14}CH{=}CH_2$,

е) пропен-1-[3-^{14}C] $^{14}CH_3CH{=}CH_2$,
ж) C_6H_5D,
з) $C_6H_5CH_2D$,
и) *п*-$DC_6H_4CH_3$,
к) $CH_3CH_2CHD^{14}CH_3$.

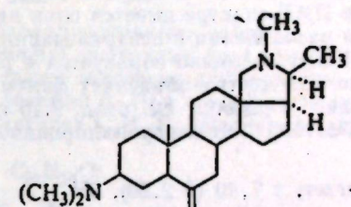
16. Укажите все стадии приведенных ниже превращений (можно использовать любые органические и неорганические реагенты):

а) $\Delta^{9(11)}$-андростен (стр. 499) в насыщенное 11-кетопроизводное;

б)

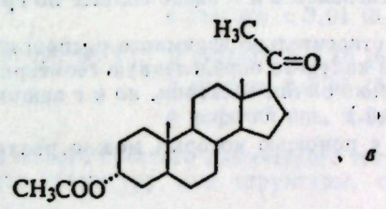


конессин

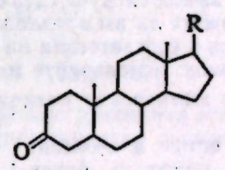


3β-диметиламинокопанинон-6

в)



5α-прегнанол-3α-он-20 (ацетат)



холестанон-3

где R = $-CH(CH_3)CH_2CH_2CH(CH_3)_2$

(*Указание*: $CH_3COOCH_3 + H_2O \xrightarrow[\text{нагревание}]{OH^-} CH_3COO^- + CH_3OH$.)

15. Укажите строение всех соединений (от А до ЕЕ).

а) этилен + Cl_2 (водн.) ⟶ А (C_2H_5OCl),
   А + $NaHCO_3$ (водн.) ⟶ Б ($C_2H_6O_2$);
б) этилен + Cl_2 (водн.) ⟶ А (C_2H_5OCl),
   А + HNO_3 ⟶ В ($C_2H_3O_2Cl$),
   В + H_2O ⟶ Г ($C_2H_4O_3$);
в) пропилен + Cl_2 (600 °C) ⟶ Д (C_3H_5Cl),
   Д + Cl_2 (водн.) ⟶ Е ($C_3H_6OCl_2$),
   Е + NaOH (водн.) ⟶ Ж ($C_3H_6O_2$);
г) аллиловый спирт + Br_2/CCl_4 ⟶ З ($C_3H_6OBr_2$),
   З + HNO_3 ⟶ И ($C_3H_4O_2Br_2$),
   И + Zn ⟶ К ($C_3H_4O_2$);
д) 1,2,3-трибромпропан + KOH (спирт.) ⟶ Л ($C_3H_4Br_2$),
   Л + NaOH (водн.) ⟶ М (C_3H_5OBr),
   М + KOH (спирт.) ⟶ Н (C_3H_4O);
е) 2,2-дихлорпропан + NaOH (водн.) ⟶ [О ($C_3H_8O_2$)] ⟶ П (C_3H_6O);
ж) пропин + Cl_2 (водн.) ⟶ [Р ($C_3H_6O_2Cl_2$)] ⟶ С ($C_3H_4OCl_2$),
   С + Cl_2 (водн.) ⟶ Т ($C_3H_3OCl_3$),
   Т + NaOH (водн.) ⟶ $CHCl_3$ + У ($C_2H_3O_2Na$);
з) циклогексен + $KMnO_4$ ⟶ Ф ($C_6H_{12}O_2$),
   Ф + CH_3COOH, H^+ ⟶ Х ($C_{10}H_{16}O_4$);
и) Ц ($C_3H_8O_3$) + CH_3COOH, H^+ ⟶ Ч ($C_9H_{14}O_6$);
к) циклогексанол + $K_2Cr_2O_7$, H^+ ⟶ Ш ($C_6H_{10}O$),
   Ш + *м*-$CH_3C_6H_4MgBr$, затем H_2O ⟶ Щ ($C_{13}H_{16}O$).
   Щ + нагревание ⟶ Э ($C_{13}H_{16}$),
   Э + Ni (300 °C) ⟶ Ю ($C_{13}H_{12}$);
л) (R)-(+)-1-бром-2,4-диметилпентан + Mg ⟶ Я;
   Я + $(CH_3)_2CHCH_2CHO$, затем H_2O ⟶ АА ($C_{12}H_{26}O$), *смесь*,
   АА + CrO_3 ⟶ ББ ($C_{12}H_{24}O$),
   ББ + CH_3MgBr, затем H_2O ⟶ ВВ ($C_{13}H_{28}O$), *смесь*,
   ВВ + I_2, нагревание ⟶ ГГ ($C_{13}H_{26}$), *смесь*.

$$ГГ + H_2, Ni \longrightarrow \underset{\text{оптически активный}}{ДД\ (C_{13}H_{28})} + \underset{\text{оптически неактивный}}{ЕЕ\ (C_{13}H_{28})}$$

16. Трициклопропилкарбинол (R_3COH, R=циклопропил) дает сложный ЯМР-спектр в области τ 8,9—9,8 (δ 0,2—1,1) и прозрачен в близкой ультрафиолетовой области. Раствор спирта в концентрированной H_2SO_4 имеет следующие свойства:

1) понижение температуры замерзания соответствует четырем частицам на одну растворенную молекулу;

2) интенсивное поглощение ($\lambda_{макс}$ 270 нм, $\varepsilon_{макс}$ 22 000);

3) в ПМР-спектре имеется один пик, синглет, τ 7,74 (δ 2,26).

При разбавлении и нейтрализации раствора выделяется исходный спирт.

а) Какое вещество образуется в растворе серной кислоты? Покажите, как образование этого вещества объясняет факты (1)—(3). Как вы объясните устойчивость этого соединения? (*Указание*: см. разд. 9.10 и 12.24.)

б) Раствор 2-циклопропилпропанола-2 в сильной кислоте дает следующий ПМР-спектр:

a синглет, τ 7,40 (δ 2,60), 3H

b синглет, τ 6,86 (δ 3,14), 3H

c мультиплет, τ 6—6,5 (δ 3,5—4), 5H

Аналогичный раствор 2-циклопропил-1,1,1-тридейтеропропанола-2 дает аналогичный спектр, за исключением того, что площади сигналов *a* и *b* вдвое больше по сравнению с предыдущим.

Какой общий вывод следует сделать относительно взаимного расположения двух метильных групп? Можете ли вы предложить какую-то определенную геометрию молекулы, которая находится в соответствии не только с этим спектром, но и с вашим ответом на вопрос (а)? (*Указание*: используйте модели.)

17. Опишите простые химические реакции, с помощью которых можно различить следующие соединения:

а) *н*-бутиловый спирт и *н*-октан,
б) *н*-бутиловый спирт и октен-1
в) *н*-бутиловый спирт и бромистый *н*-пентил,
г) *н*-бутиловый спирт и бутен-3-ол-1,
д) бутен-3-ол-1 и бутен-2-ол-1,
е) пентанол-3 и пентанол-1,
ж) пентанол-3 и пентанол-2,
з) 3-фенилпропанол-1 и коричный спирт (3-фенилпропен-2-ол-1),
и) циклогексен-2-ол-1, 1-метилциклогексанол и циклогексилкарбинол,
к) *н*-бутиловый и *трет*-пентиловый спирты,
л) *п*-бромбензиловый и *п*-этилбензиловый спирты,
м) α-фенилэтиловый и β-фенилэтиловый спирты.

18. Используя данные приведенной ниже таблицы, укажите, каким спиртом или спиртами являются соединения А — Д. Как вы идентифицируете каждый из них или подтвердите вашу идентификацию? α-Нафтилуретаны легко получаются из большинства спиртов реакцией с α-нафтилизоцианатом (разд. 29.14.)

А: т. кип. 115—117 °С; проба Лукаса — вторичный спирт; 3,5-динитробензоат, т. пл. 95—96 °С.

Б: т. кип. 128—130 °С; отрицательная проба на галоген; проба Лукаса — первичный спирт.

В: т. кип. 128—131 °С; положительная иодоформная реакция.

Г: т. кип. 115—118 °С; 3,5-динитробензоат, т. пл. 60—61 °С.

Спирт	Т. кип., °С	Т. пл. α-нафтилуретана, °С	Т. пл. 3,5-динитробензоата, °С
3-Метилбутанол-2	114	112	76
Пентанол-3	116	71	97
н-Бутиловый спирт	118	71	64
Пентанол-2	119	76	61
1-Хлорпропанол-2	127	—	83
2-Метилбутанол-1	128	97	62
Этиленхлоргидрин	129	191	92
4-Метилпентанол-2	131	38	65
3-Метилбутанол-1	132	67	62
2-Хлорпропанол-1	132	—	76

Д: т. кип. 117—119 °С; α-нафтилуретан, т. пл. 69—71 °С.

19. 1-Хлорпропанол-2, хотя и является вторичным спиртом, с реактивом Лукаса реагирует как первичный спирт. Можете ли вы объяснить его поведение?

20. а) Соединение А, имеющее формулу $C_9H_{12}O$, дает следующие реакции:

1) Na ⟶ медленное выделение газа,
2) уксусный ангидрид ⟶ продукт с приятным запахом,
3) CrO_3/H_2SO_4 ⟶ сразу же появляется голубовато-зеленое окрашивание,
4) горячий $KMnO_4$ ⟶ бензойная кислота,
5) Br_2/CCl_4 ⟶ окраска не исчезает,
6) I_2 + NaOH ⟶ желтый осадок,
7) вращает плоскость поляризации плоскополяризованного света.

Что представляет собой соединение А? Напишите уравнения всех реакций.

б) Соединение Б, являющееся изомером А, также оптически активно. Оно дает все реакции, характерные для соединения А, кроме реакции 6. При осторожном окислении соединения Б действием $KMnO_4$ была получена кислота $C_9H_{10}O_2$. Что представляет собой соединение Б?

21. Идентифицируйте следующие два изомера $C_{20}H_{18}O$:

Изомер А (т. пл. 88 °С): *a* синглет, τ 7,77 (δ 2,23), 1H
b дублет, τ 6,08 (δ 3,92), 1H, $J = 7$ Гц
c дублет, τ 5,02 (δ 4,98), 1H, $J = 7$ Гц
d синглет, τ 3,19 (δ 6,81), 10H
e синглет, τ 3,01 (δ 6,99), 5H

Изомер Б (т. пл. 88 °С): *a* синглет, τ 7,86 (δ 2,14), 1H
b синглет, τ 6,45 (δ 3,55), 2H
c широкий пик, τ 2,75 (δ 7,25), 15H

С помощью какого простого химического теста можно различить эти два изомера?

22. Укажите структуру или структуры, соответствующие каждому ПМР-спектру на рис. 16.2.

23. Укажите структуру или структуры, соответствующие каждому ПМР-спектру на рис. 16.3.

24. При гидрировании соединение А (C_4H_8O) превращается в соединение Б ($C_4H_{10}O$). На основании ИК-спектров А и Б (рис. 16.4) напишите структурные формулы этих соединений.

25. Напишите структуру или структуры для соединения, ИК- и ПМР-спектры которого приведены на рис. 16.5 и 16.6.

26. Гераниол $C_{10}H_{18}O$ — терпен, найденный в розовом масле, — дает ИК- и ПМР-спектры, которые приведены на рис. 16.7. В следующей задаче приведены химические реакции, на основании которых можно сделать вывод о его структуре; прежде чем решать следующую задачу, посмотрим, какую же информацию можно получить только из спектров.

а) Рассмотрите ИК-спектр. Является ли гераниол алифатическим или ароматическим соединением? Какие имеются функциональные группы? Исходя из молекулярной формулы, укажите, какие еще группы должны присутствовать в молекуле? Подтверждается ли наличие этих групп ИК-спектром?

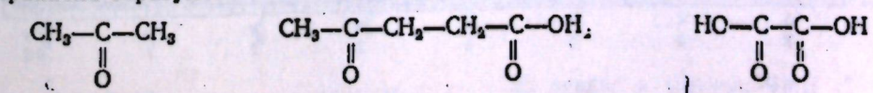
б) В ПРМ-спектре рассчитайте число протонов в каждом сигнале на основании интегральной кривой. Исходя из значений химических сдвигов и данных ИК-спектра, укажите, какой тип протонов вероятнее всего вызывает каждый сигнал.

в) Напишите, какие группы могут присутствовать в молекуле. Сколько имеется (если вообще есть) метильных групп? Метиленовых групп? Винильных или аллильных протонов?

г) Какие взаимоотношения между этими группами можно предположить на основании величин химических сдвигов, расщеплений и т. п.?

д) Напишите структуру или структуры, соответствующие спектрам. Принимая во внимание источник гераниола, можно ли сказать, что некоторые из них более вероятны, чем другие?

27. Гераниол $C_{10}H_{18}O$ — терпен, найденный в розовом масле, — присоединяет две молекулы брома с образованием тетрабромида $C_{10}H_{18}OBr_4$. Его можно окислить в альдегид или карбоновую кислоту с десятью атомами углерода. При окислении в жестких условиях из гераниола образуются



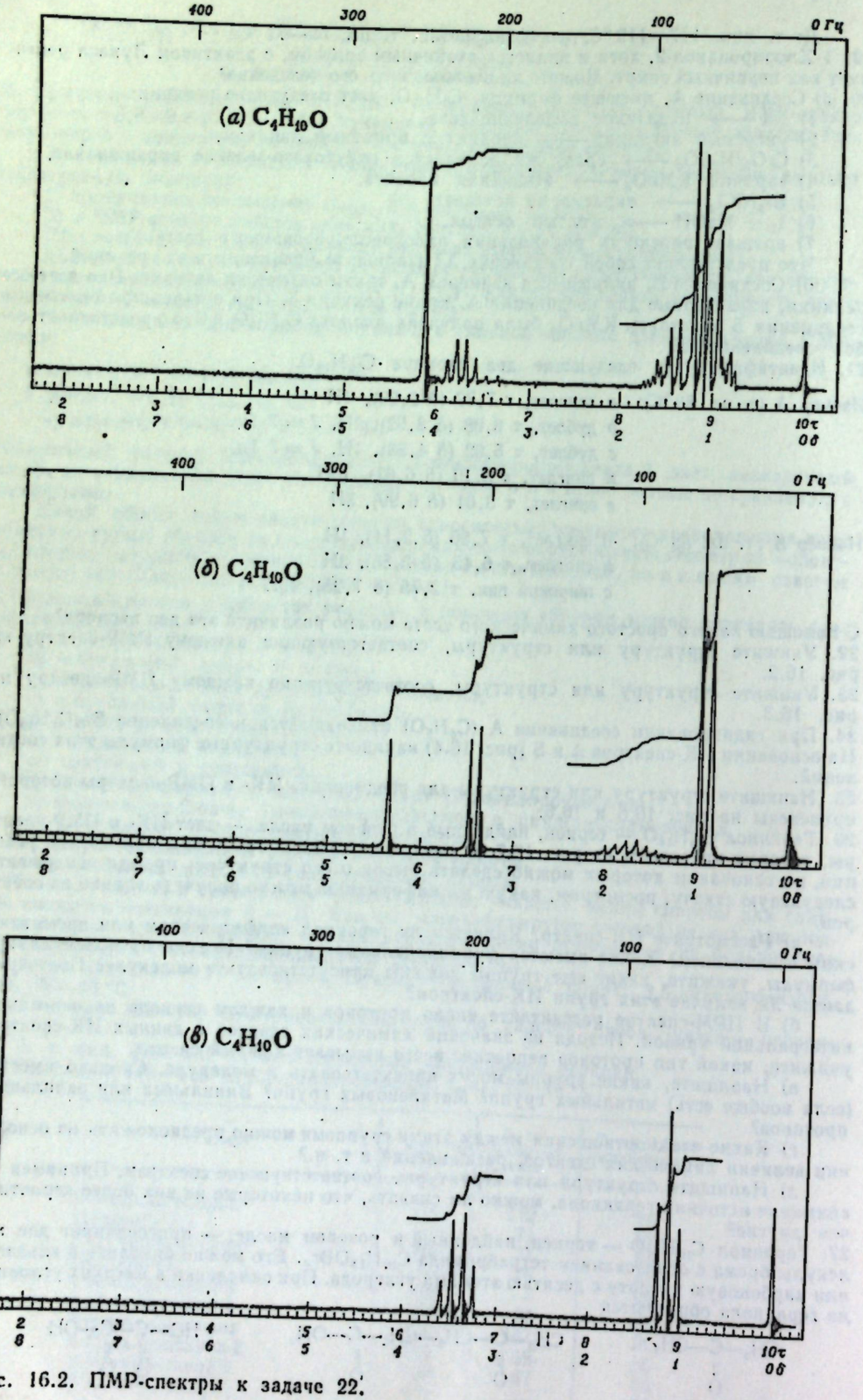


Рис. 16.2. ПМР-спектры к задаче 22.

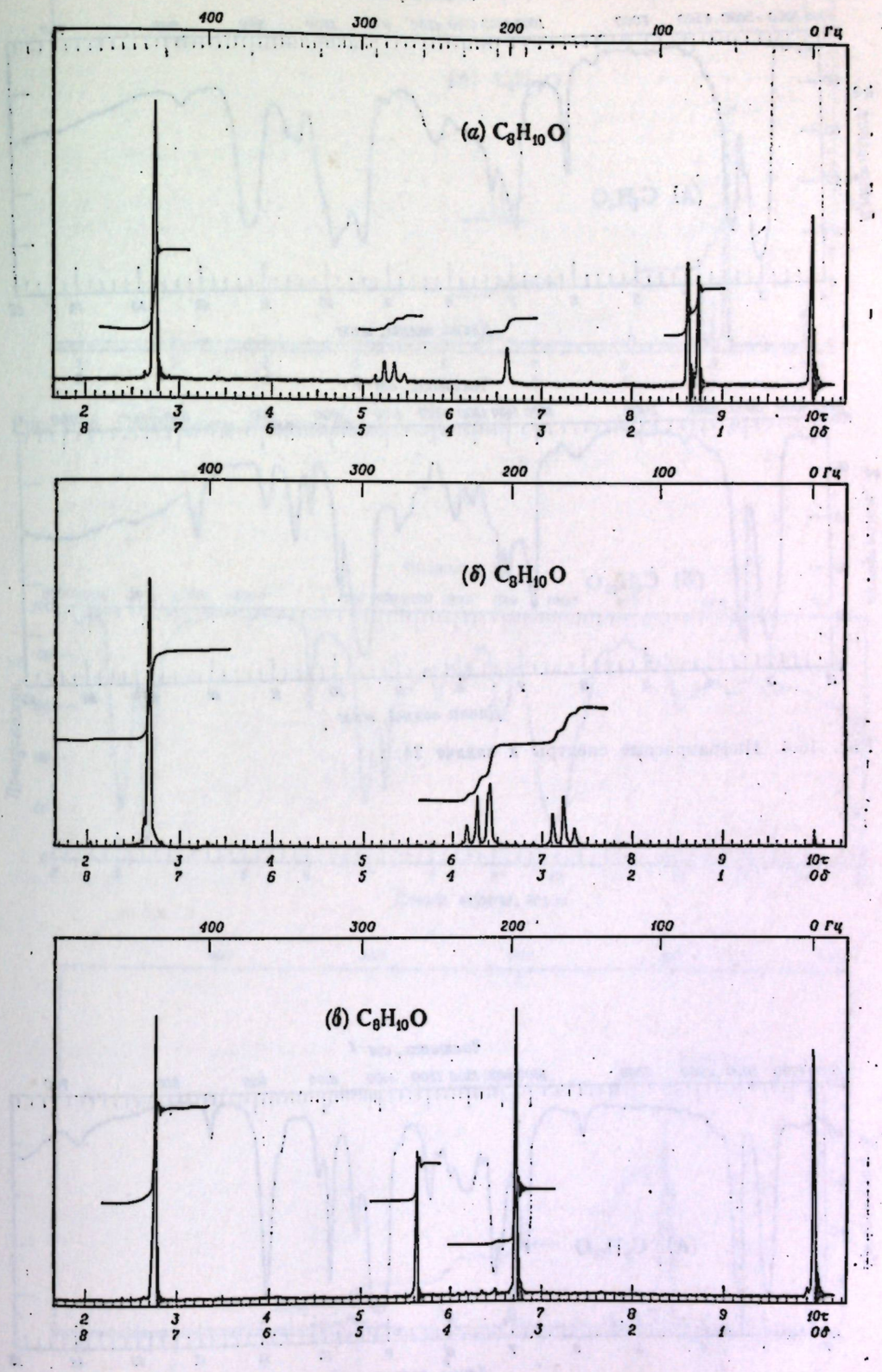


Рис. 16.3. ПМР-спектры к задаче 23.

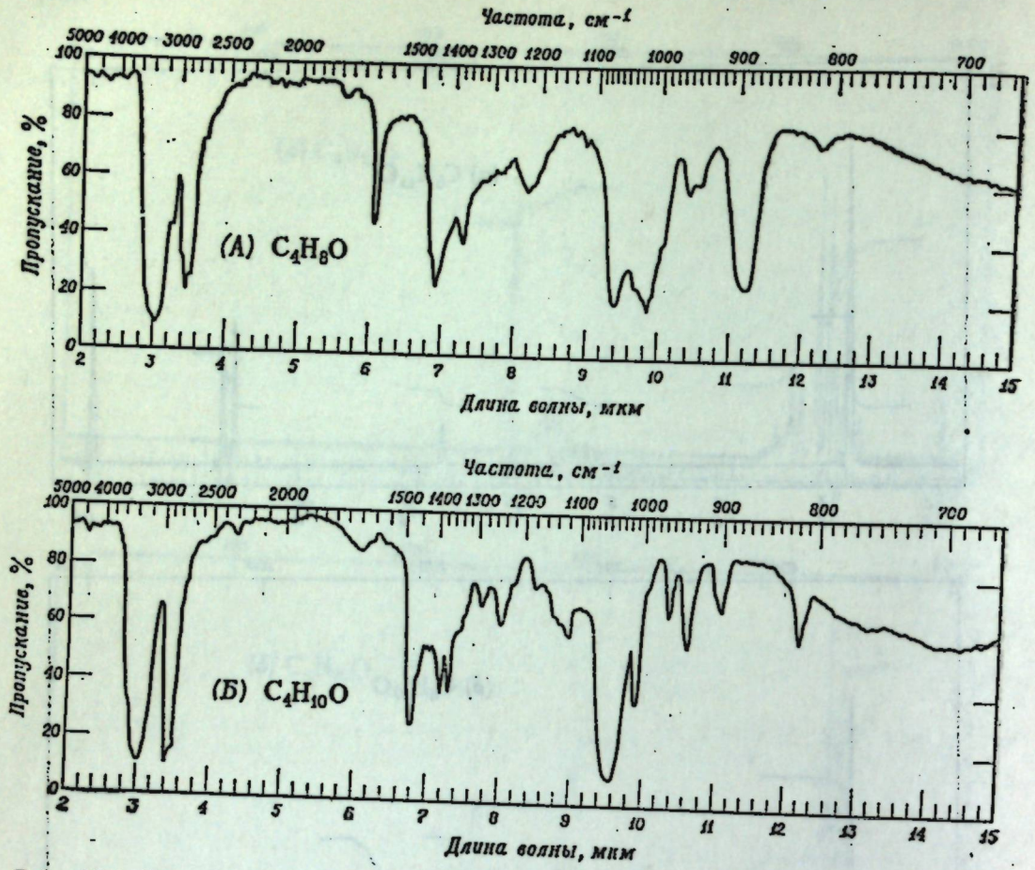


Рис. 16.4. Инфракрасные спектры к задаче 24.

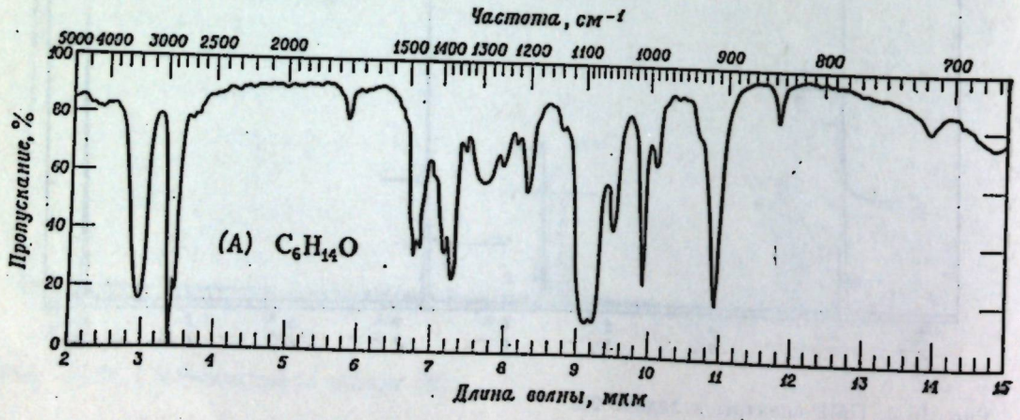


Рис. 16.5. Инфракрасные спектры к задаче 25.

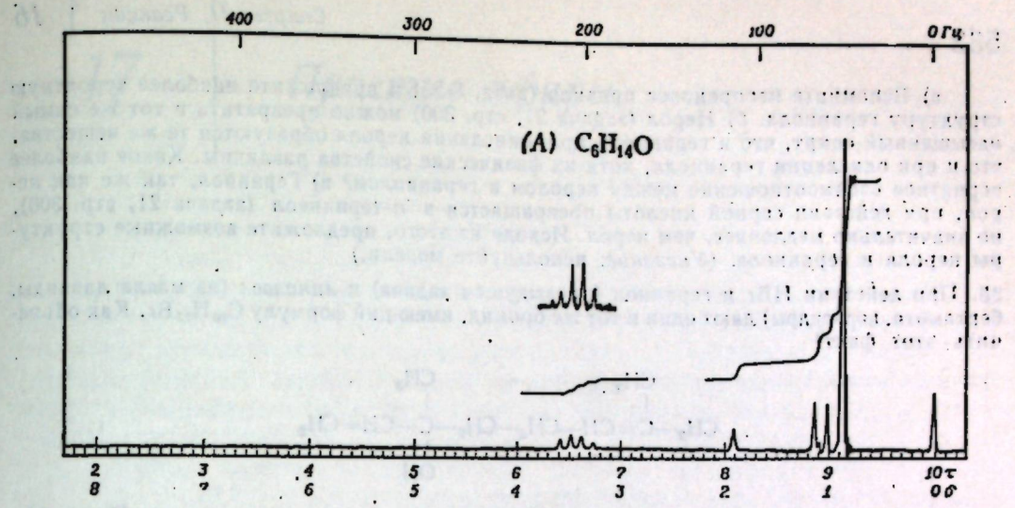
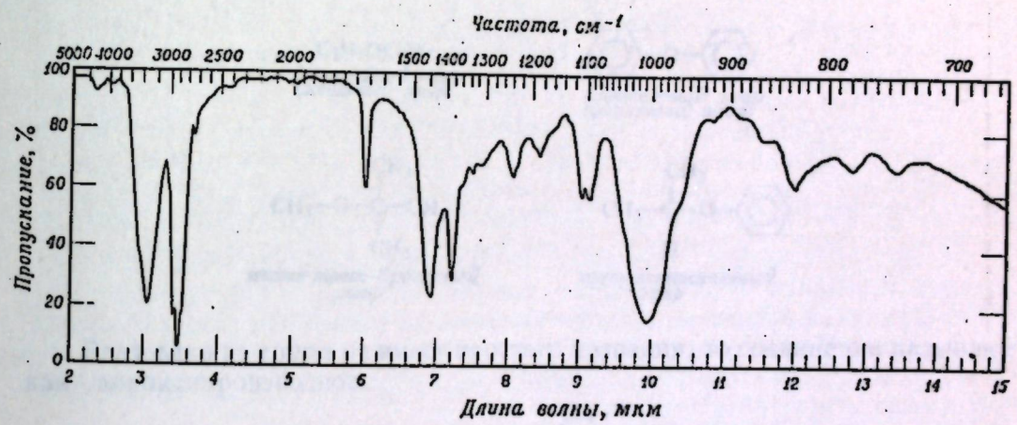


Рис. 16.6. ПМР-спектр к задаче 25.



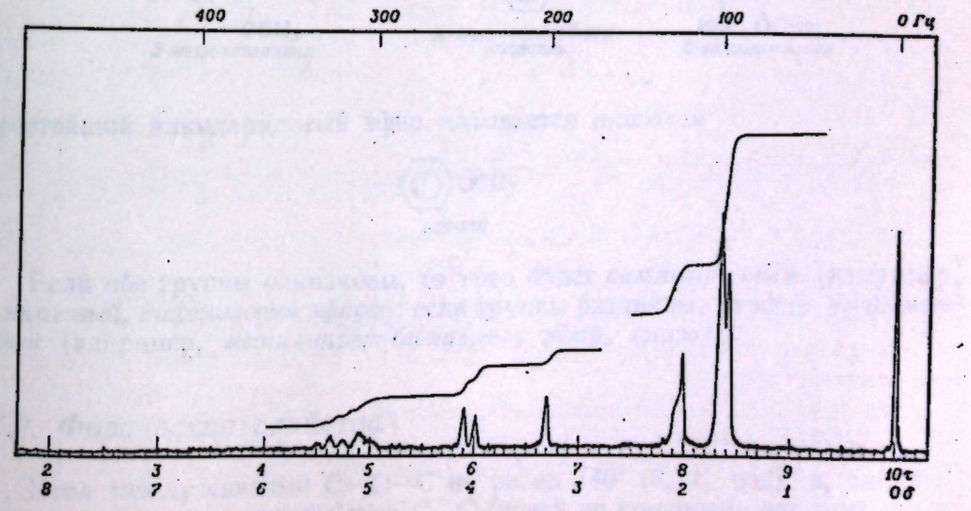
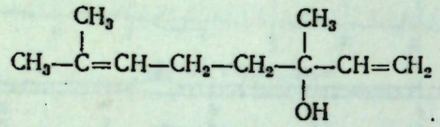


Рис. 16.7. ИК- и ПМР-спектры к задаче 26.

а) Вспомните изопреновое правило (разд. 8.25) и предложите наиболее вероятную структуру гераниола. б) Нерол (задача 21, стр. 300) можно превратить в тот же самый насыщенный спирт, что и гераниол; при окислении нерола образуются те же вещества, что и при окислении гераниола, хотя их физические свойства различны. Какое наиболее вероятное взаимоотношение между неролом и гераниолом? в) Гераниол, так же как нерол, при действии серной кислоты превращается в α-терпинеол (задача 21, стр. 300), но значительно медленнее, чем нерол. Исходя из этого, предложите возможные структуры нерола и гераниола. (*Указание*: используйте модели.)

28. При действии HBr и гераниол (предыдущая задача) и *линалоол* (из масла лаванды, бергамота, кориандры) дают один и тот же бромид, имеющий формулу $C_{10}H_{17}Br$. Как объяснить этот факт?



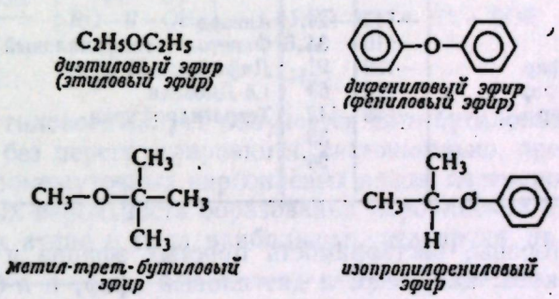
линалоол

17 Простые эфиры

17.1. Строение и номенклатура

Простыми эфирами называются соединения общей формулы R—O—R, Ar—O—R или Ar—O—Ar.

Названия простых эфиров строятся из названия двух групп, связанных с кислородом, и слова *эфир*.



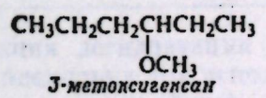
диэтиловый эфир (этиловый эфир)

дифениловый эфир (фениловый эфир)

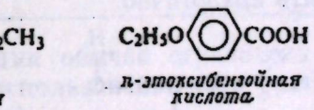
метил-трет-бутиловый эфир

изопропилфениловый эфир

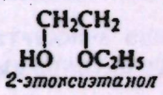
Если одна из групп не имеет простого названия, то соединение называют как алкоксипроизводное.



3-метоксигексан

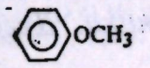


п-этоксибензойная кислота



2-этоксиэтанол

Простейший алкилариловый эфир называется *анизолом*



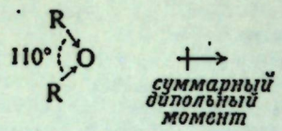
анизол

Если обе группы одинаковы, то эфир будет *симметричным* (например, *диэтиловый, дифениловый эфиры*); если группы различны, то эфир *несимметричен* (например, *метил-трет-бутиловый эфир, анизол*).

17.2. Физические свойства

Угол между связями C—O—C не равен 180° (3,141 рад), и, следовательно, дипольные моменты двух C—O-связей не компенсируют друг друга; вследствие этого простые эфиры имеют небольшой суммарный дипольный

момент (например, 1,18 Д для диэтилового эфира)



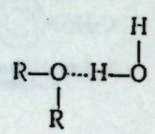
Наличие небольшого дипольного момента существенно не влияет на температуры кипения простых эфиров, которые близки к температурам кипения алканов с таким же молекулярным весом и значительно ниже температур кипения изомерных спиртов (табл. 17.1). Сравните, например, температуры кипения *н*-гептана (98 °С), метил-*н*-пентилового эфира (100 °С) и *н*-гексилового спирта (157 °С). Молекулы спирта ассоциированы за счет образования водородных связей, которых нет в простых эфирах, поскольку в них водород связан только с углеродом (разд. 15.5).

Таблица 17.1

Физические свойства простых эфиров

Название	Т. пл., °С	Т. кип., °С	Название	Т. пл., °С	Т. кип., °С
Диметиловый эфир	—140	—24	Анизол	—37	154
Диэтиловый эфир	—116	34,6	Фенетол (этилфениловый эфир)	—33	172
Ди-*н*-пропиловый эфир	—122	91	Дифениловый эфир	27	259
Диизопропиловый эфир	—60	69	1,4-Диоксан	11	101
Ди-*н*-бутиловый эфир	—95	142	Тетрагидрофуран	—108	66
Дивиниловый эфир		35			
Диаллиловый эфир		94			

С другой стороны, растворимость простых эфиров и спиртов в воде примерно одинакова; например, и диэтиловый эфир, и *н*-бутиловый спирт растворяются в воде в количестве примерно 8 г на 100 г воды. Растворимость низших спиртов в воде объясняют образованием водородных связей между молекулами воды и молекулами спирта; растворимость простых эфиров в воде можно объяснить аналогично:



17.3. Промышленные источники. Дегидратация спиртов

Некоторые симметричные простые эфиры с небольшими алкильными группами, используемые в качестве растворителей, получают в промышленном масштабе. Наиболее важным из них является диэтиловый эфир, применяемый как средство для наркоза, в качестве растворителя для экстракции и получения реактивов Гриньяра, а также диизопропиловый и ди-*н*-бутиловый эфиры.

Эти эфиры получают взаимодействием соответствующих спиртов с серной кислотой. Поскольку молекула воды отщепляется от двух молекул спирта, то реакцию можно рассматривать как реакцию *дегидратации*.

$$2R{-}O{-}H \xrightarrow[\text{нагревание}]{H_2SO_4} R{-}O{-}R + H_2O$$

Образование эфиров, а не алкенов при дегидратации достигается выбором соответствующих условий реакции. Например, этилен получают нагреванием этилового спирта с концентрированной серной кислотой при 180 °С; диэтиловый эфир образуется при нагревании смеси этилового спирта и концентрированной серной кислоты при 140 °С, причем добавляют все время спирт, чтобы он был в избытке.

Образование простого эфира при дегидратации служит примером реакции нуклеофильного замещения, в которой протонированный спирт выступает в качестве субстрата, а вторая молекула спирта — в роли нуклеофила. Реакция может протекать по механизму S_N1 или S_N2 в зависимости от того, потеряет ли протонированный спирт молекулу воды раньше или одновременно с атакой второй молекулой спирта. Вторичные и третичные спирты, вероятно, реагируют по S_N1-механизму

$$ROH + H^+ \rightleftharpoons R\overset{+}{O}H_2$$

$$R\overset{+}{O}H_2 \longrightarrow R^+ \xrightarrow{ROH} R\overset{H}{\underset{+}{O}}R \rightleftharpoons H^+ + ROR \quad S_N1,\ \textit{третичные и вторичные спирты}$$

$$R\overset{+}{O}H_2 \xrightarrow{ROH} \left[R\overset{H}{O}\overset{\delta+}{\cdots}R\cdots\overset{\delta+}{O}H_2\right] \longrightarrow R\overset{H}{\underset{+}{O}}R \rightleftharpoons H^+ + ROR \quad S_N2,\ \textit{первичные спирты}$$

Однако из *н*-бутилового спирта получается ди-*н*-бутиловый эфир, т. е. реакция протекает без перегруппировки и, следовательно, преимущественно без образования промежуточных карбониевых ионов; очевидно, первичные спирты, для которых вероятность образования карбониевых ионов наименьшая, а склонность к атаке с тыла наибольшая, реагируют по S_N2-механизму.

Задача 17.1. При образовании эфиров в результате реакции дегидратации, как и в других случаях замещения, происходит конкурирующая реакция элиминирования. Что это за реакция и к каким продуктам она приводит? Для каких спиртов реакция элиминирования будет наиболее важной?

Реакция дегидратации обычно ограничена получением симметричных эфиров, поскольку при использовании двух различных спиртов обычно образуется смесь трех эфиров.

Задача 17.2. а) При обработке смеси этилового и *н*-пропилового спиртов серной кислотой образуется смесь трех эфиров. Каких? б) Из смеси *трет*-бутилового и этилового спиртов образуется с хорошим выходом один эфир. Какой? Объясните, почему выход хороший?

Некоторые алкилариловые эфиры встречаются в природе (разд. 25.4). Другие получают по реакции Вильямсона (разд. 17.7).

17.4. Перекиси в эфирах

При стоянии на воздухе большинство алифатических эфиров медленно превращается в неустойчивые перекиси. Даже в небольших количествах эти перекиси очень опасны, поскольку они могут сильно взрывать при перегонке, которую обычно проводят после экстракции эфиром.

23—э

Присутствие перекисей обнаруживается по покраснению при встряхивании эфира с водным раствором соли Мора (железоаммонийные квасцы) и тиоцианата калия; перекись окисляет ион двухвалентного железа (Fe^{2+}) до трехвалентного (Fe^{3+}), которое реагирует с тиоцианат-ионом, давая характерное кроваво-красное окрашивание:

$$\text{Перекись} + Fe^{2+} \longrightarrow Fe^{3+} \xrightarrow{SCN^-} Fe(SCN)_n^{(3-n)-} \qquad (n = 1-6)$$

красного цвета

Перекиси можно удалить из эфиров различными методами, например промывая эфир растворами солей двухвалентного железа (которые восстанавливают перекиси) или перегоняя его над концентрированной H_2SO_4 (которая окисляет перекиси).

17.5. Абсолютный эфир

Эфир (обычно диэтиловый), используемый в реакции Гриньяра, должен быть свободен от следов влаги и спирта. Этот так называемый **абсолютный эфир** можно получить перегонкой обычного эфира над концентрированной H_2SO_4 (которая не только удаляет воду и спирт, но также и перекиси) и последующим хранением над металлическим натрием. В настоящее время промышленность выпускает безводный эфир такого высокого качества, что для использования в реакции Гриньяра его необходимо только обработать натрием.

17.6. Опасности при работе с диэтиловым эфиром

Трудно переоценить опасности, встречающиеся при использовании диэтилового эфира, даже когда он не содержит перекисей: он очень летуч, воспламенение паров эфира приводит к взрывам и пожарам, если не соблюдать соответствующие меры предосторожности.

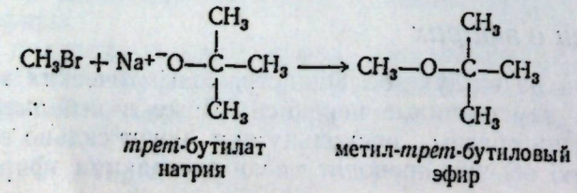
17.7. Синтез Вильямсона

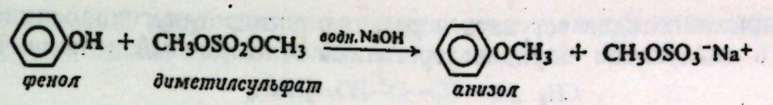
В лаборатории синтез Вильямсона и в настоящее время является наиболее важным из-за его многосторонности: его можно использовать для синтеза как несимметричных, так и симметричных эфиров, а также алкиларилловых и диалкиловых эфиров.

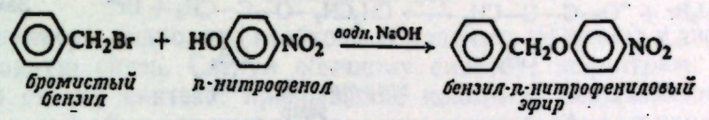
В синтезе Вильямсона алкилгалогенид (или замещенный алкилгалогенид) реагирует с алкоголятом или фенолятом натрия.

$$R{-}X + Na^+{}^-O{-}R' \longrightarrow R{-}O{-}R' + Na^+X^-$$
$$R{-}X + Na^+{}^-O{-}Ar \longrightarrow R{-}O{-}Ar + Na^+X^-$$

Для получения метилариловых эфиров часто используют диметилсульфат $(CH_3)_2SO_4$ вместо более дорогих метилгалогенидов.







Синтез Вильямсона представляет нуклеофильное замещение иона галогена алкоголят- или фенолят-ионом; он аналогичен синтезу спиртов из алкилгалогенидов при действии водного раствора щелочи (разд. 15.10). Арилгалогениды нельзя использовать вследствие их низкой реакционной способности по отношению к нуклеофильному замещению, если в кольце не присутствуют NO_2-группы (или другие сильные электроноакцепторные группы) в *орто-* или *пара*-положении к галогену (разд. 26.10).

Задача 17.3. На основании каких данных можно было бы предсказать, что диметилсульфат должен быть хорошим метилирующим агентом в реакциях, аналогичных приведенным выше? [*Указание*: какая *уходящая группа* (разд. 14.6)?]

Алкоголяты натрия получают действием металлического натрия на абсолютный спирт

$$ROH + Na \longrightarrow RO^-Na^+ + {}^1/_2H_2$$

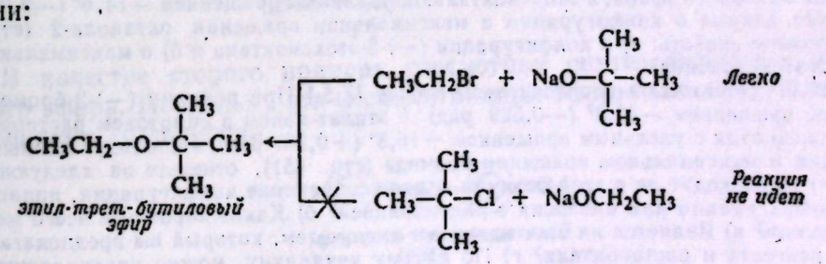
алкоголят натрия

Феноляты натрия вследствие значительной кислотности фенолов (разд. 25.8) можно получить действием едкого натра на фенолы

$$ArOH + Na^+{}^-OH \longrightarrow ArO^-Na^+ + H_2O$$

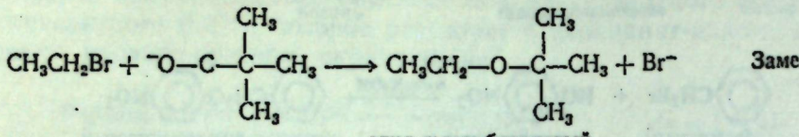
более сильная кислота — фенолят — более слабая кислота

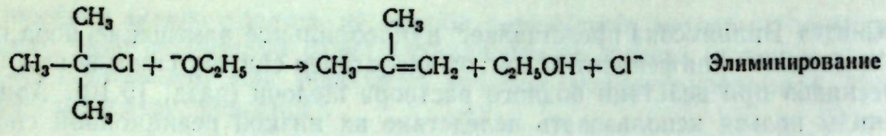
Если необходимо получить несимметричные диалкиловые эфиры, то возможны две комбинации реагентов; одна из них почти всегда лучше. При синтезе этил-*трет*-бутилового эфира, например, возможны следующие комбинации:



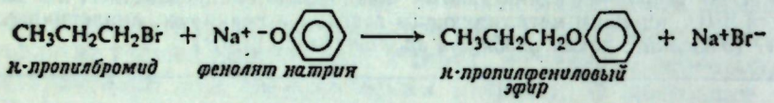
Какой же метод выбрать? Как всегда, следует учитывать возможность реакции элиминирования; элиминирование должно быть особенно существенным в данном случае вследствие сильной основности алкоголят-иона. Поэтому третичный галогенид, который дает только или главным образом продукт элиминирования, не применяют; следует использовать другую комбинацию. Натрий медленно реагирует с *трет*-бутиловым спиртом (разд. 16.6). Однако это неудобство более чем компенсируется стремлением первичных алкилгалогенидов вступать в реакции замещения, а не элиминирования. При планировании синтеза эфира по Вильямсону следует помнить, что тенден-

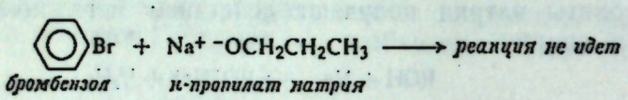
ция алкилгалогенидов вступать в реакцию дегидрогалогенирования уменьшается в следующем порядке: третичный > вторичный > первичный.





При синтезе алкилариловых эфиров также следует рассмотреть два возможных пути; в данном случае один путь можно исключить сразу. *н*-Пропилфениловый эфир, например, можно получить только из алкилгалогенида и фенолята натрия, поскольку арилгалогенид не реагирует с алкоголятами





Поскольку алкоголяты и феноляты получают из соответствующих спиртов и фенолов, а алкилгалогениды — обычно из спиртов, то синтез Вильямсона по существу представляет собой синтез эфира из двух оксисоединений.

Задача 17.4. Напишите схемы синтезов из спиртов и (или) фенолов следующих эфиров: а) этил-*трет*-бутилового; б) *н*-пропилфенилового; в) изобутил-*втор*-бутилового; г) метилциклогексилового.

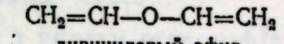
Задача 17.5. Оптически активный октанол-2 с удельным вращением —8,24° (—0,144 рад) превращают в алкоголят, который затем реагирует с бромистым этилом с образованием оптически активного эфира, 2-этоксиоктана, с удельным вращением —14,6° (—0,255 рад). Используя данные о конфигурации и максимальном вращении октанола-2 (стр. 451), что вы можете сказать: а) о конфигурации (—)-2-этоксиоктана и б) о максимальном вращении 2-этоксиоктана?

Задача 17.6. (*Решайте эту задачу после задачи 17.5.*) При реакции (—)-2-бромоктана с удельным вращением —30,3° (—0,529 рад) с этилат-ионом в спиртовом растворе получен 2-этоксиоктан с удельным вращением +15,3° (+0,267 рад). Используя данные о конфигурации и максимальном вращении бромида (стр. 451), ответьте на следующие вопросы: а) Происходит ли в этой реакции полное сохранение конфигурации, полное обращение конфигурации или инверсия с рацемизацией? б) Каков вероятнее всего механизм этой реакции? в) Является ли этот механизм именно тем, который вы предполагаете для данных реагента и растворителя? г) По какому механизму, можно предположить, протекает альтернативный синтез (задача 17.5) 2-этоксиоктана из алкоголята октанола-2 и бромистого этила? д) Почему продукты двух синтезов имеют противоположное вращение?

17.8. Получение замещенных эфиров

Чтобы получить представление о том, как планировать синтез соединения, содержащего более одной функциональной группы, рассмотрим получение некоторых замещенных эфиров.

Дивиниловый эфир, например, используют как средство для общего наркоза. Как можно синтезировать это соединение?



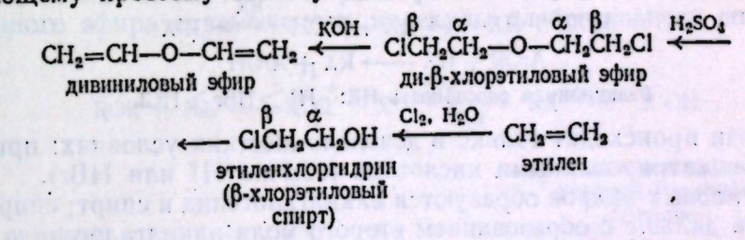
Из его структуры видно, что необходимо получить эфирную и двойную углерод-углеродную связь. Следуя обычному способу, посмотрим, какова же последняя стадия синтеза: превращение какого-то ненасыщенного спирта в ненасыщенный эфир или превращение насыщенного эфира в ненасыщенный?

Первый путь нельзя использовать, поскольку для этого требуется ненасыщенный виниловый спирт, который не существует (разд. 8.13).

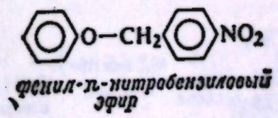
Альтернативный путь — введение двойной углерод-углеродной связи в насыщенный эфир — по существу представляет собой проблему химии алкенов. Поскольку лучшим методом синтеза алкена служит дегидрогалогенирование алкилгалогенида действием спиртового раствора едкого кали, то можно ожидать, что лучшим методом получения ненасыщенного эфира будет дегидрогалогенирование галогенэфира.

Следовательно, необходимо иметь эфир с двумя хлорэтильными ($ClCH_2CH_2$—) группами. И здесь возможны два общих подхода: хлорирование эфира или превращение хлорида в эфир. Первый метод отвергается на основании литературных данных, согласно которым хлорирование диэтилового эфира не дает нужного продукта; полихлорирование эфира приводит к накоплению атомов хлора только в одной этильной группе.

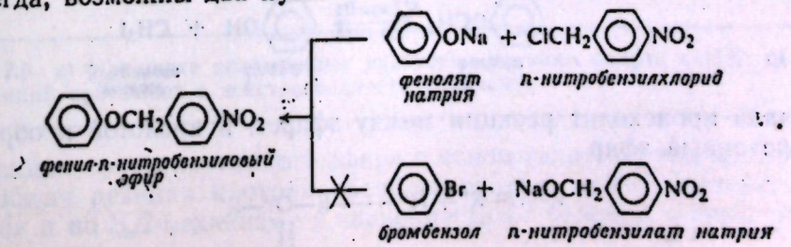
Другой путь — превращение хлорсоединения в хлорэфир — является проблемой химии эфиров. Если диэтиловый эфир получают дегидратацией этилового спирта, то можно ожидать, что хлорэтиловый эфир можно синтезировать дегидратацией хлорэтилового спирта. Мы уже знакомы с β-хлорэтиловым спиртом (этиленхлоргидрин), который легко получается при присоединении хлора к этилену в воде (разд. 6.14). Таким образом, приходим к следующему простому синтезу дивинилового эфира, исходя из этилена:



В качестве второго примера рассмотрим синтез фенил-*п*-нитробензилового эфира. Поскольку это несимметричный эфир, то его следует получать по реакции Вильямсона

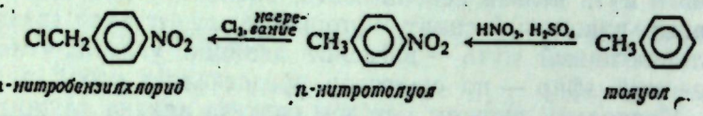


Как всегда, возможны два пути:



Вследствие низкой реакционной способности арилгалогенидов приходится отказаться от реакции между бромбензолом и *п*-нитробензилатом натрия.

Другой путь — реакция фенолята натрия с *п*-нитробензилхлоридом — протекает легко. Фенолят натрия легко образуется при действии водного раствора едкого натра на фенол. *п*-Нитробензилхлорид можно получить свободнорадикальным хлорированием (разд. 12.15) *п*-нитротолуола, легко образующегося при нитровании толуола, — реакции, приводящей к *орто*- и *пара*-изомерам (разд. 12.12 и 11.3).



Задача 17.7. а) Можно ли получить фенил-*п*-нитробензиловый эфир нитрованием фенилбензилового эфира? б) Можно ли получить этил-*п*-нитробензиловый эфир нитрованием этилбензилового эфира?

Задача 17.8. Предложите возможный метод синтеза из доступных реагентов следующих эфиров: а) метилаллилового эфира; б) $CH_2OHCH(OH)CH_2OCH_3$; в) 2-(*п*-метоксифенил)-пропанола-2.

17.9. Реакции простых эфиров. Расщепление кислотами

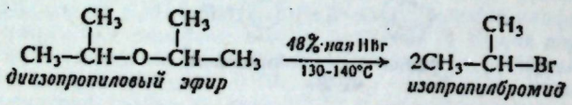
Простые эфиры — довольно инертные соединения. Эфирная связь очень устойчива к действию оснований, окислителей и восстановителей. Если говорить о разрыве самой эфирной связи, то эфиры подвергаются только одной реакции — **расщеплению кислотами.**

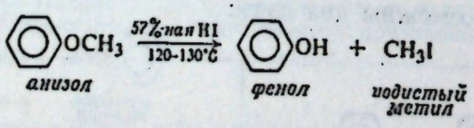
$$ROR' + HX \longrightarrow RX + R'OH \xrightarrow{HX} R'X$$
$$ArOR + HX \longrightarrow RX + ArOH$$

Реакционная способность HX: HI > HBr > HCl.

Разрыв связи происходит только в довольно жестких условиях: при нагревании с концентрированными кислотами (обычно HI или HBr).

Из алкиловых эфиров образуются алкилгалогенид и спирт; спирт может реагировать дальше с образованием второго моля алкилгалогенида. Вследствие низкой реакционной способности связи кислород — ароматическое кольцо алкилариловые эфиры подвергаются расщеплению по связи кислород — алкил, в результате которого образуются фенол и алкилгалогенид, например:





Сначала происходит реакция между эфиром и кислотой и образуется протонированный эфир

$$R{-}\ddot{O}{-}R' + H^+ \longrightarrow R{-}\overset{\ddot{H}}{\ddot{O}^+}{-}R'$$

Об основном характере простых эфиров свидетельствует их растворимость в концентрированной серной кислоте и выделение при низкой температуре кристаллических оксониевых солей

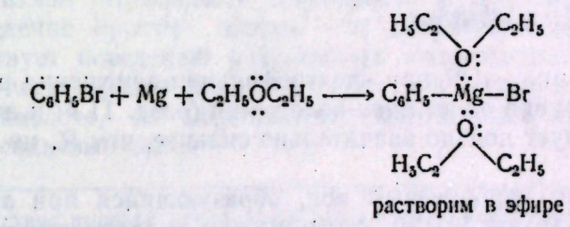
$$C_2H_5\ddot{O}C_2H_5 + \text{конц. } H_2SO_4 \longrightarrow C_2H_5\overset{H}{\ddot{O}^+}C_2H_5 \quad HSO_4^-$$

кислый сульфат диэтилоксония, растворим в H_2SO_4

$$C_2H_5\ddot{O}C_2H_5 + \text{сухой HCl} \longrightarrow C_2H_5\overset{H}{\ddot{O}^+}C_2H_5 \quad Cl^-$$

диэтилоксонийхлорид, т. пл. —92 °C

Эфир используют в качестве растворителя в реакции Гриньяра, так как он обладает способностью сольватировать и, таким образом, растворять реагент. Он выступает как основание по отношению к кислому магнию. Реактивы Гриньяра можно получить с хорошим выходом в бензоле в присутствии триэтиламина в качестве основания (разд. 23.1); требуется 1 моль основания на 1 моль алкилгалогенида



растворим в эфире

Расщепление заключается в нуклеофильной атаке ионом галогена протонированного эфира с замещением молекулы слабоосновного спирта

$$R\ddot{O}R' + HX \longrightarrow R\overset{H}{\ddot{O}^+}R' + X^- \xrightarrow[S_N2]{S_N1 \text{ или}} RX + R'OH$$

слабое основание, хорошая уходящая группа

Такая реакция протекает гораздо легче, чем замещение сильно основного алкоголят-иона из нейтрального эфира

$$ROR' + X^- \not\longrightarrow RX + R'O^-$$

сильное основание, плохая уходящая группа

Задача 17.9. а) Напишите аналогичные уравнения реакции спирта с HX. б) Какие из этих реакций протекают в действительности и почему?

Реакция протонированного эфира с ионом галогена, так же как и соответствующая реакция протонированного спирта, может протекать как по S_N1-, так и по S_N2-механизму в зависимости от условий и строения эфира.

Как и следовало ожидать, первичная алкильная группа имеет тенденцию к S_N2-замещению, в то время как третичная — к S_N1-замещению.

S_N1:

(1) $RO^+HR' \xrightarrow{\text{медленно}} R^+ + HOR'$

(2) $R^+ + X^- \xrightarrow{\text{быстро}} R{-}X$

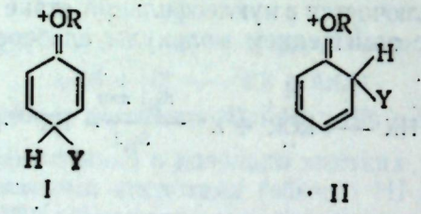
S_N2: $RO^+HR' + X^- \longrightarrow [X^{\delta-}\cdots R\cdots O^{\delta+}HR'] \longrightarrow RX + HOR'$

Задача 17.10. Расщепление оптически активного метил-*втор*-бутилового эфира сухим HBr приводит в основном к бромистому метилу и *втор*-бутиловому спирту; *втор*-бутиловый спирт имеет ту же конфигурацию и оптическую чистоту, что и исходное вещество. Объясните эти результаты.

17.10. Электрофильное замещение в ароматических эфирах

Алкоксигруппа —OR при электрофильном замещении в ароматическом кольце ориентирует в *орто*, *пара*-положения (разд. 11.5) и активирует кольцо. Она активирует кольцо значительно сильнее, чем R, но намного слабее, чем OH.

Считают, что карбониевый ион, образующийся при атаке в *орто*- и *пара*-положения (разд. 11.18), стабилизован вкладом структур I и II. Эти



I II

структуры особенно устойчивы, поскольку в них каждый атом (кроме водорода, конечно) имеет полный октет электронов.

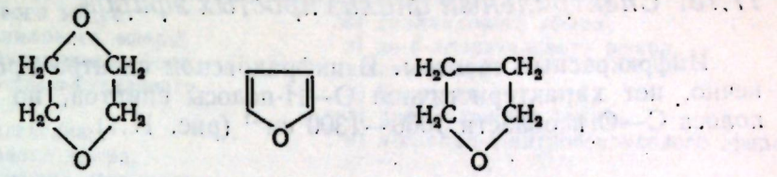
Способность кислорода разделять более одной пары электронов с кольцом и аккумулировать положительный заряд находится в соответствии с основным характером простых эфиров.

Задача 17.11. Какие основные продукты образуются: а) при бромировании *п*-метиланизола; б) при нитровании *м*-нитроанизола; в) при нитровании фенилбензилового эфира.

17.11. Циклические эфиры

Методы синтеза и свойства большинства циклических эфиров такие же, как уже изученных нециклических эфиров: химия эфирной связи по существу одинакова независимо от того, находится ли эта связь в открытой цепи или в алифатическом кольце.

Задача 17.12. В промышленности *1,4-диоксан* (используемый как водорастворимый растворитель) получают дегидратацией спирта. Какой спирт используют?



1,4-диоксан фуран тетрагидрофуран

Задача 17.13. Ненасыщенный циклический эфир, *фуран*, можно легко получить из веществ, выделяемых из шелухи овса и кукурузных початков. Фуран служит исходным веществом для синтеза: а) *тетрагидрофурана* и б) 1,4-дихлорбутана. Используя свои знания химии алкенов и простых эфиров, покажите, как можно осуществить эти превращения.

Циклические эфиры определенного класса требуют специального внимания; эти соединения (*эпоксиды*) рассматриваются в гл. 28.

17.12. Анализ простых эфиров

Вследствие низкой реакционной способности функциональной группы, химическое поведение простых эфиров — и алифатических и ароматических — соответствует поведению родственных углеводородов. Однако они отличаются от углеводородов по растворимости в холодной концентрированной серной кислоте, что обусловлено способностью простых эфиров образовывать оксониевые соли.

Задача 17.14. Вследствие высокой реакционной способности бензольных колец ароматические простые эфиры способны обесцвечивать раствор брома в четыреххлористом углероде. Как можно отличить эту реакцию от обычной реакции на непредельные соединения? (*Указание*: см. разд. 6.23).

Задача 17.15. Расширьте таблицу, которую вы составляли в задаче 16.10, стр. 519, включив простые эфиры.

Задача 17.16. Опишите простые химические реакции (если такие имеются), с помощью которых можно отличить алифатический простой эфир от следующих соединений: а) алкана, б) алкена, в) алкина, г) алкилгалогенида, д) первичного или вторичного спирта, е) третичного спирта, ж) алкиларилового эфира.

Если простой эфир уже описан, то его можно идентифицировать сравнением физических свойств с литературными данными. Дополнительное подтверждение можно получить расщеплением эфира при нагревании с концентрированной иодистоводородной кислотой (разд. 17.9) и идентификацией одного или обоих продуктов. Ароматические эфиры можно превратить в твердые продукты бромирования или нитрования, температуры плавления которых можно сравнить с ранее описанными производными.

Доказательство строения нового эфира заключается в расщеплении иодистоводородной кислотой с последующей идентификацией образующихся продуктов. Расщепление используется для определения числа алкоксильных групп в алкилариловом эфире по методу Цейзеля.

Задача 17.17. О каком числе метоксильных групп в молекуле папаверина свидетельствуют следующие результаты анализа по Цейзелю? При обработке *папаверина* ($C_{20}H_{21}O_4N$, один из алкалоидов опиума) концентрированной горячей иодистоводородной кислотой образуется CH_3I, что указывает на присутствие метоксильной группы CH_3O^-. 4,24 мг папаверина обработали иодистоводородной кислотой и полученный CH_3I пропустили в спиртовый раствор нитрата серебра; выделилось 11,62 мг иодистого серебра.

17.13. Спектральный анализ простых эфиров

Инфракрасные спектры. В инфракрасном спектре простого эфира, конечно, нет характеристичной O—H-полосы спиртов, но имеется сильная полоса C—O в области 1060—1300 $см^{-1}$ (рис. 17.1).

C—O-колебание, *интенсивная широкая полоса*

Алкиловые эфиры 1060—1150 $см^{-1}$

Ариловые и виниловые эфиры 1200—1275 $см^{-1}$ (и более слабое в области 1020—1075 $см^{-1}$)

Карбоновые кислоты и сложные эфиры также дают C—O-колебание, но, кроме того, еще полосу карбонильной группы. (Для сравнения некоторых кислородных соединений см. табл. 20.4.)

Задача 17.18. а) Предложите возможную структуру для иона, ответственного за каждый из следующих пиков в масс-спектре этил-*втор*-бутилового эфира: второй по интенсивности пик *m/e* 73; наименьший по интенсивности пик *m/e* 87, основной пик *m/e* 45. б) Как вы объясните такую большую интенсивность пика *m/e* 73 (разд. 16.12)?

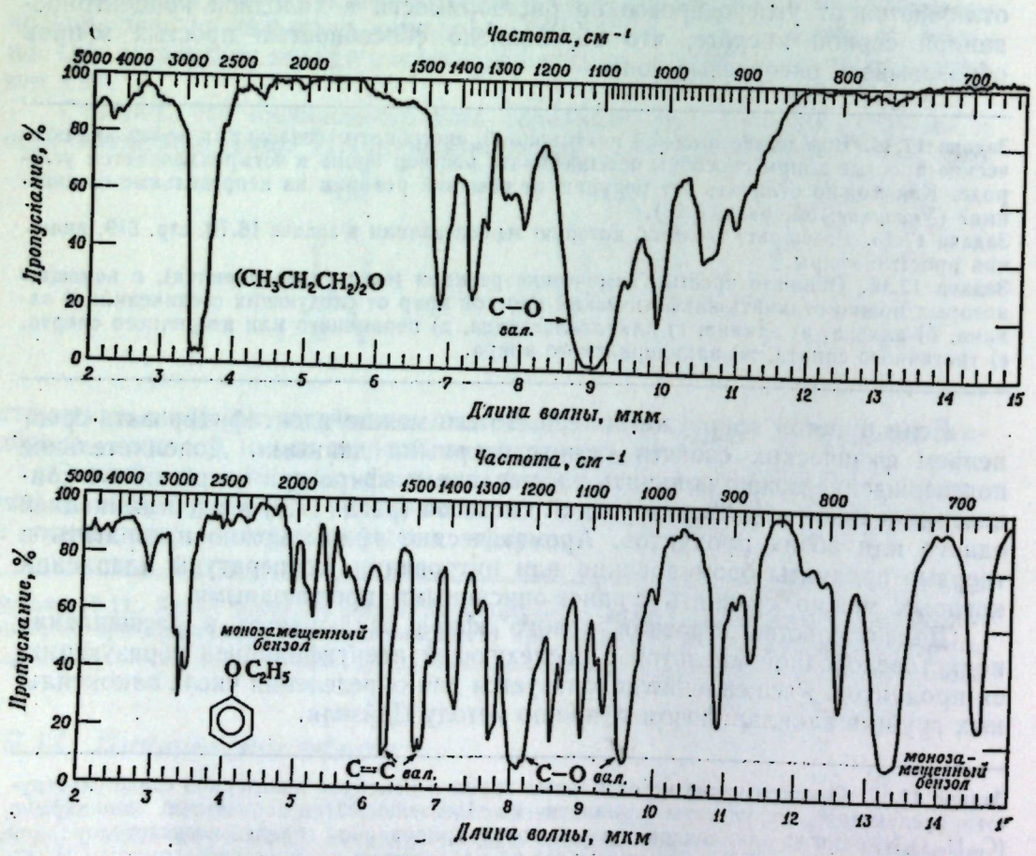


Рис. 17.1. Инфракрасные спектры ди-*н*-пропилового эфира и фенетола.

ЗАДАЧИ

1. Напишите структурные формулы следующих соединений:
   а) диметилового эфира,
   б) диизопропилового эфира,
   в) метил-*н*-бутилового эфира,
   г) изобутил-*трет*-бутилового эфира,
   д) 3-метоксигексана,
   е) дивинилового эфира,
   ж) диаллилового эфира,
   з) ди-β-хлорэтилового эфира,
   и) анизола,
   к) фенетола,
   л) дифенилового эфира,
   м) *н*-пропил-*п*-нитробензилового эфира.
2. Назовите следующие соединения:
   а) $(CH_3)_2CHCH_2—O—CH_2CH(CH_3)_2$,
   б) $CH_3—O—CH(CH_3)_2$,
   в) $(CH_3)_3C—O—CH_2CH_3$,
   г) $CH_3CH_2CH_2CH(OCH_3)CH_2CH_2CH_3$,
   д) $п\text{-}BrC_6H_4OC_2H_5$,
   е) $о\text{-}O_2NC_6H_4CH_2OC_6H_5$,
   ж) $2,4\text{-}Br_2C_6H_3OCH_3$.
3. Напишите схему взаимопревращений этилового спирта, этилена, диэтилового эфира и кислого этилсульфата в присутствии H_2SO_4. Какое соединение является главным промежуточным соединением во всех этих реакциях?
4. Напишите схемы возможных лабораторных синтезов следующих соединений из спиртов и фенолов:
   а) метил-*трет*-бутилового эфира,
   б) фенетола ($C_6H_5OC_2H_5$),
   в) *н*-бутилциклогексилового эфира,
   г) *п*-толилбензилового эфира,
   д) изопропилизобутилового эфира,
   е) диметилового эфира резорцина (1,3-диметоксибензола).
5. Расположите соединения каждой группы в порядке изменения их реакционной способности по отношению к брому:
   а) анизол, бензол, хлорбензол, нитробензол, фенол;
   б) анизол, *м*-оксианизол, *о*-метиланизол, *м*-метиланизол;
   в) $п\text{-}C_6H_4(OH)_2$, $п\text{-}CH_3OC_6H_4OH$, $п\text{-}C_6H_4(OCH_3)_2$.
6. Напишите уравнения реакций следующих соединений (если реакция не идет, напишите «не реагируют»);
   а) *трет*-бутилат калия + иодистый этил;
   б) *трет*-бутилиодид + этилат калия;
   в) этиловый спирт + H_2SO_4 (140 °C);
   г) ди-*н*-бутиловый эфир + кипящий водный раствор NaOH;
   д) метилэтиловый эфир + избыток HI (горячей);
   е) диметиловый эфир + Na;
   ж) диэтиловый эфир + холодная конц. H_2SO_4;
   з) диэтиловый эфир + горячая конц. H_2SO_4;
   и) $C_6H_5OC_2H_5$ + горячая конц. HBr;
   к) $C_6H_5OC_2H_5 + HNO_3$, H_2SO_4;
   л) $п\text{-}CH_3C_6H_4OCH_3 + KMnO_4 + KOH$ + нагревание;
   м) $C_6H_5OCH_2C_6H_5 + Br_2$, Fe.
7. Окисление боковых цепей в алкилариловых эфирах дает удовлетворительные результаты, если его проводить в щелочной среде ($KMnO_4 + KOH$), а не в кислой ($K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$). Объясните почему?
8. *н*-Бутил-*трет*-бутиловый эфир, как и другие кислородсодержащие соединения, растворяется в холодной концентрированной H_2SO_4. Однако при стоянии из раствора постепенно выделяется нерастворимый в кислоте слой, который состоит из высококипящего углеводорода. Что это за углеводород и как он образуется?
9. а) Изопропил-*трет*-бутиловый эфир нельзя получить по реакции Вильямсона. Почему?

   б) Изопропил-*трет*-бутиловый эфир можно получить только с очень плохим выходом реакцией дегидратации, используемой для синтеза этилового эфира. Почему?

   в) Изопропил-*трет*-бутиловый эфир можно получить реакцией между изобутиленом и изопропиловым спиртом в присутствии кислоты под небольшим давлением. Напишите все стадии вероятного механизма этого синтеза.
10. Напишите простые химические реакции, с помощью которых можно различить следующие соединения:
    а) ди-*н*-бутиловый эфир и *н*-пентиловый спирт,
    б) диэтиловый эфир и иодистый метил,
    в) метил-*н*-пропиловый эфир и пентен-1,
    г) диизопропиловый эфир и диаллиловый эфир,
    д) анизол и толуол,
    е) дивиниловый эфир и диэтиловый эфир,
    ж) *н*-бутил-*трет*-бутиловый эфир и *н*-октан.

    Укажите точно, что вы будете делать и наблюдать?
11. Предполагается, что неизвестное соединение является одним из перечисленных ниже. Опишите, как вы будете устанавливать строение неизвестного соединения? Где возмож-

но, используйте простые химические пробы; где необходимо, примените более тонкие химические методы, такие, как количественное гидрирование, расщепление и т. п. Используйте все необходимые таблицы физических констант.

а) ди-*н*-пропиловый эфир (т. кип. 91 °С) и 2-метилгексан (т. кип. 91 °С);

б) этилбензиловый эфир (т. кип. 188 °С) и аллилфениловый эфир (т. кип. 192 °С);

в) метил-*п*-толиловый эфир (т. кип. 176 °С) и метил-*м*-толиловый эфир (т. кип. 177 °С);

г) этил-*н*-пропиловый эфир (т. кип. 64 °С), гексен-1 (т. кип. 64 °С) и метиловый спирт (т. кип. 65 °С);

д) анизол (т. кип. 154 °С), бромбензол (т. кип. 156 °С), *о*-хлортолуол (т. кип. 159 °С), *н*-пропилбензол (т. кип. 159 °С) и циклогексанол (т. кип. 162 °С);

е) диэтиловый эфир (т. кип. 35 °С), *н*-пентан (т. кип. 36 °С) и изопрен (т. кип. 34 °С);

ж) метил-*о*-толиловый эфир (т. кип. 171 °С), фенетол (т. кип. 172 °С) и диизопентиловый эфир (т. кип. 173 °С).

12. Соединения А, Б и В имеют формулу C_8H_9OBr. Они нерастворимы в воде, но растворимы в холодной концентрированной H_2SO_4. Только соединение Б дает осадок при обработке $AgNO_3$. Все три соединения не реагируют с разбавленным раствором $KMnO_4$ и Br_2/CCl_4. Дальнейшее изучение их химических свойств привело к следующим результатам:

Окисление горячим щелочным раствором $KMnO_4$:

А ⟶ Г ($C_8H_7O_3Br$), кислота

Б ⟶ Д ($C_8H_8O_3$), кислота

В ⟶ не реагирует.

Обработка горячей концентрированной HBr:

А ⟶ Е (C_7H_7OBr)

Б ⟶ Ж (C_7H_7OBr)

В ⟶ З (C_6H_5OBr), идентифицировано как *о*-бромфенол

Д ⟶ И ($C_7H_6O_3$), идентифицировано как салициловая кислота *о*-HOC_6H_4COOH

п-Оксибензойная кислота $\xrightarrow{(CH_3)_2SO_4,\ NaOH}$ $\xrightarrow{HCl}$ К($C_8H_8O_3$)

К + Br_2 + Fe ⟶ Г

Каковы вероятные структуры соединений А, Б и В? Соединений Г — К? Напишите уравнения всех реакций.

13. Прежде чем проводить химические реакции, описанные в предыдущей задаче, можно многое узнать о структуре соединений А, Б и В из рассмотрения их ПМР-спектров. Что вы ожидаете увидеть в ПМР-спектре каждого соединения? Приведите приблизительные значения химических сдвигов, констант спин-спинового расщепления и относительные площади пиков.

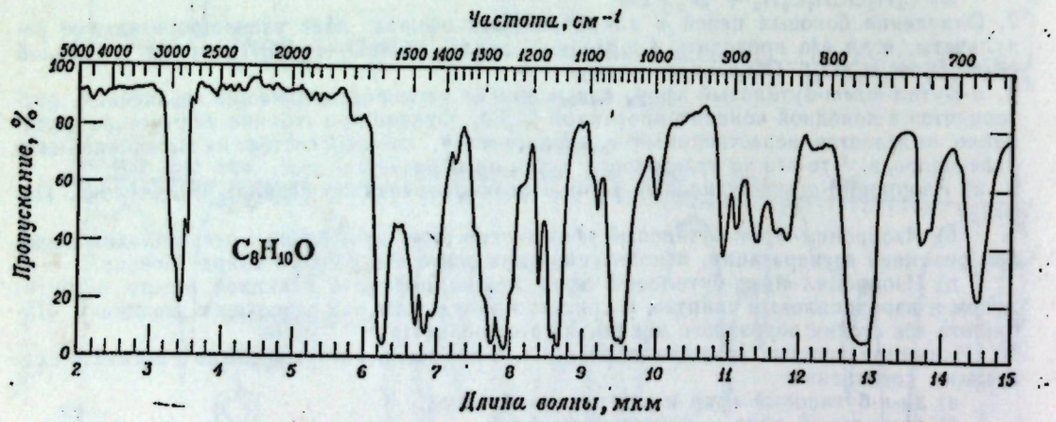


Рис. 17.2. ИК-спектр к задаче 14.

14. Напишите структуру или структуры соединения, ИК-спектр которого приведен на рис. 17.2. Если окажется, что спектру соответствует более одной структуры, можете ли вы сделать выбор из них по данным ПМР-спектра? Что вы ожидаете увидеть в каждом случае?

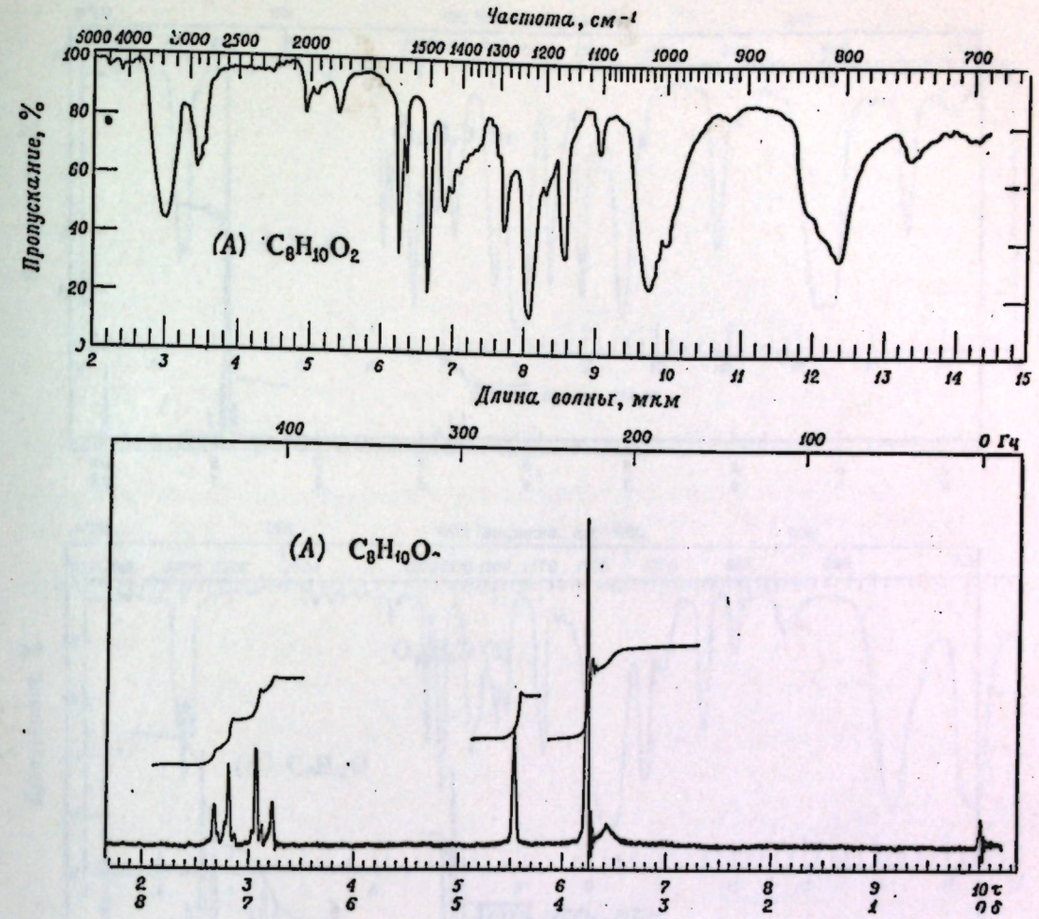


Рис. 17.3. ИК- и ПМР-спектры к задаче 15.

15. Напишите структуру или структуры соединения, ИК- и ПМР-спектры которого приведены на рис. 17.3.

16. Напишите структуру или структуры, соответствующие каждому спектру ПМР на рис. 17.4.

17. Напишите структуры соединений А, Б и В на основании их ИК-спектров (рис. 17.5) и ПМР-спектров (рис. 17.6).

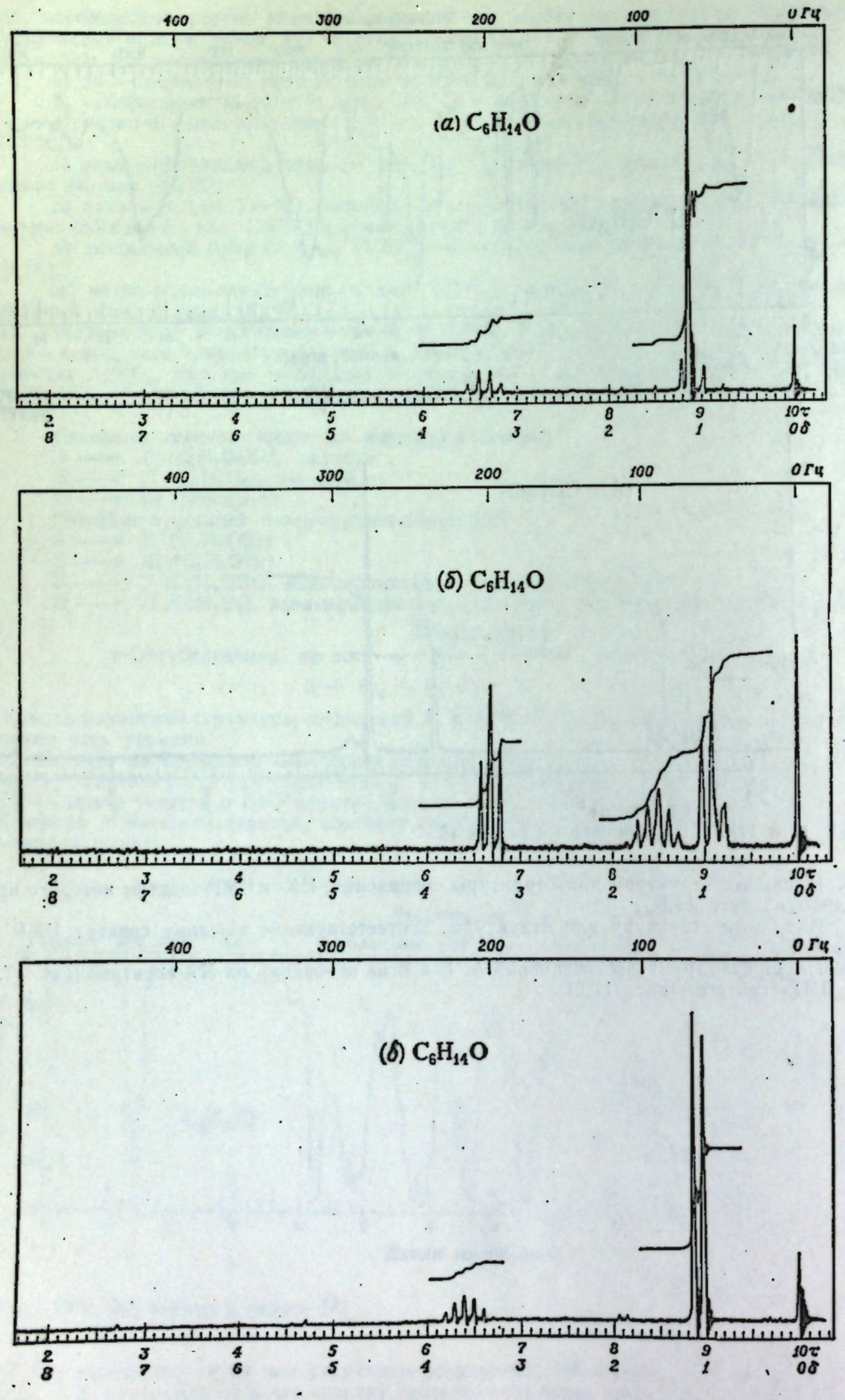


Рис. 17.4. ПМР-спектры к задаче 16.

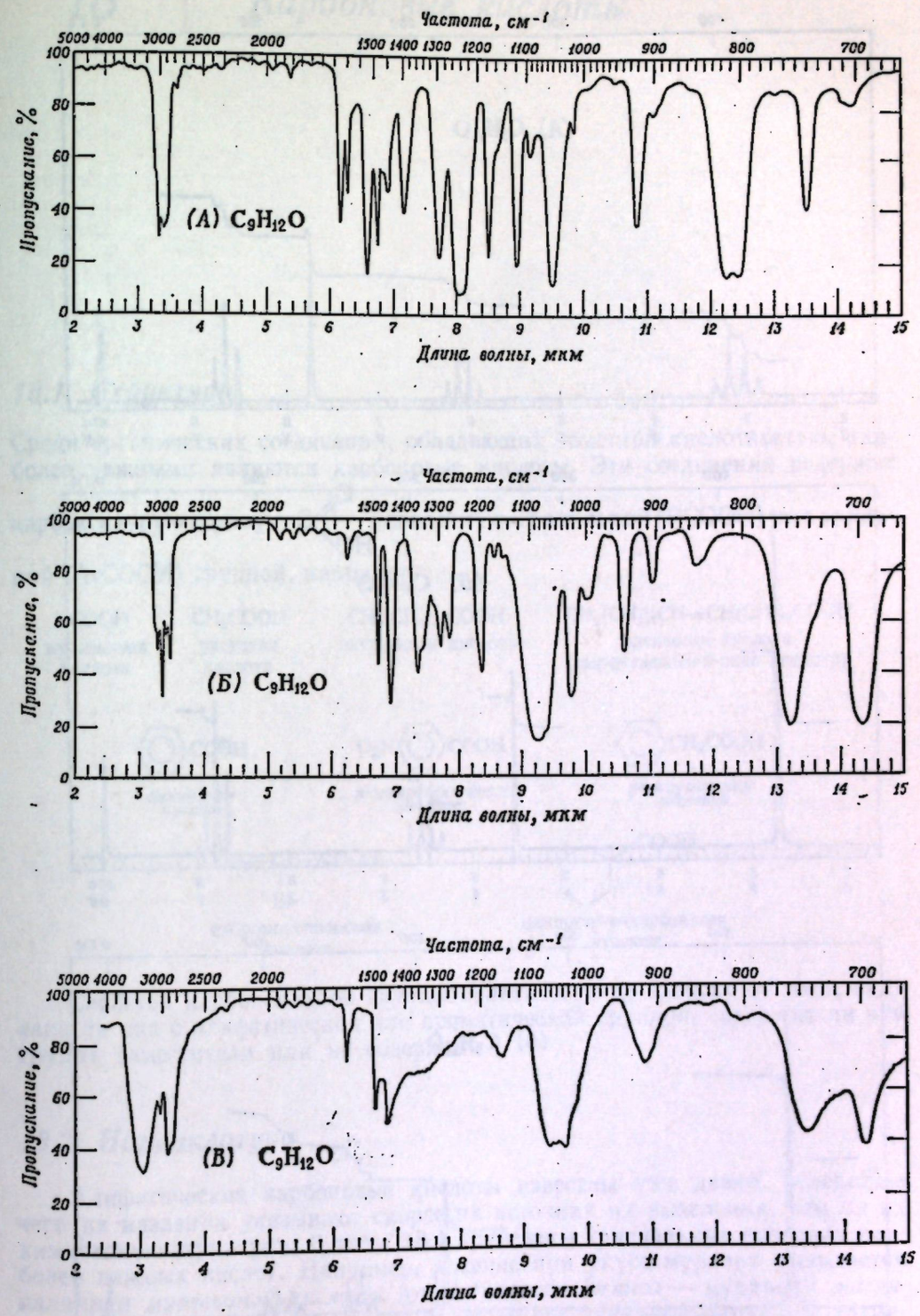


Рис. 17.5. ИК-спектры к задаче 17.

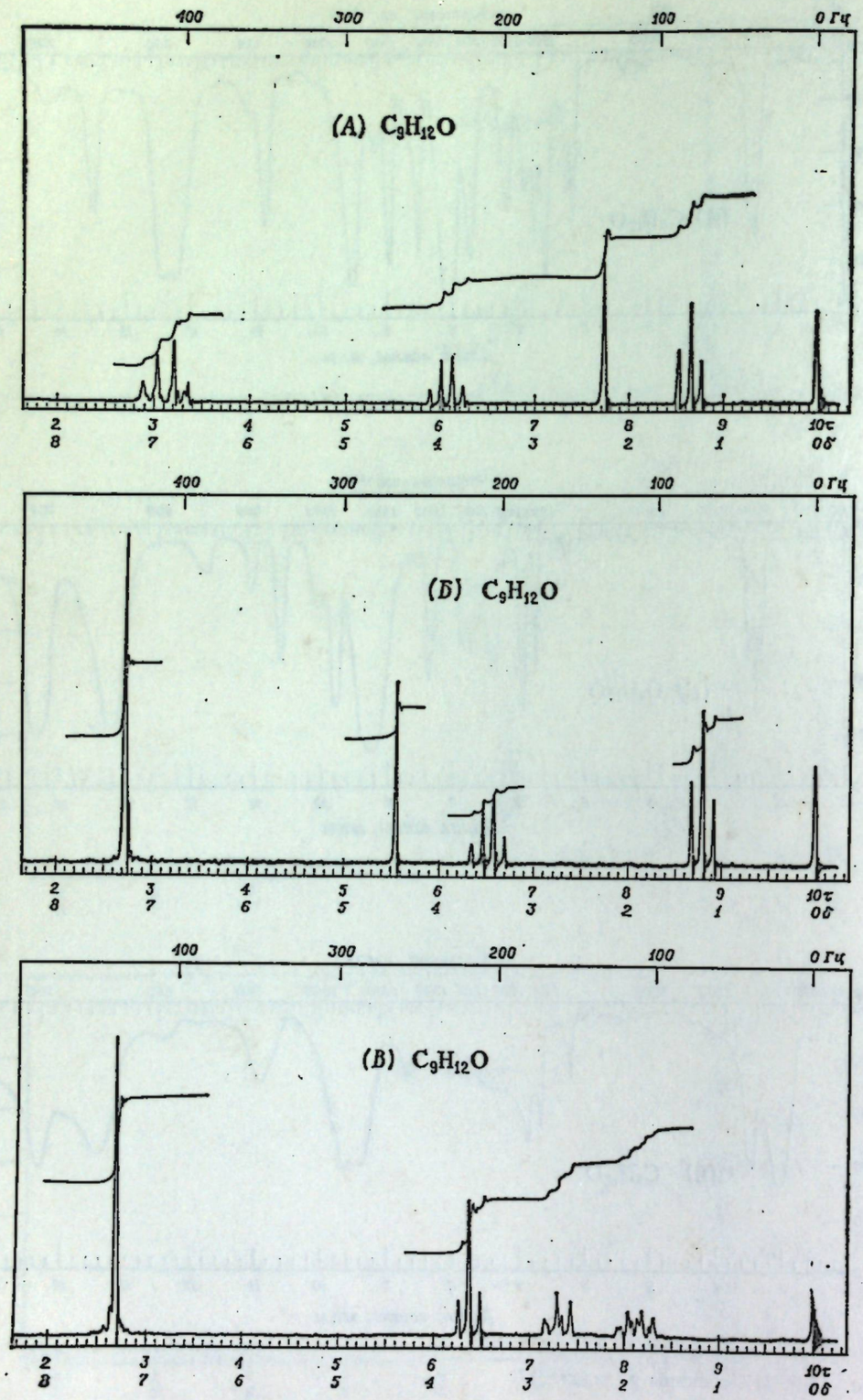


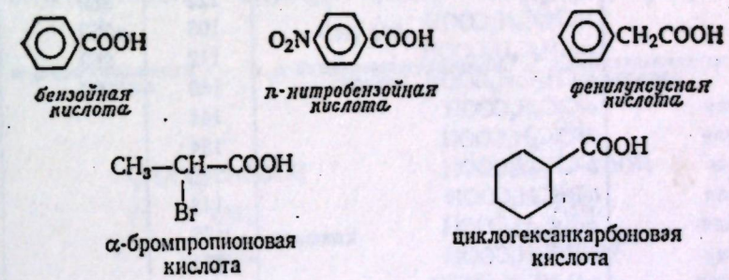
Рис. 17.6. ПМР-спектры к задаче 17.

18 Карбоновые кислоты

18.1. Структура

Среди органических соединений, обладающих заметной кислотностью, наиболее важными являются карбоновые кислоты. Эти соединения содержат карбоксильную группу —C(=O)OH, связанную с алкильной (RCOOH) или ариль-ной (ArCOOH) группой, например:

HCOOH	CH_3COOH	$CH_3(CH_2)_{10}COOH$	$CH_3(CH_2)_7CH{=}CH(CH_2)_7COOH$
муравьиная кислота	уксусная кислота	лауриновая кислота	олеиновая кислота (*цис*-октадецен-9-овая кислота)



Свойства карбоксильной группы практически не зависят от того, связана ли она с алифатической или ароматической группой, содержит ли эта группа заместители или не содержит.

18.2. Номенклатура

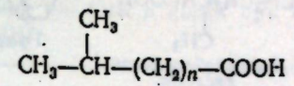
Алифатические карбоновые кислоты известны уже давно, вследствие чего их названия указывают скорее на источник их выделения, чем на их химическую структуру. В табл. 18.1 приведены тривиальные названия наиболее важных кислот. Например, жжение при укусе муравья вызывается наличием *муравьиной кислоты* (от латинского *formica* — муравей); *масляная кислота* сообщает прогорклому маслу его типичный запах (от латинского *butyrum* — масло); *капроновая*, *каприловая* и *каприновая кислоты* входят в состав козьего жира (от латинского *caper* — коза). Студенту следует запомнить названия по крайней мере первых шести кислот и также кислот C_{12}, C_{16} и C_{18}.

Таблица 18.1

Карбоновые кислоты

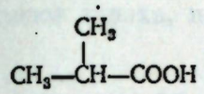
Название	Формула	Т. пл., °С	Т. кип., °С/мм рт. ст.	Растворимость, г/100 г H_2O
Муравьиная	$HCOOH$	8	100,5	∞
Уксусная	CH_3COOH	16,6	118	∞
Пропионовая	CH_3CH_2COOH	—22	141	∞
Масляная	$CH_3(CH_2)_2COOH$	—6	164	∞
Валериановая	$CH_3(CH_2)_3COOH$	—34	187	3,7
Капроновая	$CH_3(CH_2)_4COOH$	—3	205	1,0
Каприловая	$CH_3(CH_2)_6COOH$	16	239	0,7
Каприновая	$CH_3(CH_2)_8COOH$	31	269	0,2
Лауриновая	$CH_3(CH_2)_{10}COOH$	44	225/100	Нерастворима
Миристиновая	$CH_3(CH_2)_{12}COOH$	54	251/100	»
Пальмитиновая	$CH_3(CH_2)_{14}COOH$	63	269/100	»
Стеариновая	$CH_3(CH_2)_{16}COOH$	70	287/100	»
Олеиновая	*цис*-Октадецен-9-овая	16	223/10	»
Линолевая	*цис,цис*-Октадекадиен-9,12-овая	—5	230/16	»
Линоленовая	*цис,цис,цис*-Октадекатриен-9,12,15-овая	—11	237/17	»
Циклогексанкарбоновая	цикло-$C_6H_{11}COOH$	31	233	0,20
Фенилуксусная	$C_6H_5CH_2COOH$	77	266	1,66
Бензойная	C_6H_5COOH	122	250	0,34
о-Толуиловая	*о*-$CH_3C_6H_4COOH$	106	259	0,12
м-Толуиловая	*м*-$CH_3C_6H_4COOH$	112	263	0,10
п-Толуиловая	*п*-$CH_3C_6H_4COOH$	180	275	0,03
о-Хлорбензойная	*о*-ClC_6H_4COOH	141		0,22
м-Хлорбензойная	*м*-ClC_6H_4COOH	154		0,04
п-Хлорбензойная	*п*-ClC_6H_4COOH	242		0,009
о-Бромбензойная	*о*-BrC_6H_4COOH	148		0,18
м-Бромбензойная	*м*-BrC_6H_4COOH	156		0,04
п-Бромбензойная	*п*-BrC_6H_4COOH	254		0,006
о-Нитробензойная	*о*-$O_2NC_6H_4COOH$	147		0,75
м-Нитробензойная	*м*-$O_2NC_6H_4COOH$	141		0,34
п-Нитробензойная	*п*-$O_2NC_6H_4COOH$	242		0,03
Фталевая	*о*-$C_6H_4(COOH)_2$	231		0,70
Изофталевая	*м*-$C_6H_4(COOH)_2$	348		0,01
Терефталевая	*п*-$C_6H_4(COOH)_2$	300 (возг.)		0,002
Салициловая	*о*-HOC_6H_4COOH	159		0,22
п-Оксибензойная	*п*-HOC_6H_4COOH	213		0,65
Антраниловая	*о*-$H_2NC_6H_4COOH$	146		0,52
м-Аминобензойная	*м*-$H_2NC_6H_4COOH$	179		0,77
п-Аминобензойная	*п*-$H_2NC_6H_4COOH$	187		0,3
о-Метоксибензойная	*о*-$CH_3OC_6H_4COOH$	101		0,5
м-Метоксибензойная	*м*-$CH_3OC_6H_4COOH$	110		
п-Метоксибензойная (анисовая)	*п*-$CH_3OC_6H_4COOH$	184		0,04

Приставка *изо* используется для обозначения тех разветвленных кислот, которые содержат в качестве разветвления метильную группу на удаленном от карбоксильной группы конце цепи.

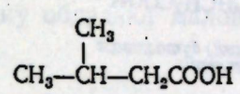


изо-кислота

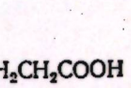
Например:



изомасляная кислота

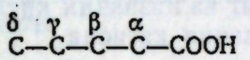


изовалериановая кислота



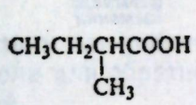
изокапроновая кислота

Другие разветвленные и замещенные кислоты называют как производные кислот с прямой цепью. Для обозначения положения групп используются греческие буквы α, β, γ, δ и т. д.; буквой α обозначается атом углерода, связанный с карбоксильной группой.

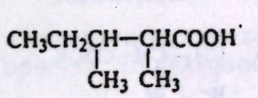


используется в тривиальных названиях

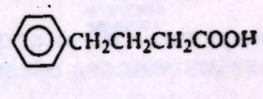
Например:



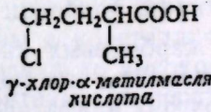
α-метилмасляная кислота



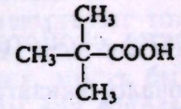
α,β-диметилвалериановая кислота



γ-фенилмасляная кислота



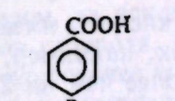
γ-хлор-α-метилмасляная кислота



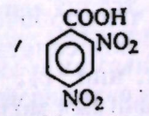
триметилуксусная кислота

Обычно в качестве основного названия выбирается название кислот с самой длинной углеродной цепью, хотя некоторые соединения называют как производные уксусной кислоты.

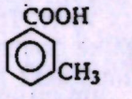
Ароматические кислоты ArCOOH обычно называют как производные бензойной кислоты C_6H_5COOH. Для метилбензойных кислот существует специальное название — *толуиловые кислоты*.



п-бромбензойная кислота



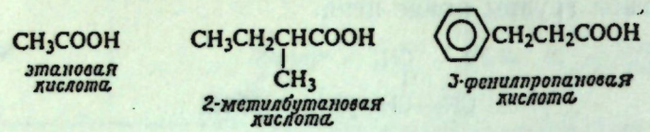
2,4-динитробензойная кислота

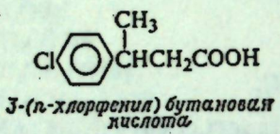


м-толуиловая кислота

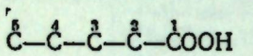
Систематические названия кислот по номенклатуре IUPAC образуются обычным образом. За основу берется самая длинная цепь, содержащая кар-

боксильную группу, и к названию соответствующего алкана прибавляется окончание -овая кислота, например:



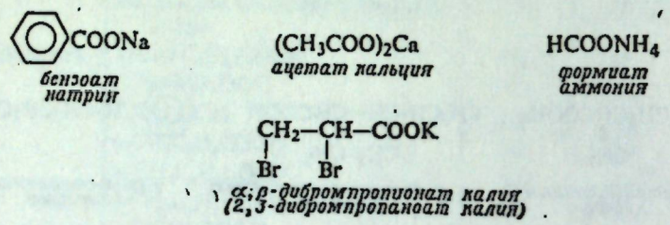


Положение заместителя обозначается, как обычно, цифрой.



Карбоксильный атом углерода всегда обозначают цифрой 1; следовательно, С-2 соответствует α-углероду, С-3 — β-углероду и т. д. (Не следует использовать одновременно греческие буквы и систематические названия или арабские цифры и тривиальные названия.)

Названия солей карбоновых кислот состоят из названия кислоты, в котором окончание *овая* заменено на ат, и названия катиона.

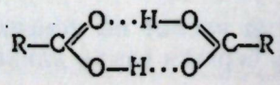


18.3. Физические свойства

Как и следовало ожидать, молекулы карбоновых кислот полярны и, подобно молекулам спиртов, могут образовывать водородные связи друг с другом и с молекулами других типов. Поэтому алифатические кислоты по своей растворимости очень похожи на спирты: первые четыре члена ряда смешиваются с водой, кислота с пятью атомами углерода лишь отчасти растворима, а высшие кислоты практически нерастворимы. Растворимость в воде обусловлена, очевидно, образованием водородных связей между карбоновой кислотой и водой. Простейшая ароматическая кислота — бензойная — содержит слишком много атомов углерода для того, чтобы быть заметно растворимой в воде.

Карбоновые кислоты растворимы в менее полярных растворителях таких, как эфир, спирт, бензол и т. д.

Из данных табл. 18.1 видно, что карбоновые кислоты имеют температуры кипения даже более высокие, чем спирты. Так, например, температура кипения пропионовой кислоты (т. кип. 141 °С) более чем на 20° выше температуры кипения спирта со сравнимым молекулярным весом (*н*-бутиловый спирт, т. кип. 118 °С). Подобное повышение температуры кипения обусловлено тем, что молекулы карбоновой кислоты попарно связываются не одной, а двумя водородными связями.



Задача 18.1. При температуре 110 °С и давлении 454 мм рт. ст. ($60{,}51 \cdot 10^3$ Па) 0,11 г уксусной кислоты занимает в газовой фазе объем 63,7 см³; а при 156 °С и 458 мм рт. ст. ($61{,}06 \cdot 10^3$ Па) объем 0,081 г уксусной кислоты в паровой фазе составляет 66,4 см³. Рассчитайте молекулярный вес уксусной кислоты в парáх при каждой температуре. Как вы объясните полученные результаты?

Запах низших алифатических кислот изменяется от резкого раздражающего запаха муравьиной и уксусной кислот до очень неприятного запаха масляной, валериановой и капроновой кислот; высшие кислоты почти не имеют запаха, поскольку обладают малой летучестью.

18.4. Соли карбоновых кислот

Хотя карбоновые кислоты гораздо слабее сильных минеральных кислот (серной, соляной, азотной), они несравненно более сильные кислоты, чем те очень слабые органические кислоты, которые до сих пор рассматривались (спирты, ацетилен); они более сильные кислоты, чем вода. Поэтому водные растворы щелочей легко переводят карбоновые кислоты в соли; под действием водных минеральных кислот соли легко превращают обратно в карбоновые кислоты

Поскольку при работе с кислотами почти всегда происходит превращение их в соли или обратный процесс, то целесообразно рассмотреть свойства этих солей.

Соли карбоновых кислот, как и все соли, представляют собой кристаллические нелетучие вещества, состоящие из положительно и отрицательно заряженных ионов, и их свойства вполне соответствуют тому, что можно было ожидать для подобной структуры. Сильные электростатические силы, удерживающие ионы в кристаллической решетке, могут быть преодолены лишь путем нагревания до высокой температуры или использования очень полярного растворителя. Температура, необходимая для плавления, оказывается столь высокой, что еще до того, как она может быть достигнута, рвутся связи углерод — углерод и молекула разрушается обычно при температуре 300—400 °С. Температура разложения редко может быть использована для идентификации соединения, поскольку она скорее зависит от скорости нагревания, чем от свойств соединения.

Аммонийные соли и соли щелочных металлов карбоновых кислот (калия, натрия) растворимы в воде, но не растворимы в неполярных растворителях; большинство солей тяжелых металлов (железа, серебра, меди и т. д.) в воде не растворимы.

Таким образом, за исключением кислот, содержащих четыре или меньшее число атомов углерода, которые растворимы и в воде и в органических растворителях, *карбоновые кислоты и их соли щелочных металлов обладают прямо противоположными характеристиками растворимости*. Поскольку взаимопревращение кислот и солей легко осуществимо, подобное различие в растворимости можно использовать в двух важных случаях: для *идентификации* и для *разделения*.

Нерастворимое в воде органическое соединение, которое растворяется в водном разбавленном растворе едкого натра, может быть либо кислотой, либо одним из небольшого числа других органических соединений, более

кислых, чем вода; то, что оно действительно является карбоновой кислотой, может быть показано другими путями.

$$\underset{\text{более сильная кислота, } \textit{не растворима в воде}}{RCOOH} + NaOH \longrightarrow \underset{\textit{растворима в воде}}{RCOONa} + \underset{\text{более слабая кислота}}{H_2O}$$

Вместо едкого натра можно использовать бикарбонат натрия; даже если неизвестное вещество растворимо в воде, его кислотность может быть замечена по выделению пузырьков CO_2

$$\underset{\textit{не растворима в воде}}{RCOOH} + NaHCO_3 \longrightarrow \underset{\textit{растворима в воде}}{RCOONa} + H_2O + CO_2\uparrow$$

Можно отделить карбоновую кислоту от некислотных соединений, использовав свойство карбоновой кислоты растворяться в водном основании, в котором вещества, не обладающие кислотными свойствами, не будут растворяться. После того как разделение завершено, кислоту можно регенерировать подкислением водного раствора. Если имеют дело с твердым веществом, то смесь просто перемешивают с водным раствором щелочи и отфильтровывают раствор от нерастворимых некислотных веществ; добавление минеральной кислоты к фильтрату приводит к осаждению карбоновой кислоты, которую можно отделить фильтрованием. При работе с жидкостями нужно встряхнуть смесь с водным раствором основания в делительной воронке и отделить водный слой от нерастворимого органического слоя. Добавление кислоты к водному слою также освобождает карбоновую кислоту, которую можно выделить из воды. Для полноты выделения к подкисленной смеси *часто* добавляется нерастворимый в воде растворитель, например эфир. Карбоновая кислота извлекается из воды эфиром, в котором она лучше растворима; летучий эфир легко удаляется от относительно высоко кипящей кислоты при перегонке.

Так, например, альдегид, образующийся при окислении первичного спирта (разд. 16.7), вполне может быть загрязнен карбоновой кислотой. Эту кислоту можно легко отмыть разбавленным водным раствором основания. Карбоновая кислота, получаемая при окислении алкилбензола (разд. 12.11), вполне может быть загрязнена непрореагировавшим исходным веществом; карбоновую кислоту можно перевести в раствор обработкой водным раствором основания, отделить от нерастворимого углеводорода и регенерировать добавлением минеральной кислоты.

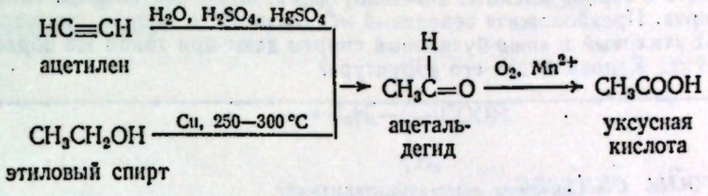
Поскольку подобное разделение является наиболее простым и сопряжено с минимальными потерями, его всегда предпочитают (в случае, если оно возможно) по сравнению с перекристаллизацией или перегонкой.

18.5. Промышленные источники

Низшие члены ряда, как обычно, получают особыми методами. **Муравьиную кислоту** синтезируют в крупных масштабах взаимодействием окиси углерода с водным раствором едкого натра при высокой температуре и давлении.

$$CO + NaOH \xrightarrow{200\ ^\circ C,\ 7\ атм} \underset{\text{формиат натрия}}{HCOONa} \xrightarrow{H^+} \underset{\text{муравьиная кислота}}{HCOOH}$$

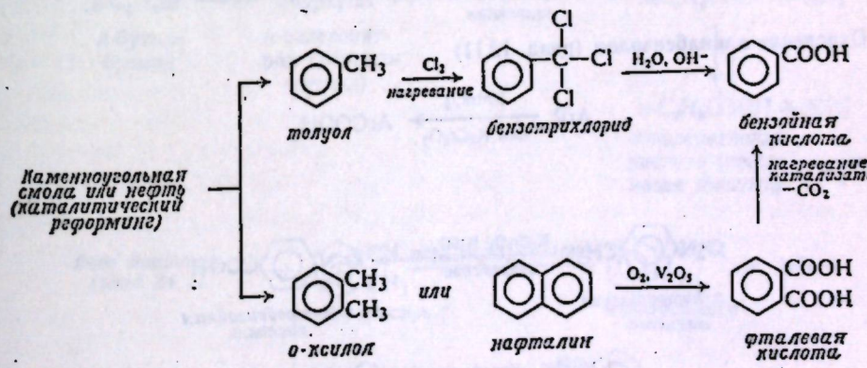
Уксусная кислота (безусловно, самая важная из всех карбоновых кислот) образуется при окислении ацетальдегида кислородом воздуха. Ацетальдегид легко получается при гидратации ацетилена (разд. 8.13) или дегидрировании этилового спирта (разд. 16.7)



Большие количества уксусной кислоты производятся также в виде разбавленного водного раствора, называемого *уксусом*. В этом случае уксусную кислоту также получают окислением этилового спирта кислородом воздуха; катализатором служат ферменты бактерий (*Acetobacter*).

Наиболее важные источники алифатических карбоновых кислот — животные и растительные жиры (разд. 20.22—20.26). Из жиров можно получить кислоты с неразветвленной цепью, а также с четным числом атомов углерода, начиная от шести и до восемнадцати атомов углерода (с чистотой более 90%). Эти кислоты легко превратить в соответствующие спирты (разд. 18.18), которые затем можно использовать одним из способов, которые уже были рассмотрены (разд. 16.10), для синтеза большого числа других соединений, содержащих длинные неразветвленные цепи.

Наиболее важные ароматические карбоновые кислоты — **бензойную** и **фталевые** — синтезируют в промышленности по реакции, которая рассматривалась в разд. 12.11, окислением алкилбензолов. Необходимые для этого толуол и ксилолы легко получаются из каменноугольной смолы и каталитическим реформингом алифатических углеводородов (разд. 12.4) нефти; другим источником фталевой кислоты (*орто*-изомера) может служить ароматический углеводород *нафталин*, также содержащийся в каменноугольной смоле. При этом используют дешевые окисляющие агенты, такие, как хлор или даже воздух (в присутствии катализаторов).



Задача 18.2. В присутствии перекисей карбоновые кислоты или сложные эфиры реагируют с алкенами-1 с образованием более сложных кислот, например:

$$\underset{\text{гексен-1}}{н\text{-}C_4H_9CH{=}CH_2} + \underset{н\text{-масляная кислота}}{CH_3CH_2CH_2COOH} \xrightarrow{\text{перекиси}} \underset{\text{2-этилоктановая кислота. выход 70\%}}{н\text{-}C_4H_9CH_2CH_2CH(C_2H_5)COOH}$$

а) Укажите все стадии вероятного механизма этой реакции (*указание*: см. разд. 6.18). Предскажите, какие вещества образуются в результате аналогичной реакции между следующими соединениями: б) октеном-1 и пропионовой кислотой; в) деценом-1 и изомасляной кислотой; г) октеном-1 и этилмалонатом $CH_2(COOC_2H_5)_2$.

Задача 18.3. а) Окись углерода превращает в 2,2-диметилбутановую кислоту раствор следующих веществ в серной кислоте: 2-метилбутена-2, *трет*-пентилового спирта и неопентилового спирта. Предположите вероятный механизм этого метода синтеза карбоновых кислот. б) *н*-Бутиловый и *втор*-бутиловый спирты дают при такой же обработке один и тот же продукт. Какова будет его структура?

18.6. Методы синтеза

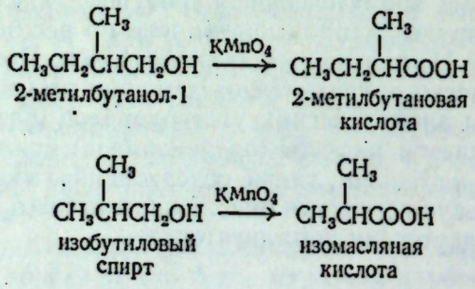
Неразветвленные алифатические кислоты вплоть до C_6 и кислоты с четным числом атомов углерода до C_{18} доступны в промышленном масштабе, так же как и простейшие ароматические кислоты. Другие карбоновые кислоты можно синтезировать методами, описанными ниже.

МЕТОДЫ СИНТЕЗА КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

1. Окисление первичных спиртов (разд. 16.7)

$$RCH_2OH \xrightarrow{KMnO_4} RCOOH$$

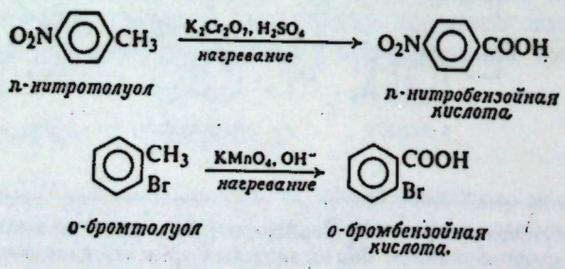
Примеры:



2. Окисление алкилбензолов (разд. 12.11)

$$ArR \xrightarrow[\text{или } K_2Cr_2O_7]{KMnO_4} ArCOOH$$

Примеры:

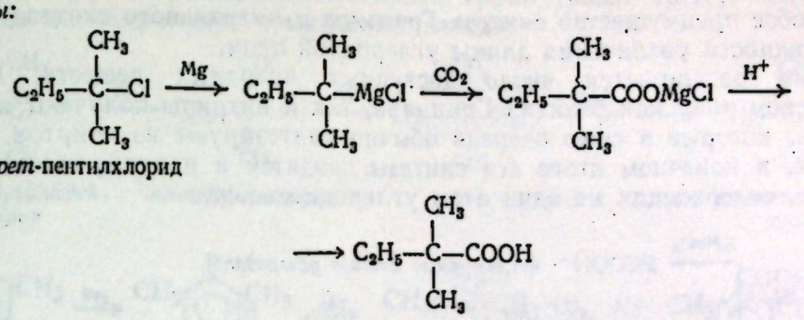


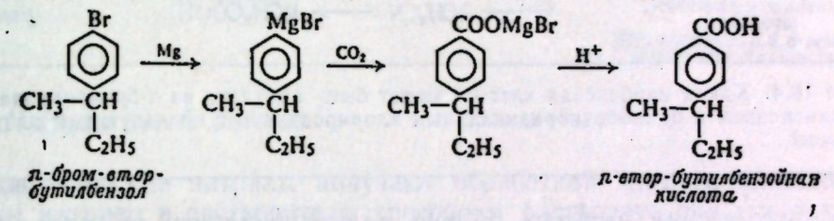
3. Карбоксилирование реактива Гриньяра (разд. 18.7)

$$RX \xrightarrow{Mg} RMgX \xrightarrow{CO_2} RCOOMgX \xrightarrow{H^+} RCOOH$$

(или ArX) (или ArCOOH)

Примеры:

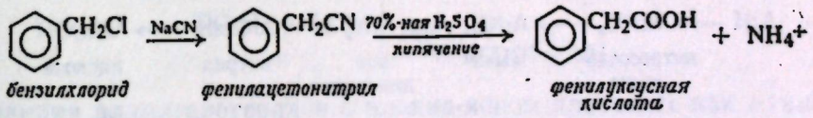


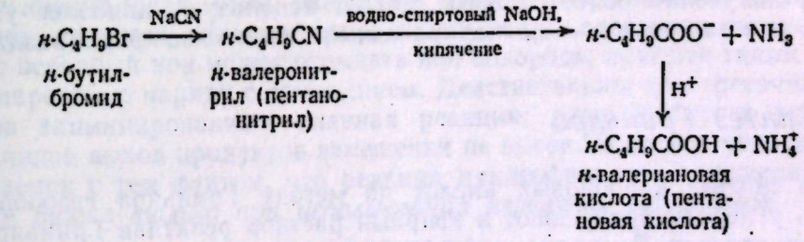


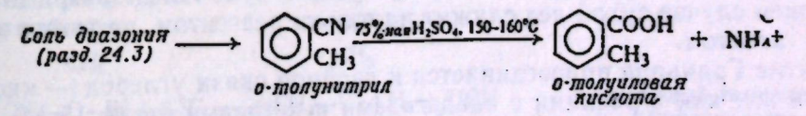
4. Гидролиз нитрилов (разд. 18.8)

$$\begin{matrix} R{-}C{\equiv}N \\ \text{или} \\ ArC{\equiv}N \end{matrix} + H_2O \xrightarrow{\text{кислота или основание}} \begin{matrix} R{-}COOH \\ \text{или} \\ Ar{-}COOH \end{matrix} + NH_3$$

Примеры:







5. Синтез с помощью малонового эфира (разд. 29.9)

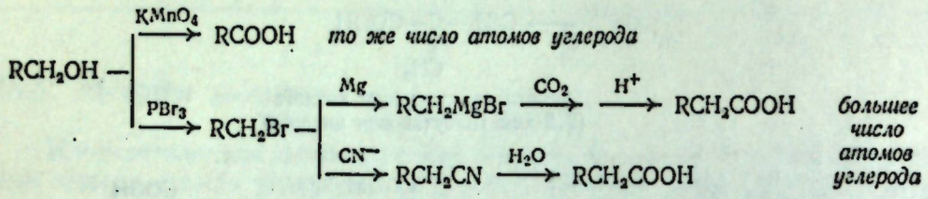
6. Специальные методы получения оксикислот ароматического ряда (разд. 25.19)

Все перечисленные методы имеют одинаково важное значение; выбор конкретного метода определяется доступностью исходных веществ.

Окисление — наиболее прямой метод и его используют всегда, когда это возможно, причем некоторые низшие алифатические кислоты можно синтезировать из доступных спиртов, а замещенные ароматические кислоты — из замещенных толуолов.

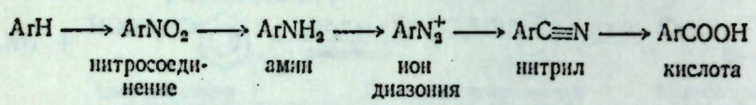
Особое преимущество синтеза Гриньяра и нитрильного синтеза состоит в возможности увеличения длины углеродной цепи.

Этим расширяется число доступных исходных веществ. В алифатическом ряду как реактив Гриньяра, так и нитрилы получают из галогенидов, которые в свою очередь обычно синтезируют из спиртов. Таким образом, в конечном итоге эти синтезы сводятся к получению кислот из спиртов, содержащих на один атом углерода меньше.



Задача 18.4. Какая карбоновая кислота может быть получена из *п*-бромтолуола а) прямым окислением и б) свободнорадикальным хлорированием с последующим нитрильным синтезом?

Ароматические нитрилы обычно нельзя получить из малоактивных арилгалогенидов (разд. 26.7). Их синтезируют из солей диазония с помощью реакции, которая будет обсуждена в разд. 24.6. Соли диазония получают из ароматических аминов, а последние — из нитросоединений. Таким образом, карбоксильная группа в конце концов входит в то же положение ароматического кольца, в котором первоначально находилась нитрогруппа, введенная прямым нитрованием (разд. 11.8 и 12.12).

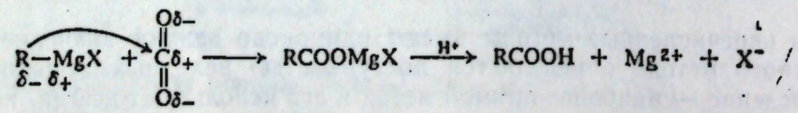


Для получения более сложных кислот используют наиболее универсальный из всех методов — *синтез при помощи малонового эфира* (разд. 29.9).

18.7. Синтез Гриньяра

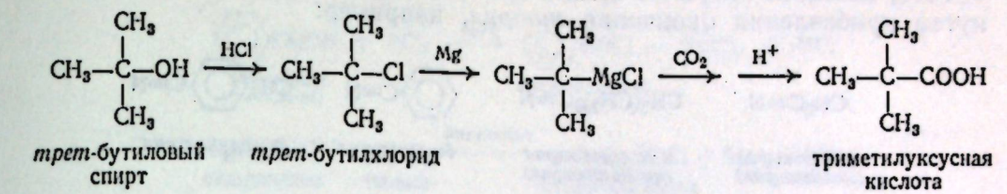
При синтезе карбоновых кислот по методу Гриньяра газообразную двуокись углерода пропускают в эфирный раствор реактива Гриньяра или выливают реактив Гриньяра на измельченный сухой лед (твердый CO_2). В последнем случае сухой лед служит не только реагентом, но также охлаждающим агентом.

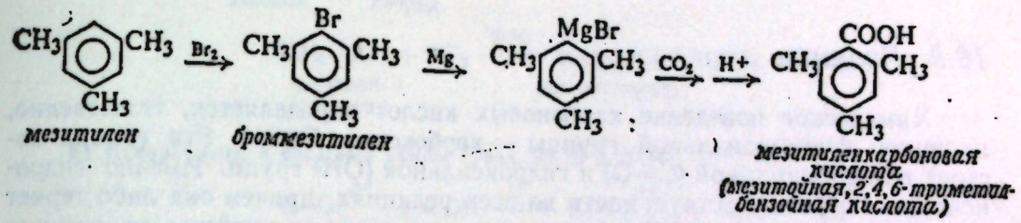
Реактив Гриньяра присоединяется к двойной связи углерод — кислород точно так же, как в реакции с альдегидами и кетонами (разд. 15.14). В результате образуется магниевая соль карбоновой кислоты, из которой свободную кислоту выделяют обработкой минеральной кислотой.



Реактив Гриньяра можно получить из первичных, вторичных, третичных или ароматических галогенидов; метод неприменим только при наличии в

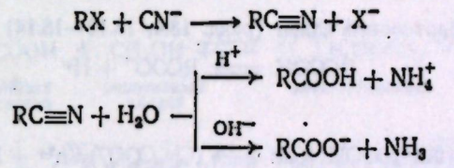
молекуле других реакционноспособных групп (разд. 15.17). Следующие синтезы иллюстрируют применение метода:



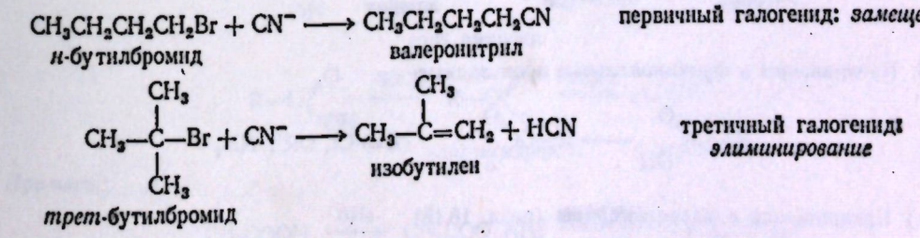


18.8. Нитрильный синтез

Алифатические нитрилы получают обработкой алкилгалогенидов цианистым натрием в растворителе, способном растворять оба эти реагента; в диметилсульфоксиде при комнатной температуре реакция происходит быстро и экзотермично. Образующийся нитрил гидролизуют до кислоты кипячением с водным раствором щелочи или кислоты.



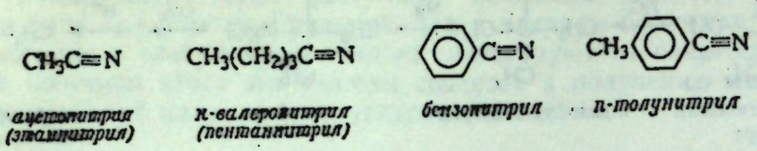
Реакция алкилгалогенидов с цианид-ионом протекает как нуклеофильное замещение (разд. 14.6). Поскольку HCN — очень слабая кислота, цианид-ион является сильным основанием; как и следовало ожидать, этот сильно основный ион может отрывать ион водорода, вызывая таким образом элиминирование наряду с замещением. Действительно, для третичных галогенидов элиминирование — главная реакция; даже в случае вторичных галогенидов выход продуктов замещения не высок. В этом случае мы также встречаемся с тем фактом, что реакция нуклеофильного замещения синтетически важна *только при использовании первичных галогенидов.*



Как уже отмечалось, ароматические нитрилы получают не из малореакционноспособных арилгалогенидов, а из солей диазония (разд. 24.6).

Хотя нитрилы иногда называют *цианидами* или цианпроизводными, их названия обычно производят от названия кислот, в которые они превращаются при гидролизе. Названия образуются путем замены окончания *-овая*

кислота в тривиальном названии кислоты на нитрил. Согласно номенклатуре IUPAC, название нитрилов производят от названия исходного углеводорода путем прибавления окончания *нитрил*, например:



ацетонитрил (этанонитрил) — *н-валеронитрил (пентаннитрил)* — *бензонитрил* — *п-толунитрил*

18.9. Реакции

Химическое поведение карбоновых кислот определяется, естественно, наличием функциональной группы — карбоксила COOH. Эта группа состоит из карбонильной (C=O) и гидроксильной (OH) групп. Именно гидроксильная группа участвует почти во всех реакциях, причем она либо теряет H^+, либо замещается на другую группу, но *такое ее поведение становится возможным только вследствие наличия карбонильной группы.*

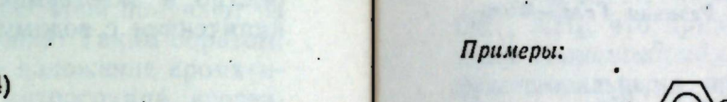
Для остальной части молекулы характерны реакции, обусловленные ее конкретной структурой, а именно тем, является ли она алифатической или ароматической, насыщенной или ненасыщенной и содержит ли она другие функциональные группы.

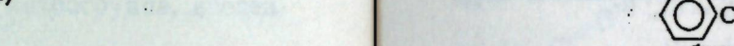
РЕАКЦИИ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

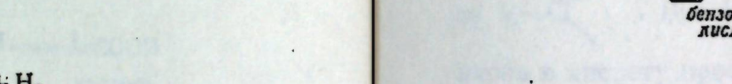
1. Кислотность. Образование солей (разд. 18.4, 18.10—18.14)



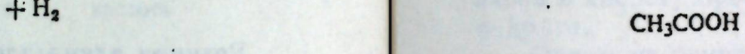
Примеры:







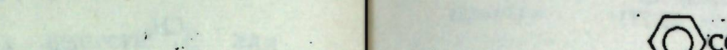
2. Превращение в функциональные производные



а) Превращение в хлорангидриды (разд. 18.15)



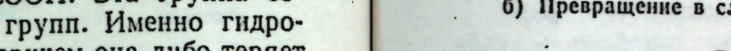
Примеры:



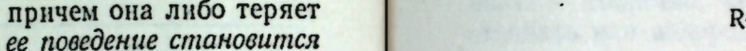




б) Превращение в сложные эфиры (разд. 18.16 и 20.14)



Реакционная способность R′OH: первичный > вторичный > третичный



Примеры:

в) Превращение в амиды (разд. 18.17)

Примеры:



3. Восстановление (разд. 18.18)

$$RCOOH \xrightarrow{LiAlH_4} RCH_2OH$$

первичный спирт

(также восстанавливаются сложные эфиры, разд. 20.21)

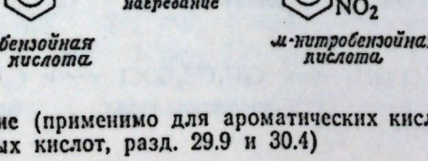
Примеры:

$$4(CH_3)_3CCOOH + 3LiAlH_4 \xrightarrow{\text{эфир}}$$

триметилуксусная кислота

$$\longrightarrow [(CH_3)_3CCH_2O]_4AlLi + 2LiAlO_2 + 4H_2 \xrightarrow{H^+} (CH_3)_3CCH_2OH$$

неопентиловый спирт (2,2-диметилпропанол-1)



м-толуиловая кислота — *м-метилбензиловый спирт*

4. Замещение в алкильной или арильной группе

а) Галогенирование в α-положение алифатических кислот. Реакция Геля—Фольгарда—Зелинского (разд. 18.19)

$$RCH_2COOH + X_2 \xrightarrow{P} \underset{\underset{X}{|}}{RCHCOOH} + HX \qquad X_2 = Cl_2, Br_2$$

α-галоген-кислота

Примеры:

$$CH_3COOH \xrightarrow{Cl_2,\ P} ClCH_2COOH \xrightarrow{Cl_2,\ P} Cl_2CHCOOH \xrightarrow{Cl_2,\ P} Cl_3CCOOH$$

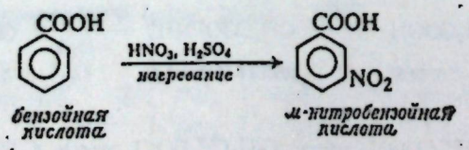
уксусная кислота — хлоруксусная кислота — дихлоруксусная кислота — трихлоруксусная кислота

$$\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH_3CHCH_2COOH} \xrightarrow{Br_2,\ P} \underset{\underset{CH_3}{|}}{CH_3CHCHCOOH}\ \underset{\underset{Br}{|}}{}$$

изовалериановая кислота — α-бромизовалериановая кислота

б) Замещение в кольце ароматических кислот (разд. 11.5 и 11.15)
—COOH дезактивирует и *мета*-ориентирует в реакции электрофильного замещения

Пример:

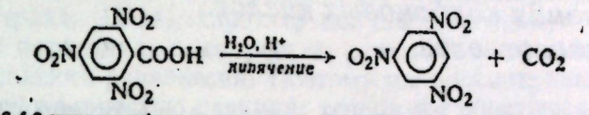


бензойная кислота — *м-нитробензойная кислота*

5. Декарбоксилирование (применимо для ароматических кислот и для замещенных малоновых и ацетоуксусных кислот, разд. 29.9 и 30.4)

Примеры:

$$\underset{\text{бензоат натрия}}{C_6H_5COONa} + \underset{\substack{\text{натронная}\\\text{известь}}}{NaOH(CaO)} \xrightarrow{\text{нагревание}} \underset{\text{бензол}}{C_6H_6} + Na_2CO_3$$



2,4,6-тринитробензойная кислота — *1,3,5-тринитробензол*

Наиболее характерным свойством карбоновых кислот является **кислотность** — свойство, которому они обязаны своим названием. Их тенденция отдавать ион водорода такова, что в водном растворе существует измеримое равновесие между кислотой и ионами; таким образом, карбоновые кислоты гораздо более кислые, чем любые из представителей других классов органических соединений, которые до сих пор рассматривались.

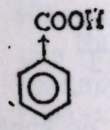
$$RCOOH + H_2O \rightleftharpoons RCOO^- + H_3O^+$$

Гидроксил кислоты может быть замещен рядом других групп — Cl, OR′, NH_2, что приводит к образованию соединений, известных под названием *хлорангидриды*, *сложные эфиры* и *амиды*. Эти соединения называют **функциональными производными** кислот; все они содержат ацильную группу $R-C(=O)-$. Все функциональные производные можно легко превратить вновь в кислоту простым гидролизом, и они часто могут превращаться друг в друга.

Одним из немногих восстанавливающих агентов, способных восстанавливать кислоту непосредственно в спирт, является *алюмогидрид лития* $LiAlH_4$.

Углеводородная часть алифатической кислоты может подвергаться реакции свободнорадикального галогенирования, характерной для алканов, но, поскольку замещение носит беспорядочный характер, эта реакция используется редко. Напротив, присутствие небольших количеств фосфора приводит к тому, что галогенирование протекает *исключительно по α-положению* (по ионному механизму). Эта реакция известна под названием реакции **Геля — Фольгарда — Зелинского** и очень важна для синтеза.

Ароматическое кольцо, содержащее карбоксильную группу, способно участвовать в реакциях электрофильного замещения в ароматическом ряду, характерных для кольца, содержащего дезактивирующую *мета*-ориентирующую группу. Дезактивация в этом случае настолько сильна, что реакция Фриделя — Крафтса не происходит. Подобное влияние COOH-группы обусловлено ее сильным электроноакцепторным характером (разд. 11.16).



—COOH *оттягивает электроны: дезактивация кольца, мета-ориентация в электрофильном замещении*

Декарбоксилирование, т. е. элиминирование COOH-группы в виде CO_2, имеет ограниченное значение для ароматических кислот, но чрезвычайно важно для некоторых замещенных алифатических кислот: малоновых

(разд. 29.9) и β-кетокислот (разд. 30.4). Эта реакция не представляет ценности для большинства простейших алифатических кислот, поскольку в этих случаях она приводит к получению сложных смесей углеводородов.

18.10. Ионизация карбоновых кислот. Константа кислотности

В водном растворе карбоновая кислота существует в равновесии с карбоксилат-анионом и ионом водорода (в действительности гидроксоний-ионом H_3O^+)

$$RCOOH + H_2O \rightleftharpoons RCOO^- + H_3O^+$$

Как и для любого равновесия, концентрации отдельных компонентов этой равновесной смеси связаны между собой уравнением

$$K_a = \frac{[RCOO^-][H_3O^+]}{[RCOOH]}$$

(Поскольку концентрация воды, растворителя, остается практически постоянной, этот член в уравнении обычно не учитывается.) Константа равновесия называется в данном случае константой кислотности K_a (a от английского *acid* — кислота).

Для каждой карбоновой кислоты характерно свое значение K_a, указывающее силу этой кислоты. Поскольку константа кислотности выражает отношение концентраций ионизованной и неионизованной форм вещества, то большее значение K_a соответствует большей степени ионизации (в данных условиях) и более сильной кислоте. Поэтому значения K_a используют как точную меру для сравнения силы различных кислот.

Как видно из данных табл. 18.2, незамещенные алифатические и ароматические кислоты имеют значения K_a порядка 10^{-4}—10^{-5}. Это означает, что они являются очень слабокислыми веществами с весьма незначительной тенденцией к отдаче протонов.

По тем же причинам карбоксилат-анионы являются умеренно основными веществами и обладают значительной тенденцией к связыванию протонов. Они реагируют с водой, увеличивая концентрацию ионов гидроксила, — реакция, которую часто называют *гидролизом*. В результате этого водные растворы солей карбоновых кислот являются слабощелочными. (Основность водных растворов солей карбоновых кислот, безусловно, связана главным образом с наличием карбоксилат-анионов, а не относительно небольшого числа гидроксил-ионов, которые генерируются в этом растворе.)

$$RCOO^- + H_2O \rightleftharpoons RCOOH + OH$$

Относительная кислотность и основность изменяются в следующем порядке:

Относительная кислотность: $RCOOH > HOH > ROH > HC{\equiv}CH > NH_3 > RH$

Относительная основность: $RCOO^- < HO^- < RO^- < HC{\equiv}C^- < NH_2^- < R^-$

Некоторые замещенные кислоты гораздо сильнее или слабее по сравнению с такой типичной кислотой, как CH_3COOH. Ниже будет показано, что увеличение или уменьшение кислотности вследствие наличия заместителя может быть объяснено вполне логично; однако вначале следует немного больше узнать о химическом равновесии вообще.

18.11. Равновесие

До сих пор мы очень мало занимались проблемой равновесия. Большинство из рассматриваемых реакций в применявшихся условиях были практически необратимыми, т. е. проходили в одну сторону. За исключением реакции 1,4-присоединения (разд. 8.18) и алкилирования по Фриделю — Крафтсу (разд. 12.14), характер получаемых продуктов и их относительные выходы определялись скоростью реакций, а не степенью их завершения до установления равновесия. Поэтому мы рассматривали зависимость между структурой и скоростью реакций; теперь же обратимся к зависимости между структурой и равновесием.

Рассмотрим обратимую реакцию между A и B, приводящую к получению C и D. Выход C и D не зависит от того, насколько быстро реагируют A и B, а лишь от того, насколько полно они прореагируют прежде, чем

$$A + B \rightleftharpoons C + D$$

будет достигнуто равновесие. Какие же факторы определяют полноту протекания обратимой реакции?

Поскольку система достигает равновесия в том случае, когда скорости противоположных реакций становятся равными, применим к проблеме равновесия наши знания о скоростях химических реакций. Скорость каждой реакции зависит от концентрации участвующих в ней реагентов. Она может быть выражена как произведение этих концентраций, умноженное на константу скорости k. Таким образом,

$$\text{Скорость}_{\rightarrow} = \vec{k}[A][B] \quad \text{и} \quad \text{Скорость}_{\leftarrow} = \overleftarrow{k}[C][D]$$

При равновесии эти скорости равны и, следовательно,

$$\vec{k}[A][B] = \overleftarrow{k}[C][D]$$

После переноса членов уравнения получим

$$K_{\text{равн}} = \frac{\vec{k}}{\overleftarrow{k}} = \frac{[C][D]}{[A][B]}$$

Это выражение нам уже знакомо; оно связывает константу равновесия с концентрацией различных компонентов. Таким образом, константа равновесия $K_{\text{равн}}$ представляет собой отношение констант скоростей реакций, протекающих в противоположных направлениях.

Чем полнее протекает реакция при установлении равновесия, тем больше будет [C] [D] по сравнению с [A] [B] и, следовательно, больше будет величина $K_{\text{равн}}$. Поэтому величина $K_{\text{равн}}$ характеризует полноту протекания реакции. Как влияет на величину $K_{\text{равн}}$ природа соединений A, B, C и D? Например, как будут влиять на величину $K_{\text{равн}}$ для случая ионизации кислоты изменения в структуре кислоты и ее аниона?

Для того чтобы узнать, какие факторы определяют величину $K_{\text{равн}}$, необходимо только выяснить, какие факторы определяют относительное значение $\vec{k}$ и $\overleftarrow{k}$. Величина одного из факторов, влияющих на скорость реакции (разд. 2.20),—частоты столкновения—определяется в основном концентрациями веществ. Поэтому величины k определяются двумя другими факторами — энергетическим и вероятностным; отношение k для реакций, происходящих в противоположных направлениях, должно быть связано с отношением энергетических и вероятностных характеристик этих реакций.

Поскольку указанная зависимость выражается в логарифмической форме, то оказывается, что отношение энергетических факторов выражается

как разность между $E_{акт}$ реакций, происходящих в противоположных направлениях. Из уже знакомой нам энергетической диаграммы (рис. 18.1) разность между $E_{акт}$ реакций, проходящих в противоположных направлениях, есть не что иное, как изменение энтальпии реакции ΔH. Таким образом, одной из величин, определяющей величину $K_{равн}$, является ΔH.

Однако величина $K_{равн}$ определяется не только ΔH, поскольку вероятностный фактор для двух противоположно направленных реакций обычно отличается, что сказывается на их относительных скоростях. При обсуждении равновесия обычно используют не термин *вероятностный фактор*, а связанный с ним термин изменение энтропии ΔS. Изменение стандартной энтропии $\Delta S°$ и является той величиной, которая вместе с ΔH определяет величину $K_{равн}$.

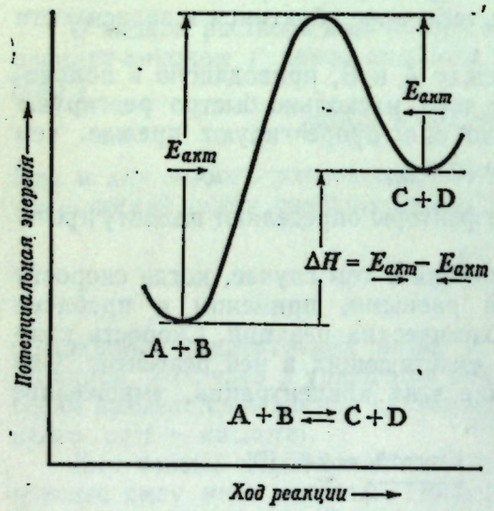


Рис. 18.1. Кривая потенциальной энергии для обратимой реакции.

В одних и тех же экспериментальных условиях две реакции могут протекать с различными скоростями из-за различий в $E_{акт}$ или в вероятностном факторе. Пытаясь объяснить влияние структуры на скорость реакции, мы обнаруживаем, что различия в $E_{акт}$ часто можно оценить, но это трудно сделать для вероятностного фактора; поэтому мы вынуждены базироваться в своих предсказаниях об относительных скоростях лишь на основании $E_{акт}$. Эти предсказания обычно оказывались верными, что указывает на не очень большое различие в вероятностном факторе (или *энтропии активации*, разд. 2.24) для сходных реакций. В этом случае различия в скоростях в основном связаны с различиями в $E_{акт}$.

В одних и тех же экспериментальных условиях две обратимые реакции могут иметь разные $K_{равн}$ из-за различий в ΔH или в $\Delta S°$. Пытаясь объяснить влияние структуры на положение равновесия, мы приходим к выводу, что можно только оценить различия в относительной стабильности реагентов и продуктов. Иными словами, мы вынуждены делать предсказания об относительных величинах $K_{равн}$ на основании того, что можно было бы ожидать, если учитывать различия лишь в ΔH. Как будет показано, этот подход позволяет делать предсказания, как правило, довольно надежные.

Так, мы можем не только объяснить относительную кислотность какого-то ряда кислот, но и скоррелировать их кислотность с относительной кислотностью другого ряда кислот или даже с относительными скоростями каких-то типов реакций.

Тем не менее измерения показывают, что различия в ΔH не являются всеопределяющим фактором. Так, например, большая кислотность *п*-нитробензойной кислоты по сравнению с бензойной почти целиком связана с более благоприятным изменением $\Delta S°$, а не ΔH; в некоторых случаях энтропия оказывается даже *контролирующим* фактором. Как же в таком случае могут оправдываться наши предсказания, основанные на рассмотрении относительных стабильностей? Энтропия, грубо говоря, характеризует *упорядоченность* системы. Равновесие стремится сдвинуться в сторону бо́льших степеней свободы для атомов и молекул («Энергия мира постоянна. Энтропия мира стремится к максимуму»,

Клаузиус, 1865). Ионизация кислоты возможна только из-за сольватации ионов: множество ион-дипольных связей дают энергию, необходимую для диссоциации. Но сольватация требует, чтобы молекулы растворителя изменили свое относительно неупорядоченное расположение на иное, упорядоченное расположение около ионов. Этот процесс выгоден с точки зрения ΔH, но не выгоден с точки зрения $\Delta S°$.

В разд. 18.14 бо́льшая кислотность *п*-нитробензойной кислоты объяснялась стабилизацией ее аниона (относительно бензоат-аниона) за счет рассредоточения заряда с участием электроноакцепторной нитрогруппы. Эта стабилизация, однако, сказывается не только на ΔH ионизации по следующей причине: из-за большей внутренней устойчивости *п*-нитробензоат-аниона не требуется так много молекул растворителя для его стабилизации, как в случае бензоат-аниона. Таким образом, $\Delta S°$ более благоприятно. Можно представить себе, что *п*-нитробензоат-ион принимает лишь столько молекул растворителя, сколько ему нужно, и их число более не увеличивается, когда выигрыш в стабильности (уменьшение энтальпии) более не окупается затратами в энтропии.

[Таким же образом было установлено, что очень часто более полярный растворитель ускоряет некоторые реакции, например S_N1-реакцию алкилгалогенидов (разд. 14.16), не столько вследствие уменьшения $E_{акт}$, сколько за счет более благоприятной энтропии активации. Более полярный растворитель уже довольно упорядочен, и образование сольватной оболочки вокруг ионизованной молекулы очень мало сказывается на увеличении степени упорядоченности — в действительности сольватация может даже приводить к *увеличению* неупорядоченности.]

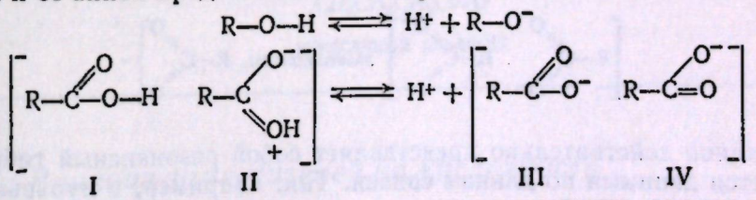
Рассматривая скорости реакции, мы сравнивали стабильность реагентов со стабильностью переходного состояния. При рассмотрении равновесия мы будем сравнивать стабильности реагентов и продуктов. Для сходных реакций можно принять, что чем устойчивее продукты по сравнению с реагентами, тем полнее будет протекать реакция.

18.12. Кислотность карбоновых кислот

Рассмотрим теперь, как кислотность карбоновых кислот зависит от их структуры. При этом мы будем исходить из того, что кислотность определяется в основном различием в устойчивостях кислоты и ее аниона.

Во-первых, и это наиболее важно, карбоновые кислоты вообще являются кислотами. Как можно объяснить, что ОН-группа карбоновой кислоты гораздо сильнее стремится отдать ион водорода по сравнению с ОН-группой, например, спирта? Рассмотрим структуру реагентов и образующихся веществ для спиртов и карбоновых кислот.

Из формул видно, что как молекулы спирта, так и алкоголят-ион вполне удовлетворительно можно представить с помощью одной структуры. Однако можно написать две вероятные структуры (I и II) для карбоновой кислоты и две вероятные структуры (III и IV) для карбоксилат-аниона. Как кислота, так и ее анион представляют собой резонансные гибриды:



I II III IV

неэквивалентны, *резонанс не существен* — эквивалентны, *резонанс более важен*

Но одинаково ли важен резонанс для обоих случаев? Из принципов, изложенных в разд. 10.7, известно, что резонанс гораздо более важен для случая совершенно эквивалентных структур III и IV по сравнению с резонансом для неэквивалентных структур I и II. В результате, несмотря на то, что как кислота, так и анион стабилизованы резонансом, стабилизация гораздо выше для аниона, чем для кислоты (рис. 18.2). Равновесие сдвинуто в направлении увеличения ионизации и K_a возрастает.

Строго говоря, резонанс менее существен для кислоты, поскольку участвующие структуры обладают *различной стабильностью*, в то время как эквивалентные структуры иона обязательно должны обладать *одинаковой стабильностью*. В структуре II два атома одинаковой электроотрицательности несут противоположные заряды. Поскольку необходимо сообщить энергию для разделения противоположных зарядов, то структура II характеризуется бо́льшим содержанием энергии и, следовательно, менее устойчива, чем структура I. Рассмотрение *степени разделения зарядов* служит одним из простейших критериев (разд. 10.15), который можно использовать для оценки относительной стабильности и, следовательно, относительной величины вклада резонирующей структуры

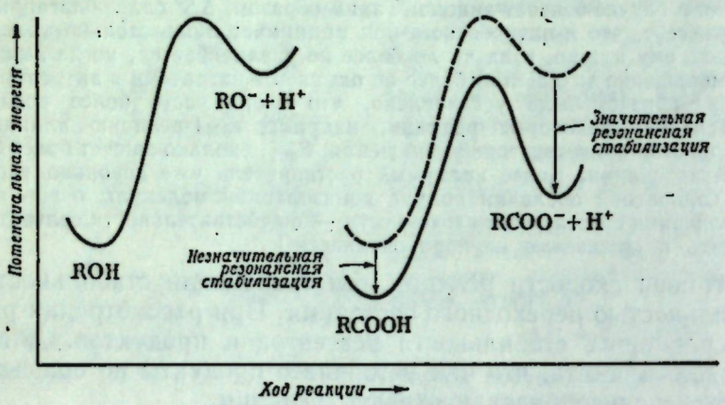
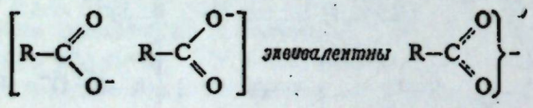


Рис. 18.2. Строение молекулы и положение равновесия.
Карбоновая кислота дает резонансно-стабилизованный анион и является более сильной кислотой, чем спирт.

Итак, кислотность карбоновой кислоты связана со значительной резонансной стабилизацией ее аниона. Эта стабилизация и возникающая вследствие этого кислотность возможны только из-за наличия в молекуле карбонильной группы.

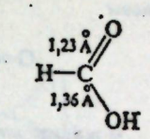
18.13. Структура карбоксилат-ионов

Согласно теории резонанса, карбоксилат-ион представляет собой гибрид двух структур, обладающих одинаковой стабильностью и, следовательно, одинаковым вкладом в результирующую структуру. Атом углерода связан с каждым из атомов кислорода одной «полуторной» связью. Отрицательный заряд равномерно распределен между двумя атомами кислорода.

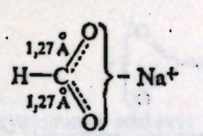


То, что анион действительно представляет собой резонансный гибрид, подтверждается данными по длинам связей. Так, например, в муравьиной кислоте имеется одна двойная и одна простая связи углерод — кислород. Поэтому можно ожидать, что эти связи будут иметь разную длину. Формиат натрия, если он действительно представляет собой резонансный гибрид, должен содержать две эквивалентные связи углерод — кислород; можно ожидать, что они будут иметь одинаковую длину, промежуточную между длинами двойной и простой связей. Данные рентгеноструктурного анализа и дифракции электронов показывают, что эти предположения справедливы. В муравьиной кислоте одна связь углерод — кислород имеет длину 1,36 Å ($13{,}6 \cdot 10^{-2}$ нм) (простая связь), а другая — 1,23 Å ($12{,}3 \cdot 10^{-2}$ нм) (двойная

связь); в формиате натрия имеются две эквивалентные связи углерод — кислород, причем длина каждой равна 1,27 Å ($12{,}7 \cdot 10^{-2}$ нм).



Муравьиная кислота



Формиат натрия

Задача 18.5. Как вы объясните то, что три углерод-кислородные связи в $CaCO_3$ имеют одинаковую длину и эта длина [1,31 Å ($13{,}1 \cdot 10^{-2}$ нм] больше, чем длина связи в формиате натрия?

Что же означает резонанс с позиций орбитальной теории? Карбоксильный атом углерода связан с тремя другими атомами σ-связями (рис. 18.3). Поскольку эти связи используют sp^2-орбитали (разд. 5.2), они лежат в плоскости под углом 120° (2,094 рад) друг к другу. Остающаяся *p*-орбиталь атома углерода перекрывается одинаково хорошо с *p*-орбиталями *обоих* атомов кислорода с образованием гибридных связей (ср. бензол, разд. 10.12). Таким образом, электроны связаны не с одним или двумя ядрами, а с тремя ядрами одновременно (один углерод и два кислорода). Поэтому они прочнее удерживаются, связи становятся сильнее и анион — устойчивее. Именно такое участие электронов в образовании более чем одной связи, или, иными словами, делокализация («размазывание») электронного облака, и подразумевается в структуре, представляющей анион как резонансный гибрид двух структур.

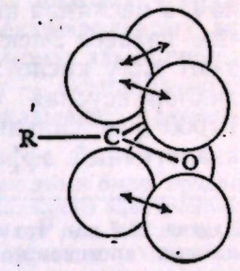
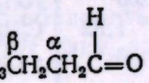


Рис. 18.3 Карбоксилат-ион.
Перекрывание *p*-орбиталей в обоих направлениях: делокализация π-электронов и рассредоточение заряда.

Задача 18.6. Как вы объясните то, что α-водородные атомы альдегида (например, *н*-масляного) имеют более кислый характер, чем другие атомы водорода в молекуле? (Проверьте ваш ответ в разд. 27.1.)



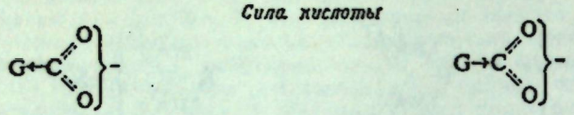
н-масляный альдегид

18.14. Влияние заместителей на кислотность

Теперь рассмотрим, как влияют на кислотность изменения в структуре группы, связанной с COOH. Любой фактор, под действием которого анион стабилизуется в большей степени, чем кислота, будет увеличивать кислотность последней; любой фактор, который будет делать анион менее устойчивым, понижает кислотность. На основаниитого, что нам известно о карбониевых ионах, можно сделать вполне разумные предсказания. Электроноакцепторные заместители должны рассредоточивать отрицательный заряд, стабилизовать анион и тем самым увеличивать кислотность. Электронодо-

норные заместители должны усиливать отрицательный заряд, дестабилизовать анион и тем самым уменьшать кислотность.

Сила кислоты



G отталкивает электроны: стабилизует анион, увеличивает силу кислоты

G подает электроны: дестабилизует анион, уменьшает силу кислоты

Значения K_a, приведенные в табл. 18.2, находятся в соответствии с этим предсказанием.

Если обратиться сначала к алифатическим кислотам, мы заметим, что электронодонорные алкильные группы уменьшают силу кислот; уксусная кислота, содержащая CH_3-группу, примерно в 10 раз слабее, чем муравьиная, а масляная кислота, содержащая алкильную группу большего размера, еще слабее. Электроноакцепторные атомы галогенов, напротив, увеличивают силу кислот: хлоруксусная кислота в 100 раз сильнее уксусной, дихлоруксусная еще сильнее, а трихлоруксусная кислота более чем в 10 000 раз сильнее незамещенной кислоты. Другие галогены вызывают аналогичный эффект.

Задача 18.7. а) Что можно сказать об относительной силе индуктивных эффектов различных галогенов на основании величин K_a для моногалогенкислот? б) Что можно сказать о характере индуктивного эффекта фенильной группы на основании данных табл. 18.2?

Таблица 18.2

Константы кислотности карбоновых кислот

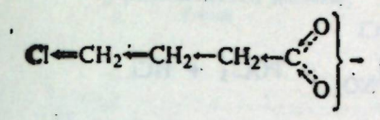
Кислота	$10^5 K_a$	Кислота	$10^5 K_a$
HCOOH	17,7	$CH_3CHClCH_2COOH$	8,9
CH_3COOH	1,75	$ClCH_2CH_2CH_2COOH$	2,96
$ClCH_2COOH$	136	FCH_2COOH	260
$Cl_2CHCOOH$	5530	$BrCH_2COOH$	125
Cl_3CCOOH	23200	ICH_2COOH	67
$CH_3CH_2CH_2COOH$	1,52	$C_6H_5CH_2COOH$	4,9
$CH_3CH_2CHClCOOH$	139	n-$O_2NC_6H_4CH_2COOH$	14,1

Константы кислотности замещенных бензойных кислот

(K_a бензойной кислоты $= 6{,}3 \cdot 10^{-5}$)

Заместитель	$10^5 K_a$	Заместитель	$10^5 K_a$	Заместитель	$10^5 K_a$
n-NO_2	3,6	$м$-NO_2	32	o-NO_2	670
n-Cl	10,3	$м$-Cl	15,1	o-Cl	120
n-CH_3	4,2	$м$-CH_3	5,4	o-CH_3	12,4
n-OCH_3	3,3	$м$-OCH_3	8,2	o-OCH_3	8,2
n-OH	2,6	$м$-OH	8,3	o-OH	105
n-NH_2	1,4	$м$-NH_2	1,9	o-NH_2	1,6

α-Хлормасляная кислота почти так же сильна, как хлоруксусная кислота. Однако по мере удаления атома хлора от COOH-группы его эффект быстро затухает: β-хлормасляная кислота в 6 раз, а γ-хлормасляная кислота в 2 раза сильнее масляной. Для индуктивных эффектов типично, что они быстро убывают с расстоянием и редко передаются более чем через четыре атома



Индуктивный эффект: убывает с расстоянием

Для ароматических кислот влияние заместителей аналогично: группы CH_3, OH и NH_2 уменьшают силу бензойной кислоты, а группы Cl и NO_2 ее увеличивают. Таким образом, среди групп, ослабляющих силу кислоты, находятся те группы, которые активируют кольцо по отношению к электрофильному замещению (и дезактивируют по отношению к нуклеофильному замещению). Среди групп, увеличивающих силу кислоты, находятся группы, которые дезактивируют кольцо по отношению к электрофильному замещению (и активируют по отношению к нуклеофильному замещению). Более того, группы, оказывающие наибольший эффект — активирующий или дезактивирующий — на реакционную способность, оказывают наибольшее влияние на кислотность.

Группы OH и OCH_3 способны оказывать двоякое влияние, как это и было предположено в разд. 11.18: если они находятся в *мета*-положении, то проявляют электроноакцепторный индуктивный эффект, увеличивающий силу кислоты; если они находятся в *пара*-положении, то обладают электронодонорным резонансным эффектом (в этом положении он преобладает над индуктивным эффектом), ослабляющим силу кислоты. Сравните два эффекта, оказываемых галогеном (разд. 26.9).

орто-Замещенные ароматические кислоты не укладываются в ряд, образуемый *мета*- и *пара*-изомерами или алифатическими кислотами. Почти все *орто*-заместители оказывают одинаковое влияние — повышают силу кислоты независимо от того, являются ли они электронодонорными или электроноакцепторными, причем этот эффект необычайно велик (сравните, например, влияние o-NO_2 с o-OCH_3 или o-NO_2 с $м$- или n-NO_2). Подобный *орто*-эффект не вполне ясен; безусловно, он связан со *сближением* влияющих групп, однако это нечто большее, чем просто возникновение пространственных препятствий из-за объема заместителей.

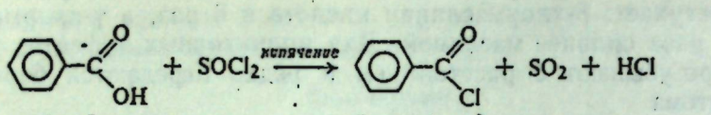
Таким образом, те же самые концепции — индуктивный эффект и резонанс, которые были столь полезны при обсуждении скоростей реакции, применимы и при обсуждении равновесия. Используя эти концепции для оценки стабильности анионов, можно предсказать относительную силу кислот; пользуясь ими, можно не только объяснить влияние заместителей на силу карбоновых кислот, но также и тот факт, что эти соединения вообще являются кислотами.

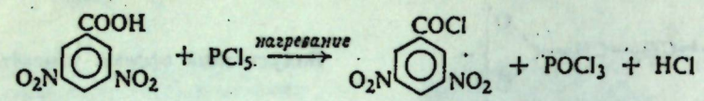
18.15. Превращение в хлорангидриды кислот

Карбоновые кислоты, по-видимому, гораздо чаще превращают в хлорангидриды, чем в какие-либо другие функциональные производные. Из чрезвычайно реакционноспособных хлорангидридов кислот можно затем получить многие другие типы соединений, включая сложные эфиры и амиды (разд. 20.8).

Хлорангидрид образуется путем замещения OH-группы карбоновой кислоты на хлор. Для этой цели обычно используют тионилхлорид $SOCl_2$, треххлористый фосфор PCl_3 или пятихлористый фосфор PCl_5. (Хлорангид-

ридами каких неорганических кислот можно считать эти реагенты?) Например:

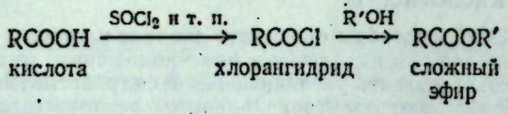




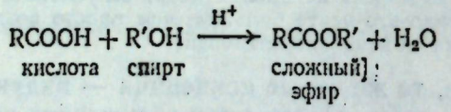
Тионилхлорид наиболее подходит для этой реакции, поскольку образующиеся, помимо хлорангидрида, вещества газообразны и легко отделяются; избыток низкокипящего тионилхлорида (т. кип. 79 °С) легко удаляется перегонкой.

18.16. Превращение в сложные эфиры

Кислоты часто превращают в сложные эфиры через хлорангидриды



Карбоновую кислоту можно непосредственно превратить в сложный эфир при обработке спиртом в присутствии небольшого количества минеральной кислоты, обычно концентрированной серной кислоты или сухого хлористого водорода. Эта реакция обратима, и при достижении равновесия в смеси имеются существенные количества как реагентов, так и продуктов реакции.

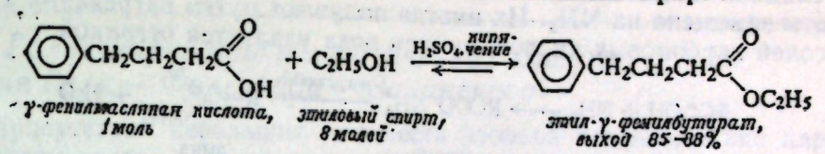


Так, например, если ввести в реакцию 1 моль уксусной кислоты и 1 моль этилового спирта в присутствии небольшого количества серной кислоты и дождаться достижения равновесия (через несколько часов), то получают смесь, содержащую по $^2/_3$ моля сложного эфира и воды и по $^1/_3$ моля кислоты и спирта. Естественно, та же равновесная смесь получится, если исходить из 1 моля сложного эфира и 1 моля воды в присутствии серной кислоты. *Катализатор, ион водорода, который катализирует прямую реакцию — этерификацию, катализирует также и обратную реакцию — гидролиз.*

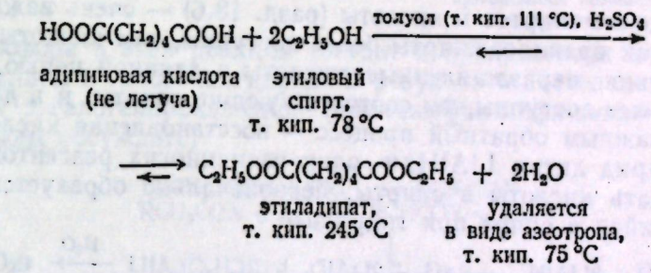
Подобная обратимость неудобна при получении сложного эфира непосредственно из кислоты. Преимущество синтеза с промежуточным образованием хлорангидрида состоит в том, что обе стадии — получение хлорангидрида из кислоты и сложного эфира из хлорангидрида — необратимы и проходят до конца.

Однако прямая этерификация имеет то преимущество, что происходит в одну стадию, и ее часто можно использовать, применив наши знания о равновесии. Если кислота или спирт являются дешевыми и легко доступными продуктами, то можно использовать один из реагентов в большом избытке, чтобы сдвинуть равновесие и таким образом увеличить выход

сложного эфира. Так, например, целесообразно использовать 8 молей дешевого этилового спирта для того, чтобы осуществить более полное превращение ценной γ-фенилмасляной кислоты в сложный эфир.



Иногда равновесие сдвигается путем удаления одного из продуктов. Элегантным примером этой методики может служить получение этиладипата. Дикарбоновая адипиновая кислота, избыток этилового спирта и толуол нагреваются с небольшим количеством серной кислоты в кубе перегонной колонки. Низкокипящей фракцией (т. кип. 75 °С) является азеотроп воды, этилового спирта и толуола (ср. разд. 15.9); в результате этого вся вода по мере образования удаляется перегонкой в виде азеотропа. Таким путем получают сложный эфир с выходом 95—97%.



Положение равновесия особенно не благоприятно для тех случаев, когда вместо спиртов используются фенолы (ArOH); тем не менее, если в ходе реакции удалять воду, можно получить эфиры фенолов (RCOOAr) с хорошими выходами.

Наличие объемистой группы поблизости от реакционного центра в спирте или кислоте замедляет этерификацию (так же как и обратную реакцию гидролиза). Подобные *пространственные препятствия* могут быть столь значительны, что требуются специальные методы для получения сложных эфиров третичных спиртов или сложных эфиров таких кислот, как 2,4,6-триметилбензойная кислота (мезитиленкарбоновая кислота).

Реакционная способность в этерификации: $CH_3OH >$ первичные $>$ вторичные ($>$ третичные);

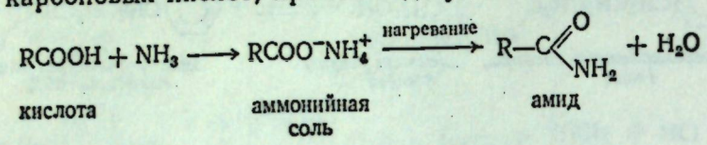
$HCOOH > CH_3COOH > RCH_2COOH > R_2CHCOOH > R_3CCOOH$

Механизм этерификации, естественно, является обратным механизму гидролиза сложных эфиров. Оба механизма будут рассмотрены в разд. 20.17 после того, как мы узнаем несколько больше о химии карбонильной группы.

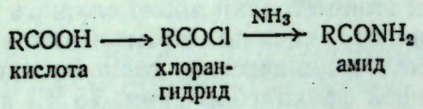
Задача 18.8. а) Какая связь карбоксильной группы (С—ОН или СО—Н) разрывается при образовании хлорангидрида? б) Если ввести в реакцию с обычной бензойной кислотой меченый метиловый спирт $CH_3{}^{18}OH$, то образующийся метилбензоат будет содержать ^{18}O, в то время как вода не будет содержать изотопной метки. Какая связь, С—ОН или СО—Н, в карбоновой кислоте разрывается в этой реакции этерификации? Какая связь в спирте?

18.17. Превращение в амиды

Амидами называются соединения, в которых OH-группа карбоновой кислоты замещена на NH_2. Их иногда получают путем нагревания аммонийных солей карбоновых кислот, причем вода удаляется отгонкой



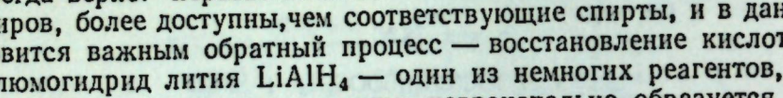
В лаборатории чаще получают амиды при реакции аммиака с хлорангидридами



18.18. Восстановление кислот в спирты

Превращение спиртов в кислоты (разд. 18.6) — очень важный процесс, поскольку, как правило, спирты более доступны, чем кислоты. Однако это не всегда верно: неразветвленные кислоты с длинной цепью, получаемые из жиров, более доступны, чем соответствующие спирты, и в данном случае становится важным обратный процесс — восстановление кислот в спирты.

Алюмогидрид лития $LiAlH_4$ — один из немногих реагентов, способных восстанавливать кислоты в спирты; первоначально образуется алкоголят, превращающийся в спирт при гидролизе



Восстановление с помощью $LiAlH_4$ протекает с отличными выходами, и поэтому этот реагент широко используется в лаборатории для восстановления не только кислот, но и многих других классов соединений. Поскольку $LiAlH_4$ довольно дорог, то в промышленности его используют только для восстановления небольших количеств ценных сырьевых продуктов, например в синтезе некоторых лекарственных препаратов и гормонов.

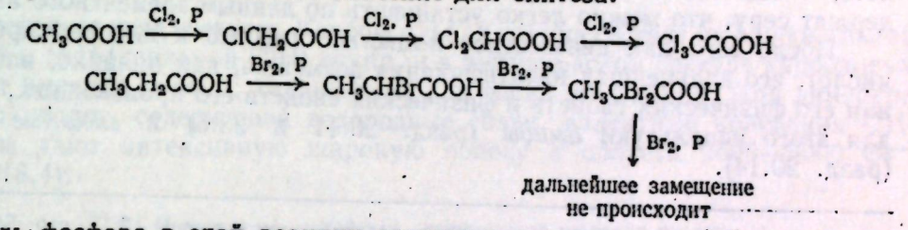
Альтернативой процессу прямого восстановления часто может служить процесс двухстадийного превращения кислот в спирты: этерификация и восстановление сложного эфира. Существует несколько методов восстановления сложных эфиров (разд. 20.21), применимых как в лаборатории, так и в промышленности.

Мы уже убедились в разд. 18.5, что карбоновые кислоты, содержащие длинные неразветвленные цепи и полученные из жиров, являются доступными полупродуктами в органическом синтезе. Восстановление этих кислот в спирты (непосредственно или через сложные эфиры) — ключевая стадия в использовании этого сырья, поскольку из спиртов (разд. 16.10) может быть получено множество других продуктов. Хотя доступны лишь кислоты с четным числом атомов углерода, безусловно, можно увеличить длину цепи и, таким образом, перейти к соединениям с нечетным числом атомов углерода (в качестве альтернативного источника спиртов как с четным, так и с нечетным числом атомов углерода см. Халфол-процесс, стр. 484).

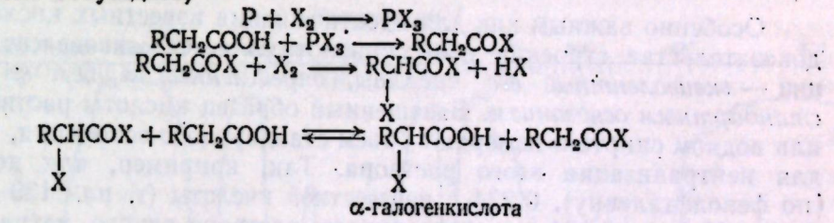
Задача 18.9. Предложите схему синтеза из лауриновой кислоты ($н$-$C_{11}H_{23}COOH$, додекановая кислота) следующих соединений: а) 1-бромдодекана; б) тридекановой кислоты (C_{13}-кислота); в) тетрадеканола-1; г) додецена-1; д) додекана; е) додецина-1; ж) метил-$н$-децилкетона; з) додеканола-2; и) ундекановой кислоты; к) тетрадеканола-2; л) 2-метилтетрадеканола-2.

18.19. Галогенирование алифатических кислот. Реакция Геля — Фольгарда — Зелинского

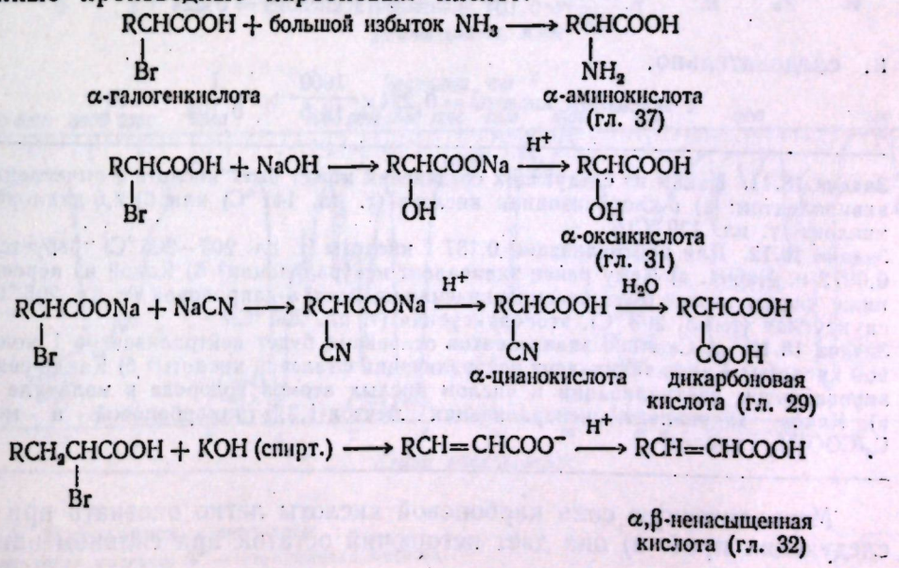
В присутствии небольших количеств фосфора алифатические карбоновые кислоты гладко реагируют с хлором или бромом с образованием соединений, в которых α-водород замещен на галоген. Эта реакция известна под названием **реакции Геля — Фольгарда — Зелинского.** Вследствие избирательности (*наблюдается только α-галогенирование*) и легкости осуществления эта реакция имеет важное значение для синтеза.



Роль фосфора в этой реакции состоит в превращении небольшого количества кислоты в галогенангидрид. В результате постепенно вся кислота переходит в α-галогенпроизводное (причины специфичности реакции мы здесь не можем обсуждать)



Галоген в этих галогенкислотах претерпевает реакции *нуклеофильного замещения* и *элиминирования* почти так же легко, как в случае простейших алкилгалогенидов (разд. 14.6 и 5.14). Поэтому галогенирование является первой стадией в превращении карбоновых кислот в многие важные замещенные производные карбоновых кислот.



18.20. Анализ карбоновых кислот. Эквивалент нейтрализации

Карбоновые кислоты легко опознать по их кислотности. Они растворяются в водном растворе едкого натра и в водном растворе бикарбоната натрия, причем реакция с бикарбонатом натрия протекает с выделением двуокиси углерода (разд. 18.4).

(Фенолы, разд. 25.8, представляют собой более сильные кислоты, чем вода, но, за некоторым исключением, более слабые кислоты, чем карбоновые кислоты: они растворяются в водном растворе едкого натра, но не растворяются в водном растворе бикарбоната натрия. Сульфокислоты, разд. 21.4, — еще более сильные кислоты, чем карбоновые кислоты, но они содержат серу, что можно легко установить по данным элементного анализа.)

После того как неизвестное вещество отнесено к классу карбоновых кислот, его дальнейшая идентификация возможна, как правило, на основании его физических свойств и физических свойств его производных. Обычно для этого используют *амиды* (разд. 20.11 и 23.6) и *сложные эфиры* (разд. 20.14).

Задача 18.10. Расширьте таблицу, которую вы составили в задаче 17.15, стр. 543, включив в нее типы соединений и их характерные реакции, с которыми вы познакомились в этой главе.

Особенно важным как для идентификации известных кислот, так и для доказательства строения новых кислот является **эквивалент нейтрализации** — *эквивалентный вес кислоты, определенный путем ее титрования стандартным основанием*. Взвешенный образец кислоты растворяют в воде или водном спирте и измеряют объем стандартного основания, необходимый для нейтрализации этого раствора. Так, например, для нейтрализации (по фенолфталеину), 0,224 г неизвестной кислоты (т. пл. 139—140 °С) требуется 13,6 мл 0,104 н. стандартного раствора едкого натра. Поскольку в каждых 1000 мл основания содержится 0,104 эквивалента и поскольку число необходимых эквивалентов основания в точности равно числу эквивалентов имеющейся кислоты, то

$$\frac{13{,}6}{1000} \times 0{,}104 \text{ эквивалента кислоты} = 0{,}224 \text{ г}$$

и, следовательно,

$$1 \text{ эквивалент кислоты} = 0{,}224 \times \frac{1000}{13{,}6} \times \frac{1}{0{,}104} = 158 \text{ г}$$

Задача 18.11. Каким из следующих соединений может быть кислота с вычисленным выше эквивалентом: а) *о*-хлорбензойная кислота (т. пл. 141 °С) или б) 2,6-дихлорбензойная кислота (т. пл. 139 °С)?

Задача 18.12. Для нейтрализации 0,187 г кислоты (т. пл. 203—205 °С) требуется 18,7 мл 0,0972 н. NaOH. а) Чему равен эквивалент нейтрализации? б) Какой из перечисленных ниже кислот может быть рассматриваемая кислота: *н*-капроновая (т. пл. 205 °С); метоксиуксусная (т. пл. 203 °С), этоксиуксусная (т. пл. 206 °С)?

Задача 18.13. а) Сколько эквивалентов основания будет нейтрализовано 1 молем фталевой кислоты? Каков эквивалент нейтрализации фталевой кислоты? б) Какая связь между эквивалентом нейтрализации и числом кислых атомов водорода в молекуле кислоты? в) Каков эквивалент нейтрализации бензол-1,3,5-трикарбоновой и меллитовой $C_6(COOH)_6$ кислот?

Металлическую соль карбоновой кислоты легко опознать при помощи следующих проб: а) она дает негорючий остаток при сильном нагревании (*проба на зольность*); б) она не плавится, а разлагается при довольно высокой температуре; в) она превращается в карбоновую кислоту при обработке разбавленной минеральной кислотой.

Задача 18.14. Оставшийся после сгорания натриевой соли карбоновой кислоты белый остаток растворим в воде, причем раствор окрашивает лакмус в синий цвет и реагирует с разбавленной соляной кислотой с выделением пузырьков. Каков его вероятный химический состав?

18.21. Спектральный анализ карбоновых кислот

Инфракрасные спектры. Карбоксильная группа состоит из карбонильной (C=O) и гидроксильной (OH) групп, и в инфракрасном спектре карбоновых кислот имеются полосы, характерные для обеих этих групп. Для димерной формы кислот, содержащей водородные связи, валентные колебания OH-группы дают интенсивную широкую полосу в области 2500—3000 $см^{-1}$ (рис. 18.4).

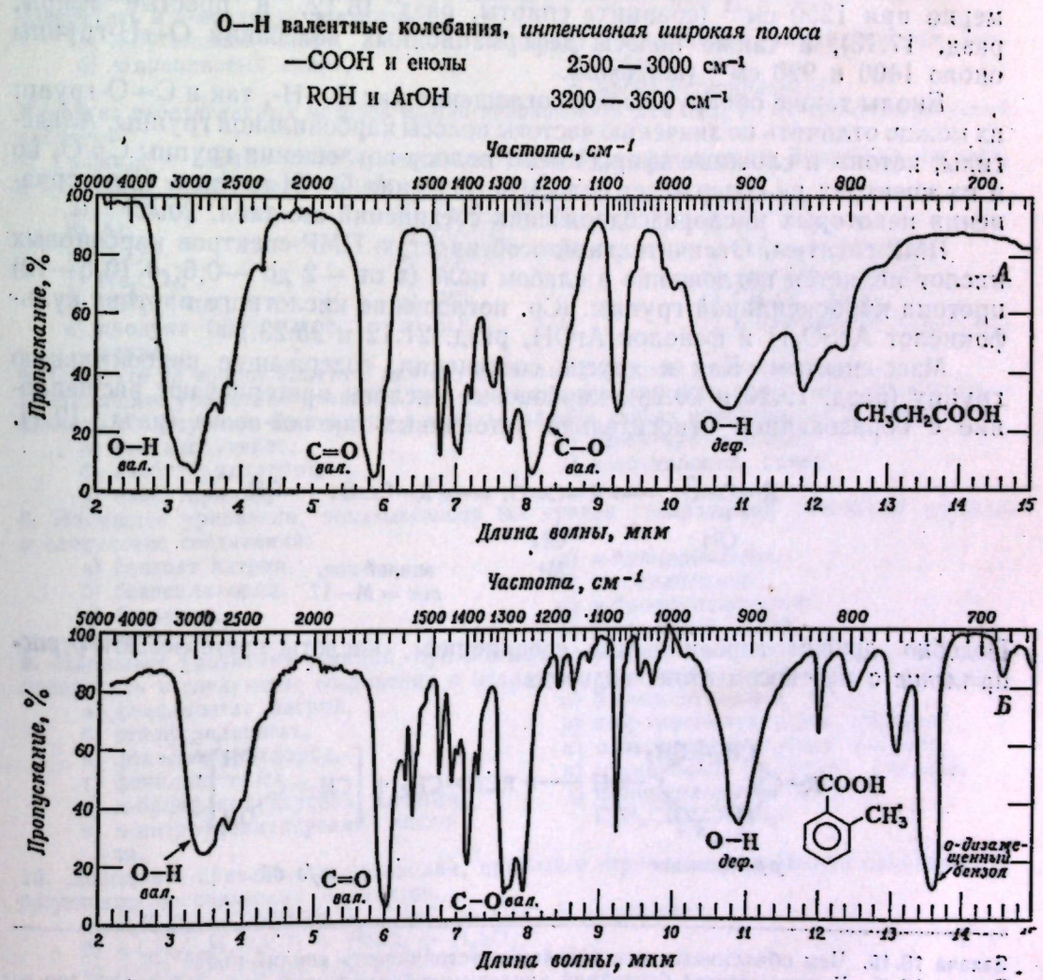
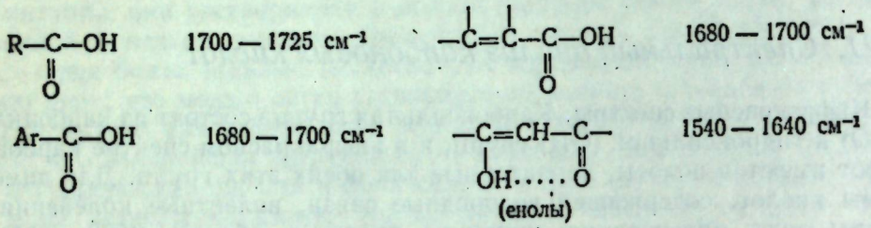


Рис. 18.4. Инфракрасные спектры.
А — пропионовая кислота; *Б* — *о*-толуиловая кислота.

В случае кислот мы впервые встречаемся с поглощением, связанным с валентными колебаниями карбонильной группы. Эта интенсивная полоса появляется в области, которая обычно не содержит других сильных полос поглощения, и точное значение частоты полосы поглощения карбонильной группы может дать много сведений о структуре вещества. Для связанных водородной связью молекул кислот полоса C=O проявляется примерно при 1700 $см^{-1}$.

C=O валентные колебания, *интенсивная полоса*

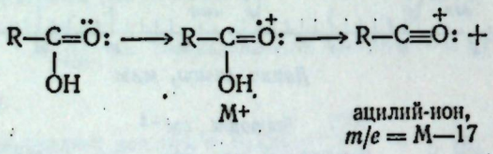


Кислоты также обнаруживают полосу валентных колебаний C—O примерно при 1250 $см^{-1}$ (сравните спирты, разд. 16.12, и простые эфиры, разд. 17.13), а также полосы деформационных колебаний O—H-группы около 1400 и 920 $см^{-1}$ (*широкая*).

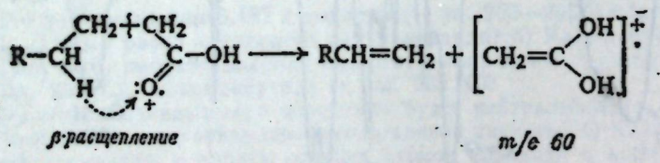
Енолы также обнаруживают поглощение как O—H-, так и C=O-групп; их можно отличить по значению частоты полосы карбонильной группы. Альдегиды, кетоны и сложные эфиры имеют полосу поглощения группы C=O, но в их спектрах не содержится полосы поглощения O—H-группы. (Для сравнения некоторых кислородсодержащих соединений см. табл. 20.4.)

ПМР-спектры. Отличительной особенностью ПМР-спектров карбоновых кислот является поглощение в слабом поле (τ от —2 до —0,5; δ 10,5—12) протона карбоксильной группы. (Ср. поглощение кислотного протона сульфокислот $ArSO_3H$ и фенолов ArOH, разд. 21.12 и 25.23.)

Масс-спектры. Как и другие соединения, содержащие карбонильную группу (разд. 19.20 и 20.28), карбоновые кислоты претерпевают расщепление с образованием относительно устойчивых *ацилий-ионов* (разд. 19.7).



Подобно другим карбонильным соединениям, кислоты претерпевают β-*расщепление* с переносом атома водорода



Задача 18.15. Чем объясняется относительная устойчивость ацилий-иона?
Задача 18.16. В масс-спектре бензойной кислоты наиболее важны пики с *m/e* 105, 122 и 77 (в порядке убывающей интенсивности). Объясните каждый из этих пиков: напишите структуру соответствующего иона, схему расщепления, приводящего к его образованию, и структуру образующегося нейтрального фрагмента.

ЗАДАЧИ

1. Приведите тривиальные названия и названия по номенклатуре IUPAC для неразветвленных насыщенных кислот, содержащих 1, 2, 3, 4, 5, 6, 8, 10, 12, 16 и 18 атомов углерода.
2. Напишите структурную формулу и в тех случаях, где это возможно, приведите название по другой системе номенклатуры следующих соединений:
   а) изовалериановой кислоты,
   б) триметилуксусной кислоты,
   в) α,β-диметилкапроновой кислоты,
   г) 2-метил-4-этилоктановой кислоты,
   д) фенилуксусной кислоты,
   е) γ-фенилмасляной кислоты,
   ж) бензойной кислоты,
   з) *п*-толуиловой кислоты,
   и) фталевой кислоты,
   к) изофталевой кислоты,
   л) терефталевой кислоты,
   м) *п*-оксибензойной кислоты,
   н) α-метилбутирата калия,
   о) 2-хлорпропаноата магния,
   п) триэтилацетата аммония,
   р) *м*-бромбензоата натрия,
   с) изобутиронитрила,
   т) 2,4-динитробензонитрила.
3. Напишите уравнения реакций, при помощи которых можно следующее соединение превратить в бензойную кислоту:
   а) толуол,
   б) бромбензол,
   в) бензонитрил,
   г) бензиловый спирт,
   д) бензотрихлорид,
   е) ацетофенон $C_6H_5COCH_3$.

(*Указание*: см. разд. 16.11.)
4. Напишите уравнения реакций, при помощи которых можно следующие соединения превратить в *н*-масляную кислоту:
   а) *н*-бутиловый спирт,
   б) *н*-пропиловый спирт,
   в) *н*-пропиловый спирт (вторым способом),
   г) метил-*н*-пропилкетон.

Какой из перечисленных методов можно использовать для получения триметилуксусной кислоты?
5. Укажите, с какими из следующих реагентов будет реагировать бензойная кислота, и напишите уравнения реакций:
   а) KOH,
   б) Al,
   в) CaO,
   г) Na_2CO_3,
   д) NH_3 (водн.),
   е) продукт (д) + нагревание,
   ж) H_2/Ni, 20 °C, 1 атм,
   з) $LiAlH_4$,
   и) горячий $KMnO_4$.
   к) PCl_5,
   л) PCl_3,
   м) $SOCl_2$,
   н) Br_2/Fe,
   о) Br_2 + P,
   п) HNO_3/H_2SO_4,
   р) дымящая H_2SO_4,
   с) CH_3Cl, $AlCl_3$,
   т) *н*-пропиловый спирт, H^+.
6. Ответьте на вопрос задачи 5 для случая *н*-валериановой кислоты.
7. Напишите уравнения реакций, при помощи которых можно превратить изомасляную кислоту в следующие соединения с использованием любых необходимых реагентов:
   а) этилизобутират,
   б) изобутирилхлорид,
   в) изобутирамид,
   г) изобутират магния,
   д) изобутиловый спирт.
8. Напишите уравнения, показывающие все стадии превращения бензойной кислоты в следующие соединения:
   а) бензоат натрия,
   б) бензоилхлорид,
   в) бензамид,
   г) бензол,
   д) *н*-пропилбензоат,
   е) *п*-толилбензоат,
   ж) *м*-бромфенилбензоат,
   з) бензиловый спирт.
9. Напишите уравнения реакций, при помощи которых фенилуксусную кислоту можно превратить в следующие соединения с использованием любых необходимых реагентов:
   а) фенилацетат натрия,
   б) этилфенилацетат,
   в) фенилацетилхлорид,
   г) фенилацетамид,
   д) *п*-бромфенилуксусная кислота,
   е) *п*-нитрофенилуксусная кислота,
   ж) β-фенилэтиловый спирт,
   з) α-бромфенилуксусная кислота,
   и) α-оксифенилуксусная кислота,
   к) α-аминофенилуксусная кислота,
   л) фенилмалоновая кислота $C_6H_5CH(COOH)_2$.
10. Дополните приведенные уравнения, приведите структуры и названия основных образующихся органических продуктов.
    а) $C_6H_5CH{=}CHCOOH + KMnO_4 + OH^- +$ нагревание;
    б) $n\text{-}CH_3C_6H_4COOH + HNO_3 + H_2SO_4$;
    в) $n\text{-}CH_3C_6H_4COOH + LiAlH_4$ и далее + H^+;
    г) $C_6H_5COOH + C_6H_5CH_2OH + H^+$;
    д) продукт (г) + $HNO_3 + H_2SO_4$;
    е) $CH_3COOH + NH_4OH$ с последующим нагреванием;
    ж) цикло-$C_6H_{11}MgBr + CO_2$ с последующей обработкой H_2SO_4;

з) продукт (ж) + C_2H_5OH + H^+;
и) продукт (ж) + $SOCl_2$ + нагревание;
к) *м*-$CH_3C_6H_4OCH_3$ + $KMnO_4$ + OH^-;
л) мезитилен + $K_2Cr_2O_7$ + H_2SO_4;
м) изомасляная кислота + изобутиловый спирт + H^+;
н) салициловая кислота (*о*-HOC_6H_4COOH) + Br_2, Fe;
о) ацетат натрия + *п*-нитробензилбромид;
п) линоленовая кислота + избыток H_2, Ni;
р) олеиновая кислота + $KMnO_4$, нагревание;
с) линолевая кислота + O_3, а затем H_2O, Zn;
т) бензойная кислота ($C_7H_6O_2$) + H_2, Ni, нагревание, давление ⟶ $C_7H_{12}O_2$;
у) бензойная кислота + этиленгликоль + H^+ ⟶ $C_{16}H_{14}O_4$;
ф) фталевая кислота + этиловый спирт + H^+ ⟶ $C_{12}H_{14}O_4$;
х) олеиновая кислота + Br_2/CCl_4;
ц) продукт (х) + KOH (спирт.);
ч) олеиновая кислота + HCOOOH.

11. а) Напишите структуры всех соединений, образующихся в процессе превращения А в Е.

Пальмитиновая кислота + $LiAlH_4$ ⟶ А,

А + H^+ ⟶ Б,
Б + PBr_3 ⟶ В,
В + Mg, эфир ⟶ Г,
Г + CO_2 ⟶ Д,
Д + H^+ ⟶ Е.

б) Каков иной путь превращения В в Е?

12. Приведите схемы возможных лабораторных синтезов следующих меченых соединений, используя в качестве источника ^{14}C $Ba^{14}CO_3$ или $^{14}CH_3OH$:

а) $CH_3CH_2CH_2{}^{14}COOH$,
б) $CH_3CH_2{}^{14}CH_2COOH$,
в) $CH_3{}^{14}CH_2CH_2COOH$,
г) $^{14}CH_3CH_2CH_2COOH$.

13. Укажите все стадии возможных лабораторных синтезов следующих кислот из толуола с использованием любых необходимых алифатических и неорганических реагентов:

а) бензойной,
б) фенилуксусной,
в) *п*-толуиловой,
г) *м*-хлорбензойной,
д) *п*-хлорбензойной,
е) *п*-бромфенилуксусной,
ж) α-хлорфенилуксусной.

14. Приведите схемы возможных лабораторных синтезов следующих соединений из бензола, толуола и спиртов (C_1 — C_4) с использованием любых необходимых неорганических реагентов:

а) этил-α-метилбутирата,
б) 3,5-динитробензоилхлорида,
в) α-амино-*п*-бромфенилуксусной кислоты,
г) α-оксипропионовой кислоты,
д) *п*-$HO_3SC_6H_4COOH$,
е) пентен-2-овой кислоты,
ж) *п*-толуамида,
з) *н*-гексилбензоата,
и) 3-бром-4-метилбензойной кислоты,
к) α-метилфенилуксусной кислоты,
л) 1,2,4-бензолтрикарбоновой кислоты,
м) 2-бром-4-нитробензойной кислоты.

15. Не сверяясь с таблицами, расположите следующие соединения в каждой группе в порядке изменения их кислотности:

а) бутановая, 2-бромбутановая, 3-бромбутановая и 4-бромбутановая кислоты;
б) бензойная, *п*-хлорбензойная, 2,4-дихлорбензойная и 2,4,6-трихлорбензойная кислоты;
в) бензойная, *н*-нитробензойная и *п*-толуиловая кислоты;
г) α-хлорфенилуксусная, *п*-хлорфенилуксусная, фенилуксусная и α-фенилпропионовая кислоты;
д) *п*-нитробензойная, *п*-нитрофенилуксусная и β-(*п*-нитрофенил)пропионовая кислоты;
е) уксусная кислота, ацетилен, аммиак, этан, этиловый спирт, серная кислота, вода.

16. Расположите мононатриевые соли кислот задачи 15,е в порядке изменения их основности.

17. Два нерастворимых в воде твердых вещества — бензойная кислота и *о*-хлорбензойная кислота — можно разделить путем обработки водным раствором формиата натрия. Какая реакция при этом происходит? (*Указание*: обратитесь к значениям K_a в табл. 18.2.)

18 Пользуясь данными табл. 18.2, укажите, каков должен быть характер индуктивного эффекта фенильной группы C_6H_5?

19. Расположите соединения каждой группы в порядке возрастания реакционной способности в указанных превращениях:

а) этерификация бензойной кислоты: *втор*-бутиловый, метиловый, *трет*-пентиловый и *н*-пропиловый спирты;
б) этерификация этилового спирта: бензойная, 2,6-диметилбензойная и *о*-толуиловая кислоты;
в) этерификация метилового спирта: уксусная, муравьиная, изомасляная, пропионовая и триметилуксусная кислоты.

20. Напишите структуры всех соединений, образующихся в процессе превращения соединения А в $CH_2(COOH)_2$.

Ацетилен + CH_3MgBr ⟶ А + CH_4,

А + CO_2 ⟶ Б $\xrightarrow{H^+}$ В($C_3H_2O_2$),

В $\xrightarrow{H_2O,\ H_2SO_4,\ HgSO_4}$ Г($C_3H_4O_3$),

Г + $KMnO_4$ ⟶ $CH_2(COOH)_2$.

21. Опишите простейшие химические пробы (но не изменение окраски индикатора), которые позволили бы отличить друг от друга следующие соединения:

а) пропионовую кислоту и *н*-пентиловый спирт;
б) изовалериановую кислоту и *н*-октан;
в) этил-*н*-бутират и изомасляную кислоту;
г) пропионилхлорид и пропионовую кислоту;
д) *п*-аминобензойную кислоту и бензамид;
е) $C_6H_5CH{=}CHCOOH$ и $C_6H_5CH{=}CHCH_3$.

Укажите точно, что вы будете делать и наблюдать.

22. Сравните следующие свойства бензойной кислоты и бензоата натрия:

а) летучесть,
б) температура плавления,
в) растворимость в воде,
г) растворимость в эфире,
д) степень ионизации в твердом состоянии,
е) степень ионизации в воде,
ж) кислотность и основность.

Будут ли сохраняться найденные соотношения для любых кислот и их солей?

23. Укажите, как можно разделить химическим путем приведенные ниже смеси, причем каждый из компонентов необходимо выделить в достаточно чистом виде:

а) капроновая кислота и этилкапроат,
б) ди-*н*-бутиловый эфир и *н*-масляная кислота,
в) изомасляная кислота и гексанол-1,
г) бензоат натрия и трифенилкарбинол.

Укажите подробно, что вы будете делать и наблюдать.

24. Предполагается, что неизвестное соединение может быть одним из перечисленных ниже веществ. Опишите, как вы поступите, чтобы выяснить, что́ оно собой представляет. В тех случаях, где это возможно, используйте простые химические пробы; в более сложных случаях примените более сложные химические методы, такие, как количественное гидрирование, расщепление, определение эквивалента нейтрализации и т. д. Используйте любые необходимые таблицы физических констант.

а) акриловая ($CH_2{=}CHCOOH$, т. кип. 142 °С) и пропионовая (т. кип. 141 °С) кислоты,
б) миндальная [$C_6H_5CH(OH)COOH$, т. пл. 120 °С] и бензойная (т. пл. 122 °С) кислоты,
в) *о*-хлорбензойная (т. пл. 141 °С), мезовинная (т. пл. 140 °С), *м*-нитробензойная (т. пл. 141 °С) и суберовая [$HOOC(CH_2)_6COOH$, т. пл. 144 °С] кислоты,
г) хлоруксусная (т. кип. 189 °С), α-хлорпропионовая (т. кип. 186 °С), дихлоруксусная (т. кип. 194 °С) и *н*-валериановая (т. кип. 187 °С) кислоты,
д) 3-нитрофталевая (т. пл. 220 °С) и 2,4,6-тринитробензойная (т. пл. 220 °С) кислоты,
е) *п*-хлорбензойная (т. пл. 242 °С), *п*-нитробензойная (т. пл. 242 °С) и *о*-нитрокоричная (*о*-$O_2NC_6H_4CH{=}CHCOOH$, т. пл. 240 °С) кислоты;
ж) следующие соединения, температуры кипения которых отличаются не более чем на несколько градусов:

о-хлоранизол,
β-хлорстирол,
этил-*п*-крезиловый эфир,
цис-декалин (задача 7, стр. 298),
2,4-дихлортолуол,
изодурол,
линалоол (задача 28, стр. 532),
4-метилпентановая кислота,
α-фенетилхлорид,
о-толуидин (*о*-$CH_3C_6H_4NH_2$).

25. Используя данные табл. 18.3, укажите, какой кислоте или кислотам соответствуют приведенные ниже данные. Укажите также, какие дальнейшие шаги вы предприняли бы для идентификации кислоты или подтверждения вашей идентификации.

А: т. пл. 155—157 °С, положительная проба на галоген; *п*-нитробензиловый эфир, т. пл. 104—106 °С, эквивалент нейтрализации 158 ± 2.

Б: т. пл. 152—154 °С; отрицательная проба на галоген и азот.

Таблица 18.3

Производные некоторых карбоновых кислот

Кислота	Т. пл., °С			
	кислоты	амида	анилида	*п*-нитробензилового эфира
транс-Кротоновая ($CH_3CH{=}CHCOOH$)	72	161	118	67
Фенилуксусная	77	156	118	67
Арахидоновая ($н$-$C_{19}H_{39}COOH$)	77	108	92	
α-Оксиизомасляная	79	98	136	80
Гликолевая ($HOCH_2COOH$)	80	120	97	107
β-Иодпропионовая	82	101		
Иодуксусная	83	95	143	
Адипиновая [$HOOC(CH_2)_4COOH$]	151	220	241	106
п-Нитрофенилуксусная	153	198	198	
2,5-Дихлорбензойная	153	155		
м-Хлорбензойная	154	134	122	107
2,4,6-Триметилбензойная	155			188
м-Бромбензойная	156	155	136	105
п-Хлорфеноксиуксусная	158	133	125	
Салициловая ($о$-HOC_6H_4COOH)	159	142	136	98

В: т. пл. 153—155 °С, положительная проба на хлор; эквивалент нейтрализации 188 ± 4.

Г: т. пл. 72—73 °С; анилид, т. пл. 117—118 °С; амид, т. пл. 155—157 °С.

Д: т. пл. 79—80 °С; амид, т. пл. 97—99 °С.

Е: т. пл. 78—80 °С; отрицательная проба на галоген и азот; положительная проба с CrO_3/H_2SO_4.

26. Предполагается, что неизвестная кислота может быть либо *о*-нитробензойной (т. пл. 147 °С), либо антраниловой (т. пл. 146 °С). Для нейтрализации 0,201 г вещества израсходовано 12,4 мл 0,098 н. NaOH. Какая это кислота?

27. Карбоновая кислота А содержит только углерод, водород и кислород и имеет эквивалент нейтрализации 149 ± 3. При окислении с помощью $KMnO_4$ в жестких условиях кислота А превращается в кислоту Б, т. пл. 345—350 °С, эквивалент нейтрализации 84 ± 2.

При энергичном нагревании кислоты А с натронной известью отгоняется жидкость В, т. кип. 135—137 °С. Окисление вещества В с помощью $KMnO_4$ в жестких условиях приводит к соединению Г с т. пл. 121—122 °С, эквивалент нейтрализации 123 ± 2.

Кислота Д, изомер А, дает при окислении соединение Е, т. пл. 375—380 °, эквивалент нейтрализации 70 ± 2. Что собой представляют соединения А — Е? (Используйте любые таблицы физических констант.)

28. *Нервоновая кислота* (из цереброзидов тканей человеческого мозга) быстро обесцвечивает разбавленный раствор $KMnO_4$ и раствор Br_2 в CCl_4. Восстановление в присутствии никеля дает тетракозановую кислоту $н$-$C_{23}H_{47}COOH$. Окисление нервоновой кислоты в жестких условиях дает две кислоты с эквивалентами нейтрализации 156 ± 3 и 137 ± 2. Какая структура или структуры возможны для нервоновой кислоты?

29. Троповая кислота $C_9H_{10}O_3$ получается из алкалоида атропина, находящегося в белладонне (*Atropa belladonna*), дает положительную пробу с CrO_3/H_2SO_4 и окисляется горячим $KMnO_4$ в бензойную кислоту. Троповая кислота превращается в гидратроповую кислоту при помощи следующих реакций:

$$\text{Троповая кислота} \xrightarrow{HBr} C_9H_9O_2Br \xrightarrow{OH^-} C_9H_8O_2 \text{ (атроповая кислота)}$$

$$\text{Атроповая кислота} \xrightarrow{H_2,\ Ni} \text{Гидратроповая кислота } (C_9H_{10}O_2)$$

а) Какова структура или структуры, которые можно предложить на основании этих данных для гидратроповой и троповой кислот?

б) При обработке α-фенилэтилхлорида магнием в эфире и последующем выливании раствора на сухой лед получается (после подкисления смеси) кислота, амид которой имеет ту же температуру плавления, что и амид гидратроповой кислоты, и не дает с ним депрессии температуры плавления в пробе плавления смеси. Уточните теперь структуру гидратроповой и троповой кислот.

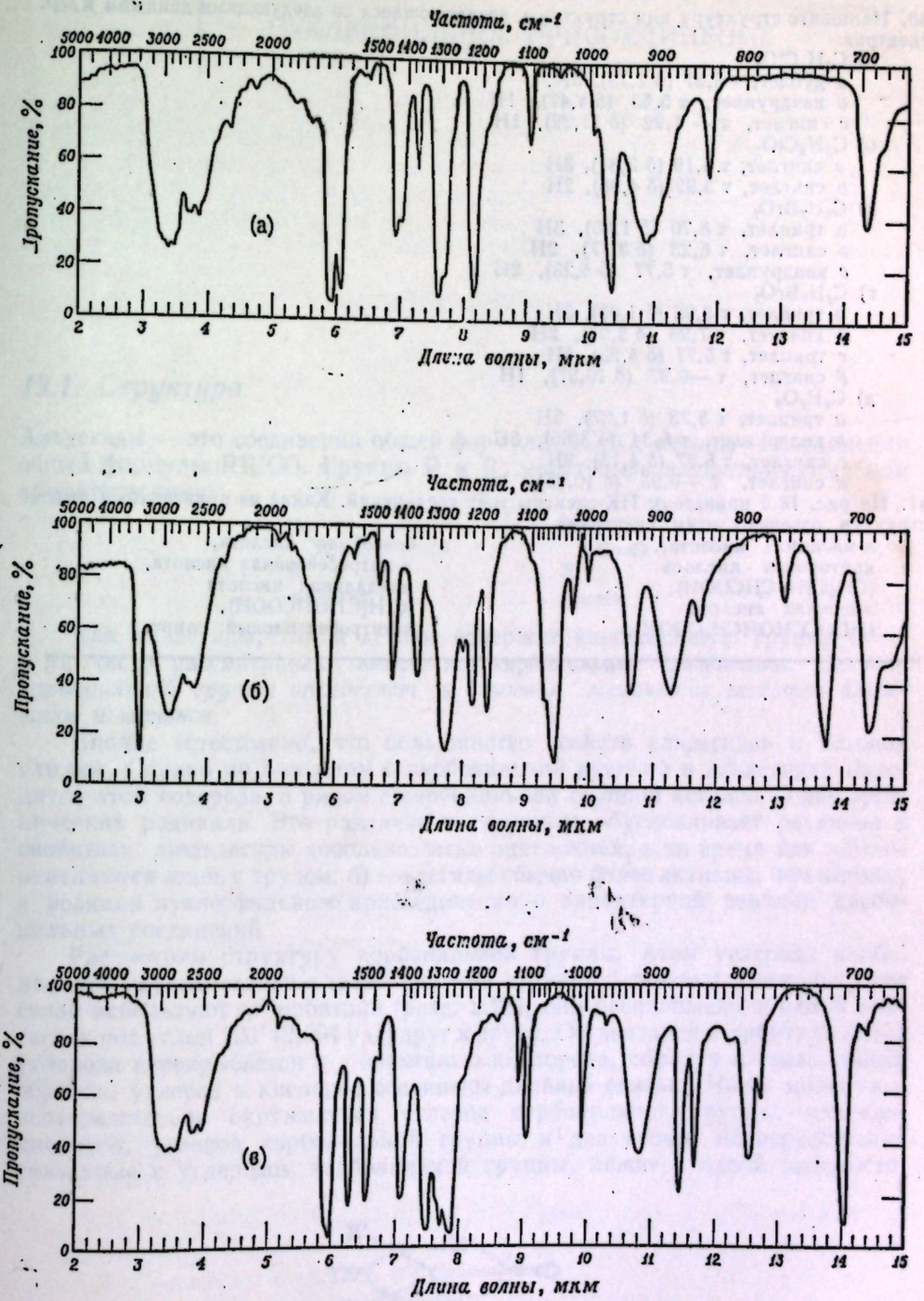


Рис. 18.5. Инфракрасные спектры к задаче 31.

30. Напишите структуру или структуры, согласующиеся со следующими данными ЯМР-спектров:

а) $C_3H_5ClO_2$
a дублет, τ 8,27 (δ 1,73), 3H,
b квадруплет, τ 5,53 (δ 4,47), 1H
c синглет, τ — 1,22 (δ 11,22), 1H

б) $C_3H_5ClO_2$
a синглет, τ 6,19 (δ 3,81), 3H
b синглет, τ 5,92 (δ 4,08), 2H

в) $C_4H_7BrO_2$
a триплет, τ 8,70 (δ 1,30), 3H
b синглет, τ 6,23 (δ 3,77), 2H
c квадруплет, τ 5,77 (δ 4,23), 2H

г) $C_4H_7BrO_2$
a триплет, τ 8,92 (δ 1,08), 3H
b квинтет, τ 7,93 (δ 2,07), 2H
c триплет, τ 5,77 (δ 4,23), 1H
d синглет, τ —0,97 (δ 10,97), 1H

д) $C_4H_8O_3$
a триплет, τ 8,73 (δ 1,27), 3H
b квадруплет, τ 6,34 (δ 3,66), 3H
c синглет, τ 5,87 (δ 4,13), 2H
d синглет, τ —0,95 (δ 10,95), 1H

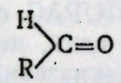
31. На рис. 18.5 приведены ИК-спектры трех соединений. Какие из приведенных ниже структур отвечают этим спектрам?

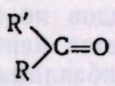
n-масляная кислота,
кротоновая кислота ($CH_3CH{=}CHCOOH$),
яблочная кислота ($HOOCCHOHCH_2COOH$),
бензойная кислота,
n-нитробензойная кислота,
миндальная кислота ($C_6H_5CHOHCOOH$),
n-нитробензиловый спирт.

19 Альдегиды и кетоны. I
НУКЛЕОФИЛЬНОЕ ПРИСОЕДИНЕНИЕ

19.1. Структура

Альдегиды — это соединения общей формулы RCHO, кетоны — соединения общей формулы RR′CO. Группы R и R′ могут быть алифатическими или ароматическими

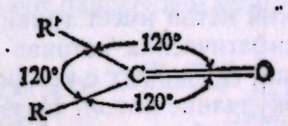

альдегид


кетон

Как альдегиды, так и кетоны содержат карбонильную группу C=O и их часто рассматривают вместе как **карбонильные соединения**. *Наличие карбонильной группы определяет в основном химические свойства альдегидов и кетонов.*

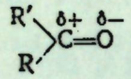
Вполне естественно, что большинство свойств альдегидов и кетонов сходны. Однако по соседству с карбонильной группой в альдегидах находится атом водорода, а рядом с карбонильной группой кетонов — два органических радикала. Это различие в структуре обусловливает различие в свойствах: а)альдегиды довольно легко окисляются, в то время как кетоны окисляются лишь с трудом; б) альдегиды обычно более активны, чем кетоны, в реакции нуклеофильного присоединения — характерной реакции карбонильных соединений.

Рассмотрим структуру карбонильной группы. Атом углерода карбонильной группы связан с тремя другими атомами σ-связями; поскольку эти связи используют sp^2-орбитали (разд. 2.23), они расположены в одной плоскости под углом 120° (2,094 рад) друг к другу. Остающаяся *p*-орбиталь атома углерода перекрывается с *p*-орбиталью кислорода, образуя π-связь; таким образом, углерод и кислород соединены двойной связью. Часть молекулы, непосредственно окружающая углерод карбонильной группы, плоская; кислород, углерод карбонильной группы и два атома, непосредственно связанные с углеродом карбонильной группы, лежат в одной плоскости.



Электроны двойной связи C=O связывают атомы сильно различающейся электроотрицательности, и поэтому они распределены неравномерно, в частности подвижное π-облако сильно сдвинуто в сторону более электроотрицательного атома кислорода.

Экспериментальные данные подтверждают представления о структуре карбонильной группы, которые следуют из теории орбиталей. Метод дифракции электронов и спектроскопическое изучение альдегидов и кетонов показывают, что углерод, кислород и два других атома, связанных с углеродом карбонильной группы, лежат в одной плоскости; углы связи у углерода карбонильной группы близки 120° (2,094 рад). Большие дипольные моменты (2,3—2,8 Д) альдегидов и кетонов указывают на то, что электроны карбонильной группы распределены очень неравномерно. Ниже будет показано, каким образом физические и химические свойства альдегидов и кетонов связаны со структурой карбонильной группы.

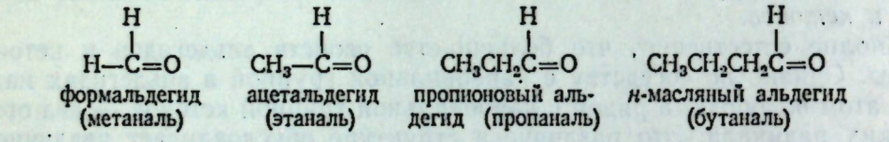


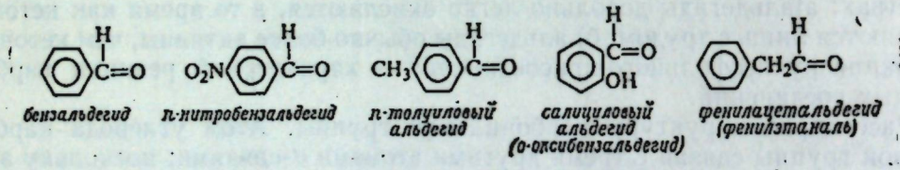
Полярность карбонильной группы

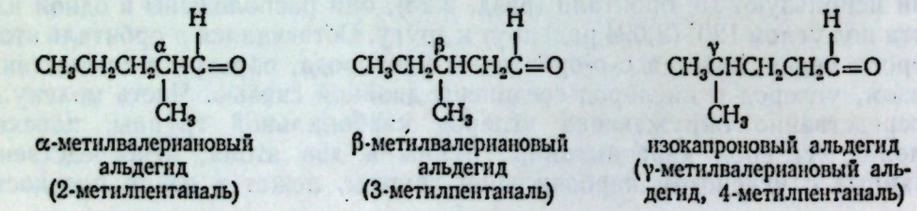
19.2. Номенклатура

Тривиальные названия альдегидов образуются из названия соответствующих карбоновых кислот путем замены слова *кислота* словом *альдегид*.

Названия альдегидов по номенклатуре IUPAC образуются обычным путем. За основу берется наиболее длинная цепь, несущая CHO-группу, которую называют, прибавляя окончания *-аль* к названию соответствующего алкана. Положение заместителя обозначается цифрами, причем карбонильный углерод считается С-1. Отметим, что, как и в случае карбоновых кислот, атом С-2 по номенклатуре IUPAC соответствует α-углеродному атому в обычных названиях



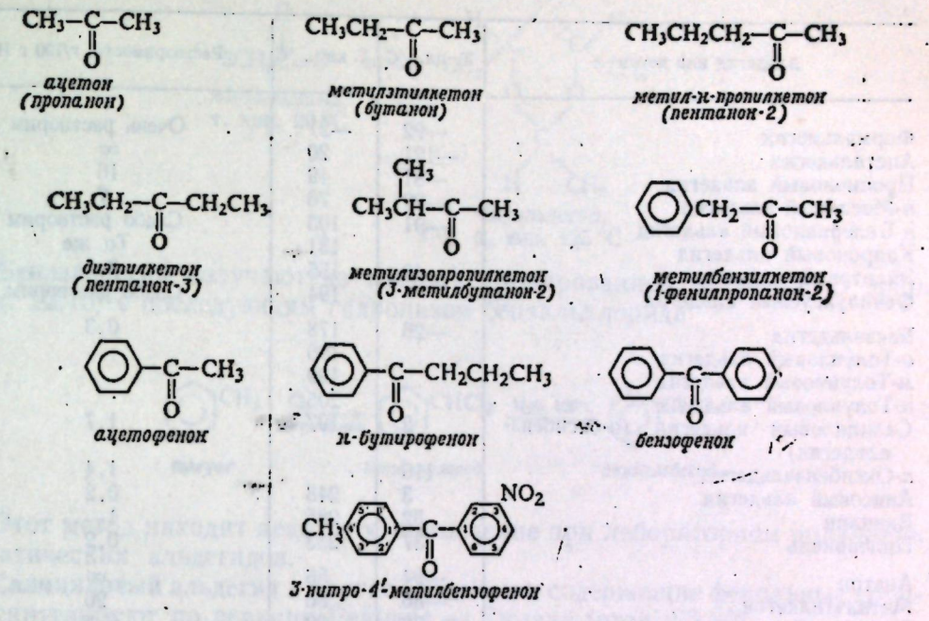




Простейший алифатический кетон имеет тривиальное название *ацетон*. Для большинства других алифатических кетонов обычно название составляется из названий двух групп, связанных с углеродом карбонильной группы, к которым прибавляют окончание *кетон*. Названия кетонов, в которых карбонильная группа связана с бензольным кольцом, имеют окончание *фенон*.

В соответствии с системой номенклатуры IUPAC за основу берется самая длинная цепь, несущая карбонильную группу, и к названию соответствующего алкана прибавляют окончание *-он*. Положение различных

групп обозначают цифрами таким образом, чтобы карбонильная группа получила низший номер.



19.3. Физические свойства

Полярность карбонильной группы делает полярными альдегиды и кетоны, поэтому они имеют более высокие температуры кипения, чем неполярные соединения сравнимого молекулярного веса. Сами по себе они не способны образовывать межмолекулярные водородные связи, поскольку содержат атомы водорода, связанные только с атомом углерода; вследствие этого их температуры кипения ниже, чем у соответствующих спиртов или карбоновых кислот. Для примера можно сравнить *н*-масляный альдегид (т. кип. 76 °С) и метилэтилкетон (т. кип. 80°) с *н*-пентаном (т. кип. 36 °С) и диэтиловым эфиром (т. кип. 35°), с одной стороны, и с *н*-бутиловым спиртом (т. кип. 118 °С) и пропионовой кислотой (т. кип. 141 °С) — с другой.

Низшие альдегиды и кетоны заметно растворимы в воде, вероятно, вследствие образования водородных связей между молекулами растворенного вещества и растворителя; растворимость резко уменьшается для членов ряда, начиная с C_5. Альдегиды и кетоны растворимы в обычных органических растворителях (табл. 19.1).

19.4. Промышленные источники получения

Формальдегид получают окислением метилового спирта воздухом в присутствии катализатора

$$\underset{\text{метиловый спирт}}{CH_3OH} + O_2 \xrightarrow{Cu,\ 550-600\ ^\circ C} \underset{\text{формальдегид}}{HCHO} + H_2O$$

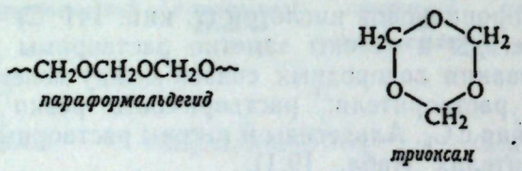
Формальдегид представляет собой газ (т. кип. —21 °С), и его используют либо в виде водного раствора (*формалин*), либо в виде твердого полимера — *параформальдегида* $(CH_2O)_n$ или *триоксана* $(CH_2O)_3$. Если требуется сухой

Таблица 19.1

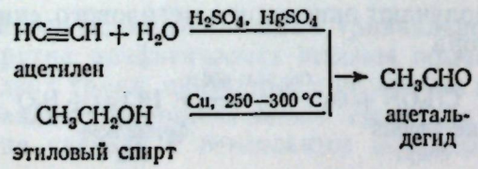
Физические свойства альдегидов и кетонов

Альдегид или кетон	Т. пл., °С	Т. кип., °С	Растворимость, г/100 г H_2O
Формальдегид	—92	—21	Очень растворим
Ацетальдегид	—121	20	∞
Пропионовый альдегид	—81	49	16
н-Масляный альдегид	—99	76	7
н-Валериановый альдегид	—91	103	Слабо растворим
Капроновый альдегид		131	То же
Энантовый альдегид	—42	155	0,1
Фенилуксусный альдегид		194	Слабо растворим
Бензальдегид	—26	178	0,3
о-Толуиловый альдегид		196	
м-Толуиловый альдегид		199	
п-Толуиловый альдегид		205	
Салициловый альдегид (*о*-оксибензальдегид)	2	197	1,7
п-Оксибензальдегид	116		1,4
Анисовый альдегид	3	248	0,2
Ванилин	82	285	1
Пиперональ	37	263	0,2
Ацетон	—94	56	∞
Метилэтилкетон	—86	80	26
Пентанон-2	—78	102	6,3
Пентанон-3	—41	101	5
Гексанон-2	—35	150	2,0
Гексанон-3		124	Слабо растворим
Метилизобутилкетон	—85	119	1,9
Ацетофенон	21	202	
Пропиофенон	21	218	
н-Бутирофенон	11	232	
Бензофенон	48	306	

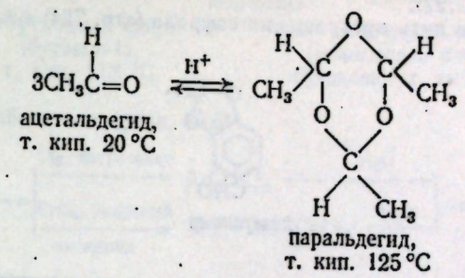
формальдегид, например в реакции Гриньяра, то его получают нагреванием параформальдегида или триоксана



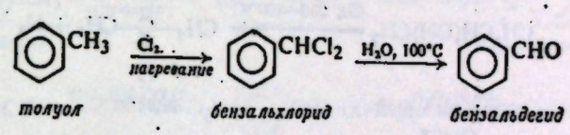
Ацетальдегид, как мы уже знаем из разд. 8.13 и 18.5, получают гидратацией ацетилена или дегидратацией этилового спирта



Основное количество синтезируемого ацетальдегида используется для получения уксусной кислоты (разд. 18.5). Очень часто ацетальдегид сохраняют в форме его тримера, *паральдегида* $(CH_3CHO)_3$. Низкокипящий мономер можно получить нагреванием тримера с кислотой



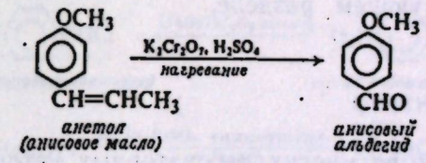
Бензальдегид получают из толуола хлорированием в боковую цепь (разд. 12.15) с последующим гидролизом бензальхлорида

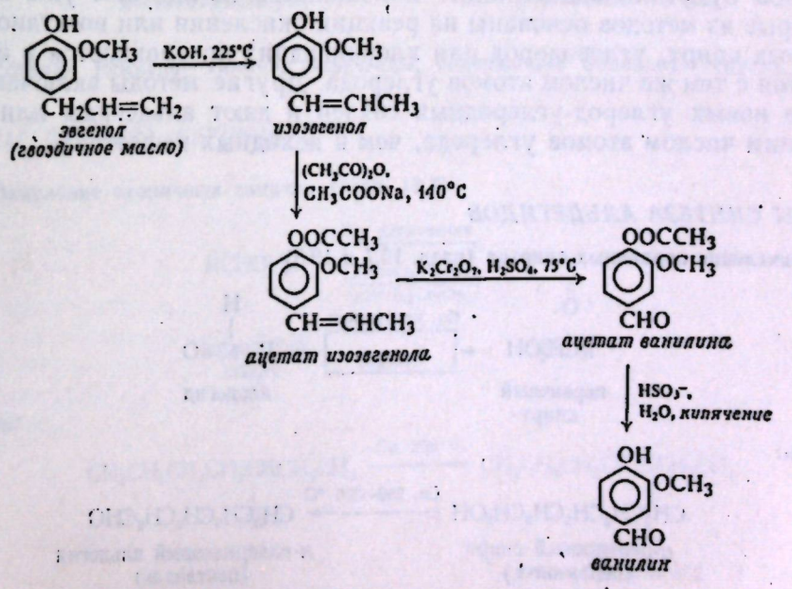


Этот метод находит некоторое применение при лабораторном получении ароматических альдегидов.

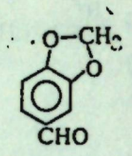
Салициловый альдегид и другие альдегиды, содержащие фенольные группы, синтезируют по реакции Реймера — Тимана (разд. 25.20).

Ряд ароматических альдегидов, используемых в парфюмерии и кондитерской промышленности, получают осторожным окислением непредельной боковой цепи природных соединений (разд. 25.4), например:





Задача 19.1. Объясните причину сдвига двойной связи в синтезе изоэвгенола из эвгенола (ср. разд. 12.22).
Задача 19.2. Предложите путь превращения сафрола (стр. 754) в *пиперональ*.



пиперональ

Важные растворители — **ацетон и метилэтилкетон** — получают дегидрированием соответствующих спиртов

$$CH_3CH(OH)CH_3 \xrightarrow{Cu,\ 250-300\ ^\circ C} CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_3 + H_2$$

изопропиловый спирт — ацетон

$$CH_3CH_2CH(OH)CH_3 \xrightarrow{Cu,\ 250-300\ ^\circ C} CH_3CH_2-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_3 + H_2$$

втор-бутиловый спирт — метилэтилкетон

Ацетон также получают при брожении крахмала по Вейцману (разд. 15.6) и при синтезе фенола из гидроперекиси кумола (разд. 25.5).

Многие альдегиды и кетоны синтезируют лабораторными методами, описанными в следующем разделе.

19.5. Методы синтеза

Лишь некоторые из многих лабораторных методов синтеза альдегидов и кетонов будут описаны ниже. Большинство из них нам уже знакомо. Некоторые из методов основаны на реакции окисления или восстановления, в которых спирт, углеводород или хлорангидрид превращаются в альдегид или кетон с тем же числом атомов углерода. Другие методы включают образование новых углерод-углеродных связей и дают альдегиды или кетоны с бо́льшим числом атомов углерода, чем в исходных веществах.

МЕТОДЫ СИНТЕЗА АЛЬДЕГИДОВ

1. Окисление первичных спиртов (разд. 16.7 и 19.6)

$$RCH_2OH \xrightarrow[K_2Cr_2O_7]{Cu,\ нагревание} R-\overset{\overset{O}{\|}}{\underset{\underset{H}{|}}{C}}$$

первичный спирт — альдегид

Примеры:

$$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2OH \xrightarrow{Cu,\ 250-300\ ^\circ C} CH_3CH_2CH_2CH_2CHO$$

н-пентиловый спирт (пентанол-1) — *н*-валериановый альдегид (пентаналь)

$$CH_3CH_2CH_2CH_2OH \xrightarrow[нагревание]{K_2Cr_2O_7,\ H_2SO_4} CH_3CH_2CH_2CHO$$

н-бутиловый спирт (бутанол-1), т. кип. 118 °С — *н*-бутиральдегид (*н*-масляный альдегид, бутаналь), т. кип. 76 °С

2. Окисление метилбензолов (разд. 19.6)

$$ArCH_3 \rightarrow \left[\begin{array}{l} \xrightarrow{Cl_2,\ нагревание} ArCHCl_2 \xrightarrow{H_2O} \\ \xrightarrow[ангидрид]{CrO_3,\ уксусный} ArCH(OOCCH_3)_2 \xrightarrow{H_2O} \end{array}\right] ArCHO$$

Примеры:

$$Br\text{-}C_6H_4\text{-}CH_3 \xrightarrow[освещение]{Cl_2,\ нагревание,} Br\text{-}C_6H_4\text{-}CHCl_2 \xrightarrow{CaCO_3,\ H_2O} Br\text{-}C_6H_4\text{-}CHO$$

п-бромтолуол — *п*-бромбензальдегид

$$O_2N\text{-}C_6H_4\text{-}CH_3 \xrightarrow{CrO_3,\ (CH_3CO)_2O} O_2N\text{-}C_6H_4\text{-}CH(OCOCH_3)_2 \xrightarrow{H_2O,\ H_2SO_4} O_2N\text{-}C_6H_4\text{-}CHO$$

п-нитротолуол — *п*-нитробензальдегид

3. Восстановление хлорангидридов (разд. 19.5)

$$RCOCl \text{ или } ArCOCl \xrightarrow[\text{или } LiAlH[O-C(CH_3)_3]_3]{H_2,\ Pd-BaSO_4,\ катализатор\ отравлен} RCHO \text{ или } ArCHO$$

хлорангидрид — альдегид

Примеры:

$$O_2N\text{-}C_6H_4\text{-}COCl \xrightarrow{LiAlH(OC_4H_9\text{-}трет)_3} O_2N\text{-}C_6H_4\text{-}CHO$$

п-нитробензоилхлорид — *п*-нитробензальдегид

$$C_6H_5CH_2COCl \xrightarrow[отравлен.]{H_2,\ Pd\text{-}BaSO_4,\ катализатор} C_6H_5CH_2CHO$$

фенилацетилхлорид — фенилацетальдегид

4. Реакция Реймера—Тимана. Альдегиды, содержащие фенольную группу (разд. 25.20)

МЕТОДЫ СИНТЕЗА КЕТОНОВ

1. Окисление вторичных спиртов (разд. 16.7)

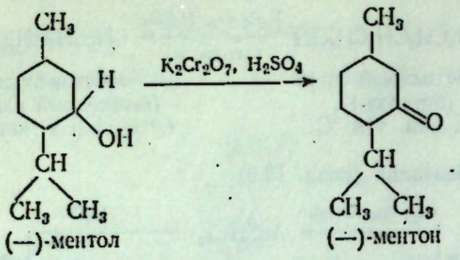
$$RCHOHR' \xrightarrow[\text{или } K_2Cr_2O_7]{Cu,\ нагревание;\ KMnO_4,\ CrO_3} R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-R'$$

вторичный спирт — кетон

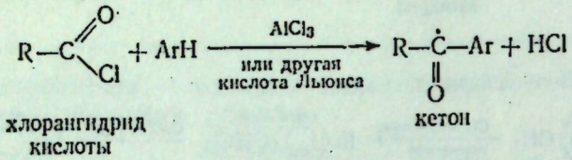
Примеры:

$$CH_3CH_2CH_2CH_2\underset{\underset{OH}{|}}{C}HCH_2CH_3 \xrightarrow{Cu,\ 250\ ^\circ C} CH_3CH_2CH_2CH_2\overset{\overset{O}{\|}}{C}CH_2CH_3$$

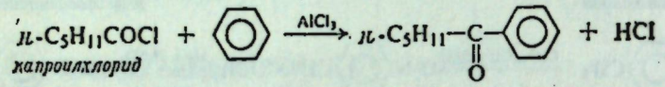
гептанол-3 — гептанон-3 (этил-*н*-бутилкетон)

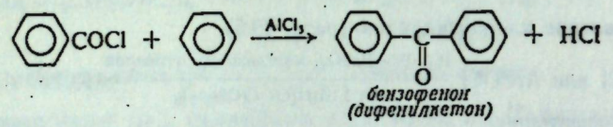


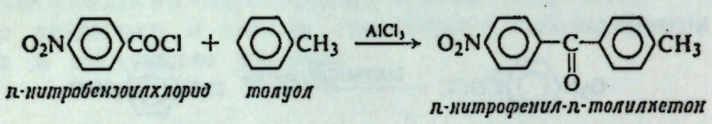
2. Ацилирование по Фриделю—Крафтсу (разд. 19.7)

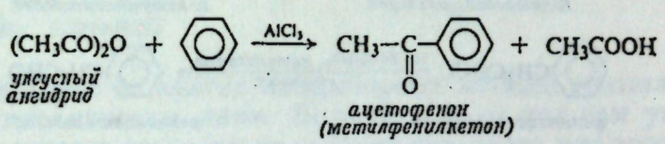


Примеры:

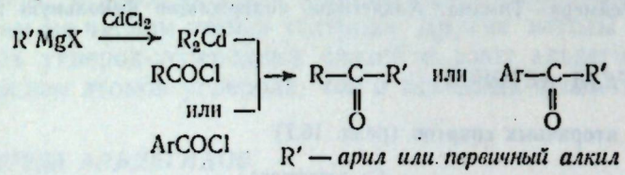




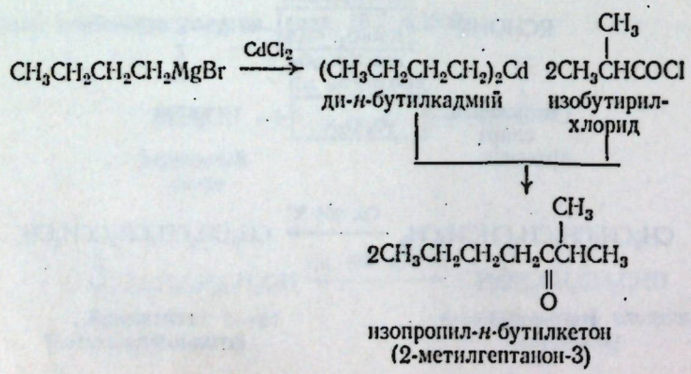


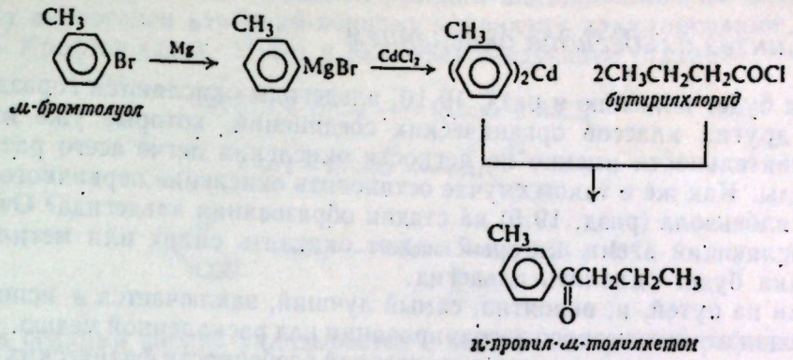


3. Реакция хлорангидридов с кадмийорганическими соединениями (разд. 19.8)



Примеры:

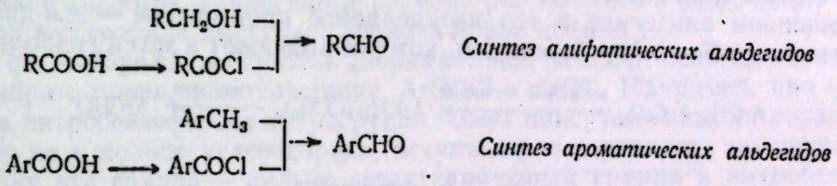




4. Синтез при помощи ацетоуксусного эфира (разд. 30.4)

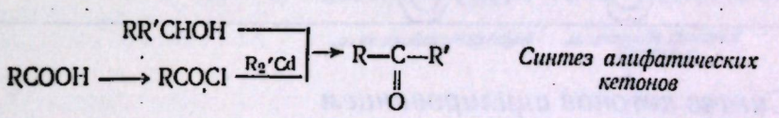
5. Декарбоксилирование кислот (разд. 29.6)

В зависимости от доступности исходных веществ **алифатические альдегиды** можно синтезировать из спиртов или хлорангидридов алифатических кислот с тем же числом атомов углерода, а **ароматические альдегиды** — из метилбензолов или хлорангидридов ароматических кислот



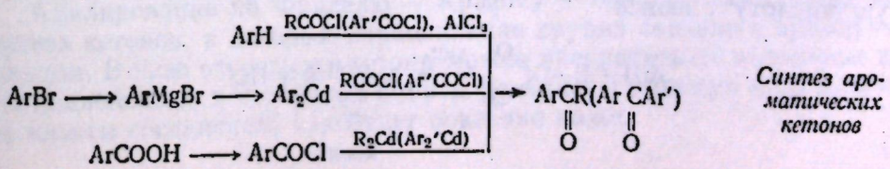
Существует также ряд методов, при помощи которых альдегидная группа вводится в ароматическое кольцо; например синтез альдегидов, содержащих фенольную группу, по Реймеру — Тиману (разд. 25.20).

Алифатические кетоны легко получаются из соответствующих вторичных спиртов, если последние доступны. Более сложные алифатические кетоны можно синтезировать по реакции хлорангидридов с кадмийорганическими соединениями



Особенно часто для получения сложных алифатических кетонов используется синтез при помощи ацетоуксусного эфира, который будет рассмотрен в разд. 30.4.

Ароматические кетоны, содержащие карбонильную группу, непосредственно связанную с ароматическим кольцом, можно легко синтезировать ацилированием по Фриделю — Крафтсу (разд. 19.7) или по модификации этой реакции, известной под названием перегруппировки Фриса (разд. 25.11)



19.6. Синтез альдегидов окислением

Как будет показано в разд. 19.10, альдегиды окисляются гораздо легче любых других классов органических соединений, которые уже изучены. В действительности именно по легкости окисления легче всего распознать альдегиды. Как же в таком случае остановить окисление первичного спирта или метилбензола (разд. 19.5) на стадии образования альдегида? Очевидно, что окисляющий агент, который может окислять спирт или метилбензол, наверняка будет окислять альдегид.

Один из путей, и, вероятно, самый лучший, заключается в использовании метода каталитического дегидрирования над раскаленной медью. Другой путь основан на использовании характерной особенности физических свойств альдегидов: они всегда кипят ниже, чем спирты, из которых они образуются (почему?). Например, ацетальдегид кипит при 20 °С, а этиловый спирт — при 78 °С. Если раствор бихромата калия в серной кислоте прибавлять по каплям в кипящий этиловый спирт, то ацетальдегид, образующийся в среде, температура которой на 60° выше его температуры кипения, удаляется из реакционной среды, прежде чем он успевает подвергнуться окислению в ощутимой степени. Реакцию проводят в колбе, снабженной колонкой, что позволяет удалять альдегид и возвращать спирт в реакционную среду.

В случае метилбензолов окисление боковой цепи может быть подавлено превращением альдегида в его неокисляемое производное — *гем*-диацетат (от латинского *Gemini* — близнецы), которое выделяют и затем гидролизуют.

$$ArCH_3 + CrO_3 \xrightarrow{\text{уксусный ангидрид}} ArCH(OCCH_3)_2 \xrightarrow{\text{гидролиз}} ArCHO$$

гем-диацетат, *не окисляется*

Задача 19.3. Эфиром какого спирта является *гем*-диацетат?

Задача 19.4. Оптически активные спирты, в которых асимметрический атом углерода связан с гидроксилом, подвергаются рацемизации в кислых растворах. Почему? Опишите подробно экспериментальную методику (включая прибор) для изучения стереохимии кислотного гидролиза *втор*-бутилбензоата в условиях, исключающих рацемизацию спирта после гидролиза. *втор*-Бутилбензоат имеет т. кип. 234°, а азеотроп спирт — вода (68% *втор*-бутилового спирта и 32% воды) кипит при 88,5 °С.

19.7. Синтез кетонов ацилированием по Фриделю — Крафтсу

В одной из важнейших модификаций реакции Фриделя—Крафтса вместо алкилгалогенидов используются хлорангидриды. В результате ацильная группа RCO^- связывается с ароматическим кольцом, давая кетон, и процесс в целом называется ацилированием. Как и обычно для реакции Фриделя—Крафтса (разд. 12.8), ароматическое кольцо, подвергавшееся замещению, должно быть достаточно реакционноспособным — не менее, чем галогенбензолы; необходимо использовать катализатор — хлористый алюминий или другую кислоту Льюиса.

$$ArH + R{-}C(=O){-}Cl \xrightarrow{AlCl_3} Ar{-}C(=O){-}R + HCl$$

кетон

Наиболее вероятный механизм реакции ацилирования по Фриделю — Крафтсу аналогичен карбоний-ионному механизму алкилирования по Фриделю — Крафтсу (разд. 11.14) и включает следующие стадии:

(1) $$RCOCl + AlCl_3 \longrightarrow RC{\equiv}\overset{+}{O} + AlCl_4^-$$

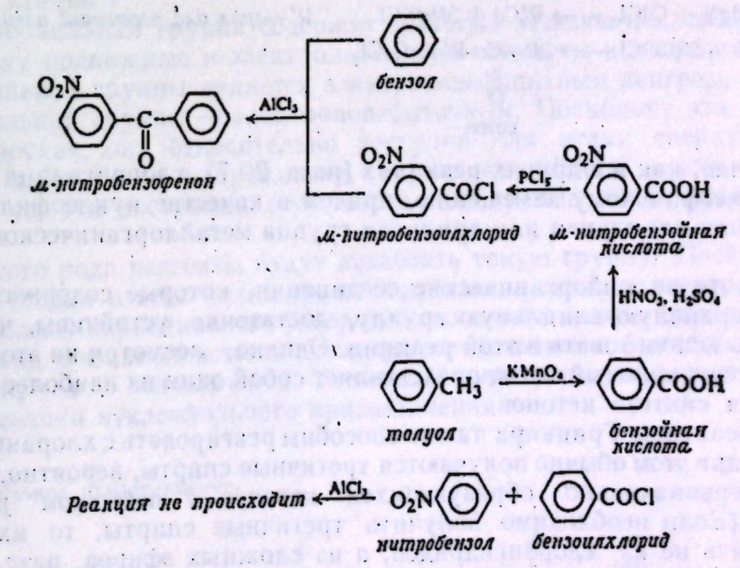
(2) $$ArH + RC{\equiv}\overset{+}{O} \longrightarrow \overset{+}{Ar}\!\!<^{H}_{COR}$$

(3) $$\overset{+}{Ar}\!\!<^{H}_{COR} + AlCl_4^- \longrightarrow Ar{-}C(=O){-}R + HCl + AlCl_3$$

Эта реакция вполне укладывается в общую схему электрофильного замещения в ароматическом ряду, причем атакующим реагентом в этом случае служит ион ацилия $R{-}C{\equiv}\overset{+}{O}$. Ацилий-ион значительно устойчивее, чем обычные карбониевые ионы, поскольку в нем каждый атом имеет октет электронов.

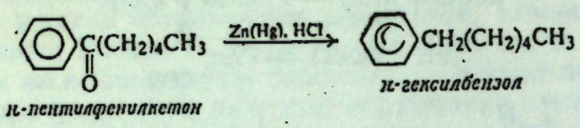
[Альтернативой этого механизма является механизм, в котором электрофилом служит комплекс хлорангидрида с кислотой Льюиса $RCCl{=}\overset{+}{O}{-}\bar{A}lCl_3$. В этом случае по отношению к хлорангидриду реакция является реакцией нуклеофильного замещения по ацильной группе, катализируемой кислотой (аналогичные реакции рассмотрены в разд. 20.4), причем в роли нуклеофила выступает ароматическое кольцо.]

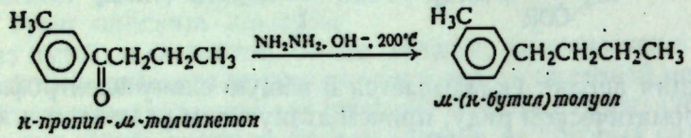
При выборе схемы синтеза диарилкетонов ArCOAr′ особенно существенно выбрать правильное сочетание ArCOCl и Ar′H. Например, при получении *м*-нитробензофенона нитрогруппа может присутствовать в хлорангидриде, но не в кольце углеводорода, вступающего в реакцию замещения, поскольку эта группа — сильно дезактивирующая группа и нитробензол не вступает в реакцию Фриделя — Крафтса (разд. 21.8).



Ацилирование по Фриделю — Крафтсу — один из важнейших методов синтеза кетонов, в которых карбонильная группа связана с ароматическим кольцом. В свою очередь эти кетоны можно превратить во вторичные спирты восстановлением, в третичные спирты реакцией Гриньяра и во многие другие классы соединений, как будет показано ниже.

Особенно важна реакция превращения ацильной группы в алкильную группу. Этого можно достигнуть с помощью **восстановления по Клемменсену** (амальгамированный цинк и концентрированная соляная кислота) или **восстановлением по Кижнеру — Вольфу** (гидразин и основание), например:

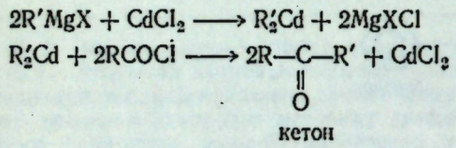




Неразветвленную алкильную группу, бо́льшую чем этильная, обычно нельзя ввести в ароматическое кольцо путем алкилирования по Фриделю — Крафтсу из-за перегруппировки (разд. 12.7). Однако такую группу легко ввести при помощи двустадийного процесса: 1) получение кетона ацилированием по Фриделю — Крафтсу (или по реакции кадмийорганических соединений с хлорангидридами, описанной в следующем разделе) и 2) восстановление кетона по Клемменсену или Кижнеру — Вольфу.

19.8. Синтез кетонов с использованием кадмийорганических соединений

Реактивы Гриньяра взаимодействуют с сухим хлористым кадмием, давая соответствующие кадмийорганические соединения, которые при реакции с хлорангидридами дают кетоны



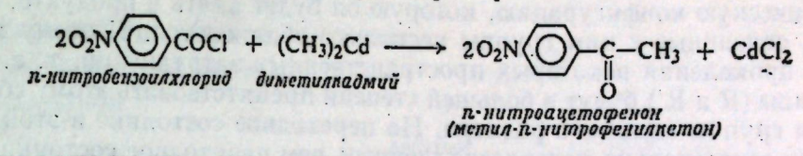
В этом случае, как и в других реакциях (разд. 20.7), хлорангидрид подвергается нуклеофильному замещению, причем в качестве нуклеофила реагирует основная алкильная или арильная группа металлорганического соединения.

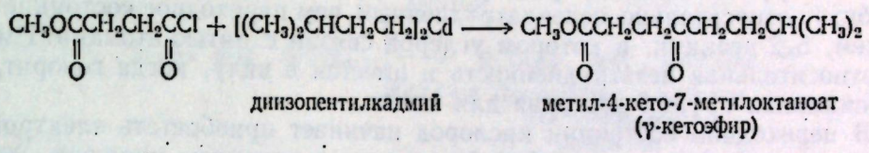
Только те кадмийорганические соединения, которые содержат арильную или первичную алкильную группу, достаточно устойчивы, чтобы их можно было использовать в этой реакции. Однако, несмотря на это ограничение, рассматриваемый метод представляет собой один из наиболее важных методов для синтеза кетонов.

Сами реактивы Гриньяра также способны реагировать с хлорангидридами, однако при этом обычно получаются третичные спирты, вероятно, за счет реакции первоначально образующихся кетонов с избытком реактива Гриньяра. (Если необходимо получить третичные спирты, то их лучше синтезировать не из хлорангидридов, а из сложных эфиров, разд. 20.20.) Кадмийорганические соединения, будучи менее реакционноспособными, не реагируют с кетонами.

Относительно низкая реакционная способность кадмийорганических соединений не только позволяет синтезировать кетоны, но и делает этот метод широко применимым. Кадмийорганические соединения не реагируют

со многими функциональными группами, с которыми реагируют реактивы Гриньяра, например —NO_2, —CN, —CO—, —COOR. Поэтому наличие какой-либо из этих групп в молекуле хлорангидрида не сказывается на синтезе кетона (ср. с разд. 15.17), например:





Задача 19.5. Можно ли получить *n*-нитроацетофенон взаимодействием ди-(*n*-нитрофенил)-кадмия (n-$O_2NC_6H_4)_2Cd$ с ацетилхлоридом?

19.9. Реакции. Нуклеофильное присоединение

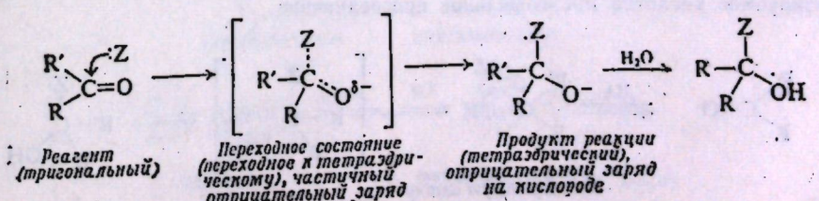
Химия альдегидов и кетонов определяется наличием карбонильной группы. Эта группа, во-первых, является местом нуклеофильной атаки и, во-вторых, увеличивает кислотность атомов водорода, связанных с α-углеродным атомом. Оба эти эффекта вполне согласуются со строением карбонильной группы, и по сути дела оба обусловлены способностью кислорода принимать отрицательный заряд.

(В этой главе рассмотрены лишь простейшие типы реакций нуклеофильного присоединения. В гл. 27 будут обсуждены также реакции α-водородных атомов.)

Карбонильная группа содержит двойную углерод-кислородную связь; поскольку подвижные π-электроны сильно оттянуты к кислороду, углерод карбонильной группы является электронодефицитным центром, а кислород карбонильной группы — электроноизбыточным. Поскольку эта часть молекулы плоская, она относительно доступна для атаки сверху или снизу от этой плоскости в направлении, перпендикулярном к ней. Не удивительно, что эта доступная поляризованная группа очень реакционноспособна.

Какого рода реагенты будут атаковать такую группу? Поскольку важнейшая стадия в этих реакциях — образование связи с электронодефецитным (кислым) карбонильным углеродом, то карбонильная группа более всего склонна к взаимодействию с электроноизбыточными нуклеофильными реагентами, т. е. с основаниями. **Типичными реакциями альдегидов и кетонов будут реакции нуклеофильного присоединения.**

Нуклеофильное присоединение

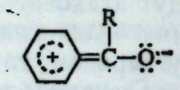


Как и следовало ожидать, наиболее верную картину реакционной способности карбонильной группы можно получить, если рассмотреть переходное состояние для присоединения нуклеофила. В реагенте атом углерода тригонален. В переходном состоянии атом углерода начинает принимать тетраэдрическую конфигурацию, которую он будет иметь в продукте; таким образом, связанные с ним группы несколько сближаются. Поэтому можно ожидать проявления некоторых пространственных затруднений, т. е. бо́льшие группы (R и R′) будут в большей степени препятствовать этому сближению, чем группы меньшего размера. Но переходное состояние в этой реакции будет относительно менее затрудненным, чем переходное состояние для, скажем, S_N2-реакции, в котором углерод связан с пятью атомами. Именно эта относительная незатрудненность и имеется в виду, когда говорят, что карбонильная группа доступна для атаки.

В переходном состоянии кислород начинает приобретать электроны и отрицательный заряд, который он будет иметь в конечном продукте. *Именно тенденция кислорода приобретать электроны, точнее его способность нести отрицательный заряд, и является действительной причиной реакционноспособности карбонильной группы по отношению к нуклеофилам.* (Полярность карбонильной группы не является причиной реакционноспособности, а лишь еще одним *проявлением* электроотрицательности кислорода.)

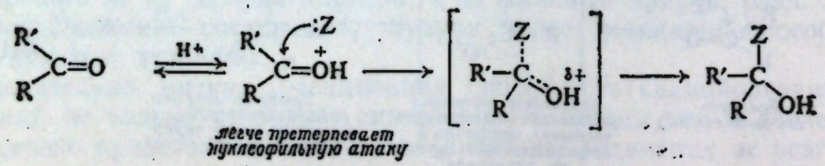
Альдегиды, как правило, легче вступают в реакцию нуклеофильного присоединения, чем кетоны. Это различие в реакционной способности согласуется с характером промежуточного состояния реакции и, по-видимому, объясняется совместным действием электронных и пространственных факторов. Кетон содержит вторую алкильную или арильную группу, а альдегид — атом водорода. Вторая арильная или алкильная группа кетона больше, чем атом водорода в альдегиде, и поэтому она в большей степени будет препятствовать увеличению пространственной затрудненности в переходном состоянии. Алкильная группа подает электроны и тем самым дестабилизует переходное состояние за счет усиления отрицательного заряда на кислороде.

Можно было ожидать, что арильная группа с ее электрооттягивающим индуктивным эффектом (задача 18.7, стр. 572) будет стабилизовать переходное состояние и тем самым ускорять реакцию; однако, по-видимому, этот эффект еще в большей степени стабилизует исходный кетон вследствие резонанса (вклад структуры I) и в результате дезактивирует кетон в рассматриваемой реакции.



В присутствии кислоты ион водорода связывается с карбонильным кислородом. Это предварительное протонирование снижает $E_{акт}$ для нуклео-

Катализируемое кислотой нуклеофильное присоединение

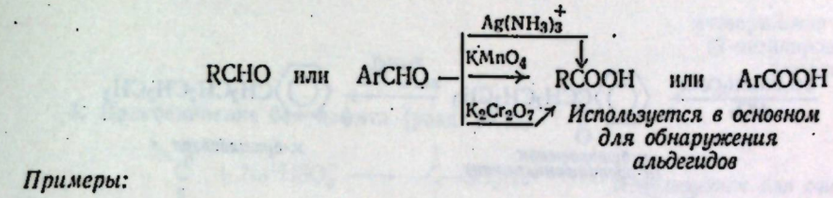


фильной атаки, поскольку оно позволяет кислороду приобрести пару π-электронов, не получая при этом отрицательного заряда. Таким образом, присоединение к альдегидам и кетонам может катализироваться кислотами (иногда кислотами Льюиса).

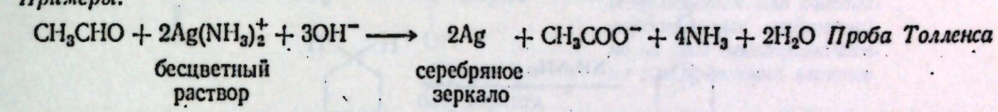
РЕАКЦИИ АЛЬДЕГИДОВ И КЕТОНОВ

1. Окисление (разд. 19.10)

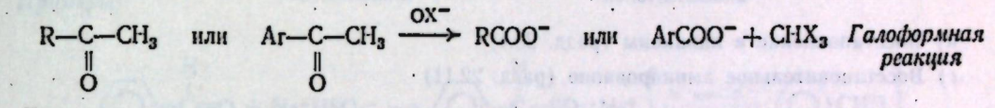
а) Альдегиды



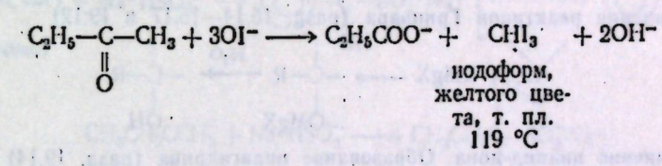
Примеры:

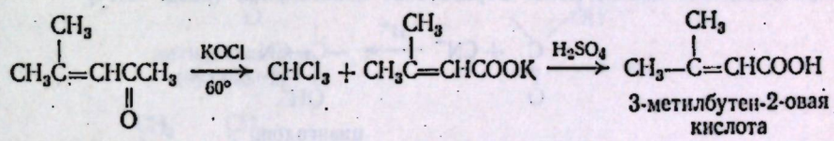


б) Метилкетоны



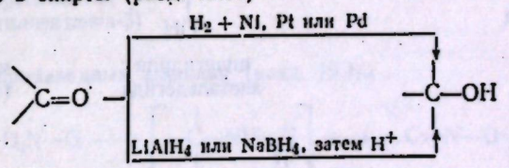
Примеры:



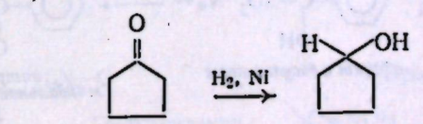


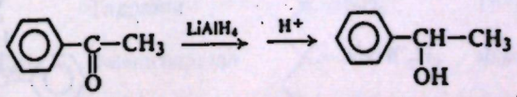
2. Восстановление

а) Восстановление в спирты (разд. 19.11)

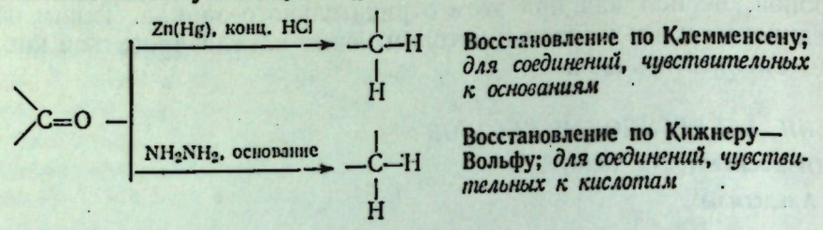


Примеры:





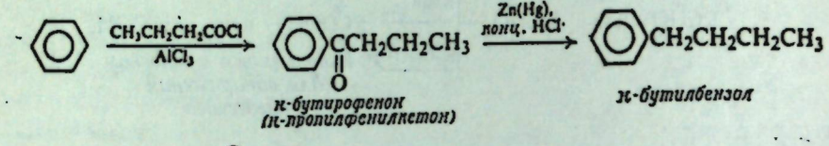
б) Восстановление в углеводороды (разд. 19.11)

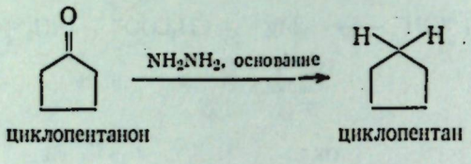


Восстановление по Клемменсену; *для соединений, чувствительных к основаниям*

Восстановление по Кижнеру—Вольфу; *для соединений, чувствительных к кислотам*

Примеры:

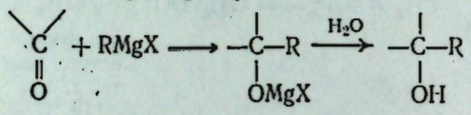




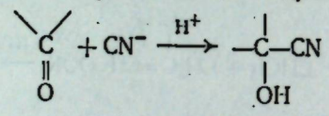
в) Восстановление в пинаконы (разд. 28.4)

г) Восстановительное аминирование (разд. 22.11)

3. Присоединение реактивов Гриньяра (разд. 15.14—15.17 и 19.12)

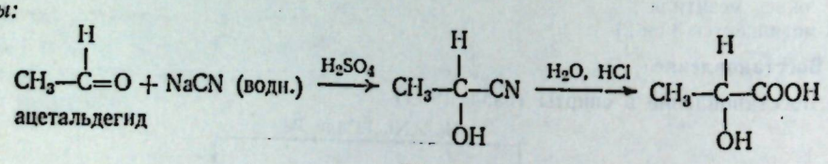


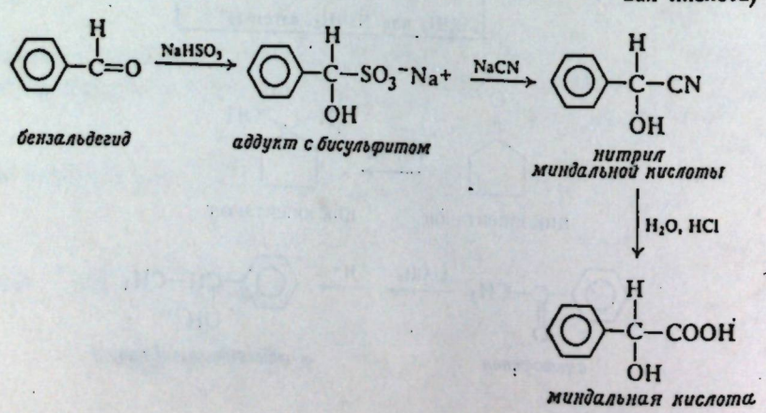
4. Присоединение цианид-иона. Образование циангидрина (разд. 19.14)

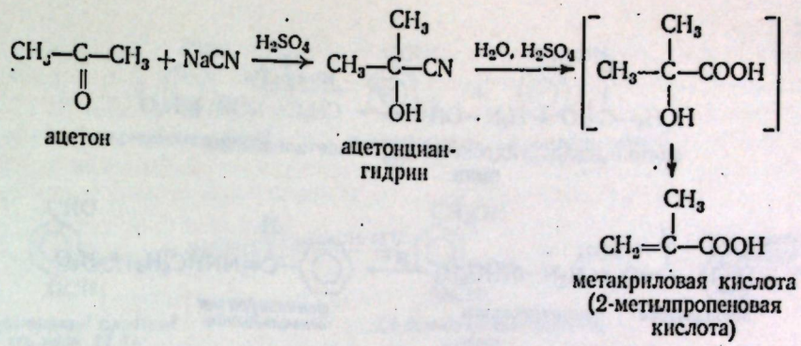


циангидрин

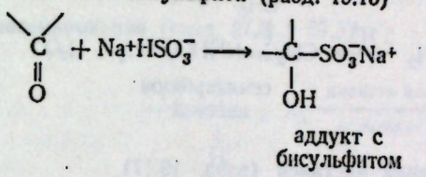
Примеры:





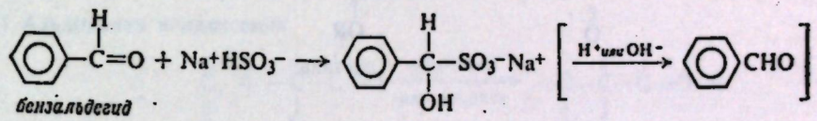


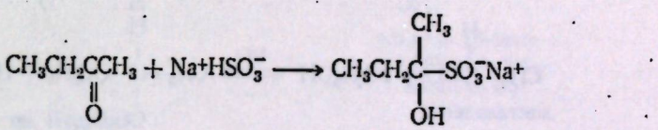
5. Присоединение бисульфита (разд. 19.15)

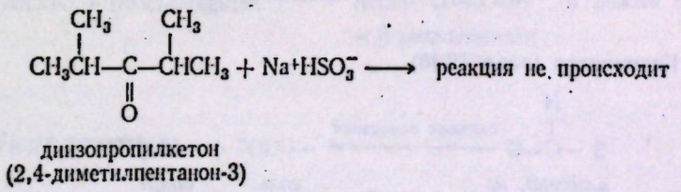


Используется для очистки карбонильных соединений, но не для пространственно затрудненных кетонов

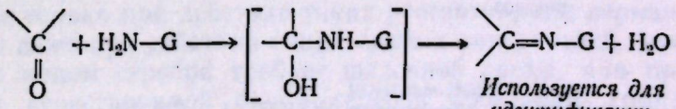
Примеры:





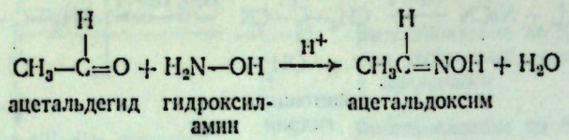


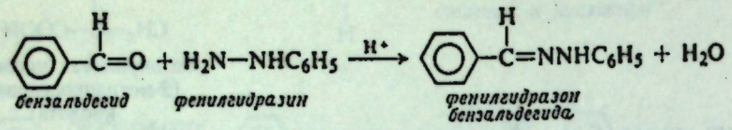
6. Присоединение производных аммиака (разд. 19.16)

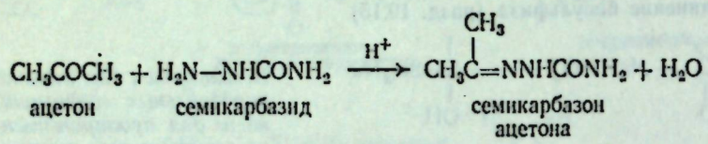


H_2N—G		Продукт	
H_2N—OH	Гидроксиламин	>C=NOH	Оксим
H_2N—NH_2	Гидразин	>C=NH_2	Гидразон
H_2N—NHC_6H_5	Фенилгидразин	>C=$NNHC_6H_5$	Фенилгидразон
H_2N—$NHCONH_2$	Семикарбазид	>C=$NNHCNH_2$	Семикарбазон

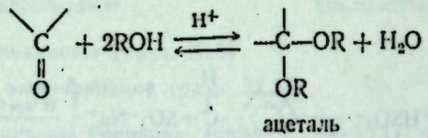
Примеры:



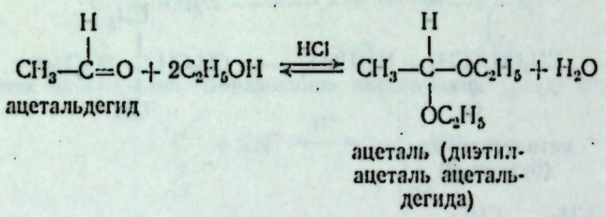




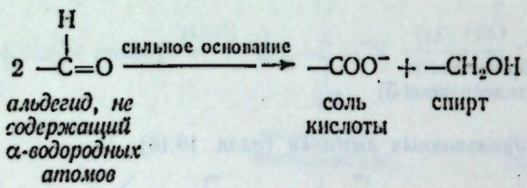
7. Присоединение спиртов. Образование ацеталей (разд. 19.17)



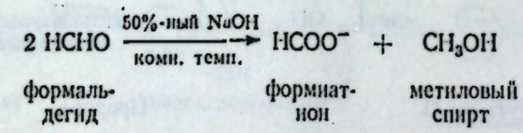
Пример:

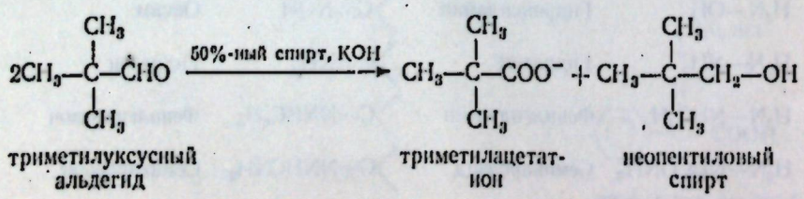


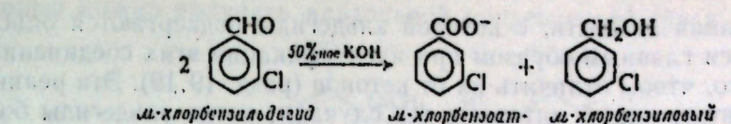
8. Реакция Канниццаро (разд. 19.18)

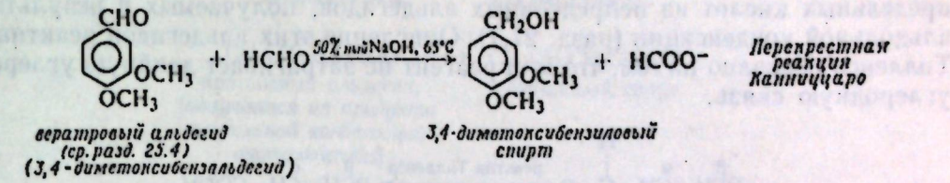


Примеры:

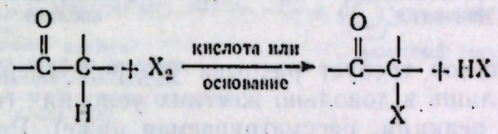






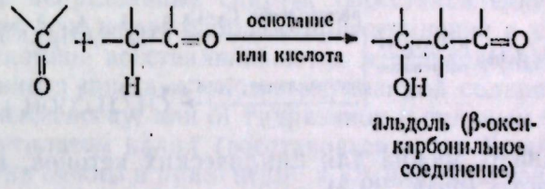


9. Галогенирование (разд. 27.3. и 27.5)

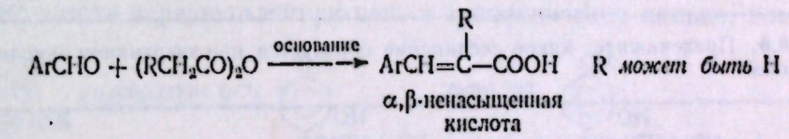


10. Присоединение карбанионов (разд. 27.6—27.11)

а) Альдольная конденсация



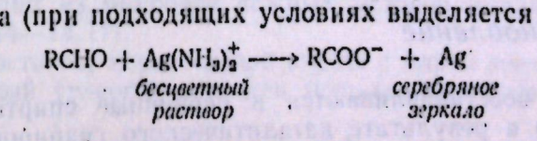
б) Конденсация по Перкину



19.10. Окисление

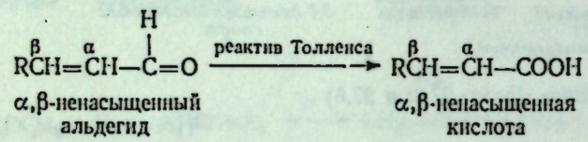
Из всех органических соединений, которые до сих пор были изучены, альдегиды окисляются наиболее легко. Они превращаются в карбоновые кислоты не только при действии таких реагентов, как перманганат или бихромат, но даже при действии таких слабых окислителей, как ион серебра. Окисление ионом серебра требует щелочной среды, для предотвращения осаждения нерастворимой окиси серебра добавляют комплексообразующий реагент — аммиак.

Реактив Толленса содержит комплексно связанный ион серебра $Ag(NH_3)_2^+$. При окислении альдегида ион серебра восстанавливается до свободного серебра (при подходящих условиях выделяется в виде *зеркала*).

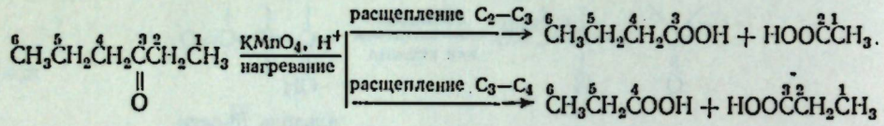


(Окисление комплексно связанным ионом меди характерно для некоторых замещенных карбонильных соединений и будет рассмотрено в разд. 33.6.)

Необыкновенная легкость, с которой альдегиды подвергаются окислению, используется главным образом при идентификации этих соединений и особенно для того, чтобы отличить их от кетонов (разд. 19.19). Эта реакция представляет синтетический интерес в тех случаях, когда альдегиды более легко доступны, чем соответствующие кислоты, в частности для синтеза непредельных кислот из непредельных альдегидов, получаемых в результате альдольной конденсации (разд. 27.7). Окисление этих альдегидов реактивом Толленса основано на том, что этот реагент не затрагивает двойную углерод-углеродную связь.



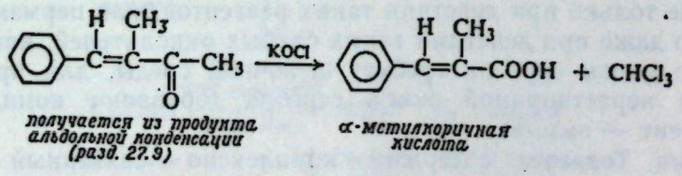
Окисление кетонов требует разрыва углерод-углеродной связи и поэтому происходит лишь в довольно жестких условиях (исключение составляет галоформная реакция, рассматриваемая ниже). Реакция редко представляет интерес для синтеза; многие кетоны могут расщепляться с любой стороны карбонильной группы, приводя к образованию смеси кислот, например



Эта реакция, однако, важна для циклических кетонов, которые дают дикарбоновые кислоты (разд. 29.3).

Задача 19.6. Предскажите, какое соединение образуется при энергичном окислении циклогексанона?

Метилкетоны гладко окисляются с помощью гипогалогенитов — галоформная реакция (разд. 16.11). Эта реакция используется не только для идентификации этих кетонов (разд. 19.19), но также часто оказывается полезной в синтезе, поскольку гипогалогенит не затрагивает двойную углерод-углеродную связь, например:

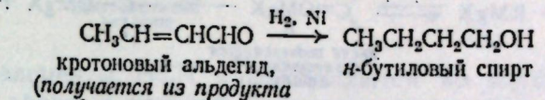


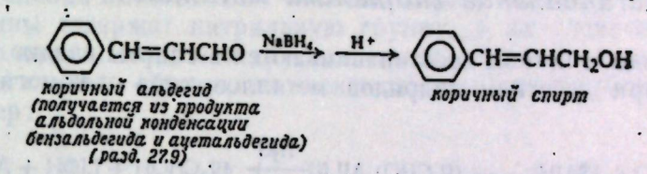
19.11. Восстановление

Альдегиды восстанавливаются в первичные спирты, а кетоны — во вторичные либо в результате каталитического гидрирования, либо путем использования таких восстанавливающих агентов, как алюмогидрид лития $LiAlH_4$. Эти реакции используют для синтеза ряда спиртов, которые менее доступны, чем соответствующие карбонильные соединения, особенно те,

которые можно получить альдольной конденсацией (разд. 27.8), например:

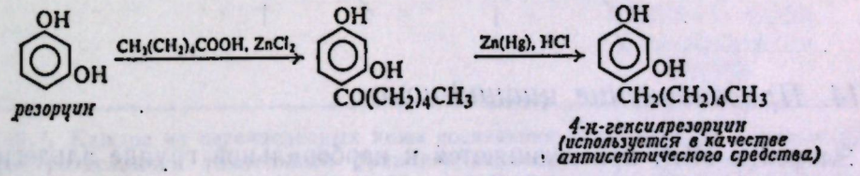






Борогидрид натрия $NaBH_4$ не восстанавливает двойные углерод-углеродные связи, даже если они сопряжены с карбонильными группами, и поэтому используется для восстановления таких ненасыщенных карбонильных соединений в непредельные спирты. (Восстановление гидридами металлов рассмотрено как нуклеофильное присоединение в разд. 19.13.)

Альдегиды и кетоны восстанавливаются в углеводороды при действии а) амальгамированного цинка и концентрированной соляной кислоты (восстановление по Клемменсену) или б) гидразином и сильным основанием типа КОН или *трет*-бутилатом калия (восстановление по Кижнеру — Вольфу). Эти методы особенно важны в применении к алкиларилкетонам, получаемым при ацилировании по Фриделю — Крафтсу, поскольку таким косвенным путем можно ввести неразветвленную цепь в ароматическое кольцо, например:



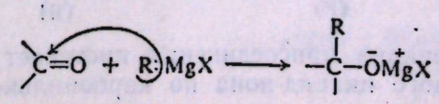
Бимолекулярное восстановление карбонильных соединений в пинаконы будет рассмотрено в разд. 28.4.

Особым видом реакции окисления — восстановления является *реакция Каннищцаро* (разд. 19.18).

19.12. Присоединение реактивов Гриньяра

Присоединение реактивов Гриньяра к альдегидам и кетонам уже было рассмотрено как один из наиболее важных методов получения сложных спиртов (разд. 15.14—15.17).

Органический остаток, переносимый вместе с *парой электронов* от магния на карбонильный углерод, является мощным нуклеофилом



Соединения магния ($RMgX$, R_2Mg, MgX_2), действующие как кислоты Льюиса, катализируют присоединение таким же образом, как это было отмечено раньше для случая протона

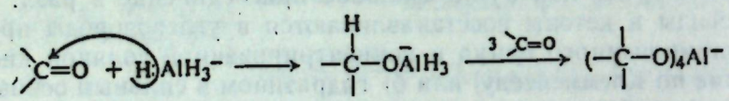


19.13. Восстановление гидридами металлов

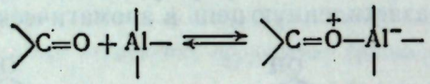
Альдегиды и кетоны восстанавливаются в спирты гладко и с хорошими выходами при действии гидридов металлов типа алюмогидрида лития $LiAlH_4$

$$4R_2CO + LiAlH_4 \longrightarrow (R_2CHO)_4AlLi \xrightarrow{H_2O} 4R_2CHOH + LiOH + Al(OH)_3$$

Эта реакция в основе своей вполне аналогична присоединению реактивов Гриньяра. Нуклеофилом при этом служит водород, переносимый вместе с парой электронов в виде гидрид-иона H^-: от металла на карбонильный углерод

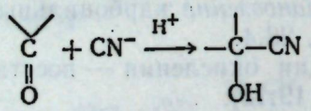


И в этом случае реакция катализируется кислотой Льюиса: трехвалентным производным алюминия или, возможно, ионом лития

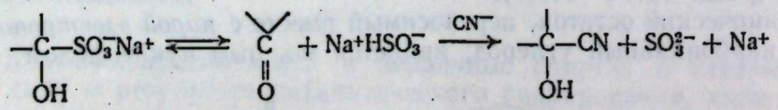


19.14. Присоединение цианид-иона

Элементы HCN присоединяются к карбонильной группе альдегидов и кетонов с образованием веществ, называемых **цианогидринами**

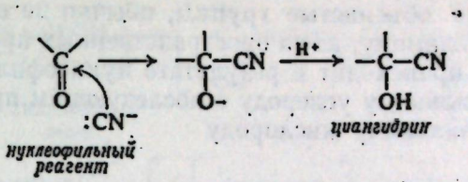


Реакцию часто проводят, прибавляя минеральную кислоту к смеси карбонильного соединения и водного раствора цианида натрия. В другой используемой модификации этой реакции цианид прибавляют к бисульфитному производному карбонильного соединения (разд. 19.15); в этом случае ион бисульфита служит источником необходимой кислоты



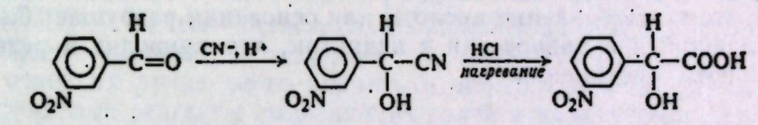
По-видимому, реакция присоединения протекает как нуклеофильная атака сильно основного цианид-иона по карбонильному углероду, после

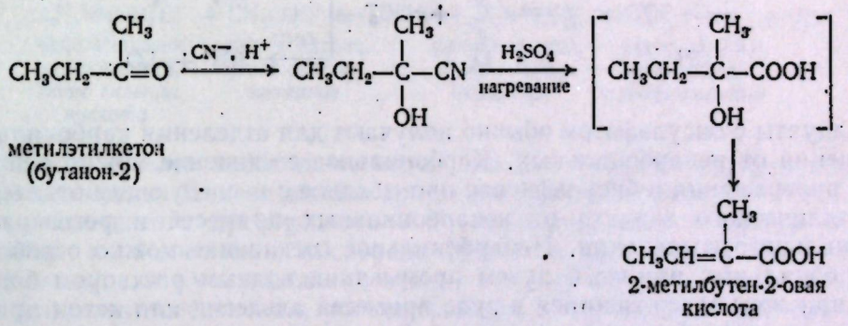
чего (или, возможно, одновременно) кислород присоединяет ион водорода, давая цианогидрин



Хотя именно элементы HCN присоединяются по карбонильной группе, сильно кислая среда, в которой концентрация неионизованной HCN максимальна, в действительности замедляет реакцию. Это вполне понятно, поскольку очень слабая кислота HCN — очень плохой источник цианид-иона.

Цианогидрины содержат нитрильную группу, и их главное использование основано на том, что, как и другие нитрилы, они подвергаются гидролизу, в результате чего образуются α-оксикислоты или непредельные кислоты, например:

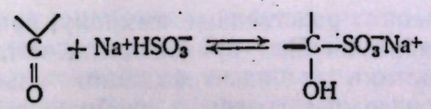




Задача 19.7. Каждое из перечисленных ниже соединений превращается в цианогидрин, и продукты разделяются тщательным фракционированием или кристаллизацией. Для каждой реакции укажите, сколько фракций при этом будет получено и будет ли каждая из фракций оптически активной или оптически неактивной, разделяемой или неразделяемой? а) Ацетальдегид; б) бензальдегид; в) ацетон; г) R-(+)-глицериновый альдегид $CH_2OHCHOHCHO$; (д) (±)-глицериновый альдегид; е) как бы вы ответили на те же вопросы, если в каждом случае перед фракционированием смесь была подвергнута гидролизу в оксикислоты?

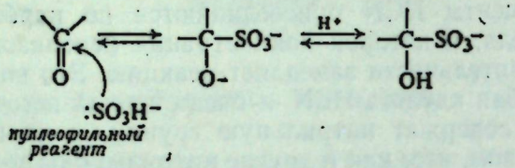
19.15. Присоединение бисульфита

Бисульфит натрия присоединяется к большинству альдегидов и ко многим кетонам (особенно метилкетонам) с образованием продуктов присоединения

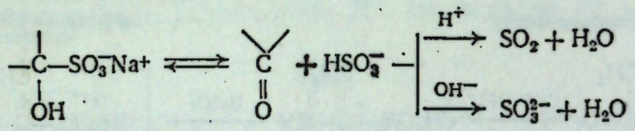


Альдегид или кетон смешивают с концентрированным водным раствором бисульфита натрия; аддукт выделяется в виде кристаллического осадка. Кетоны, содержащие объемистые группы, обычно не вступают в реакцию с бисульфитом, по-видимому, из-за пространственных препятствий.

Присоединение происходит в результате нуклеофильной атаки бисульфит-иона по карбонильному углероду с последующим присоединением иона водорода по карбонильному кислороду



Подобно другим реакциям карбонильного присоединения, эта реакция также обратима. Добавление кислоты или основания разрушает бисульфитион, находящийся в равновесии с аддуктом, что приводит к регенерации карбонильного соединения



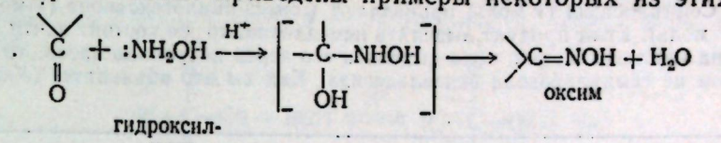
Аддукты с бисульфитом обычно получают для отделения карбонильного соединения от некарбонильных. Карбонильное соединение можно очистить путем превращения в бисульфитное производное с последующим отделением кристаллического аддукта от некарбонильных примесей и регенерацией карбонильного соединения. Некарбонильное соединение можно освободить от карбонильных примесей путем промывания водным раствором бисульфита; при этом содержащийся в виде примесей альдегид или кетон превращается в аддукт с бисульфитом, который остается в водном слое (вследствие своей хотя бы незначительной растворимости в воде).

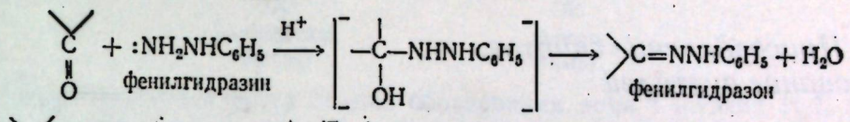
Задача 19.8. Предложите пример задачи, которая может возникнуть в лабораторной практике, в которой нужно будет а) отделить альдегид от нежелательных некарбонильных примесей и б) выделить альдегид, содержащийся в виде примеси к некарбонильному соединению. Опишите, как именно вы будете проводить разделения? Укажите, что вы будете делать и что наблюдать?

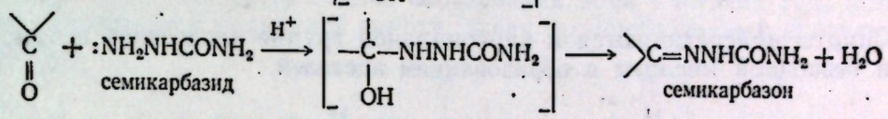
19.16. Присоединение производных аммиака

Некоторые соединения, родственные аммиаку, присоединяются к карбонильной группе с образованием производных, которые можно использовать для характеристики и идентификации альдегидов и кетонов (разд. 19.19). Эти производные содержат двойную связь углерод — азот, образующуюся в результате элиминирования молекулы воды из первона-

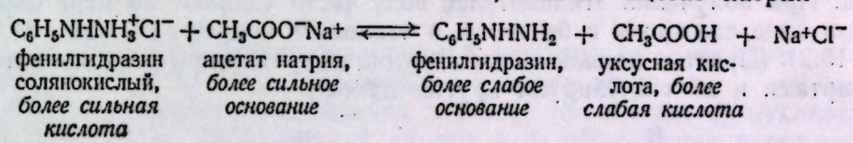
чального аддукта. Ниже приведены примеры некоторых из этих реакций.



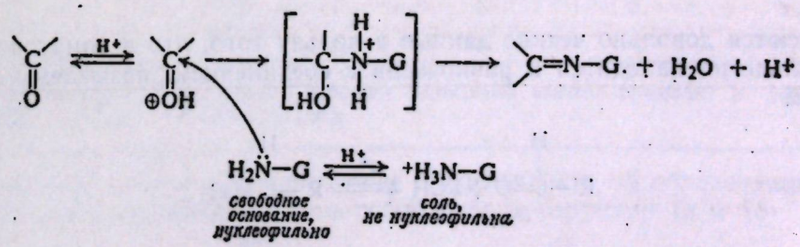




Производные аммиака, подобно самому аммиаку, также являются основаниями и реагируют с кислотами с образованием солей: солянокислого гидроксиламина $HONH_3^+Cl^-$, солянокислого фенилгидразина $C_6H_5NHNH_3^+Cl^-$ и солянокислого семикарбазида $NH_2CONHNH_3^+Cl^-$. Эти соли труднее окисляются воздухом, чем свободное основание, и именно в форме солей их лучше всего хранить и использовать. В случае необходимости основные реагенты выделяют из солей в присутствии карбонильного соединения, добавляя к смеси основание, обычно ацетат натрия



Часто бывает необходимо подобрать для реакции определенную кислотность среды. Присоединение протекает как нуклеофильная атака основания — азотистого производного — по карбонильному углероду. Протонирование карбонильного кислорода делает карбонильный углерод более доступным для нуклеофильной атаки, поэтому если рассматривать только карбонильные соединения, то повышенная кислотность будет благоприятствовать присоединению. Однако производное аммиака $H_2N—G$ может также подвергаться протонированию с образованием иона $H_3N^+ — G$, который не имеет неспаренных электронов и не является более нуклеофилом; поэтому, если рассматривать азотсодержащий реагент, присоединению будет благоприятствовать низкая кислотность.

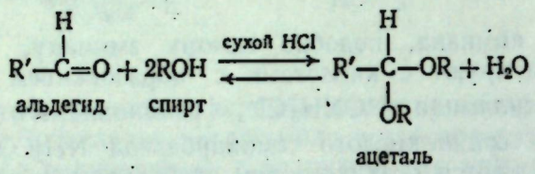


Условия, при которых присоединение будет протекать быстрее всего, будут промежуточными: раствор должен быть достаточно кислым, чтобы заметная часть карбонильного соединения находилась в протонированной форме, но не настолько кислым, чтобы концентрация свободного азотистого основания была чересчур низкой. Более точно условия определяются основностью реагента и реакционной способностью карбонильного соединения.

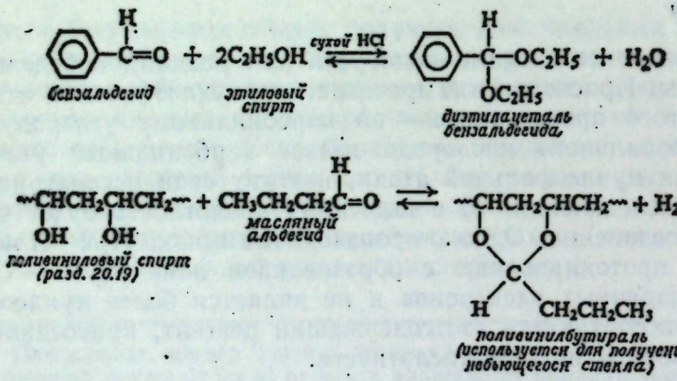
Задача 19.9. Семикарбазид (1 моль) прибавляют к смеси циклогексанона (1 моль) и бензальдегида (1 моль). Если продукт выделять немедленно, то он состоит почти целиком из семикарбазона циклогексанона; если выделять его через несколько часов, то он состоит почти целиком из семикарбазона бензальдегида. Как вы это объясните? (*Указание*: см. разд. 8.18.)

19.17. Присоединение спиртов. Образование ацеталей

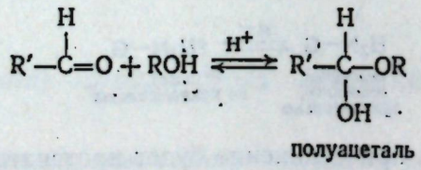
Спирты присоединяются к карбонильной группе альдегидов в присутствии безводной кислоты с образованием ацеталей



Раствор альдегида оставляют стоять в избытке безводного спирта, содержащем небольшое количество безводной кислоты, обычно хлористого водорода. При получении этилацеталей воду часто удаляют по мере образования в виде азеотропа с бензолом и этиловым спиртом (т. кип. 64,9°C, разд. 15.9). (Простые *кетали* обычно трудно получить при реакции кетонов со спиртами и их синтезируют другим путем.)

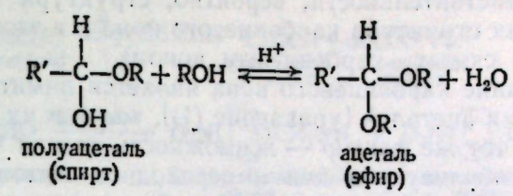


Имеются довольно четкие данные в пользу того, что в спиртовом растворе альдегид находится в равновесии с соединением, называемым полуацеталем

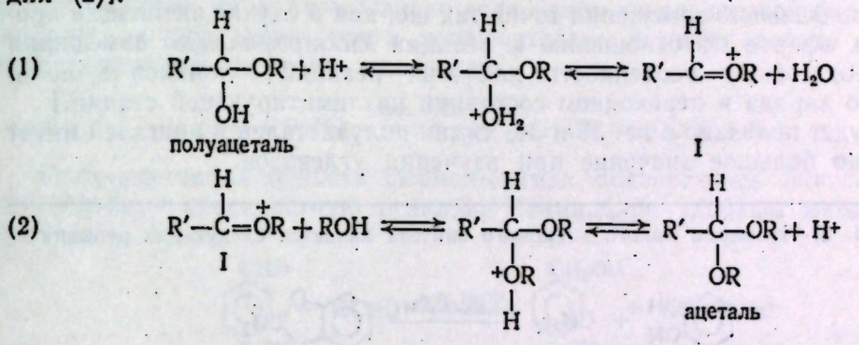


Полуацеталь образуется в результате присоединения нуклеофильной молекулы спирта к карбонильной группе; он представляет собой одновременно простой эфир и спирт. Полуацетали, за немногими исключениями, слишком неустойчивы, чтобы их можно было выделить.

В присутствии кислот полуацетали ведут себя подобно спиртам и реагируют снова с молекулой спирта — растворителя, образуя ацеталь — простой эфир



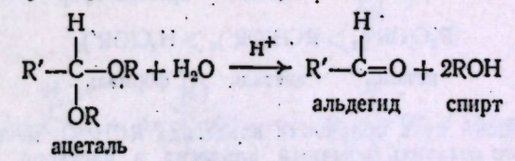
Реакция протекает через стадию образования иона I [стадия (1)], который далее реагирует с молекулой спирта, давая протонированный ацеталь [стадия (2)].



Этот механизм совершенно аналогичен S_N1-механизму, с которым мы встречались в разд. 17.3 при образовании простых эфиров.

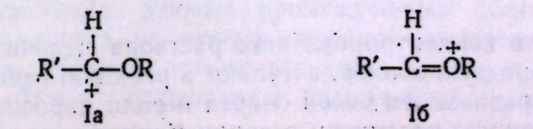
Итак, в процессе образования ацеталей происходит а) нуклеофильное присоединение к карбонильной группе и б) образование простого эфира через стадию карбониевого иона.

Ацетали обладают структурой простых эфиров и, подобно простым эфирам, расщепляются кислотами и устойчивы по отношению к основаниям. Однако ацетали отличаются от простых эфиров по той необычайной легкости, с которой они подвергаются расщеплению кислотами; уже при комнатной температуре при действии разбавленных минеральных кислот они быстро превращаются в смесь спирта и альдегида. Механизм гидролиза является обратным механизму образования ацеталей



Задача 19.10. Объясните, почему действие безводных кислот приводит к образованию ацеталей, а водных — к их гидролизу.

В основе химии ацеталей лежит представление об образовании карбониевого иона, представляющего собой гибрид структур Ia и Iб



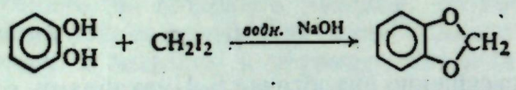
Вклад структуры Iб, в которой каждый из атомов имеет октет электронов, делает этот ион особенно стабильным по сравнению с обычными карбониевыми ионами (в действительности, вероятно, структура Iб *одна* могла бы рассматриваться как структура карбониевого иона и в этом случае его вряд ли вообще следует считать карбониевым ионом).

Итак, образование карбониевого иона является лимитирующей стадией как при образовании ацеталей [уравнение (1)], так и в их гидролизе [уравнение (2)]. Один и тот же фактор — возможность подачи электронов с атома кислорода — стабилизует и ион и переходное состояние, приводящее к его образованию. Этот фактор ускоряет образование иона и тем самым весь процесс в целом, будь то образование ацеталей или их гидролиз.

[Как ни странно, в данном случае наличие кислорода приводит к активации *нуклеофильного* замещения точно так же, как в случае активации ароматических эфиров по отношению к реакции *электрофильного* замещения (разд. 17.10); общая особенность для этих реакций — появление положительного заряда в переходном состоянии на лимитирующей стадии.]

Как будет показано в гл. 33 и 34, химия полуацеталей и ацеталей имеет чрезвычайно большое значение при изучении углеводов.

Задача 19.11. а) Примером какого знакомого синтеза является следующая реакция?



II

б) К какому классу соединений относится вещество II? в) Что образуется из соединения II при действии кислоты или основания?

Задача 19.12. Предложите удобный химический метод отделения непрореагировавшего бензальдегида от диэтилацеталя бензальдегида (ср. задачу 19.8, стр. 610).

Задача 19.13. *Глицериновый альдегид* $CH_2(OH)CH(OH)CHO$ обычно получают из ацеталя акролеина $CH_2{=}CH{-}CHO$. Покажите, как это можно сделать. Почему при этом не используется сам акролеин?

Задача 19.14. Как вы объясните следующие различия в легкости гидролиза:

а) $RC(OR')_3 \gg RCH(OR')_2 \gg RCH_2OR'$

ортоэфир ацеталь простой эфир

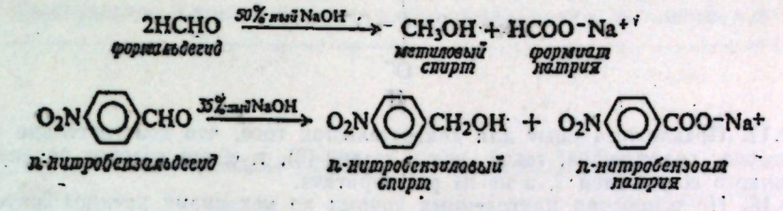
б) $R_2C(OR')_2 > RCH(OR')_2 > H_2C(OR')_2$

кеталь ацеталь формаль

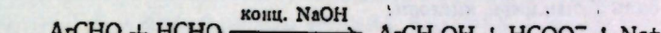
Задача 19.15. Простейший путь получения альдегида $RCH^{18}O$, меченного по карбонильному кислороду, — это оставить обычный альдегид в растворе $H_2{}^{18}O$ в присутствии следов кислоты на некоторое время. Каков подробный механизм этого обмена кислорода?

19.18. Реакция Канниццаро

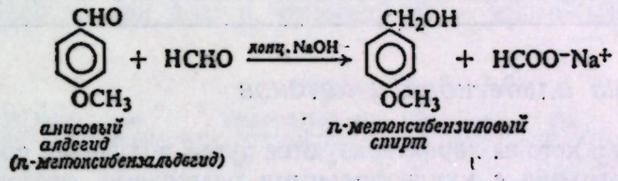
В присутствии концентрированного раствора щелочи альдегиды, не содержащие α-водородных атомов, вступают в реакцию самоокисления — восстановления с образованием смеси спирта и соли карбоновой кислоты. Эта реакция, известная под названием **реакции Канниццаро**, обычно происходит при взаимодействии альдегида с концентрированным водным или спиртовым раствором щелочи при комнатной температуре (в этих условиях альдегид, содержащий α-водородные атомы, быстрее будет вступать в альдольную конденсацию, разд. 27.6).



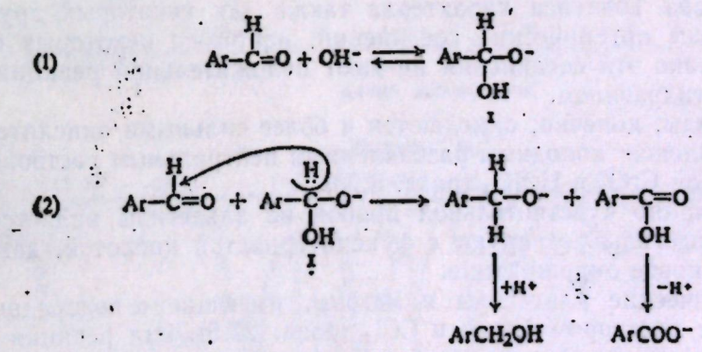
Как правило, смесь двух альдегидов в реакции Канниццаро дает набор всех возможных продуктов. Однако если одним из альдегидов будет формальдегид, то образуется почти исключительно формиат натрия и спирт, соответствующий другому альдегиду



Повышенная склонность формальдегида подвергаться окислению делает подобную перекрестную реакцию Канниццаро удобным методом синтеза



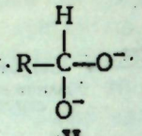
Данные главным образом кинетических исследований и экспериментов с мечеными соединениями показывают, что даже эта реакция, кажущаяся отличной от обычных для карбонильных соединений реакций нуклеофильного присоединения, на самом деле протекает в соответствии с уже известной схемой



Реакция состоит из двух последовательных стадий присоединения (1): присоединение гидроксил-иона, дающее промежуточное соединение I, и (2) присоединение гидрид-иона из промежуточного соединения I ко второй молекуле альдегида. Наличие отрицательного заряда в промежуточном соединении I способствует отщеплению гидрид-иона.

Задача 19.16. В случае некоторых альдегидов доказано, что промежуточное соединение I является донором гидрид-иона в реакции Канниццаро. а) Как будет интермедиат II обра-

зовываться из I? б) Почему можно ожидать, что II будет лучшим донором гидрид-иона, чем I? (*Указание*: каков один из продуктов переноса гидрид-иона от II?)



II

Задача 19.17. Предложите опыт для доказательства того, что действительно осуществляется перенос гидрид-иона, такой, как в стадии (2), т. е. что водород переносится из промежуточного соединения I, а не из растворителя.

Задача 19.18. На основании приведенных данных по механизму предположите, какой фактор определяет описанную выше специфическую направленность перекрестной реакции Канниццаро с формальдегидом.

Задача 19.19. Фенилглиоксаль C_6H_5COCHO превращается при действии водного раствора едкого натра в натриевую соль миндальной кислоты $C_6H_5CH(OH)COONa$. Каков возможный механизм этого превращения?

Задача 19.20. В ходе бензильной перегруппировки дикетон, *бензил*, при действии NaOH превращается в соль *бензиловой кислоты*

$$\underset{\text{бензил}}{C_6H_5COCOC_6H_5} \xrightarrow{OH^-} (C_6H_5)_2C(OH)COO^- \xrightarrow{H^+} \underset{\text{бензиловая кислота}}{(C_6H_5)_2C(OH)COOH}$$

Если вместо едкого натра использовать метилат натрия, то образуется сложный эфир $(C_6H_5)_2C(OH)COOCH_3$. Предположите возможный механизм этой перегруппировки.

19.19. Анализ альдегидов и кетонов

Альдегиды и кетоны характеризуются путем получения производных по карбонильной группе с нуклеофильными реагентами, особенно производными аммиака (разд. 19.16). Альдегид или кетон будет, например, реагировать с 2,4-динитрофенилгидразином, образуя осадок желтого или красного цвета.

Для альдегидов характерна (и этим, в частности, они отличаются от кетонов) легкость их окисления: альдегиды дают положительную пробу с реактивом Толленса (разд. 19.10), а кетоны не дают этой пробы. Положительная проба Толленса характерна также для некоторых других легко окисляющихся органических соединений, например некоторых фенолов и аминов, однако эти соединения не дают положительной реакции с 2,4-динитрофенилгидразином.

Альдегиды, конечно, окисляются и более сильными окислителями, чем реактив Толленса: холодным разбавленным нейтральным раствором $KMnO_4$ или раствором CrO_3 в H_2SO_4 (разд. 6.23).

Чрезвычайно чувствительной пробой на альдегиды является *реакция Шиффа*. Альдегиды реагируют с фуксинсернистой кислотой, давая характерное малиновое окрашивание.

Алифатические альдегиды и кетоны, имеющие α-водородные атомы, реагируют с раствором брома в CCl_4 (разд. 27.5). Эта реакция протекает достаточно медленно, что отличает ее от пробы на ненасыщенность; кроме того, она сопровождается выделением HBr.

Альдегиды и кетоны обычно идентифицируют по температурам плавления таких производных, как 2,4-динитрофенилгидразоны, оксимы и семикарбазоны (разд. 19.16).

Для метилкетонов характерна иодоформная проба (разд. 16.11).

Задача 19.21. Составьте таблицу, характеризующую поведение каждого из уже изученных вами классов соединений по отношению к рассмотренным выше окислителям.

Задача 19.22. Удобная проба на альдегиды и большинство кетонов основана на том, что карбонильное соединение вызывает изменение окраски раствора солянокислого гидроксиламина, содержащего кислотно-основный индикатор. Что лежит в основе этой пробы?

Задача 19.23. Продолжите таблицу, которую вы составили в задаче 18.10, стр. 578, включив в нее альдегиды и кетоны и уделив особое внимание окислительным агентам.

19.20. Спектроскопический анализ альдегидов и кетонов

Инфракрасные спектры. Инфракрасная спектроскопия — наилучший метод определения наличия карбонильной группы в молекуле. Сильная полоса поглощения валентных колебаний группы C=O проявляется примерно при 1700 $см^{-1}$ и лишь в очень редких случаях в этой области могут появляться полосы поглощения других групп; поэтому в ИК-спектре очень часто в первую очередь ищут именно эту полосу (рис. 19.1).

Полоса карбонильной группы характерна не только для альдегидов и кетонов, но также для карбоновых кислот и их производных. Если она идентифицирована как полоса, относящаяся к карбонильной группе аль-

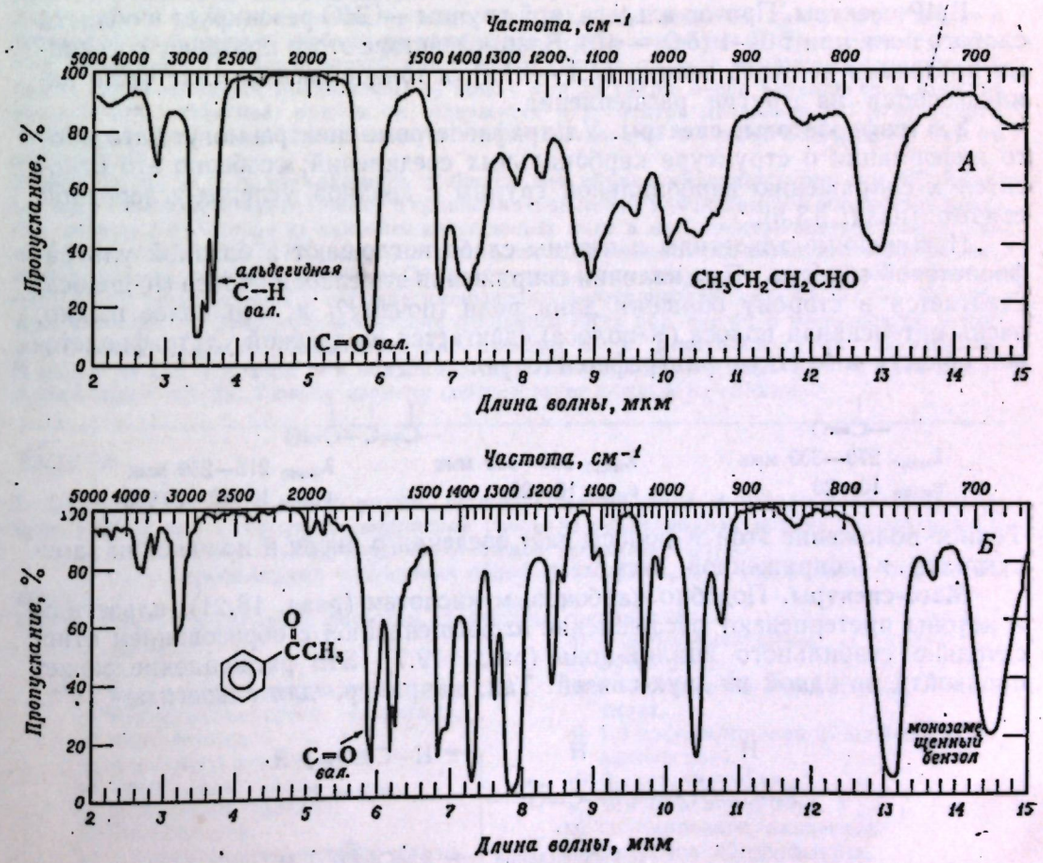
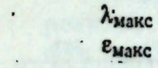
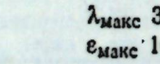
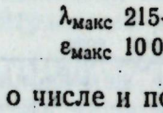


Рис. 19.1. Инфракрасные спектры.
А — *н*-масляный альдегид; *Б* — ацетофенон.

дегидов или кетонов (см. ниже), то ее точное положение может дать много сведений о структуре молекулы

C=O валентные колебания, *интенсивные*

RCHO	1725 см$^{-1}$	R_2CO	1710 см$^{-1}$	Циклобутаноны	1780 см$^{-1}$
ArCHO	1700 см$^{-1}$	ArCOR	1690 см$^{-1}$	Циклопентаноны	1740 см$^{-1}$
	1685 см$^{-1}$		1675 см$^{-1}$	 (енолы)	1540—1640 см$^{-1}$

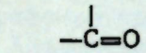
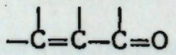
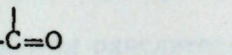
В альдегиде CHO-группа имеет характерную полосу валентных колебаний C—H около 2720 см$^{-1}$; присутствие этой полосы одновременно с полосой карбонильной группы служит довольно надежным доказательством наличия альдегидной группы (рис. 19.1).

Карбоновые кислоты (разд. 18.21) и сложные эфиры (разд. 20.28) также обнаруживают полосу поглощения карбонильной группы и в той же области, что альдегиды и кетоны. Однако кислоты, помимо этой полосы, обладают также широкой полосой O—H-группы. Полоса карбонильной группы для сложных эфиров обычно смещена в сторону более высоких частот по сравнению с кетонами того же типа; кроме того, для сложных эфиров характерно наличие C—O-валентных полос. (Для сравнения ряда кислородсодержащих соединений см. табл. 20.4, стр. 657.)

ПМР-спектры. Протон альдегидной группы —CHO резонирует в области слабого поля при τ 0—1 (δ 9 — 10). Взаимодействие этого протона с соседними протонами не очень велико (J 1—3 Гц), и тонкое расщепление часто накладывается на другие расщепления.

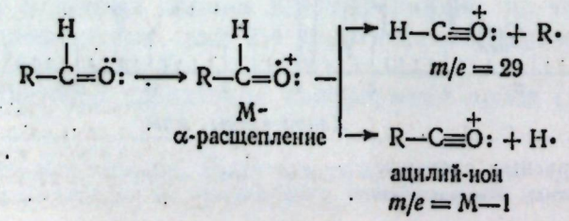
Ультрафиолетовые спектры. Ультрафиолетовые спектры могут дать много информации о структуре карбонильных соединений; особенно это относится к сопряжению карбонильной группы с двойной углерод-углеродной связью (разд. 13.5).

Насыщенные альдегиды и кетоны слабо поглощают в близкой ультрафиолетовой области. При наличии сопряжения эта слабая полоса (R-полоса) сдвигается в сторону бо́льших длин волн (почему?) и, что более важно, очень интенсивная полоса (K-полоса) сдвигается из далекой ультрафиолетовой области в близкую ультрафиолетовую.

		
$\lambda_{макс}$ 270—300 ммк	$\lambda_{макс}$ 300—350 ммк	$\lambda_{макс}$ 215—250 ммк
$\varepsilon_{макс}$ 10—20	$\varepsilon_{макс}$ 10—20	$\varepsilon_{макс}$ 10 000—20 000

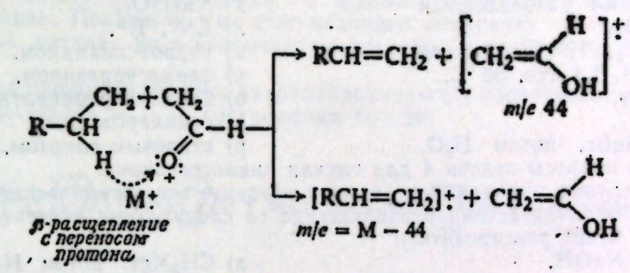
Точное положение этой K-полосы дает сведения о числе и положении заместителей в сопряженной системе.

Масс-спектры. Подобно карбоновым кислотам (разд. 18.21), альдегиды и кетоны претерпевают расщепление (α-расщепление) с образованием относительно стабильного ацилий-иона (разд. 19.7). Это расщепление может произойти по одной из двух связей. Так, например, для альдегида



Последующее отщепление окиси углерода от ацилий-иона дает ион R^+, также наблюдаемый в спектре.

В случае некоторых соединений, обладающих подходящей структурой, может стать существенным также β-расщепление с переносом протона. Любой из фрагментов при этом может оказаться заряженным. Так, например, для альдегида



β-Расщепление без переноса протона также может наблюдаться, причем в этом случае заряд остается на алкильной группе. (Какой нейтральный фрагмент будет образовываться в этом случае?)

Задача 19.24. В масс-спектре ацетальдегида мы обнаруживаем: *m/e* 29 (основной пик) *m/e* 43 (46%). Каким ионам соответствует каждый из пиков? Как вы объясните наблюдаемую относительную интенсивность?

Задача 19.25. а) В масс-спектре пропионового альдегида основной пик (*m/e* 29) может в принципе относиться к любому из двух ионов. Какие эти ионы? б) Пропионовый альдегид, меченный ^{18}O, дает основной пик с *m/e* 31. Какая из двух возможных структур вопроса (а) оказывается правильной? в) Пик с *m/e* 29 также очень интенсивен в спектре *н*-масляного альдегида, причем он содержится и в спектре меченного ^{18}O *н*-масляного альдегида. Какому иону соответствует этот пик в данном случае (в основном) и как он образуется?

Задача 19.26. а) Для метилкетонов основной пик обычно появляется при *m/e* 43. Какому иону он соответствует? Почему в сравнении с высшими гомологами он образуется предпочтительно? б) Четыре из наиболее интенсивных пика в масс-спектре ацетофенона появляются при *m/e* 105, 77, 120, 43 (приведены в порядке уменьшения интенсивности). Объясните происхождение этих пиков. в) Объясните появление следующих пиков в масс-спектре октанона-4 (перечислены в порядке уменьшения интенсивности): *m/e* 43, 57, 71, 27, 85.

Задача 19.27. а) Объясните появление основного пика при *m/e* 44 в масс-спектре *н*-масляного альдегида. б) Рассмотрите масс-спектры α- и β-метилмасляных альдегидов. В одном из них основной пик появляется при *m/e* 44, в другом вместо этого пика появляется пик с *m/e* 58. Какому изомеру соответствует каждый из спектров?

ЗАДАЧИ

1. Приведите структурные формулы, тривиальные названия и названия по номенклатуре IUPAC для следующих соединений (наличие энантиомеров можно не учитывать):
   а) семь карбонильных соединений общей формулы $C_5H_{10}O$,
   б) пять карбонильных соединений общей формулы C_8H_8O, содержащие бензольное кольцо.
2. Напишите структурные формулы следующих соединений:
   а) ацетона,
   б) бензальдегида,
   в) метилизобутилкетона,
   г) триметилуксусного альдегида,
   д) ацетофенона,
   е) коричного альдегида,
   ж) 4-метилпентаналя,
   з) фенилацетальдегида,
   и) бензофенона,
   к) α,γ-диметилкапронового альдегида,
   л) 3-метилпентанона-2,
   м) бутен-2-аля,
   н) 4-метилпентен-3-она-2(окись мезитила),
   о) 1,3-дифенилпропен-2-она-1(бензальацетофенон),
   п) 3-оксипентаналя,
   р) бензилфенилкетона,
   с) салицилового альдегида,
   т) *п,п'*-диоксибензофенона,
   у) *м*-толуилового альдегида.
3. а) Составьте список методов, с помощью которых карбонильная группа может быть введена в органическое соединение. б) Какой из методов, перечисленных в вопросе (а),

можно использовать для получения *н*-масляного альдегида? Напишите уравнение реакции. в) Ответьте на вопрос (б) для случая метилэтилкетона. г) Ответьте на вопрос (б) для случая бензальдегида. д) Ответьте на вопрос (б) для случая ацетофенона.

4. Напишите полные уравнения реакций и назовите все органические продукты, образующиеся при взаимодействии фенилацетальдегида со следующими реагентами (со всеми ли реагентами он будет реагировать?):

а) реактивом Толленса,
б) CrO_3/H_2SO_4,
в) холодным разбавленным $KMnO_4$,
г) $KMnO_4$, H^+, нагревание,
д) H_2, Ni, 1,4 атм, 30 °С,
е) $LiAlH_4$,
ж) $NaBH_4$,
з) C_6H_5MgBr, потом H_2O,
и) изопропилмагнийхлоридом, потом H_2O,
к) $NaHSO_3$,
л) CN^-, H^+,
м) гидроксиламином,
н) фенилгидразином,
о) 2,4-динитрофенилгидразином,
п) семикарбазидом,
р) этиловым спиртом, сухим HCl (газ).

5. Ответьте на вопросы задачи 4 для случая циклогексанона.

6. Напишите полные уравнения реакции и назовите все органические продукты, образующиеся при взаимодействии бензальдегида со следующими реагентами (со всеми ли реагентами он будет реагировать?):

а) конц. NaOH,
б) формальдегидом, конц. NaOH,
в) CN^-, H^+,
г) продуктом (в) + H_2O, H^+, нагревание,
д) CH_3MgI, потом H_2O,
е) продуктом (д) + H^+, нагревание,
ж) $(CH_3)_2{}^{14}CHMgBr$, потом H_2O,
з) $H_2{}^{18}O$, H^+.

7. Напишите уравнения реакций для всех стадий синтеза следующих соединений из пропионового альдегида, используя любые необходимые реагенты:

а) *н*-пропилового спирта,
б) пропионовой кислоты,
в) α-оксимасляной кислоты,
г) *втор*-бутилового спирта,
д) 1-фенилпропанола-1,
е) метилэтилкетона,
ж) *н*-пропилпропионата,
з) 2-метилпентанола-3.

8. Напишите уравнения реакций для всех стадий синтеза следующих соединений из ацетофенона, используя любые необходимые реагенты:

а) этилбензола,
б) бензойной кислоты,
в) α-фенилэтилового спирта,
г) 2-фенилбутанола-2,
д) дифенилметилкарбинола,
е) α-окси-α-фенилпропионовой кислоты.

9. Укажите все стадии возможных лабораторных синтезов следующих соединений из бензола, толуола и спирта (C_1 — C_4) с использованием любых неорганических реагентов:

а) изомасляного альдегида,
б) фенилацетальдегида,
в) *п*-бромбензальдегида,
г) метилэтилкетона,
д) 2,4-динитробензальдегида,
е) *п*-нитробензофенона,
ж) 2-метилпентанона-3,
з) метилбензилкетона,
и) *м*-нитробензофенона,
к) *н*-пропил-*п*-толилкетона,
л) α-метилмасляного альдегида,
м) *н*-бутилизобутилкетона,
н) *п*-нитроацетофенона,
о) 3-нитро-4′-метилбензофенона,
п) *п*-нитропропиофенона.

10. Укажите все стадии возможных лабораторных синтезов следующих соединений из бензола, толуола и спирта (C_1 — C_4) с использованием любых неорганических реагентов.

а) *н*-бутилбензола,
б) α-окси-*н*-валериановой кислоты;
в) 2-метилгептана,
г) 2,3,5-триметилгексанола-3,
д) *п*-нитро-α-оксифенилуксусной кислоты,
е) 1,2-дифенилпропанола-2,
ж) этилфенил-*п*-бромфенилкарбинола,
з) 3-метилбутен-2-овой кислоты.

11. Инсектицид ДДТ [1,1,1-трихлор-2,2-*бис*-(*п*-хлорфенил)этан $(n\text{-}ClC_6H_4)_2CHCCl_3$] получают реакцией хлорбензола с трихлорацетальдегидом в присутствии серной кислоты. Укажите стадии, через которые вероятнее всего протекает этот синтез, причем не забудьте указать роль H_2SO_4. К какому типу реакции относится каждая стадия?

12. Объясните, почему формилциклобутан превращается в циклопентанон при нагревании с кислотой.

13. а) Что представляют собой соединения А, Б и В?

$$C_6H_5C(CH_3)_2CH_2COOH + PCl_3 \longrightarrow A(C_{11}H_{13}OCl)$$

$$A + AlCl_3/CS_2 \longrightarrow Б(C_{11}H_{12})O$$

$$Б + N_2H_4,\ OH^-,\ \text{нагревание в высококипящем растворе} \longrightarrow B(C_{11}H_{14})$$

Соединение В имеет следующий ПМР-спектр:

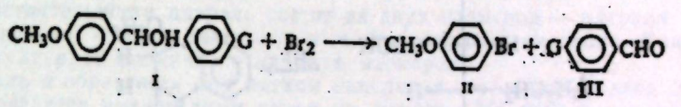
a синглет, τ 8,78 (δ 1,22), 6Н
b триплет, τ 8,15 (δ 1,85), 2Н, $J = 7$ Гц
c триплет, τ 7,17 (δ 2,83), 2Н, $J = 7$ Гц
d синглет, τ 2,98 (δ 7,02), 4Н

в) Соединение В также образуется при обработке спирта Г ($C_{11}H_{16}O$) концентрированной серной кислотой. Какова структура Г?

14. Обмен кислорода, описанный в задаче 19.15 (стр. 614), можно осуществить, используя гидроксил-ион вместо иона водорода в качестве катализатора. Предложите подробный механизм обмена в этих условиях. (*Указание*: см. разд. 19.18.)

15. Винилалкиловые эфиры RCH=CHOR′ очень быстро гидролизуются разбавленными водными кислотами с образованием спирта R′OH и альдегида RCH_2CHO. Гидролиз в $H_2{}^{18}O$ дает спирт R′OH, не содержащий ^{18}O. Укажите все стадии наиболее вероятного механизма гидролиза. Покажите, как этот механизм объясняет не только результаты опыта с изотопной меткой, но и необычайную легкость, с которой протекает этот гидролиз.

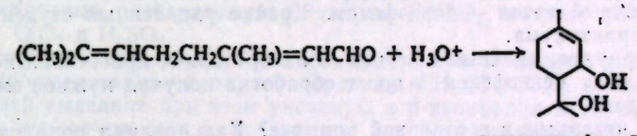
16. При обработке бромом некоторые диарилкарбинолы (I) превращаются в смесь арилбромида (II) и альдегида (III) (в соотношении 50 : 50)



I II III

Если G = NO_2, H, Br или CH_3, то бром появляется *лишь* в кольце, содержащем OCH_3-группу. Скорость реакции слегка изменяется в зависимости от природы G, убывая в ряду $G = CH_3 > H > Br > NO_2$. Скорость реакции замедляется в присутствии добавок бромид-иона. Укажите все стадии наиболее вероятного механизма этой реакции. Покажите, как ваш механизм объясняет каждый из перечисленных фактов.

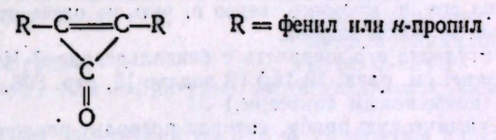
17. Предложите механизм для следующей реакции:



карвоментендиол-1,8

Стадия замыкания цикла может рассматриваться либо как нуклеофильное, либо как электрофильное присоединение в зависимости от того, что считать реакционным центром. Покажите, почему это возможно, и укажите электрофил и нуклеофил в этой реакции.

18. а) Синтезированы циклопропеноны (I) и показано, что они обладают довольно необычными свойствами



I

Для них характерен очень высокий дипольный момент: примерно 5 Д ($16{,}5 \cdot 10^{-30}$ Кл·м) по сравнению с 3 Д ($9{,}9 \cdot 10^{-30}$ Кл·м) для бензофенона или ацетона. Для кетонов они являются чрезвычайно сильными основаниями и реагируют с хлорной кислотой с образованием солей общей формулы $(R_2C_3OH)^+ClO_4^-$. Чем обусловлены эти необычные свойства?

б) Дифенилциклопропенон вводили в реакцию с фенилмагнийбромидом и реакционную смесь гидролизовали хлорной кислотой: при этом был получен не третичный спирт, а соль $[(C_6H_5)_3C_3]^+ClO_4^-$. Объясните образование этой соли.

в) В синтезе циклопропенонов происходит присоединение к алкинам CCl_2, генерируемого из $Cl_3CCOONa$. Укажите все стадии наиболее вероятного механизма образования CCl_2. (*Указание*: см. разд. 9.20.)

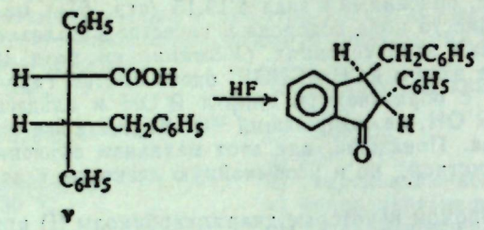
19. Тример трихлорацетальдегида (ср. *паральдегид*, стр. 591) существует в виде двух форм (А и Б), каждая из которых имеет следующие сигналы в ПМР-спектрах:

А: синглет, τ 5,72 (δ 4,28)

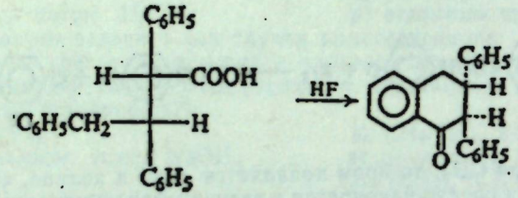
Б: два синглета, τ 5,37 (δ 4,63) и τ 4,50 (δ 5,50); интенсивности пиков относятся как 2 : 1.

На основании этих данных уточните, насколько это возможно, структуру каждого из продуктов.

20. Как вы объясните различия в поведении между диастереомерами I и II? (*Указание*: нарисуйте проекции Ньюмена. Какая из групп имеет наибольший объем?)



V



VI

21. Пытаясь получить 1,1-дифенилэтанол, некий неопытный (и ленивый) студент выпросил у соседа по лаборатории 1 моль бромистого метилмагния и осторожно прибавил его в сухой эфирный раствор, содержащий 1 моль бензофенона. Однако после обработки реакционной смеси обычным образом разбавленной кислотой главным продуктом реакции оказался исходный кетон — бензофенон. Крайне удивленный студент отправился к руководителю практикума.

Вскоре он вернулся, красный от стыда, в лабораторию, приготовил порцию метилмагния, добавил *к нему* бензофенон и после обработки получил нужное ему соединение с хорошим выходом.

а) Что было неверным в его первой попытке? Как повлиял порядок смешивания реагентов на ход реакции? (*Указание*: см. разд. 19.12.) б) Если бы в его первой попытке он взял 2 моля реагента Гриньяра, его синтез был бы успешным. Почему?

22. Немного позднее тому же неопытному студенту понадобилось синтезировать значительное количество бензгидрола $(C_6H_5)_2CHOH$, и он решил получить его по реакции бромистого фенилмагния с бензальдегидом. Он получил 1 моль реактива Гриньяра и, чтобы обеспечить хороший выход, добавил к реактиву не один, а два моля альдегида. Обработав реакционную смесь, он сначала обрадовался (хотя и был несколько удивлен), увидев, что получил нечто, отличное от исходного вещества, но его надежды рухнули, когда более тщательно рассмотрение показало, что он получил не бензгидрол, а кетон — бензофенон. Он выкинул его в мусорное ведро и, чуть не плача от досады, отправился к руководителю практикума за новой задачей.

Почему подвела студента его щедрость с бензальдегидом? Что произошло в реакционной смеси? (*Указание*: см. разд. 19.18.) (В задаче 12, стр. 898, мы расскажем о том, как он справился со своим новым синтезом.)

23. Опишите простую химическую пробу, которая позволит различить следующие соединения:

а) *н*-валериановый альдегид и диэтилкетон,
б) фенилацетальдегид и бензиловый спирт,
в) циклогексанон и метил-*н*-капроат,
г) пентанон-2 и пентанон-3,
д) пропионовый альдегид и диэтиловый эфир,
е) диэтилацеталь и *н*-валериановый альдегид,
ж) диэтилацеталь и ди-*н*-пропиловый эфир,
з) метил-*м*-толилкетон и пропиофенон,
и) пентанон-2 и пентанол-2,
к) паральдегид и диизобутиловый эфир,
л) диоксан и триоксан.

Укажите точно, что вы будете делать и что наблюдать?

24. Предполагается, что неизвестное соединение является одним из перечисленных ниже веществ, температуры кипения которых отличаются не более чем на несколько градусов. Опишите, как вы выясните, каким именно веществом будет ваше неизвестное соединение. Где возможно, используйте простейшие химические пробы; в необходимых случаях примените более сложные химические методы, такие, как количественное гидрирование, расщепление, эквивалент нейтрализации, эквивалент омыления и т. д. Используйте любые необходимые таблицы физических констант.

а) фенилацетальдегид, *м*-толуиловый альдегид, *о*-толуиловый альдегид, ацетофенон, *п*-толуиловый альдегид;

б) метил-β-фенетилкетон, циклогексилбензол, бензил-*н*-бутират, γ-фенилпропиловый спирт, *н*-каприловая кислота;

в) изофорон (3,5,5-триметилциклогексен-2-он-1), *н*-додекан, *н*-бутилбензиловый эфир, этилбензоат, *м*-крезилацетат, *н*-ниониловый спирт;

г) *п*-хлорацетофенон, метил-*о*-хлорбензоат, *п*-хлорбензилхлорид, *м*-хлорнитробензол.

25. *Цитраль* $C_{10}H_{16}O$ — это терпен, являющийся основным компонентом кориандрового масла. Он реагирует с гидроксиламином с образованием вещества общей формулы $C_{10}H_{17}ON$, а с реактивом Толленса дает серебряное зеркало и вещество общей формулы $C_{10}H_{16}O_2$. При энергичном окислении цитраля образуются ацетон, щавелевая кислота HOOC—COOH и левулиновая кислота $CH_3COCH_2CH_2COOH$.

а) Предположите структуру для цитраля, согласующуюся с этими фактами и изопреновым правилом (разд. 8.25).

б) В действительности цитраль состоит из двух изомеров — цитраля *a* (*гераниаль*) и цитраля *b* (*нераль*), которые дают одни и те же продукты окисления. Каково наиболее вероятное структурное различие этих двух изомеров?

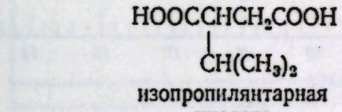
в) Цитраль *a* образуется при мягком окислении гераниола (задача 27, стр. 527); цитраль *b* образуется аналогичным путем из нерола. На этом основании припишите структуры цитралю *a* и цитралю *b*.

26. (+)-*Карвотанацетон* $C_{10}H_{16}O$ — это терпен, находящийся в масле туи. Он реагирует с гидроксиламином и семикарбазидом, образуя кристаллические производные. Он не дает пробы с реактивом Толленса, но быстро обесцвечивает холодный разбавленный раствор $KMnO_4$.

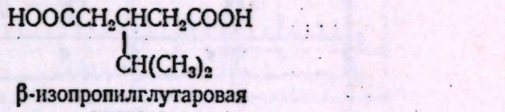
Карвотанацетон можно восстановить последовательно в *карвоментон* $C_{10}H_{18}O$ и *карвоментол* $C_{10}H_{20}O$. Карвоментон реагирует с гидроксиламином, но не реагирует с холодным разбавленным раствором $KMnO_4$. Карвоментол не реагирует с гидроксиламином или с холодным разбавленным раствором $KMnO_4$, но дает положительную пробу с раствором CrO_3 в H_2SO_4.

Одна группа исследователей установила, что при окислении карвотанацетона образуются изопропилянтарная и пировиноградная ($CH_3COCOOH$) кислоты; другая группа исследователей выделила при этом уксусную и β-изопропилглутаровую кислоты.

Какую структуру можно предложить для карвотанацетона, согласующуюся со всеми этими фактами?



изопропилянтарная кислота



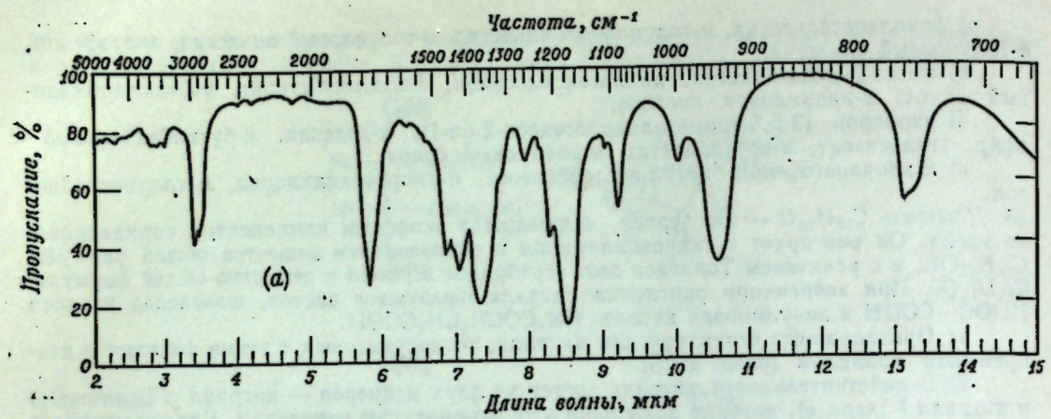
β-изопропилглутаровая кислота

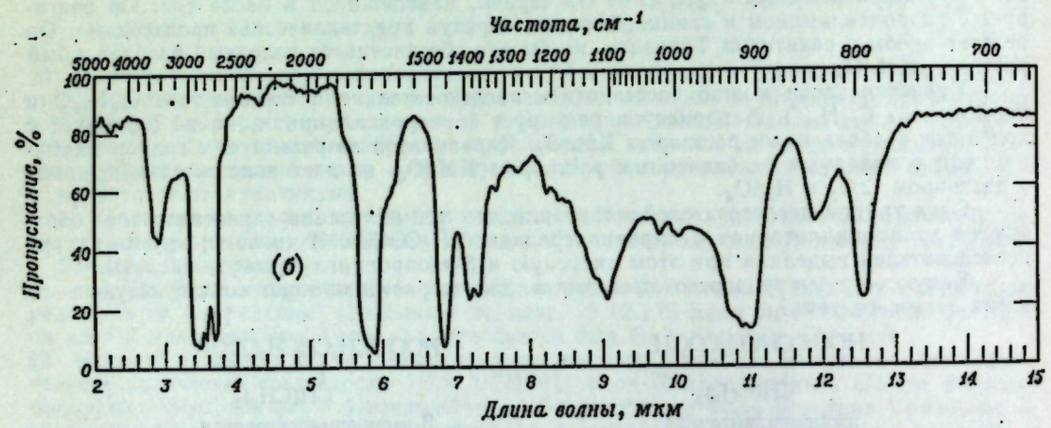
27. Подходят ли ИК-спектры, приведенные на рис. 19.2, к каким-либо из перечисленных ниже соединений, и если подходят, то к каким именно?

изомасляному альдегиду, этилвиниловому эфиру,
бутанону-2, циклопропилкарбинолу,
тетрагидрофурану, бутен-2-олу-1

28. Напишите структуру или структуры, согласующиеся с каждым из ПМР-спектров на рис. 19.3.

29. Напишите структуры соединений А, Б и В по данным их ИК-спектров (рис. 19.4) и ПМР-спектров (рис. 19.5).





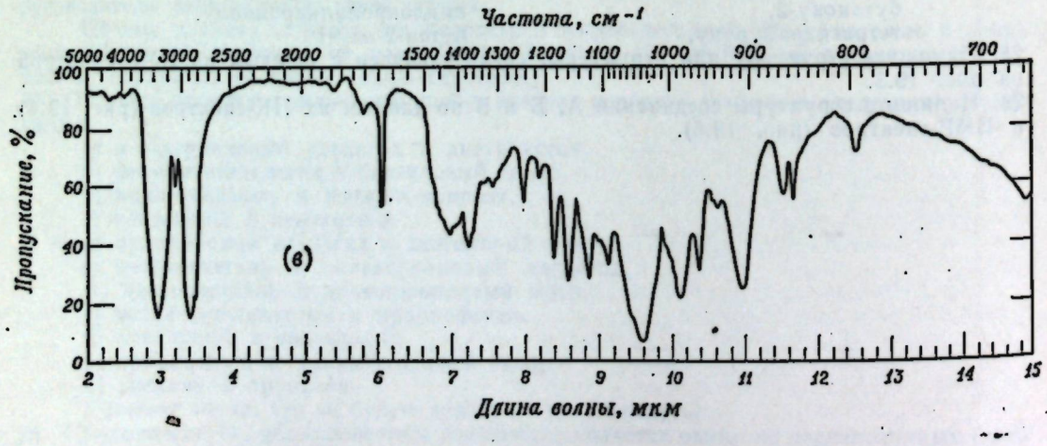
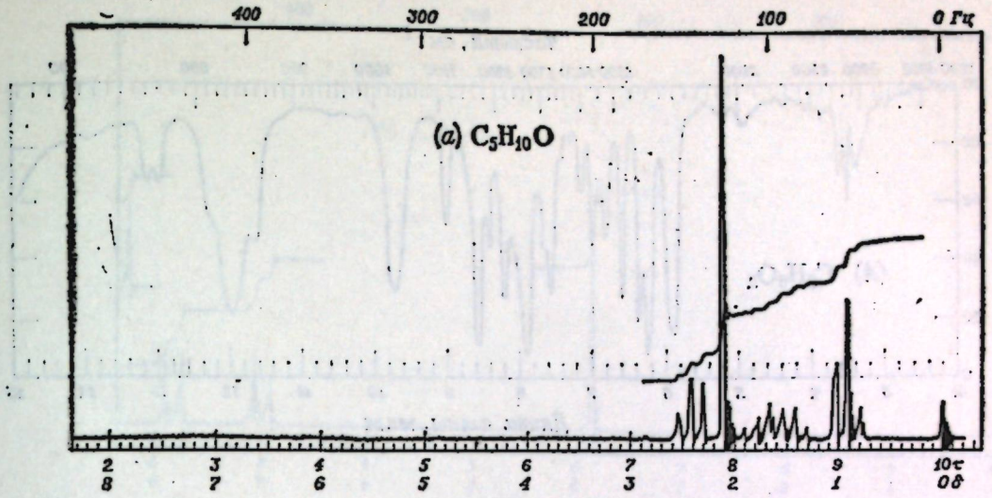
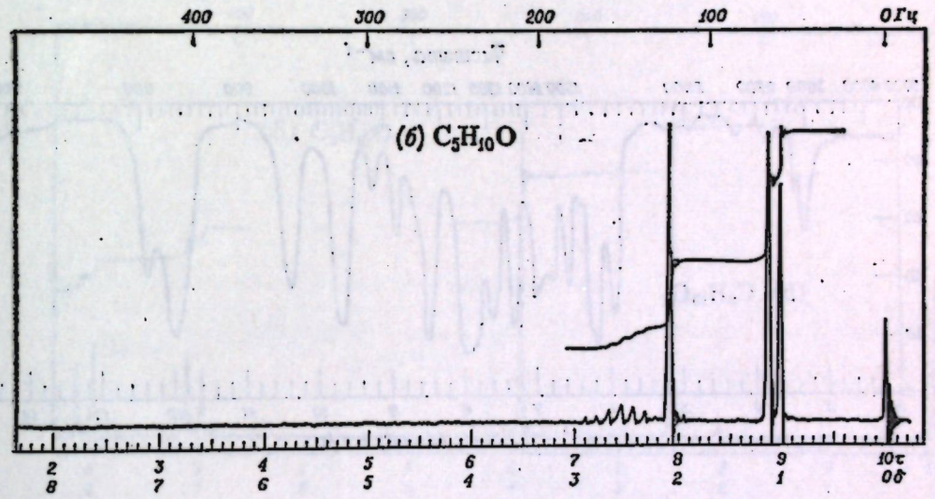


Рис. 19.2. Инфракрасные спектры к задаче 27.





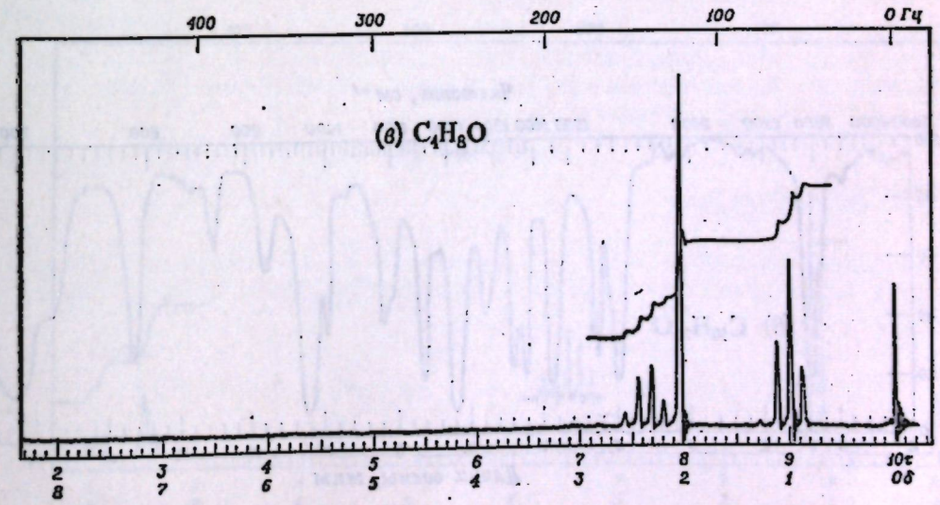


Рис. 19.3. ПМР-спектры к задаче 28.

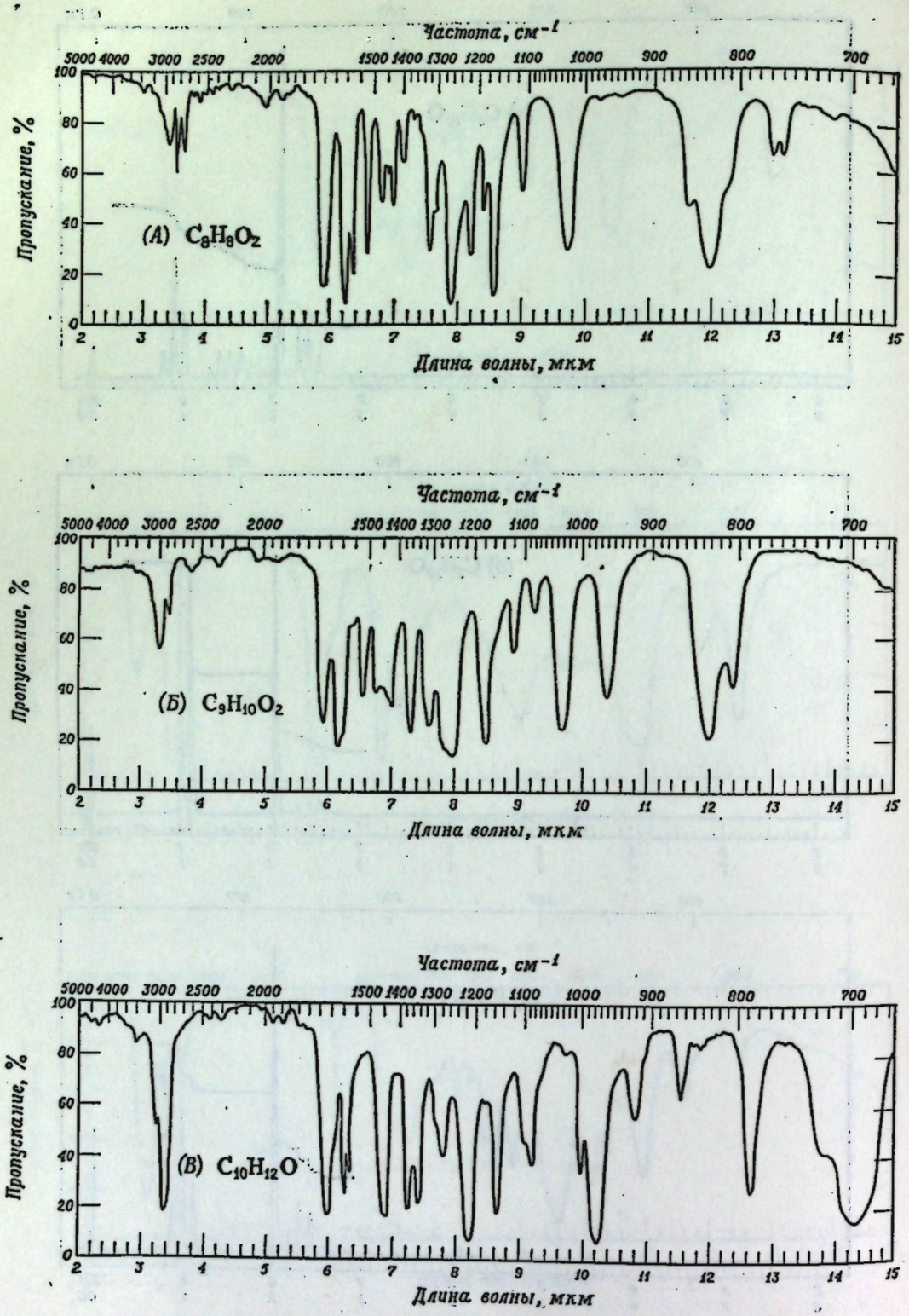


Рис. 19.4. Инфракрасные спектры к задаче 29.

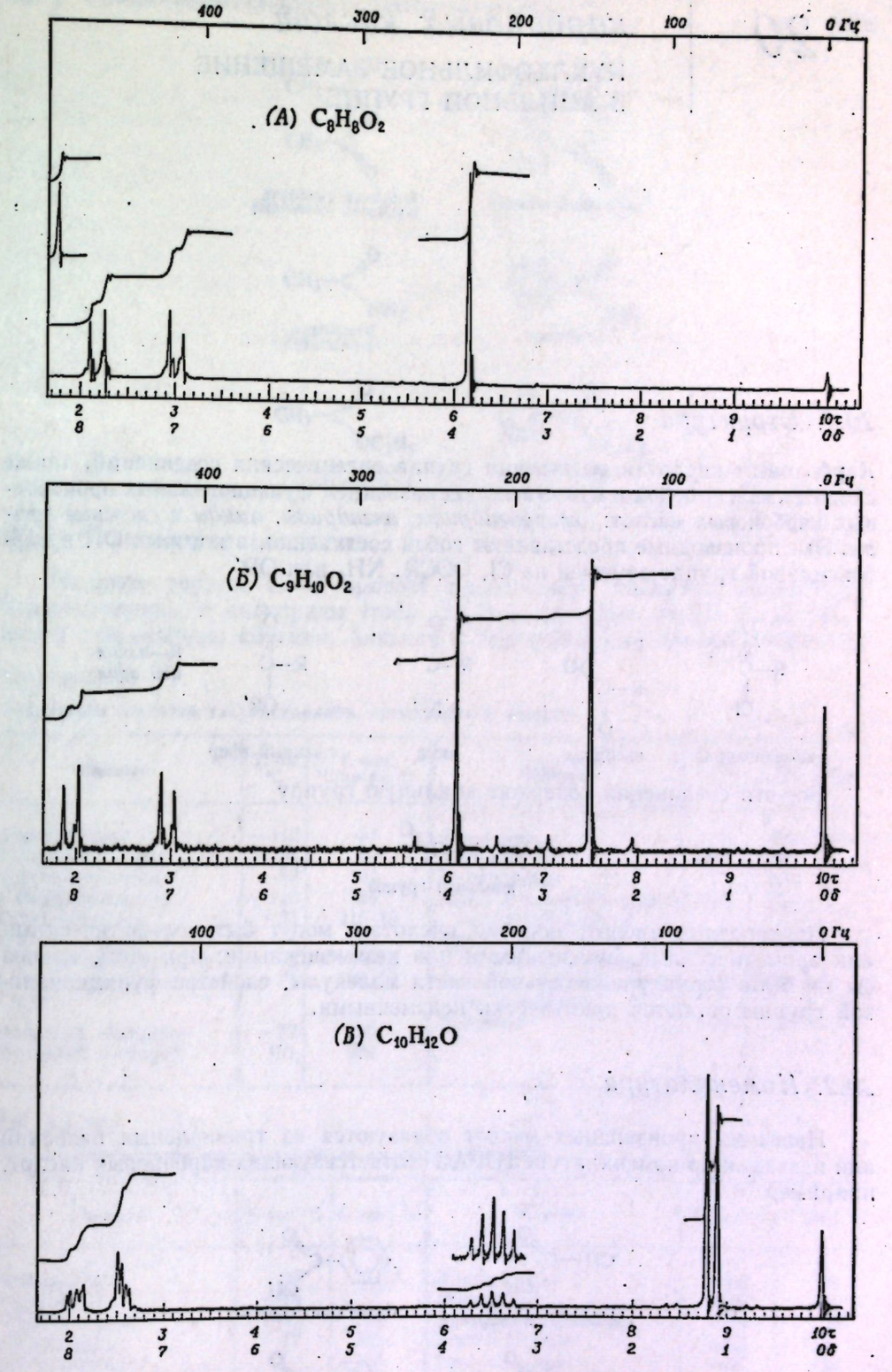


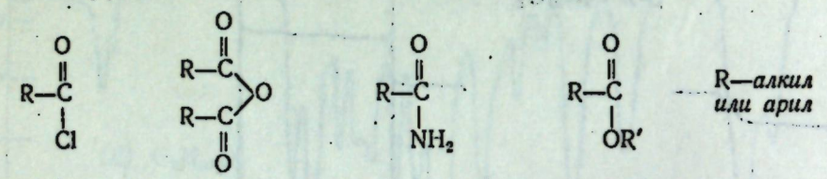
Рис. 19.5. ПМР-спектры к задаче 29.

20 Функциональные производные карбоновых кислот

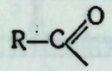
НУКЛЕОФИЛЬНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ В АЦИЛЬНОЙ ГРУППЕ

20.1. Структура

Карбоновым кислотам родственна группа органических соединений, также сходных между собой и известных под названием **функциональных производных карбоновых кислот:** *хлорангидриды, ангидриды, амиды* и *сложные эфиры*. Эти производные представляют собой соединения, в которых OH в карбоксильной группе замещен на Cl, OOCR, NH_2 или OR′



Все эти соединения содержат ацильную группу

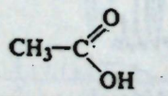


ацильная группа

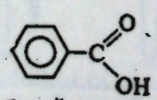
Производные кислот, подобно кислотам, могут быть алифатическими или ароматическими, замещенными или незамещенными; при этом, какова бы ни была структура остальной части молекулы, свойства функциональной группы остаются практически неизменными.

20.2. Номенклатура

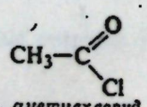
Названия производных кислот образуются из тривиальных названий или названий по номенклатуре IUPAC соответствующих карбоновых кислот, например



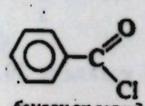
уксусная кислота (этановая кислота)



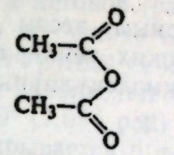
бензойная кислота



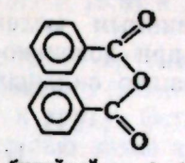
ацетилхлорид (этаноилхлорид)



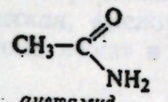
бензоилхлорид



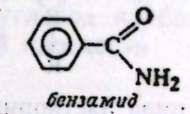
уксусный ангидрид (этановый ангидрид)



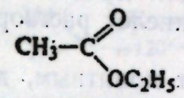
бензойный ангидрид



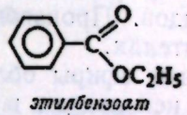
ацетамид (этанамид)



бензамид



этилацетат (этилэтаноат)



этилбензоат

20.3. Физические свойства

Наличие группы C=O придает производным кислотам полярность. Хлорангидриды и ангидриды (табл. 20.1) и сложные эфиры (табл. 20.2) имеют температуры кипения, близкие к температурам кипения альдегидов

Таблица 20.1

Физические свойства хлорангидридов, ангидридов и амидов

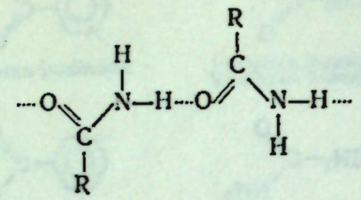
Название	Т. пл., °C	Т. кип., °C/мм рт. ст.	Название	Т. пл., °C	Т. кип., °C/мм рт. ст.
Ацетилхлорид	—112	51	Формамид	3	200 (разл.)
Пропионилхлорид	—94	80	Ацетамид	82	221
н-Бутирилхлорид	—89	102	Пропиоамид	79	213
н-Валероилхлорид	—110	128	Амид *н*-масляной кислоты (*н*-бутирамид)	116	216
Стеароилхлорид	23	215/15	Амид валериановой кислоты (*н*-валерамид)	106	232
Бензоилхлорид	—1	197	Амид стеариновой кислоты (стеарамид)	109	251/12
п-Нитробензоилхлорид	72	154/15	Бензамид	130	290
3,5-Динитробензоилхлорид	74	196/12			
Уксусный ангидрид	—73	140			
Фталевый ангидрид	131	284			

Таблица 20.2

Физические свойства сложных эфиров карбоновых кислот

Название	Т. пл., °C	Т. кип., °C	Название	Т. пл., °C	Т. кип., °C
Метилацетат	—98	51,5	Этилформиат	—80	54
Этилацетат	—84	77	Этилацетат	—84	77
н-Пропилацетат	—92	102	Этилпропионат	—74	99
н-Бутилацетат	—77	126	Этил-*н*-бутират	—93	121
н-Пентилацетат		148	Этил-*н*-валерат	—91	146
Изопентилацетат	—78	142	Этилстеарат	34	215/15 мм рт. ст.
Бензилацетат	—51	214			
Фенилацетат		196	Этилфенилацетат		226
			Этилбензоат	—35	213

и кетонов со сравнимым молекулярным весом (разд. 15.5). Амиды (табл. 20.1) кипят при довольно высоких температурах, поскольку они способны к образованию сильных межмолекулярных водородных связей.



Низшие члены ряда растворимы в воде, и граница растворимости проходит между C_3- и C_5-производными для сложных эфиров и C_5 — C_6-производными для амидов. Производные кислот растворимы в обычных органических растворителях.

Летучие сложные эфиры обладают приятным, довольно характерным запахом; их часто используют в парфюмерии и кондитерской промышленности. Хлорангидриды имеют резкий раздражающий запах, что отчасти обусловлено их легким гидролизом с образованием HCl и карбоновых кислот.

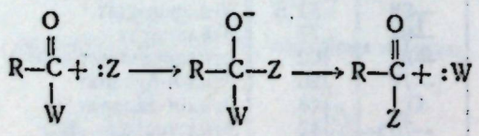
20.4. Нуклеофильное замещение в ацильной группе. Роль карбонильной группы

Прежде чем рассмотреть каждый из классов производных кислот в отдельности, полезно дать общую картину их поведения, в рамках которой будет легче рассмотреть довольно многочисленные индивидуальные особенности.

Каждое производное почти всегда получают — непосредственно или косвенным путем — из соответствующей карбоновой кислоты, и его можно превратить вновь в карбоновую кислоту простым гидролизом. Большую роль в химии производных кислот играют превращения их друг в друга и в исходную кислоту. Кроме того, каждый класс имеет свои характерные реакции.

Производные карбоновых кислот, как и сами кислоты, содержат карбонильную группу C=O. Эта группа сохраняется в продуктах большинства реакций этих соединений и не претерпевает при этом видимых изменений. Однако само присутствие этой группы в молекуле определяет характерную реакционную способность этих соединений, и этот факт является ключевым для понимания их химии.

Ацильные соединения (карбоновые кислоты и их производные) обычно претерпевают реакции нуклеофильного замещения, в которых группы OH, Cl, OOCR, NH_2 или OR′ замещаются на другие основные группы. Замещение протекает гораздо легче, чем замещение при насыщенном атоме углерода; в действительности многие из этих реакций вообще не происходят в отсутствие карбонильной группы, как, например, замещение NH_2 на OH.

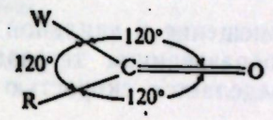


W = —OH, —Cl, —OOCR, —NH_2, —OR′

Для объяснения свойств ацильных соединений необходимо вновь обратиться к строению карбонильной группы. Мы уже встречались с этой группой

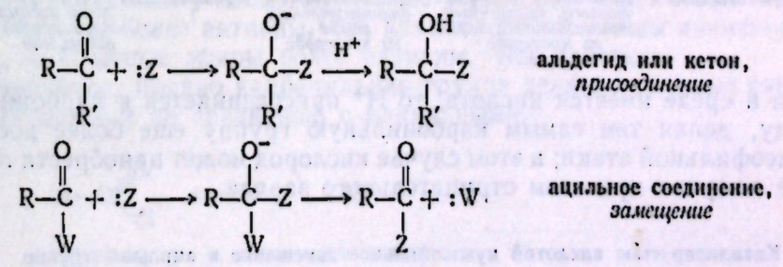
при изучении альдегидов и кетонов (разд. 19.1 и 19.9) и знаем, каких реакций можно в общем для нее ожидать.

Углерод карбонильной группы связан с тремя другими атомами σ-связями; поскольку эти связи используют sp^2-орбитали (разд. 2.23), они лежат в плоскости под углом 120° (2,094 рад) друг к другу. Остающаяся *p*-орбиталь атома углерода перекрывается с *p*-орбиталью атома кислорода с образованием π-связи; углерод и кислород, таким образом, соединены двойной связью. Часть молекулы, непосредственно примыкающая к атому углерода карбонильной группы, *плоская*; кислород, углерод карбонильной группы и два связанных с ним атома лежат в одной плоскости



Как электронные, так и пространственные факторы делают карбонильную группу особенно доступной для нуклеофильной атаки по углероду карбонильной группы. Эти факторы следующие: а) тенденция кислорода к получению электронов, даже если при этом на кислороде появляется отрицательный заряд; б) относительная незатрудненность переходного состояния при превращении тригонального реагента в тетраэдрический интермедиат. Те же факторы делают ацильные соединения доступными для нуклеофильной атаки.

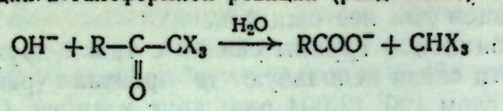
Однако ацильные соединения отличаются от альдегидов и кетонов природой второй стадии реакции. Тетраэдрический интермедиат, получающийся из альдегида или кетона, присоединяет протон, и образуется продукт *присоединения*. Тетраэдрический интермедиат, образующийся из ацильного соединения, элиминирует группу :W, что приводит снова к тригональному соединению, и результатом реакции является *замещение*.



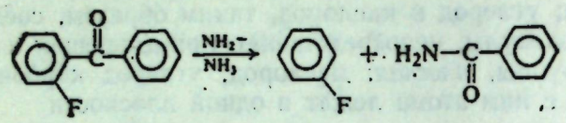
Можно понять, почему эти два класса соединений ведут себя различным образом. Легкость, с которой элиминируется группа :W, зависит от ее основности: чем слабее основание, тем легче уходит эта группа. Для хлорангидридов, ангидридов кислот, сложных эфиров и амидов группой :W являются соответственно следующие: очень слабое основание Cl^-, умеренно слабое основание $RCOO^-$ и сильные основания $R'O^-$ и NH_2^-. Но для того чтобы произошло замещение у альдегидов или кетонов, элиминируемой группой должен быть гидрид-ион (H^-) или алкил-ион (R^-), которые, как мы знаем, являются самыми сильными основаниями (отметьте очень низкую кислотность H_2 и RH). В результате в реакциях с альдегидами и кетонами вместо элиминирования всегда происходит присоединение.

Задача 20.1. Предположите вероятный механизм для каждой из следующих реакций и объясните, почему они протекают по приведенным схемам:

а) последней стадии в галоформной реакции (разд. 16.11)



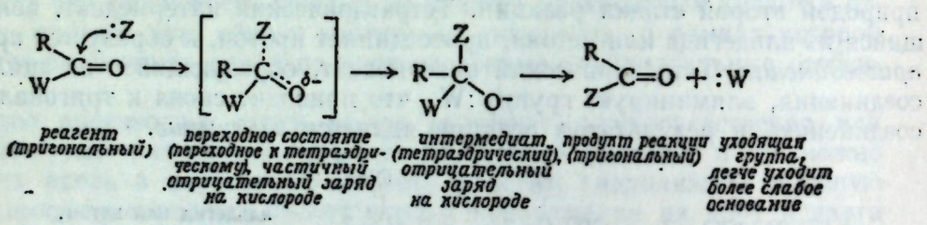
б) реакции *о*-фторбензофенона с амид-ионом



Итак, нуклеофильное замещение в ацильной группе происходит в две стадии с промежуточным образованием тетраэдрического интермедиата. Обычно общая скорость определяется скоростью обеих стадий, но первая стадия более важна.

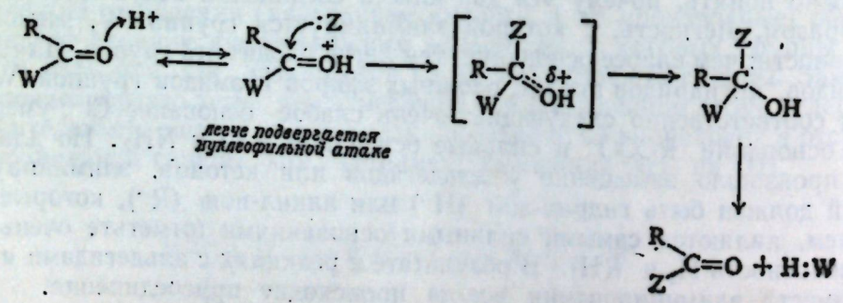
Скорость первой стадии (образование тетраэдрического интермедиата) определяется теми же факторами, что и реакция присоединения к альдегидам и кетонам (разд. 19.9): ей благоприятствует эффект оттягивания электронов, стабилизующий образующийся отрицательный заряд; ей препятствует наличие объемистых групп, создающих пространственные препятствия в переходном состоянии. Легкость второй стадии зависит от основности уходящей группы :W.

Нуклеофильное замещение в ацильной группе



Если в среде имеется кислота, то H^+ присоединяется к карбонильному кислороду, делая тем самым карбонильную группу еще более доступной для нуклеофильной атаки; в этом случае кислород может приобрести π-электроны, не получая при этом отрицательного заряда.

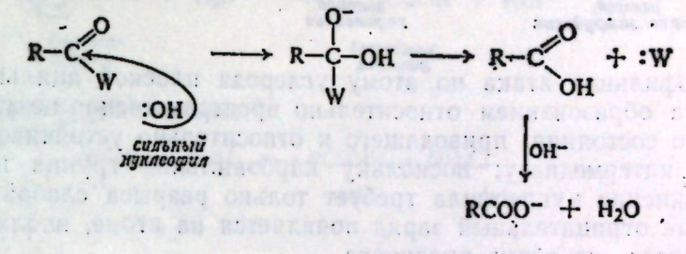
Катализируемое кислотой нуклеофильное замещение в ацильной группе



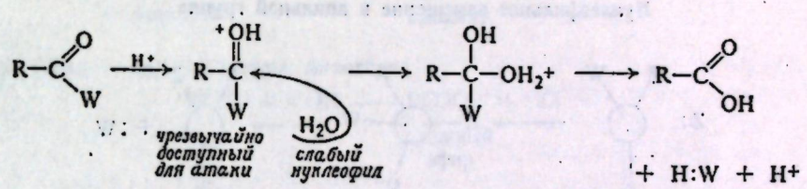
Вполне понятно, что производные кислот гидролизуются легче в кислой или щелочной среде, а не в нейтральном растворе: щелочной раствор служит источником гидроксил-иона, который действует как сильный нуклеофильный

реагент, а кислый раствор — источником иона водорода, который присоединяется к кислороду карбонильной группы, что делает молекулу более доступной для атаки слабонуклеофильным реагентом — водой.

Щелочной гидролиз



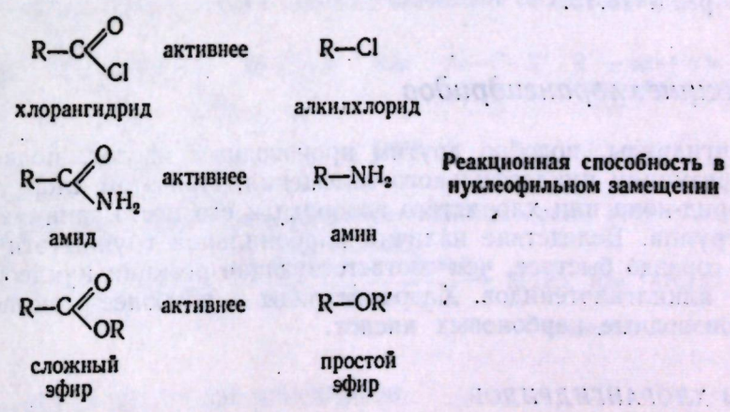
Кислотный гидролиз



20.5. *Нуклеофильное замещение: сравнение алкильной и ацильной групп*

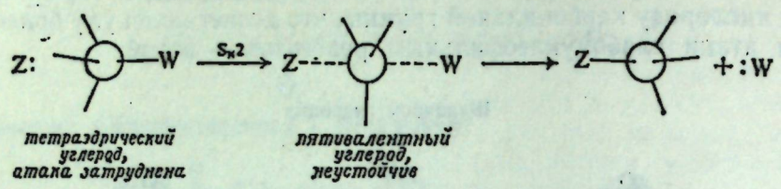
Как уже отмечалось, нуклеофильное замещение у ацильного углерода протекает легче, чем у насыщенного. По отношению к нуклеофильной атаке хлорангидриды более активны, чем алкилхлориды, амиды активнее аминов (RNH_2), а сложные эфиры более активны, чем простые.

Безусловно, именно карбонильная группа делает ацильные соединения более активными по сравнению с алкильными.



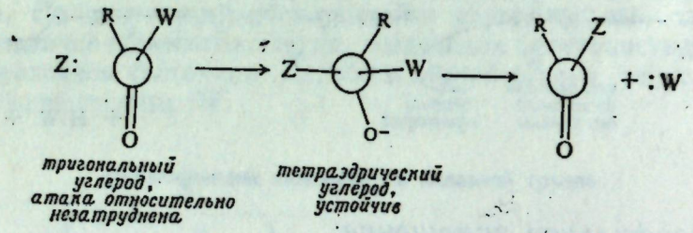
Нуклеофильная атака (S_N2) по тетраэдрическому атому углерода алкильной группы требует образования очень пространственно затрудненного переходного состояния, содержащего пятивалентный углерод; связь должна быть частично ослаблена для того, чтобы мог присоединиться нуклеофил.

Нуклеофильное замещение в алкильной группе



Нуклеофильная атака по атому углерода плоской ацильной группы протекает с образованием относительно пространственно незатрудненного переходного состояния, приводящего к относительно устойчивому тетраэдрическому интермедиату; поскольку карбонильная группа ненасыщена, то присоединение нуклеофила требует только разрыва слабой π-связи, и в результате отрицательный заряд появляется на атоме, вполне склонном его приобрести, на атоме кислорода.

Нуклеофильное замещение в ацильной группе



ХЛОРАНГИДРИДЫ

20.6. Получение хлорангидридов

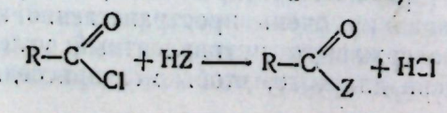
Хлорангидриды получают из соответствующих кислот при реакции с тионилхлоридом, треххлористым или пятихлористым фосфором, как рассмотрено в разд. 18.15.

20.7. Реакции хлорангидридов

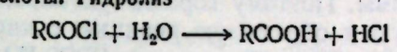
Хлорангидриды, подобно другим производным кислот, подвергаются типичным реакциям нуклеофильного замещения. При этом хлор удаляется в виде хлорид-иона или хлористого водорода и его место занимает другая основная группа. Вследствие наличия карбонильной группы эти реакции протекают гораздо быстрее, чем соответствующие реакции нуклеофильного замещения алкилгалогенидов. Хлорангидриды — наиболее реакционноспособные производные карбоновых кислот.

РЕАКЦИИ ХЛОРАНГИДРИДОВ

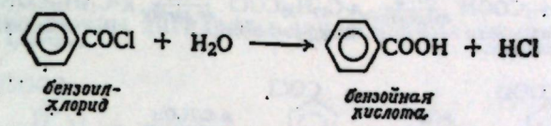
1. Превращение в кислоты и их производные (разд. 20.8)



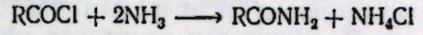
а) Превращение в кислоты. Гидролиз



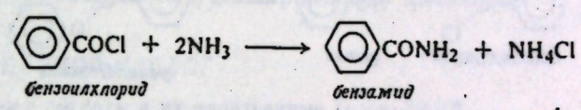
Пример:



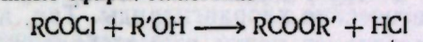
б) Превращение в амиды. Аммонолиз



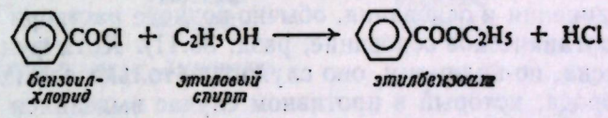
Пример:



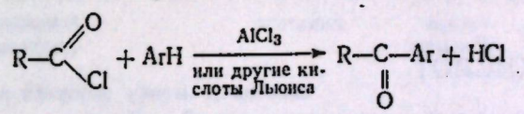
в) Превращение в сложные эфиры. Алкоголиз



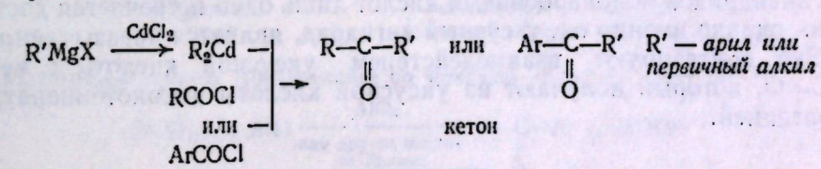
Пример:



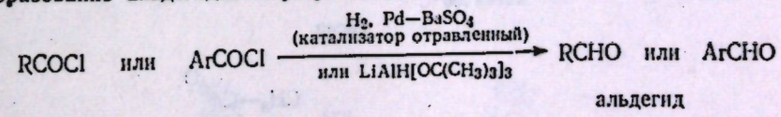
2. Образование кетонов. Ацилирование по Фриделю—Крафтсу (разд. 19.7)



3. Образование кетонов. Реакция с кадмийорганическими соединениями (разд. 19.8)



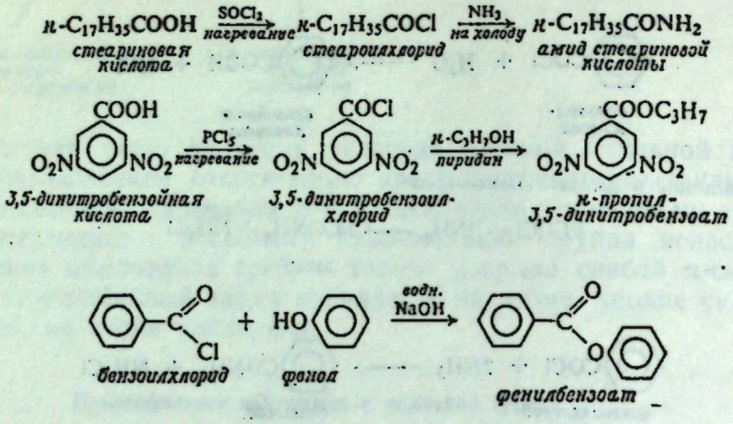
4. Образование альдегидов в результате восстановления (разд. 19.5)



20.8. Превращение хлорангидридов в производные кислот

В лаборатории амиды и сложные эфиры обычно получают из хлорангидридов, а не из самих кислот. Как реакция получения хлорангидрида, так и взаимодействие последнего с аммиаком или спиртом протекают быстро

и практически необратимы. Поэтому гораздо удобнее провести две эти стадии, чем одну медленную и обратимую реакцию с кислотой, например:



Ароматические хлорангидриды (ArCOCl) значительно менее реакционноспособны, чем алифатические хлорангидриды. Так, например, с холодной водой ацетилхлорид реагирует почти взрывообразно, а бензоилхлорид — очень медленно. Реакцию ароматических хлорангидридов со спиртами или с фенолами часто проводят по методике **Шоттена — Баумана**; хлорангидрид прибавляют небольшими порциями (каждый раз энергично встряхивая) к смеси оксисоединения и основания, обычно водного раствора едкого натра или пиридина (органическое основание, разд. 36.11). Хотя функция основания не вполне ясна, по-видимому, оно служит не только для нейтрализации хлористого водорода, который в противном случае выделялся бы в свободном виде, но и катализирует реакцию.

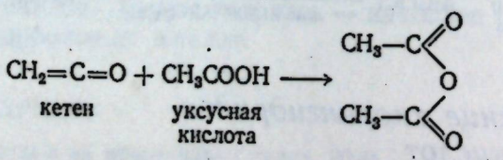
АНГИДРИДЫ КИСЛОТ

20.9. Методы синтеза уксусного ангидрида

Из ангидридов монокарбоновых кислот лишь один встречается достаточно часто, однако именно он, уксусный ангидрид, является чрезвычайно важным. Его синтезируют взаимодействием уксусной кислоты с кетеном $CH_2=C=O$, который получают из уксусной кислоты высокотемпературной дегидратацией.

$$CH_3COOH \xrightarrow[700\ ^\circ C]{AlPO_4} CH_2=C=O + H_2O$$

кетен



Кетен — чрезвычайно реакционноспособное соединение, обладающее интересными свойствами; мы с ним уже встречались как с источником *ме-*

тилена (разд. 4.33 и 9.19). В лаборатории его получают пиролизом ацетона и обычно сразу же используют.

$$CH_3COCH_3 \xrightarrow{700-750\ ^\circ C} CH_4 + CH_2=C=O$$

кетен

(Чрезвычайно важны ангидриды двухосновных кислот; они рассмотрены в гл. 29).

20.10. Реакции ангидридов кислот

Ангидриды кислот вступают в те же реакции, что и хлорангидриды, но они реагируют при этом несколько медленнее. Если при реакции с хлорангидридом выделяется молекула хлористого водорода, то в реакции с ангидридом выделяется молекула карбоновой кислоты.

РЕАКЦИИ АНГИДРИДОВ КИСЛОТ

1. Превращение в кислоты и их производные (разд. 20.10)

$$(RCO)_2O + HZ \longrightarrow RCOZ + RCOOH$$

а) Превращение в кислоты. Гидролиз

Пример:

$$(CH_3CO)_2O + H_2O \longrightarrow 2CH_3COOH$$

уксусный ангидрид — уксусная кислота

б) Превращение в амиды. Аммонолиз

Пример:

$$(CH_3CO)_2O + 2NH_3 \longrightarrow CH_3CONH_2 + CH_3COO^-NH_4^+$$

уксусный ангидрид — ацетамид — ацетат аммония

в) Превращение в сложные эфиры. Алкоголиз

Пример:

$$(CH_3CO)_2O + CH_3OH \longrightarrow CH_3COOCH_3 + CH_3COOH$$

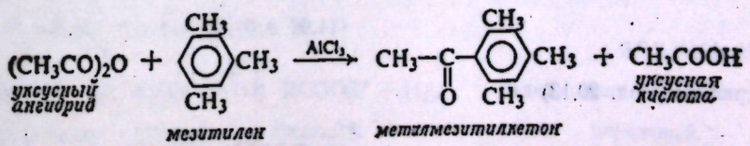
уксусный ангидрид — метилацетат (сложный эфир) — уксусная кислота

2. Образование кетонов. Ацилирование по Фриделю—Крафтсу (разд. 19.7)

$$(RCO)_2O + ArH \xrightarrow[\text{или другая кислота Льюиса}]{AlCl_3} R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-Ar + RCOOH$$

кетон

Пример:



Соединения, содержащие ацетильную группу, часто получают из уксусного ангидрида: он дешев, легко доступен, менее летуч и с ним легче обра-

щаться, чем с хлористым ацетилом. Кроме того, в реакциях с уксусным ангидридом не образуется корродирующего хлористого водорода. Он широко используется в промышленности для этерификации полиоксисоединений, известных под названием *целлюлозы*, особенно целлюлозы (гл. 34).

АМИДЫ

20.11. Методы синтеза амидов

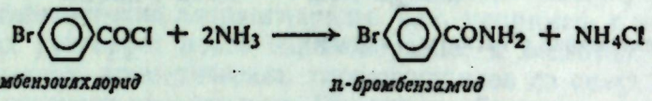
Амиды получают из аммиака и кислоты или ее производного. Наиболее важные методы приведены ниже.

МЕТОДЫ СИНТЕЗА АМИДОВ

1. Из хлорангидридов кислот (разд. 20.8)

$$RCOCl + 2NH_3 \longrightarrow RCONH_2 + NH_4Cl$$

Пример:



п-бромбензоилхлорид *п-бромбензамид*

2. Из солей аммония (разд. 18.17)

$$RCOOH + NH_3 \longrightarrow RCOO^-NH_4^+ \xrightarrow{\text{нагревание}} RCONH_2 + H_2O$$

Пример:

$$\underset{\text{стеариновая кислота}}{n\text{-}C_{17}H_{35}COOH} + NH_3 \longrightarrow \underset{\text{стеарат аммония}}{n\text{-}C_{17}H_{35}COO^-NH_4^+} \xrightarrow{\text{нагревание}} \underset{\text{амид стеариновой кислоты}}{n\text{-}C_{17}H_{35}CONH_2} + H_2O$$

В большинстве случаев в лаборатории амиды получают взаимодействием аммиака с хлорангидридами (или ангидридами, если последние доступны). В промышленности чаще используют более дешевый синтез из аммонийных солей.

20.12. Реакции амидов

Амиды гидролизуются при нагревании с водными растворами кислот или водными растворами оснований. В результате реакции образуются аммиак и карбоновая кислота; одно из этих двух соединений может получаться в виде соли, что определяется кислотностью или основностью среды.

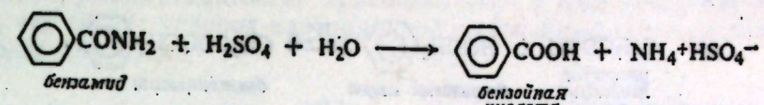
Другая важная реакция — расщепление амидов по Гофману — будет рассмотрена в разд. 22.13.

РЕАКЦИИ АМИДОВ

1. Гидролиз (разд. 20.13)

$$RCONH_2 + H_2O \begin{cases} \xrightarrow{H^+} RCOOH + NH_4^+ \\ \xrightarrow{OH^-} RCOO^- + NH_3 \end{cases}$$

Примеры:



бензамид *бензойная кислота*

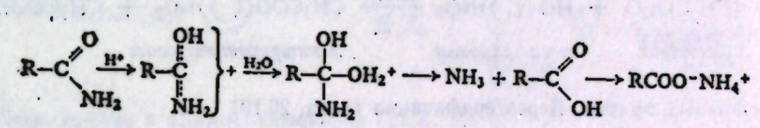
$$\underset{\text{амид масляной кислоты}}{CH_3CH_2CH_2CONH_2} + NaOH + H_2O \longrightarrow \underset{\text{бутират натрия}}{CH_3CH_2CH_2COO^-Na^+} + NH_3$$

2. Расщепление амидов по Гофману (разд. 22.13)

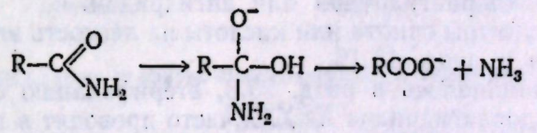
$$\underset{\text{амид}}{RCONH_2 \text{ или } ArCONH_2} \xrightarrow{OBr^-} \underset{\text{первичный амин}}{RNH_2 \text{ или } ArNH_2} + CO_3^{2-}$$

20.13. Гидролиз амидов

Гидролиз амидов — типичная реакция производных карбоновых кислот. Он протекает как нуклеофильное замещение, в результате которого NH_2-группа замещается на OH-группу. В кислых условиях гидролиз протекает через стадию присоединения воды к протонированному амиду.



В щелочных условиях при гидролизе сильно нуклеофильный гидроксил-ион атакует молекулу амида



СЛОЖНЫЕ ЭФИРЫ

20.14. Методы синтеза сложных эфиров

Сложные эфиры (табл. 20.2) обычно получают взаимодействием спиртов или фенолов с кислотами или их производными. Наиболее важные методы описаны ниже.

МЕТОДЫ СИНТЕЗА СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ

1. Из кислот (раздел 18.16 и 20.17)

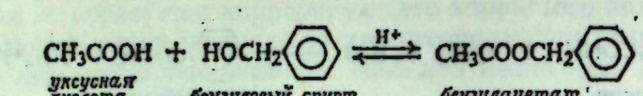
$$RCOOH + R'OH \overset{H^+}{\rightleftharpoons} RCOOR' + H_2O$$

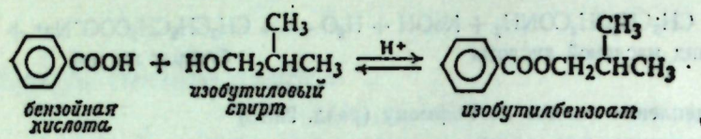
карбоновая кислота (R может быть алкилом или арилом) — спирт (R′ обычно алкил) — сложный эфир

Реакционная способность R′OH:

первичный > вторичный > третичный

Примеры:

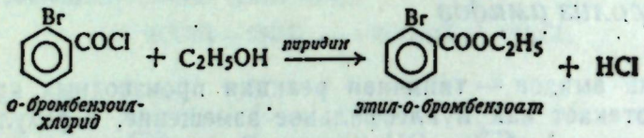


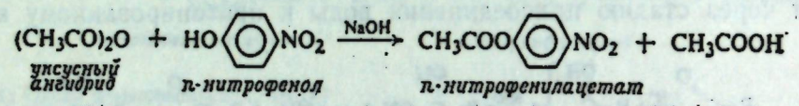


2. Из хлорангидридов или ангидридов (разд. 20.8 и 20.10)

$$RCOCl + R'OH \text{ (или ArOH)} \longrightarrow RCOOR' \text{ (или RCOOAr)} + HCl$$
$$(RCO)_2O + R'OH \text{ (или ArOH)} \longrightarrow RCOOR' \text{ (или RCOOAr)} + RCOOH$$

Примеры:





3. Из сложных эфиров. Переэтерификация (разд. 20.19)

Прямая реакция спиртов или фенолов с кислотами приводит к установлению равновесия и требует специальных условий, особенно в случае фенолов, для доведения ее до конца (разд. 18.16). В лаборатории чаще используют реакцию с хлорангидридом или ангидридом.

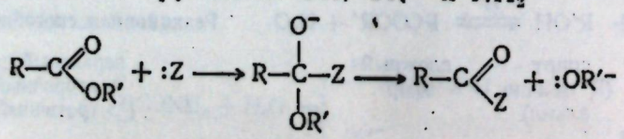
Влияние структуры спирта или кислоты на легкость этерификации было уже рассмотрено в разд. 18.16.

Как уже упоминалось в разд. 20.8, этерификацию с использованием ароматических хлорангидридов ArCOCl часто проводят в присутствии основания (метод Шоттена — Баумана).

Задача 20.2. При этерификации бензойной кислоты метиловым спиртом в присутствии небольшого количества серной кислоты образуется смесь пяти веществ: бензойной кислоты, метилового спирта, воды, метилбензоата и серной кислоты. Предложите методику выделения чистого эфира.

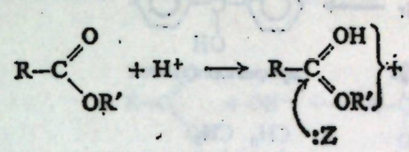
20.15. Реакции сложных эфиров

Сложные эфиры вступают в те же реакции нуклеофильного замещения, которые типичны для производных карбоновых кислот. Атака протекает по углероду карбонильной группы, имеющему дефицит электронов, и приводит к замещению OR′-группы на OH, OR″ и NH_2



$:Z = :OH^-,\ OR''^-,\ :NH_3$

Эти реакции иногда проводят в присутствии кислоты. В таких кислотно-катализируемых реакциях H^+ присоединяется к кислороду карбонильной группы, что делает углерод карбонильной группы еще более подверженным нуклеофильной атаке.

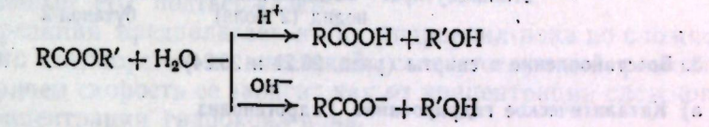


Кислотный катализ: *углерод становится более подверженным нуклеофильной атаке*

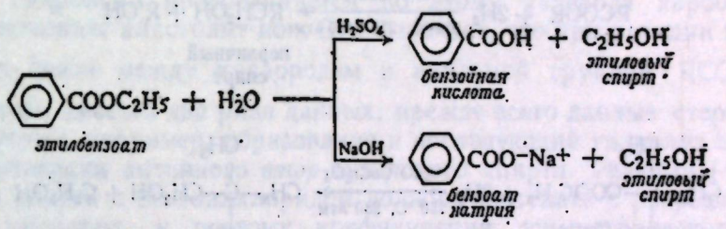
РЕАКЦИИ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ

1. Превращение в кислоты и их производные (разд. 20.16. и 20.17)

а) Превращение в кислоты. Гидролиз



Пример:



б) Превращение в амиды. Аммонолиз (разд. 20.18)

$$RCOOR' + NH_3 \longrightarrow RCONH_2 + R'OH$$

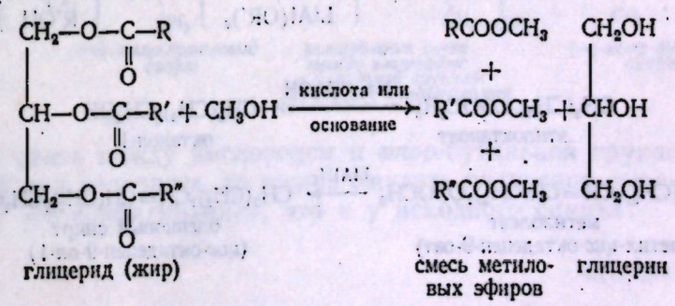
Пример:

$$\underset{\text{этилацетат}}{CH_3COOC_2H_5} + NH_3 \longrightarrow \underset{\text{ацетамид}}{CH_3CONH_2} + \underset{\text{этиловый спирт}}{C_2H_5OH}$$

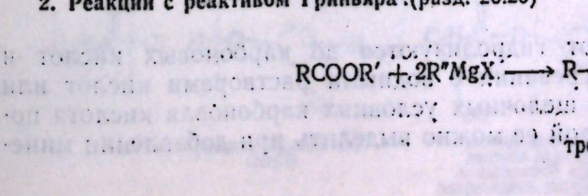
в) Превращение в сложные эфиры. Переэтерификация. Алкоголиз (разд. 20.19)

$$RCOOR' + R''OH \xrightarrow[\text{основание}]{\text{кислота или}} RCOOR'' + R'OH$$

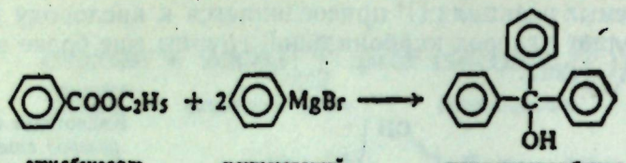
Пример:



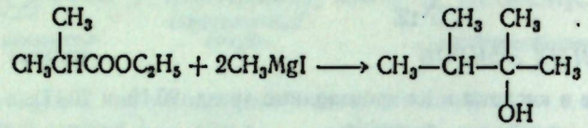
2. Реакции с реактивом Гриньяра (разд. 20.20)



Примеры:



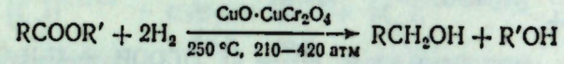
этилбензоат *фенилмагний-бромид, 2 моля* *трифенилкарбинол*



этилизобутират метилмагний-иодид (2 моля) 2,3-диметил-бутанол-2

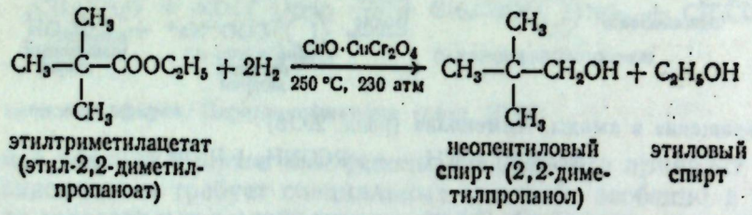
3. Восстановление в спирты (разд. 20.21 и 20.24)

а) Каталитическое гидрирование. Гидрогенолиз



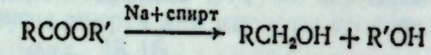
первичный спирт

Пример:

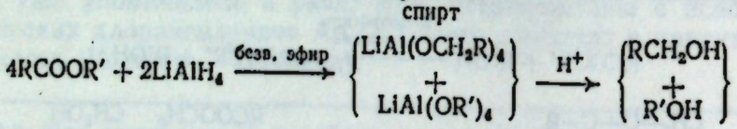


этилтриметилацетат (этил-2,2-диметил-пропаноат) неопентиловый спирт (2,2-диметилпропанол) этиловый спирт

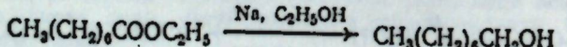
б) Химическое восстановление



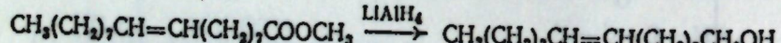
первичный спирт



Примеры:



этилоктаноат октанол-1

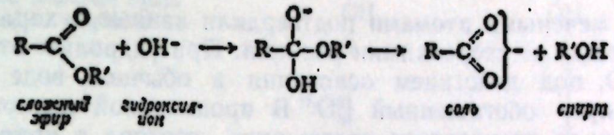


метилолеат (метил-*цис*-октадецен-9-оат) олеиновый спирт (*цис*-октадецен-9-ол-1)

20.16. Щелочной гидролиз сложных эфиров

Эфиры карбоновых кислот гидролизуются до карбоновых кислот и спиртов или фенолов при нагревании с водными растворами кислот или оснований. Естественно, что в щелочных условиях карбоновая кислота получается в виде соли, из которой ее можно выделить при добавлении минеральной кислоты.

Основание вызывает гидролиз сложного эфира за счет атаки сильно нуклеофильного реагента OH^-. Эта реакция практически необратима, поскольку карбоксилат-анион, стабилизованный резонансом (разд. 18.13), мало склонен к реакции со спиртом.



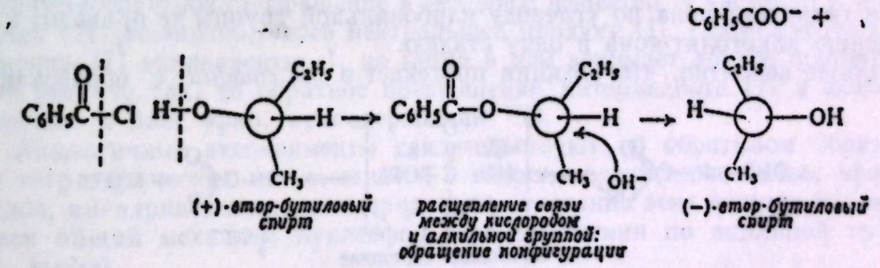
сложный эфир гидроксил-ион соль спирт

Рассмотрим различные аспекты только что написанного механизма и выясним, какие данные его подтверждают.

Прежде всего реакция предполагает атаку гидроксил-иона по сложноэфирной группе. Это согласуется с кинетикой, соответствующей реакции второго порядка, причем скорость ее зависит как от концентрации сложного эфира, так и от концентрации гидроксил-иона.

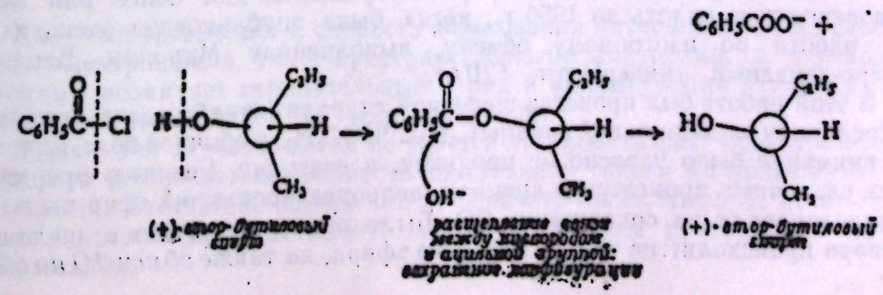
Далее гидроксил присоединяется по атому углерода карбонильной группы и вытесняет алкоголят-ион. Это означает, что при реакции происходит разрыв связи между кислородом и ацильной группой $RCO \div OR'$. В пользу этого имеется два ряда данных, прежде всего данные стереохимии.

Рассмотрим, например, образование и последующий гидролиз сложного эфира — оптически активного *втор*-бутилового спирта. Реакция (+)-*втор*-бутилового спирта с бензоилхлоридом должна протекать с разрывом связи водород — кислород, и поэтому конфигурация асимметрического атома углерода не будет изменяться (разд. 7.3). Если гидролиз этого эфира сопровождается разрывом связи между кислородом и *втор*-бутильной группой, то почти наверняка мы должны ожидать обращения конфигурации (или обращение + рацемизация, если реакция протекает по механизму S_N1)



(+)-*втор*-бутиловый спирт расщепление связи между кислородом и алкильной группой: обращение конфигурации (−)-*втор*-бутиловый спирт

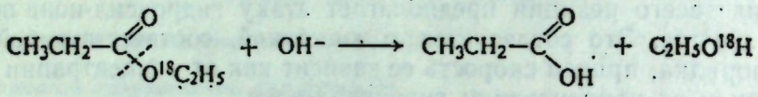
Однако если связь между кислородом и *втор*-бутильной группой остается незатронутой при гидролизе, то можно ожидать получения *втор*-бутилового спирта с той же конфигурацией, что и у исходного спирта



(+)-*втор*-бутиловый спирт расщепление связи между кислородом и ацильной группой: обращение конфигурации (+)-*втор*-бутиловый спирт

Оказалось, что когда взяли *втор*-бутиловый спирт с удельным вращением +13,8° (+0,241 рад), превратили его в бензоат и гидролизовали последний в щелочных условиях, то был получен *втор*-бутиловый спирт с тем же вращением +13,8° (+0,241 рад). Полное сохранение конфигурации убедительно показывает, что разрыв связи происходит между кислородом и ацильной группой.

Опыты с мечеными атомами подтвердили данные о характере разрыва связи, следующие из стереохимии реакции. При гидролизе этилпропионата, меченного ^{18}O, под действием основания в обычной воде был получен этиловый спирт, обогащенный ^{18}O. В пропионовой кислоте содержание ^{18}O не превышало стандартное содержание изотопа в природном кислороде



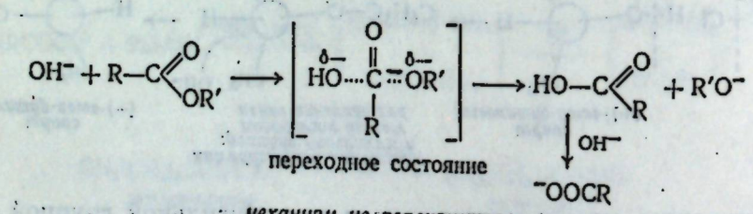
Спиртовая группа сохранила тот атом кислорода, с которым она была связана в сложном эфире: расщепилась связь между кислородом и ацильной группой.

Изучение других реакций гидролиза с помощью меченых атомов и стереохимических методов показало, что расщепление связи между кислородом и ацильной группой является обычным для реакции гидролиза сложных эфиров.

Это указывает на то, что предпочтительным местом нуклеофильной атаки будет углерод карбонильной группы, а не углерод алкильной группы; именно этого можно было ожидать в свете общих соображений о большей реакционной способности углерода карбонильной группы (разд. 20.5).

Наконец, согласно современным представлениям о механизме реакции, атака гидроксил-иона по углероду карбонильной группы не приводит к вытеснению алкоголят-иона в одну стадию.

Более вероятно, что реакция протекает в *две стадии* с образованием

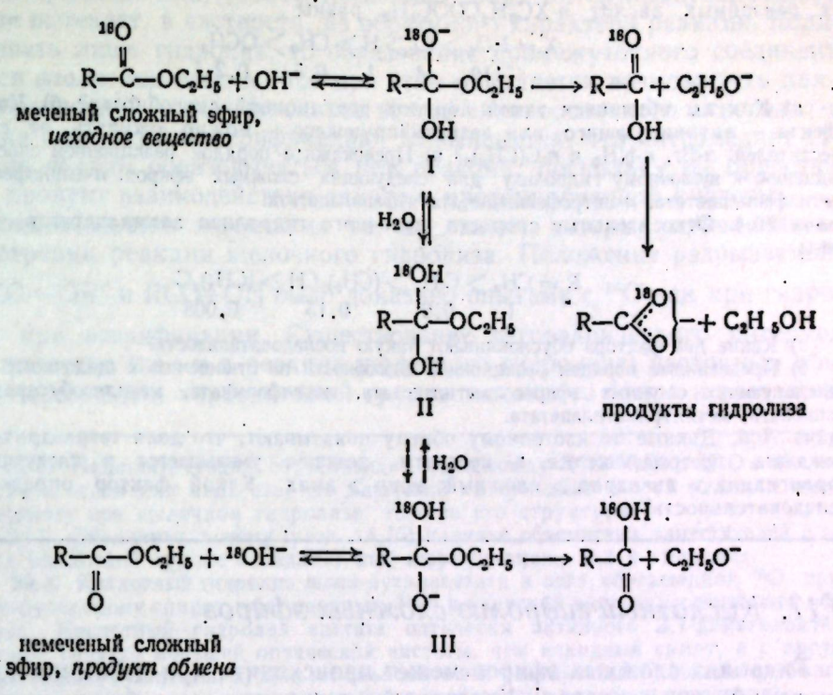


механизм не реализуется

тетраэдрического интермедиата.

Эти два варианта механизма рассматривались как более или менее равновероятные вплоть до 1950 г., когда была опубликована очень изящная работа по изотопному обмену, выполненная Мироном Бендером (Северо-западный университет, США).

В этой работе был проведен щелочной гидролиз этилбензоата, меченного по кислороду карбонильной группы $C_6H_5C^{18}OOC_2H_5$, в обычной воде, но основное внимание было уделено не продукту, а *реагенту*. Реакцию прерывали через различные промежутки времени, непрореагировавший эфир выделяли и анализировали на содержание ^{18}O. Было обнаружено, что в щелочном растворе происходит не только гидролиз эфира, но также *обмен ^{18}O на обычный кислород из растворителя.*



Обмен кислорода не согласуется с одностадийным механизмом, поскольку в последнем не предусмотрена возможность такой реакции. Обмен кислорода находится в соответствии с двухстадийным механизмом, согласно которому происходит не только образование интермедиата I, но также его частичное обратное превращение в исходное вещество, а частично в интермедиат III (возможно, через нейтральный продукт II). Промежуточное соединение III эквивалентно I, но метка в нем занимает другое положение. Если все это так, то обратное превращение интермедиата III в исходное вещество и дает эфир, не содержащий ^{18}O.

Аналогичные эксперименты свидетельствуют об обратимом образовании тетраэдрических интермедиатов в гидролизе других сложных эфиров, амидов, ангидридов и хлорангидридов; на основании этих данных был предложен общий механизм нуклеофильного замещения по ацильной группе (см. выше).

Данные по изотопному обмену служат также для оценки относительной важности двух стадий: различия в скоростях гидролиза ацильных производных зависят главным образом от того, насколько быстро образуются эти интермедиаты и какая их часть превращается далее в конечный продукт.

Как уже указывалось, скорость образования интермедиатов определяется как электронными, так и пространственными факторами: в переходном состоянии возникает отрицательный заряд и конфигурация углерода изменяется от тригональной до тетрагональной.

Даже в тех случаях, когда не удается установить факт обмена кислорода, нельзя исключить возможность образования такого же промежуточного соединения. Отсутствие обмена может означать лишь, что этот интермедиат быстрее превращается в продукты гидролиза, чем претерпевает другие превращения.

Задача 20.3. Относительные скорости щелочного гидролиза этиловых эфиров *п*-замещенных бензойных кислот *п*-$XC_6H_4COOC_2H_5$ равны

$$X = NO_2 > Cl > H > CH_3 > OCH_3$$
$$110 \quad 4 \quad 1 \quad 0{,}5 \quad 0{,}2$$

а) Как вы объясните такой порядок реакционной способности? б) Какого рода эффекта — активирующего или дезактивирующего — можно ожидать от следующих заместителей: *п*-Br, *п*-NH_2 и *п*-$C(CH_3)_3$? в) Предскажите порядок реакционной способности по отношению к щелочному гидролизу для следующих сложных эфиров: *п*-аминофенилацетата, *п*-метилфенилацетата, *п*-нитрофенилацетата и фенилацетата.

Задача 20.4. Относительные скорости щелочного гидролиза алкилацетатов CH_3COOR равны

$$R = CH_3 > C_2H_5 > (CH_3)_2CH > (CH_3)_3C$$
$$1 \quad 0{,}6 \quad 0{,}15 \quad 0{,}008$$

а) Какие два фактора обусловливают такую последовательность?

б) Предскажите порядок реакционной способности по отношению к щелочному гидролизу для следующих сложных эфиров: метилацетата, метилформиата, метилизобутирата, метилпропионата, метилтриметилацетата.

Задача 20.5. Данные по изотопному обмену показывают, что доля тетраэдрического интермедиата, превращающегося в продукты реакции, уменьшается в следующем ряду: хлорангидрид > ангидрид > сложный эфир > амид. Какой фактор определяет эту последовательность?

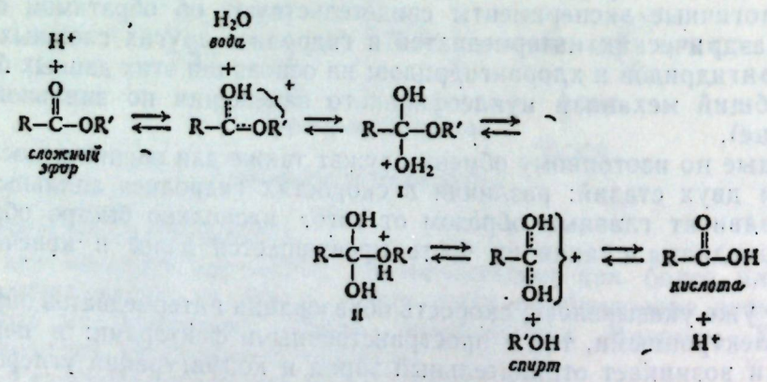
20.17. Кислотный гидролиз сложных эфиров

Гидролиз сложных эфиров может происходить при действии не только оснований, но и кислот. Кислотный гидролиз, как было показано в разд. 18.16, является обратимым

$$RCOOR' + H_2O \underset{H^+}{\overset{H^+}{\rightleftharpoons}} RCOOH + R'OH$$

и поэтому механизм гидролиза такой же, как и механизм этерификации, но рассмотренный в обратном направлении. Данные, относящиеся к одной из этих реакций, должны в равной мере относиться и к другой.

Механизм кислотно-катализируемого гидролиза и этерификации представлен следующим равновесием:



Минеральные кислоты ускоряют оба процесса, протонируя кислород карбонильной группы и тем самым увеличивая склонность углерода карбонильной группы к присоединению нуклеофила (разд. 20.4). В гидролизе нуклеофилом служит молекула воды, а уходящей группой — спирт. При этерификации они меняются ролями.

Как и в щелочном гидролизе, в ходе реакции образуется тетраэдрический интермедиат или, точнее, несколько таких интермедиатов. Их существование вытекает, в частности, из обратимого характера реакции. Если рассматривать лишь гидролиз, то образование промежуточного соединения II кажется *вполне вероятным*, ибо при этом появляется возможность для ухода слабоосновной молекулы спирта вместо сильноосновного алкоголят-иона. Если же рассмотреть этерификацию, то выяснится, что интермедиат II обязательно *должен* образовываться при реакции, поскольку он представляет собой продукт взаимодействия спирта и протонированной кислоты.

Доказательства механизма те же самые, которые приводились при рассмотрении реакции щелочного гидролиза. Положение разрываемой связи $RCO\dot{-}OR'$ и $RCO\dot{-}OH$ было доказано опытами с ^{18}O как при гидролизе, так и при этерификации. Существование тетраэдрического интермедиата было показано (как и в реакции щелочного гидролиза) изотопным обменом между кислородом карбонильной группы сложного эфира и растворителем

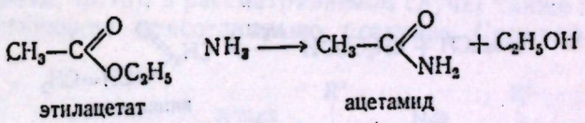
Задача 20.6. Напишите стадии, объясняющие обмен между $RCO^{18}OR'$ и H_2O в кислом растворе. Есть основания полагать, что ключевой интермедиат в этой реакции идентичен интермедиату при щелочном гидролизе. Какова его структура?

Задача 20.7. Объясните, почему (разд. 18.16) наличие объемистых заместителей в спиртовой или кислотной группе замедляет как этерификацию, так и гидролиз.

Задача 20.8. Кислотный гидролиз *трет*-бутилацетата в воде, обогащенной ^{18}O, приводит к *трет*-бутиловому спирту, обогащенному ^{18}O, и уксусной кислоте, содержащей обычный кислород. Кислотный гидролиз ацетата оптически активного 3,7-диметилоктанола-3 дает спирт гораздо меньшей оптической чистоты, чем исходный спирт, и с противоположным знаком вращения. а) Как вы объясните эти результаты? б) Можно ли было предположить, что именно для этих эфиров будет свойственно подобное поведение?

20.18. Аммонолиз сложных эфиров

Обработка сложного эфира аммиаком, обычно в растворе этилового спирта, приводит к образованию амида. Эта реакция протекает как нуклеофильная атака основанием, аммиаком, по электродефицитному атому углерода, в результате чего алкоксигруппа OR′ замещается на NH_2-группу, например:



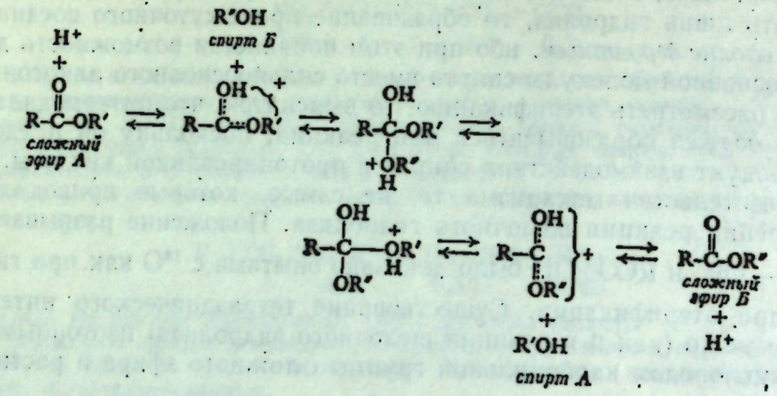
20.19. Переэтерификация

При этерификации кислоты спирт выступает в роли нуклеофила; при гидролизе сложного эфира остаток спирта замещается на нуклеофильный реагент. Помня все это, не удивительно, что один спирт способен замещать другой спирт в молекуле сложного эфира. Подобная реакция *алкоголиза* (расщепление спиртом) сложного эфира называется **переэтерификацией**.

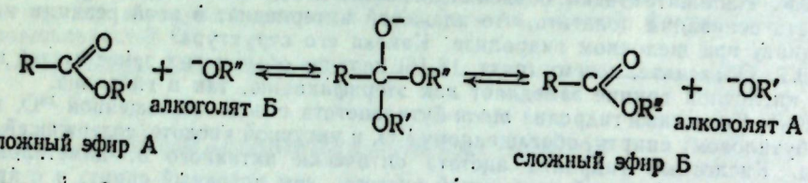
$$RCOOR' + R''OH \underset{}{\overset{H^+ \text{ или } OR''^-}{\rightleftharpoons}} RCOOR'' + R'OH$$

Переэтерификация катализируется кислотой (H_2SO_4 или сухой HCl) или основанием (обычно алкоголят-ионом). Механизмы этих двух реакций

точно такие же, как механизмы, рассмотренные выше. Для переэтерификации, катализируемой кислотами

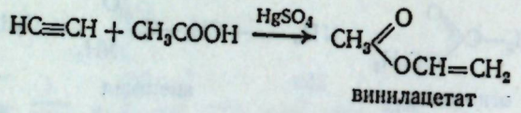


Для переэтерификации, катализируемой основаниями



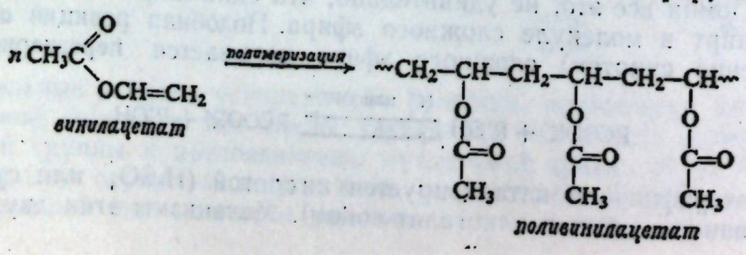
Переэтерификация представляет собой равновесную реакцию. Для того чтобы сдвинуть равновесие вправо, необходимо использовать большой избыток того спирта, эфир которого хотят получить, или удалять один из продуктов реакции из реакционной смеси. Последний прием предпочтителен (если он только осуществим), поскольку этим способом реакцию удается довести до конца.

Отличным примером использования реакции переэтерификации может служить синтез *поливинилового спирта*. Этот полимер нельзя получить полимеризацией винилового спирта, поскольку последний нестабилен (разд. 8.13). Однако его эфир, *винилацетат*, вполне устойчив; его получают взаимодействием уксусной кислоты с ацетиленом в присутствии сульфата ртути(II)

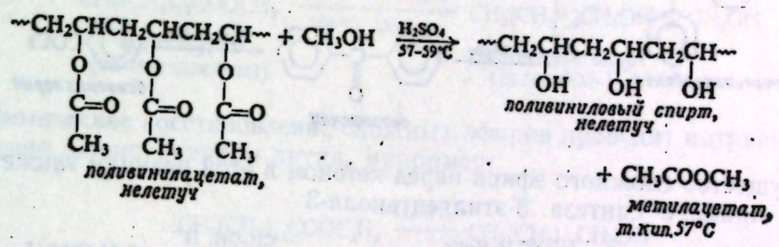


(Эта реакция присоединения вполне аналогична присоединению воды к ацетилену, приводящему к виниловому спирту. Но виниловый спирт за счет ионизации водорода быстро превращается в более устойчивый ацетальдегид; в случае винилацетата аналогичное превращение не происходит, поскольку при этом потребовалось бы отделение ацетильной группы.)

При полимеризации винилацетата образуется полиэфир, *поливинилацетат*



Хотя в молекуле поливинилацетата содержатся сотни ацетатных групп, каждая из них способна вступать в реакции, типичные для сложных эфиров. Так, например, в присутствии серной кислоты поливинилацетат и метиловый спирт (т. кип. 65 °С) будут существовать в равновесии с метилацетатом и поливиниловым спиртом; если выдерживать реакционную смесь при 57—59 °С, то низкокипящий ее компонент — метилацетат (т. кип. 57 °С) будет отгоняться и реакция будет идти до полного завершения

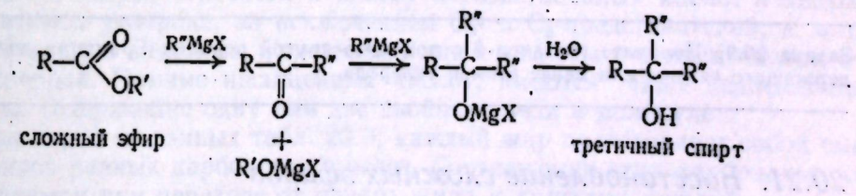


Полученный при этом поливиниловый спирт используют в качестве водорастворимого покрытия и как промежуточный продукт в синтезе некоторых других полимеров (разд. 19.17).

Поливинилацетат находит применение как таковой или в виде сополимеров винилацетата с хлористым винилом при производстве прочных пленок, листов и волокон.

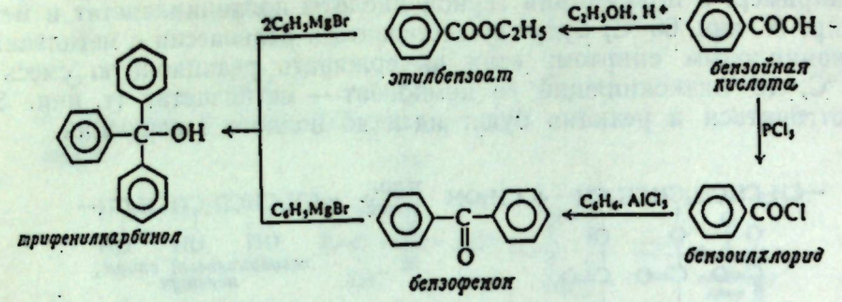
20.20. Реакции сложных эфиров с реактивом Гриньяра

Реакция эфиров карбоновых кислот с реактивами Гриньяра — прекрасный метод получения третичных спиртов. Как и в реакции с альдегидами и кетонами (разд. 15.14), нуклеофильная (основная) алкильная или арильная группа реактива Гриньяра присоединяется к электронодефицитному атому углерода карбонильной группы. Дальнейшее элиминирование алкоксигруппы привело бы к образованию кетона, и в некоторых особых случаях кетоны действительно образуются в этой реакции. Однако, как мы уже знаем, кетоны сами очень легко реагируют с реактивом Гриньяра, давая третичные спирты (разд. 15.15); в рассматриваемом случае также получаются продукты, соответствующие присоединению реактива Гриньяра к таким кетонам

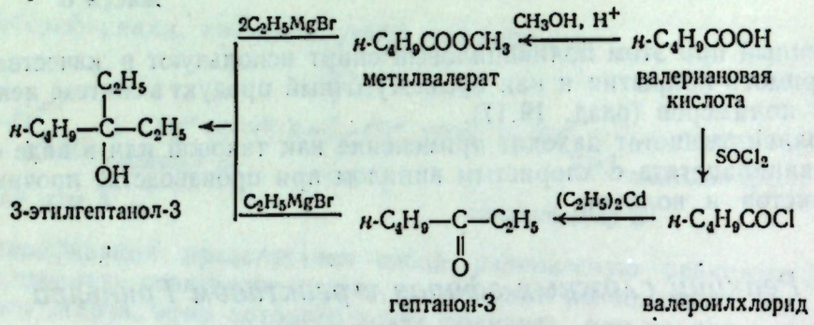


В образующемся спирте у атома углерода, несущего гидроксил, имеется три группы, причем две из них должны быть идентичны, ибо они вошли в молекулу из реактива Гриньяра. Это накладывает ограничение на структуру продукта, который может быть получен этим методом. В тех случаях, когда этот метод применим, предпочтительно использование в реакции сложного эфира, а не кетона, поскольку, как правило, кетоны менее доступны, чем сложные эфиры. Так, например, трифенилкарбинол можно получить по реакции фенилмагнийбромида либо со сложным эфиром, этилбензоатом, либо с кетоном, бензофеноном. Проще — меньше стадий и лучше выходы — этерифицировать бензойную кислоту, чем превращать ее в хлорангидрид и

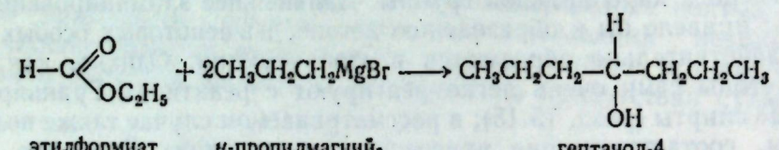
проводить ацилирование бензола по Фриделю — Крафтсу с получением бензофенона.



Преимущество сложного эфира перед кетоном в этой реакции также очевидно на примере синтеза 3-этилгептанола-3



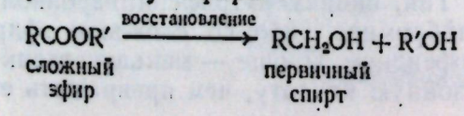
Эфиры муравьиной кислоты HCOOR′, содержащие атом водорода при углероде карбоксильной группы, при взаимодействии с реактивом Гриньяра, естественно, образуют вторичные спирты. Эта реакция служит отличным методом получения симметричных вторичных спиртов RCHOHR, например:



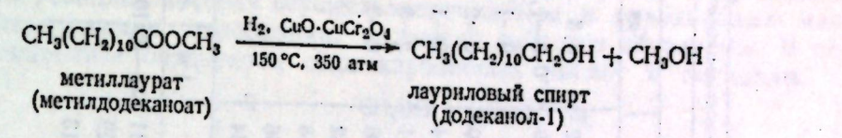
Задача 20.9. Получите гептанол-4 с помощью другой реакции Гриньяра из спирта, содержащего четыре или менее атомов углерода.

20.21. Восстановление сложных эфиров

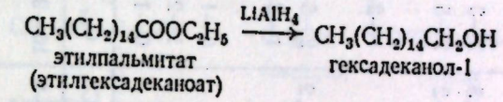
Подобно многим органическим соединениям, сложные эфиры можно восстанавливать двумя путями: а) каталитическим гидрированием с помощью молекулярного водорода или б) с применением химических восстановителей. В любом из методов сложный эфир расщепляется, давая (помимо спирта или фенола, эфиром которого он является) первичный спирт, соответствующий кислотному остатку эфира.



Гидрогенолиз (расщепление водородом) эфира требует более жестких условий, чем простое гидрирование (присоединение водорода) по двойной углерод-углеродной связи. В этой реакции необходимо применять высокое давление и повышенную температуру; в качестве катализатора обычно используют смесь окислов, известную под названием *хромит меди*, примерного состава $CuO \cdot CuCr_2O_4$, например:



Химическое восстановление сложных эфиров проводят натрием в спирте или чаще алюмогидридом лития, например:



Задача 20.10. Предскажите, какой продукт образуется при гидрогенолизе *н*-бутилолеата над хромитом меди.

ЖИРЫ

20.22. Нахождение жиров в природе и их состав

Для повседневной жизни наибольшее значение имеют те представители класса сложных эфиров, которые встречаются в природе в животных и растительных **жирах** (жидкие жиры часто называют *маслами*). Такие продукты, как кукурузное, кокосовое, хлопковое и пальмовое масла, говяжий жир, бекон и сливочное масло, состоят в основном из сложных эфиров карбоновых кислот. Все эти эфиры относятся к производным одного и того же спирта, глицерина $HOCH_2CH(OH)CH_2OH$, и поэтому их называют **глицеридами**.

За очень небольшим исключением, карбоновые кислоты, из которых образуются жиры, относятся к классу неразветвленных кислот и содержат 3—18 атомов углерода; за исключением C_3- и C_5-представителей, в жирах присутствуют в заметных количествах лишь кислоты с четным числом атомов углерода. Помимо насыщенных кислот, имеются также ненасыщенные кислоты, содержащие одну или две двойные связи в молекуле.

Как видно из данных табл. 20.3, каждый жир представляет собой смесь глицеридов разных карбоновых кислот. Соотношения этих карбоновых кислот меняются при переходе от одного жира к другому; каждый из жиров имеет свой характерный состав, который мало меняется от образца к образцу.

Жиры представляют собой один из трех важнейших классов продуктов питания (другие классы: углеводы, гл. 34, и белки, гл. 37); кроме того, они используются в очень больших количествах как сырье в промышленности. Специализированная химия жиров — чрезвычайно обширная и сложная область, особенно в том, что касается биохимии и технологии. В последующих разделах будет рассмотрена лишь небольшая часть химии жиров, с тем чтобы показать, как применяются фундаментальные представления химии сложных эфиров к этим более сложным соединениям.

Таблица 20.3

Жирные кислоты, входящие в состав жиров и масел

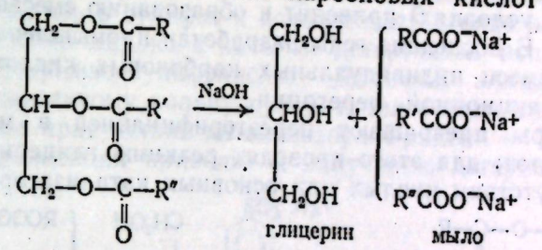
Жир или масло	Насыщенные кислоты, %								Непредельные кислоты, %									
									олеиновые					диеновые		триеновые		
	C_8	C_{10}	C_{12}	C_{14}	C_{16}	C_{18}			$<C_{16}$	C_{16}	C_{18}	$>C_{18}$		C_{18}		C_{18}		
Говяжий жир			0,2	2—3	21—30	21—26			0,5	2—3	39—42	0,3		2				
Сливочное масло	1—2[a]	2—3	1—4	8—13	25—32	8—13			1—2	2—5	22—29	0,2—1,5		3				
Кокосовое масло	5—9	4—10	44—51	13—18	7—10	1—4					5—8	0—1		1—3				
Кукурузное масло				0—2	8—10	1—4				1—2	30—50	0—2		34—56				
Хлопковое масло				0—3	17—23	1—3					23—44	0—1		34—55				
Лярд				1	25—30	12—60			0,2	2—5	41—51	2—3		3—8				
Оливковое масло			0—1	0—2	7—20	1—3				1—3	53—86	0—3		4—22				
Пальмовое масло				1—6	32—47	1—6					40—52			2—11				
Пальмовое масло (из орехов)	2—4	3—7	45—52	14—19	6—9	1—3				0—1	10—18			1—2				
Арахисовое масло				0,5	6—11	3—6				1—2	39—66			17—38				
Соевое масло				0,3	7—11	2—5				0—1	22—34			50—60		2—10		
Жир из печени трески				2—6	7—14	0—1							C_{20}	$>C_{20}$				
Льняное масло				0,2	5—9	4—7			0—2	10—20	25—31		25—32	10—20		45—67[б]		
Тунговое масло											9—29							
											4—13			8—29		8—15		

[a] 3—4% C_4, 1—2% C_6.

[б] 72—82% элеостеариновой кислоты, *цис, транс, транс*-октадекатриен-9,11,13-овой кислоты и 3—6% насыщенных кислот.

20.23. Гидролиз жиров. Омыление. Мыло

Приготовление мыла — один из самых древних химических синтезов. Конечно, этот процесс гораздо «моложе», чем процесс получения этилового спирта; очевидно, стремление к чистоте появилось у человека много позже желания к отравлению алкоголем. Когда германские племена во времена Цезаря варили козье сало с поташем, вымытым из пепла костров, они проводили ту же самую реакцию, которая осуществляется сейчас в грандиозных масштабах современными мыловарами, а именно *гидролиз глицеридов*. В результате гидролиза образуются соли карбоновых кислот и глицерин.



Мыло, которое мы используем, представляет собой смесь натриевых солей жирных кислот с длинной цепью — именно смесь, поскольку жир, из которого его синтезируют, является смесью. Мыло может отличаться по составу и методу получения: если его делают из оливкового масла, то получают *кастильское мыло*; для того чтобы мыло было прозрачным, к нему добавляют спирт; для того чтобы оно плавало, его делают пенообразным; к мылу можно добавить душистые вещества, красители и антисептики; если используется калиевая соль вместо натриевой соли, то получается *жидкое мыло*. Однако с химической точки зрения все мыла одинаковы и природа их действия во всех случаях одна и та же.

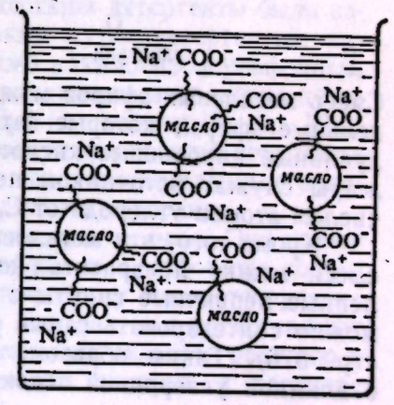


Рис. 20.1. Эмульгирование масла в воде в присутствии мыла.

Неполярные углеводородные цепи растворимы в масле; полярные группы $-COO^-$ растворимы в воде. Одинаково заряженные капли отталкивают друг друга.

Очищающее действие мыла — чрезвычайно сложный процесс. Некоторое представление о факторах, определяющих его, можно получить из следующей упрощенной картины. Молекула мыла имеет полярный конец — COO^-Na^+ и неполярный конец — длинную цепь, состоящую из 12—18 атомов углерода; полярный конец растворим в воде, а неполярный — в масле. Обычно капли масла при контакте с водой стремятся слиться так, что образуется два слоя — масла и воды, но в присутствии мыла картина резко меняется. Неполярные концы молекул мыла растворяются в каплях масла, в то время как карбоксилатные концы остаются в водной фазе (рис. 20.1). Из-за наличия отрицательно заряженных карбоксилатных групп каждая капля масла окружена ионной оболочкой. Отталкивание одинаковых зарядов удерживает капли масла от слияния, в результате чего образуется устойчивая эмульсия масла в воде. Очищающее действие мыла обусловлено тем, что оно эмульгирует жир и сало, содержащие грязь. Как будет показано ниже, подобное эмульгирующее, а следовательно, и очищающее действие свойственно не только солям карбоновых кислот, но также любым молеку-

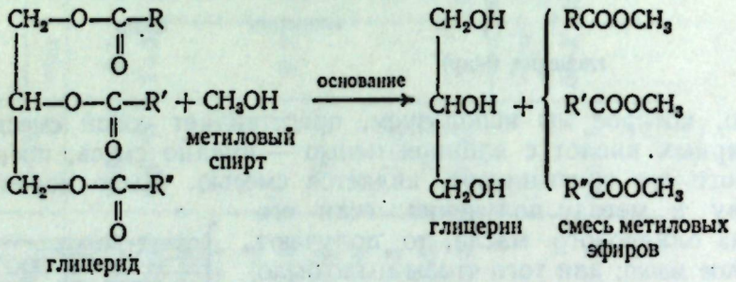
лам, содержащим длинный неполярный остаток и полярную группу (разд. 20.25).

Жесткая вода содержит кальциевые и магниевые соли, которые реагируют с мылом с образованием нерастворимых кальциевых и магниевых солей карбоновых кислот.

20.24. Жиры как источники чистых кислот и спиртов

Обработка натриевых мыл минеральными кислотами (или гидролиз жиров в кислых условиях) приводит к образованию смесей свободных карбоновых кислот. В последние годы разработан промышленный способ получения из этой смеси индивидуальных карбоновых кислот (чистота более 90%) путем фракционной перегонки.

Иногда жиры превращают переэтерификацией в метиловые эфиры карбоновых кислот; для этого проводят реакцию глицеридов с метиловым спиртом в присутствии кислых или основных катализаторов.



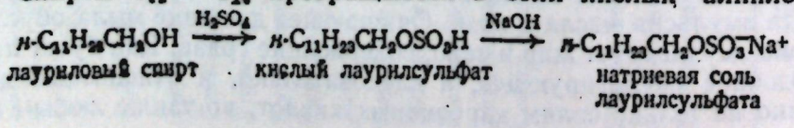
Смесь метиловых эфиров можно разделить фракционной перегонкой на отдельные эфиры, которые затем можно превратить гидролизом в индивидуальные карбоновые кислоты высокой степени чистоты. Таким образом, жиры служат источником неразветвленных карбоновых кислот с четным числом атомов углерода от C_6 до C_{18}.

Кроме того, эти метиловые эфиры в индивидуальном виде или в виде смеси можно превратить каталитическим восстановлением в неразветвленные первичные спирты с четным числом атомов углерода, из которых можно синтезировать самые разнообразные соединения (как в задаче 18.9, стр. 576). Таким образом, жиры являются источником полупродуктов с длинной углеродной цепью, которые можно использовать в синтезе.

20.25. Детергенты

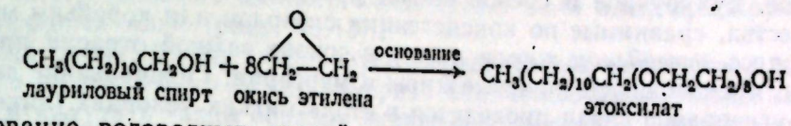
Из неразветвленных первичных спиртов, получаемых из жиров или из смеси спиртов алфол-процесса (разд. 15.6), спирты C_8 и C_{10} применяются в синтезе высококипящих эфиров, используемых в качестве *пластификаторов* (например, октилфталат). Спирты $C_{12} - C_{18}$ применяют в очень больших количествах при производстве *детергентов* (моющих веществ).

Хотя синтетические детергенты очень сильно различаются по своей химической структуре, они имеют общую особенность строения молекул, присущую также обычному мылу: содержат большой неполярный углеводородный остаток, растворимый в масле, и полярный остаток, растворимый в воде. Спирты $C_{12} - C_{16}$ превращаются в соли кислых алкилсульфатов



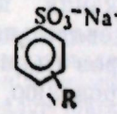
В этом случае неполярным концом является длинная цепь, а полярным $-OSO_3^-Na^+$.

Обработка спиртов окисью этилена (разд. 28.13) дает *неионный* детергент



Образование водородных связей с многочисленными атомами кислорода делает полиэфирный остаток этой молекулы водорастворимым. Этоксилат можно также превратить в сульфат и использовать в виде натриевой соли.

Вероятно, наиболее широко в качестве детергентов используются натриевые соли алкилбензолсульфокислот. Длинный алкильный остаток присоединяют к бензольному кольцу при реакции с алкилгалогенидом, алкеном или спиртом в присутствии катализатора Фриделя — Крафтса. Сульфирование и нейтрализация приводят к получению детергента.

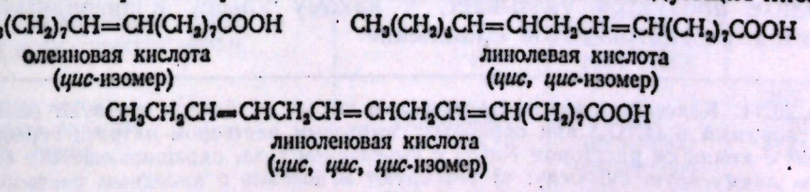


Ранее в синтезе этих алкилбензолсульфонатов использовался полипропилен; однако высокая степень разветвления боковой цепи в получаемом детергенте мешает быстрой биологической деструкции остатков детергента в сточных водах. С 1965 г. в США подобные «жесткие» детергенты были заменены на «мягкие» (разрушаемые биологическим путем детергенты): алкилсульфаты, этоксилаты и их сульфаты, а также алкилбензолсульфонаты, в которых фенильная группа присоединена к различным вторичным положениям длинной неразветвленной цепи ($C_{12} - C_{18}$) (см. задачу 17, стр. 392). Боковая цепь этих неразветвленных алкилбензолсульфонатов обычно получается из алфенов (разд. 8.24) или хлорированных неразветвленных алканов, выделяемых (при помощи молекулярных сит) из керосина.

Эти детергенты действуют практически так же, как и мыло. Они имеют некоторые преимущества: так, например, сульфаты и сульфонаты сохраняют свою эффективность в жесткой воде, поскольку соответствующие кальциевые и магниевые соли водорастворимы. Так как они представляют собой соли сильных кислот, то их растворы имеют нейтральную реакцию в противоположность мылам — солям слабых кислот, которые в растворе имеют слабощелочную реакцию (разд. 18.10).

20.26. Непредельные жиры. Отвердение жиров. Высыхающие масла

В табл. 20.3 показано, что жиры содержат в изменяющихся количествах глицериды некоторых непредельных кислот. Обычно это следующие кислоты:



При прочих равных условиях наличие двойной связи в молекуле жира снижает его температуру плавления и он становится жидким при комнатной температуре. Давно установившаяся в США практика использования в

кулинарии лярда и сливочного масла вызвала некоторое предубеждение против использования более дешевых, но не менее питательных масел. Гидрирование двойных связей (частичное) в таких дешевых жирах, как хлопковое, кукурузное и соевое масла, превращает эти жидкости в твердые вещества, сравнимые по консистенции с лярдом или коровьим маслом. Этот процесс *отвердения* жиров лежит в основе важной отрасли промышленности, производящей пищевые жиры и маргарин. Гидрирование двойной углерод-углеродной связи проводится в столь мягких условиях (никелевый катализатор, 175—190 °С, 1,5—3 атм), что гидрогенолиза сложноэфирной связи не происходит.

Гидрирование изменяет не только физические свойства жира, но также — и это более важно — его химические свойства: гидрированный жир труднее прогоркает, чем негидрированный. Прогорклый вкус обусловлен наличием летучих, плохо пахнущих кислот и альдегидов. Эти соединения образуются (по крайней мере отчасти) за счет атаки кислорода по реакционноспособному аллильному положению в молекуле жира; гидрирование способствует замедлению прогоркания, вероятно, вследствие уменьшения числа двойных связей и, следовательно, аллильных положений.

(В присутствии катализаторов гидрирования непредельные соединения подвергаются не только гидрированию, но также изомеризации — происходит сдвиг двойных связей или стереохимические превращения, — что также изменяет физические и химические свойства.)

Льняное и тунговое масла имеют особенно важное значение из-за высокого содержания в их составе глицеридов кислот с двумя или тремя двойными связями. Они известны под названием высыхающие масла и являются важными компонентами красок и лаков. Высыхание красок — это не просто процесс испарения растворителя (скипидара и т. п.), а химическая реакция, в ходе которой образуется прочная пленка. Такая пленка защищает окрашиваемую поверхность, что и является одной из целей окраски (помимо придания цвета за счет наличия пигмента). Пленка образуется при полимеризации непредельных масел под действием кислорода воздуха. Процесс полимеризации и структура полимера чрезвычайно сложны и далеко не ясны. По-видимому, процесс включает свободнорадикальную атаку по аллильным водородам, свободнорадикальную полимеризацию, аналогичную описанному в разд. 8.21 процессу, и образование поперечных связей с участием кислорода, аналогичное образованию мостиков из серы при вулканизации каучука (разд. 8.22).

20.27. *Анализ производных карбоновых кислот. Эквивалент омыления*

Функциональные производные карбоновых кислот легко можно опознать по способности превращаться в карбоновые кислоты при гидролизе в более или менее жестких условиях. Характер других образующихся при гидролизе продуктов указывает, к какому классу производных кислот относится рассматриваемое соединение.

Задача 20.11. Какое (или какие) производные кислот: а) быстро образуют белый осадок (нерастворимый в HNO_3) при обработке спиртовым раствором нитрата серебра; б) реагируют с кипящим раствором NaOH с выделением газа, окрашивающего в синий цвет мокрую лакмусовую бумажку; в) реагируют мгновенно с холодным раствором NaOH с выделением газа, окрашивающего в синий цвет мокрую лакмусовую бумажку; г) дают при гидролизе в качестве единственного продукта карбоновую кислоту; д) дают спирт при нагревании с кислотой или щелочью?

Идентификация или доказательство структуры производного кислоты включает стадию идентификации или доказательства структуры карбоновой кислоты, образующейся при гидролизе (разд. 18.20). В случае сложного эфира необходимо также идентифицировать получающийся спирт (разд. 16.11). [Для замещенного амида (разд. 23.6) идентифицируют также образующийся амин (разд. 23.13).]

Если сложный эфир гидролизуют определенным количеством основания (взятого в избытке), то можно измерить количество израсходованного основания и получить таким образом **эквивалент омыления**: эквивалентный вес сложного эфира, который соответствует эквиваленту нейтрализации кислоты (разд. 18.20).

$$\underset{1\ \text{экв}}{RCOOR'} + \underset{1\ \text{экв}}{OH^-} \longrightarrow RCOO^- + R'OH$$

Задача 20.12. а) Каков эквивалент омыления *н*-пропилацетата? б) Существует еще восемь других простейших алифатических сложных эфиров, имеющих тот же эквивалент омыления. Перечислите их. в) Сколько простых алифатических кислот имеют тот же эквивалентный вес? г) Полезен ли эквивалент омыления для идентификации в той же мере, как и эквивалент нейтрализации?

Задача 20.13. а) Сколько эквивалентов основания израсходуется при омылении 1 моля диметилфталата *о*-$C_6H_4(COOCH_3)_2$? Каков эквивалент омыления диметилфталата? б) Какая связь между эквивалентом омыления и числом сложноэфирных групп в молекуле? в) Каков эквивалент омыления глицерилстеарата (тристеарина)?

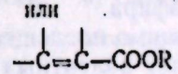
20.28. *Спектральный анализ производных карбоновых кислот*

Инфракрасные спектры. В инфракрасных спектрах ацильных производных имеется сильная полоса в области 1700 $см^{-1}$, которую обычно отождествляют с C=O валентными колебаниями (рис. 20.2). Точное значение частоты зависит от класса, к которому относится соединение (табл. 20.4), а внутри данного класса — от точной структуры соединения. Так, например, для сложных эфиров

C=O валентные колебания, *интенсивная полоса*

RCOOR 1740 $см^{-1}$ ArCOOR 1715—1730 $см^{-1}$ RCOOAr 1770 $см^{-1}$

или



или

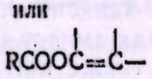


Таблица 20.4

Инфракрасные спектры поглощения некоторых кислородсодержащих соединений (частота, $см^{-1}$)

Соединение	O—H	C—O	C=O
Спирты	3200—3600	1000—1200	
Фенолы	3200—3600	1140—1230	
Простые алифатические эфиры		1060—1150	
Простые ароматические эфиры		1200—1275 1020—1075	
Альдегиды, кетоны			1675—1725
Карбоновые кислоты	2500—3000	1250	1680—1725
Сложные эфиры		1050—1300 (*две полосы*)	1715—1740
Хлорангидриды			1750—1810
Амиды ($RCONH_2$)	(N—H 3050—3550)		1650—1690

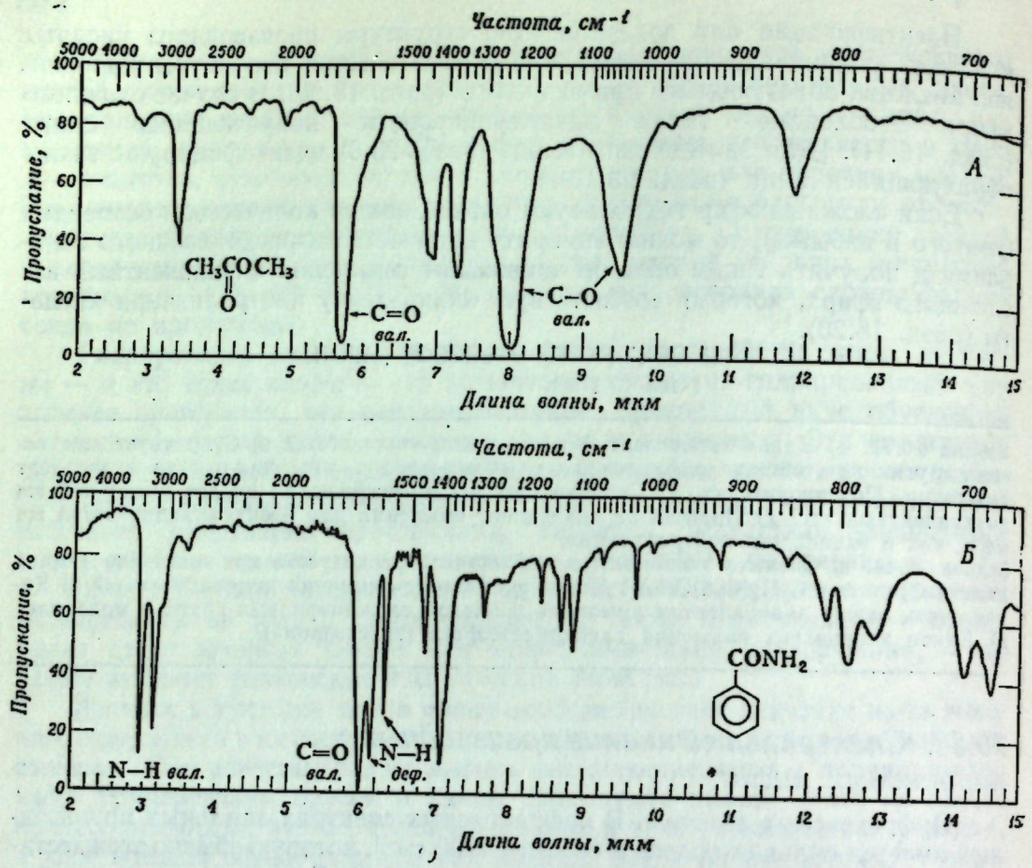


Рис. 20.2. Инфракрасные спектры.
А — метилацетат; *Б* — бензамид.

Сложные эфиры легко отличить от кислот по отсутствию полосы O—H-группы. Они отличаются от кетонов наличием двух сильных полос C—O валентных колебаний в области 1050—1300 $см^{-1}$; точное положение этих полос также зависит от структуры эфира.

В спектрах амидов ($RCONH_2$), помимо поглощения карбонильной группы, имеется также поглощение за счет валентных колебаний N—H-связи в области 3050—3550 $см^{-1}$ (число полос и их расположение зависят от степени образования водородной связи) и поглощение за счет N—H деформационных колебаний в области 1600—1640 $см^{-1}$.

ПМР-спектры. Как видно из данных табл. 13.4 (стр. 410), протоны алкильной части сложного эфира ($RCOOCH_2R'$) резонируют в более слабом поле, чем протоны ацильного остатка (RCH_2COOR').

Поглощение за счет протонов амидной группы —CO—NH наблюдается в области τ 2—5 (δ 5—8) обычно в виде невысокого и широкого горба.

Масс-спектры. Фрагментация сложных эфиров и амидов протекает в основном по той же схеме, что и фрагментация карбоновых кислот (разд. 18.21 и 19.20).

Задача 20.14. Объясните возможно большее число из приведенных пиков: приведите структуру иона, вероятно, соответствующего каждому из пиков, и тип расщепления, приводящий к его образованию. а) Основным пиком для многих метиловых эфиров является пик с *m/e* 74, а для большинства незамещенных амидов — пик с *m/e* 59. б) Самые интенсивные пики в масс-спектре метил-*н*-бутирата имеют *m/e* 43, 74, 71. в) Три наиболее сильных пика для этилбензоата имеют *m/e* 105, 77, 122. г) Метил-*о*-толуат дает четыре интенсивных пика с *m/e* 119, 91, 118, 150.

ЗАДАЧИ

1. Напишите структурные формулы и назовите следующие соединения:
   а) девять изомерных сложных эфиров общей формулы $C_5H_{10}O_2$;
   б) шесть изомерных сложных эфиров общей формулы $C_8H_8O_2$;
   в) одиннадцать изомерных сложных эфиров общей формулы $C_{14}H_{12}O_2$. (*Указание*: три из одиннадцати эфиров являются метиловыми.)
2. Напишите полные уравнения реакции (если они происходят) и назовите все получающиеся органические продукты для взаимодействия *н*-бутирилхлорида со следующими реагентами:
   а) H_2O,
   б) изопропиловым спиртом,
   в) *п*-нитрофенолом,
   г) аммиаком,
   д) толуолом, $AlCl_3$,
   е) нитробензолом, $AlCl_3$,
   ж) водным раствором $NaHCO_3$,
   з) спиртовым раствором $AgNO_3$,
   и) CH_3NH_2,
   к) $(CH_3)_2NH$,
   л) $(CH_3)_3N$,
   м) $C_6H_5NH_2$,
   н) $(C_6H_5)_2Cd$,
   о) C_6H_5MgBr.

[Проверьте ваши ответы на вопросы (и) — (м) в разд. 23.6.]
3. Ответьте на вопросы (а) — (м) задачи 2 для уксусного ангидрида.
4. Напишите полные уравнения реакций (если они происходят) и назовите все получающиеся органические продукты для взаимодействия фенилацетамида со следующими реагентами:
   а) горячим водным раствором HCl,
   б) горячим водным раствором NaOH.
5. Ответьте на вопросы задачи 4 для фенилацетонитрила.
6. Напишите полные уравнения реакции (если они происходят) и назовите все образующиеся органические продукты для взаимодействия метил-*н*-бутирата со следующими реагентами:
   а) горячим водным раствором H_2SO_4,
   б) горячим водным раствором KOH,
   в) изопропиловым спиртом + H_2SO_4,
   г) бензиловым спиртом + $C_6H_5CH_2ONa$,
   д) аммиаком,
   е) фенилмагнийбромидом,
   ж) изобутилмагнийбромидом,
   з) H_2, $CuO \cdot CuCr_2O_4$, нагревание, давление,
   и) $LiAlH_4$, затем кислота,
   к) Na, C_2H_5OH.
7. Приведите схему синтеза каждого из следующих меченых соединений, используя $H_2{}^{18}O$ в качестве источника ^{18}O.

а) $C_6H_5-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-{}^{18}OCH_3$; б) $C_6H_5-\overset{{}^{18}O}{\overset{\|}{C}}-OCH_3$; в) $C_6H_5-\overset{{}^{18}O}{\overset{\|}{C}}-{}^{18}OCH_3$

Предскажите, какой продукт получится при щелочном гидролизе каждого из соединений в обычной воде.
8. Приведите схему синтеза следующих меченых соединений, используя в качестве источников метки $^{14}CO_2$ или $^{14}CH_3OH$ и $H_2{}^{18}O$
   а) $CH_3CH_2{}^{14}COCH_3$,
   б) $CH_3CH_2CO{}^{14}CH_3$,
   в) $CH_3{}^{14}CH_2COCH_3$,
   г) $^{14}CH_3CH_2COCH_3$,
   д) $C_6H_5{}^{14}CH_2CH_3$,
   е) $C_6H_5CH_2{}^{14}CH_3$,
   ж) $CH_3CH_2C{}^{18}OCH_3$.

9. При нагревании в метанольном растворе *трет*-бутилбензоат дает не только метилбензоат и *трет*-бутиловый спирт, но также бензойную кислоту и метил-*трет*-бутиловый эфир (*трет*-бутиловый и метиловый спирты не реагируют в этих условиях). а) Какой схеме расщепления сложного эфира соответствует образование метил-*трет*-бутилового эфира? б) В аналогичных условиях метилбензоат и метиловый спирт не дают метилового эфира. Как вы объясните различие в поведении этих двух эфиров? Каков наиболее вероятный механизм образования метил-*трет*-бутилового эфира?
10. Сложные эфиры можно получить реакцией алкилгалогенидов с солями карбоновых кислот

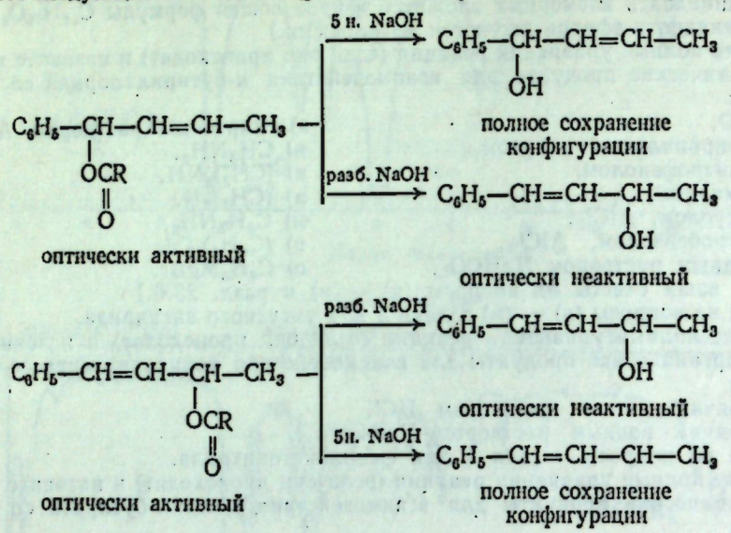
$$RX + R'COO^-Mg^+ \longrightarrow R'COOR + MX$$

   а) К какому общему классу относится эта реакция?
   б) Каков будет стереохимический результат синтеза 2-октилацетата из (—)-2-бромоктана и ацетата натрия по сравнению с реакцией образования того же эфира из (—)-ок-

танола-2 и хлористого ацетила? (Обратитесь к соответствующему разделу для рассмотрения конфигурации и знаков вращения.)

в) Каков будет знак вращения октанола-2, получаемого при щелочном гидролизе каждого из сложных эфиров в вопросе (б)?

11. Объясните следующие наблюдения (*указание*: см. разд. 14.13 и задачу 14.9, стр. 462):



12. Опишите простые химические пробы, которые дадут возможность различить следующие пары веществ:

а) пропионовая кислота и метилацетат,
б) *н*-бутирилхлорид и *н*-бутилхлорид,
в) *п*-нитробензамид и этил-*п*-нитробензоат,
г) глицерилтристеарат и глицерилтриолеат,
д) бензонитрил и нитробензол,
е) уксусный ангидрид и *н*-бутиловый спирт,
ж) глицерилмонопальмитат и глицерилтрипальмитат,
з) бензоат аммония и бензамид,
и) *п*-бромбензойная кислота и бензоилбромид.

Укажите точно, что вы будете делать и что наблюдать.

13. Укажите, как разделить химическим путем следующие смеси, причем каждый из компонентов нужно выделить в достаточно чистом состоянии:

а) бензойную кислоту и этилбензоат,
б) *н*-валеронитрил и *н*-валериановую кислоту,
в) бензоат аммония и бензамид.

Укажите точно, что вы будете делать и что наблюдать.

14. *Спермацет* (воск из головы кашалота) напоминает высокомолекулярный углеводород по своим физическим свойствам и инертности по отношению к Br_2/CCl_4 и $KMnO_4$; при качественном анализе он дает положительную пробу лишь на углерод и водород. Однако его ИК-спектр показывает наличие сложноэфирной группы, а количественный анализ соответствует эмпирической формуле $C_{16}H_{32}O$.

Раствор этого воска и КОН в этиловом спирте нагревали длительное время при температуре кипения. Титрование аликвотной пробы показало, что 1 экв основания был израсходован на каждые 475 ± 10 г воска. После охлаждения реакционной смеси к ней добавляли воду и эфир, после чего разделяли водный и эфирный слои. Подкисление водного слоя дало твердое вещество А, т. пл. 62—63 °С, эквивалент нейтрализации 260 ± 5. Удаление эфира из эфирного экстракта дало вещество Б, т. пл. 48—49 °С.

а) Какова вероятная структура спермацета?

б) Восстановление с помощью $LiAlH_4$ спермацета или вещества А дает в качестве единственного продукта вещество Б. Соответствует ли это структуре, которую вы предположили в вопросе (а).

15. Предполагается, что неизвестный продукт может быть одним из перечисленных ниже веществ; все они имеют близкие температуры кипения. Укажите, каким образом вы будете идентифицировать неизвестное вещество. В тех случаях, где возможно, используйте простые химические пробы; в случае необходимости можно применять более сложные химические методы, такие, как количественное гидрирование, расщепление, эквивалент нейтрализации, эквивалент омыления и т. д. Используйте любые необходимые таблицы физических констант.

бензилацетат,
этилбензоат,
изопропилбензоат,
метилфенилацетат,
метил-*о*-толуат,
метил-*м*-толуат,
метил-*п*-толуат.

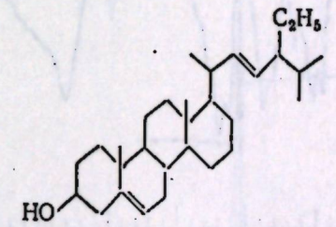
16. Что говорят следующие факты о структуре рассматриваемого соединения? Предположите возможную структуру для каждого соединения.

а) *Глюкоза* ($C_6H_{12}O_6$) + уксусный ангидрид ⟶ $C_{16}H_{22}O_{11}$;
б) *винная кислота* ($C_4H_6O_6$) + этиловый спирт + H^+ ⟶ вещество А ($C_8H_{14}O_6$)
в) вещество А + хлористый бензоил + OH^- ⟶ $C_{22}H_{22}O_8$;
г) *галловая кислота* ($C_7H_6O_5$) + уксусный ангидрид ⟶ вещество Б ($C_{13}H_{12}O_8$);
д) вещество Б + метиловый спирт + H^+ ⟶ $C_{14}H_{14}O_8$.

17. Напишите структурные формулы (включая и конфигурацию, где необходимо) веществ А — Л.

а) Бромбензол + Mg, эфир ⟶ А (C_6H_5MgBr),
А + окись этилена, затем H^+ ⟶ Б ($C_8H_{10}O$),
Б + PBr_3 ⟶ В(C_8H_9Br),
В + NaCN ⟶ Г (C_9H_9N),
Г + H_2SO_4, H_2O, нагревание ⟶ Д ($C_9H_{10}O_2$),
Д + $SOCl_2$ ⟶ Е (C_9H_9OCl),
Е + безв. HF ⟶ Ж (C_9H_8O),
Ж + H_2, катализатор ⟶ З ($C_9H_{10}O$),
З + H_2SO_4, слабое нагревание ⟶ И (C_9H_8);
б) *транс*-2-метилциклогексанол + хлористый ацетил ⟶ К, К + NaOH (водн.) + нагревание ⟶ Л + ацетат натрия.

18. *Прогестерон* — гормон, выделяемый желтым телом, участвующим в регуляции процессов, связанных с беременностью. Его структура была установлена, в частности, в результате синтеза его из стероида *стигмастерина*, выделяемого из соевого масла.



стигмастерин

Стигмастерин ($C_{29}H_{48}O$) + $(CH_3CO)_2O$ ⟶ А($C_{31}H_{50}O_2$),
А + Br_2 ⟶ Б($C_{31}H_{50}O_2Br_2$),
Б + O_3, затем Ag_2O ⟶ В($C_{24}H_{36}O_4Br_2$),
В + Zn/CH_3COOH ⟶ Г($C_{24}H_{36}O_4$),
Г + C_2H_5OH, H^+ ⟶ Д($C_{26}H_{40}O_4$),
Д + C_6H_5MgBr, потом H_2O ⟶ Е($C_{36}H_{46}O_3$),
Е + кислота, слабое нагревание ⟶ Ж($C_{36}H_{44}O_2$),
Ж + Br_2; потом CrO_3, H^+ ⟶ З($C_{23}H_{34}O_3Br_2$),
З + Zn/CH_3COOH ⟶ И($C_{29}H_{24}O_3$),
И + H_2O, H^+, нагревание ⟶ К($C_{21}H_{34}O_2$), *прегненолон*,
К + Br_2; потом CrO_3, H^+ ⟶ Л($C_{21}H_{30}O_2Br_2$),
Л + Zn/CH_3COOH ⟶ *прогестерон* ($C_{21}H_{30}O_2$).

а) Напишите структурные формулы прогестерона и промежуточных соединений А — Л.

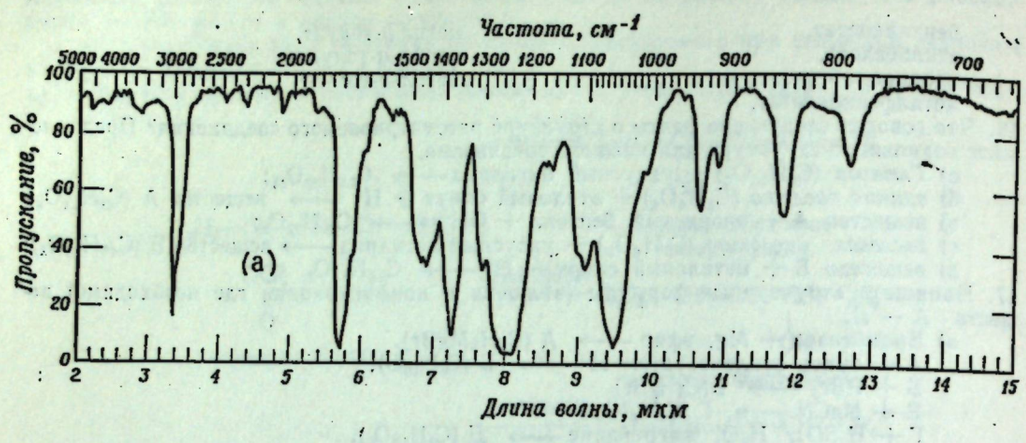
б) Прогестерон обладает интенсивным поглощением в близкой ультрафиолетовой области: $\lambda_{макс}$ 240 мкм, $\varepsilon_{макс}$ 17 600. Уточните структуру прогестерона с учетом этих данных.

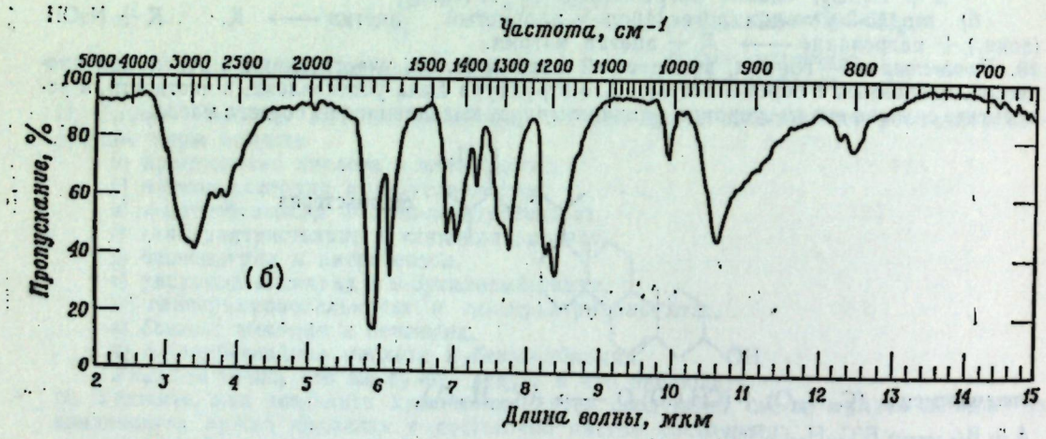
19. Соответствуют ли ИК-спектры, приведенные на рис. 20.3, следующим соединениям и, если соответствуют, каким именно?

этилацетату,
этилакрилату ($CH_2=CHCOOC_2H_5$),
изомасляной кислоте,
метакриловой кислоте [$CH_2=C(CH_3)COOH$],
метакриламиду [$CH_2=C(CH_3)CONH_2$],
фенилацетамиду.

20. Приведите структуру или структуры, согласующиеся с каждым из ПМР-спектров, показанных на рис. 20.4.

21. Напишите структурные формулы веществ А, Б и В на основании их ИК-спектров (рис. 20.5) и ПМР-спектров (рис. 20.6).





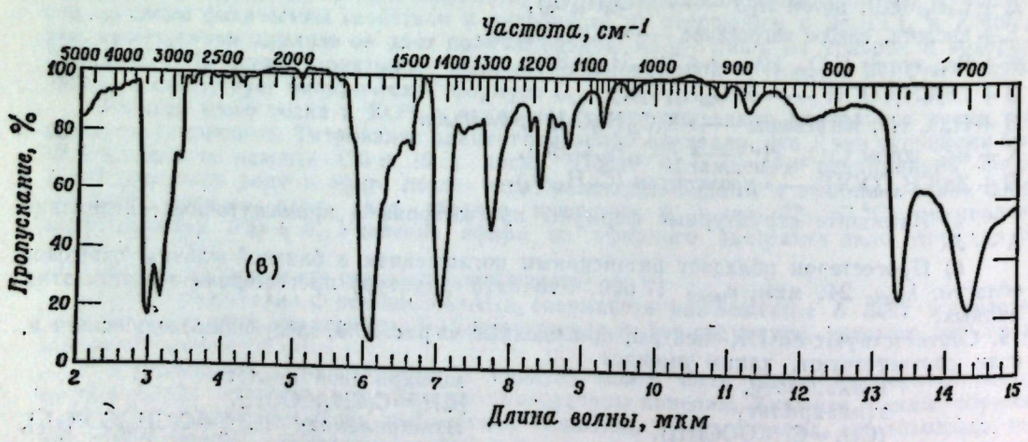
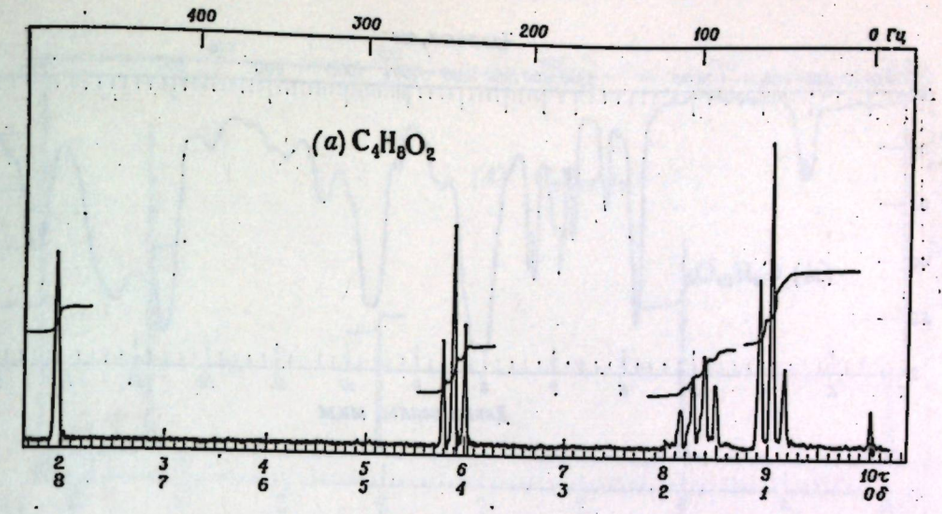
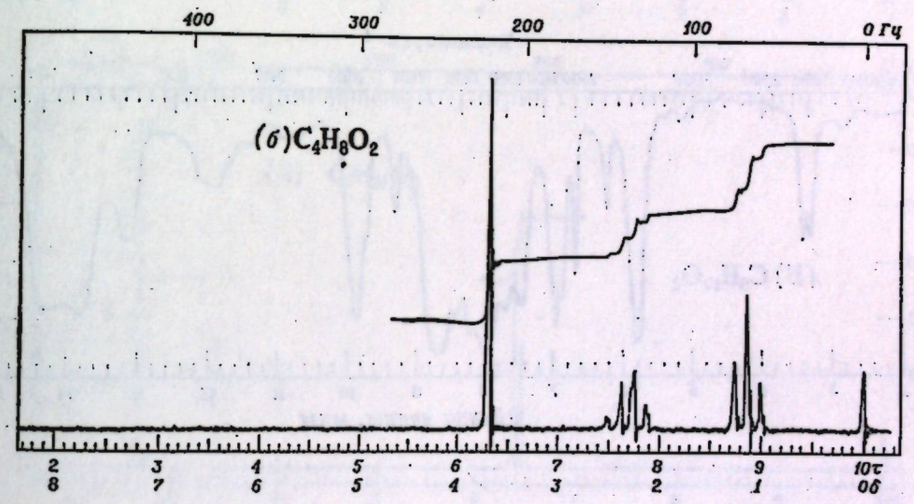


Рис. 20.3. Инфракрасные спектры к задаче 19.





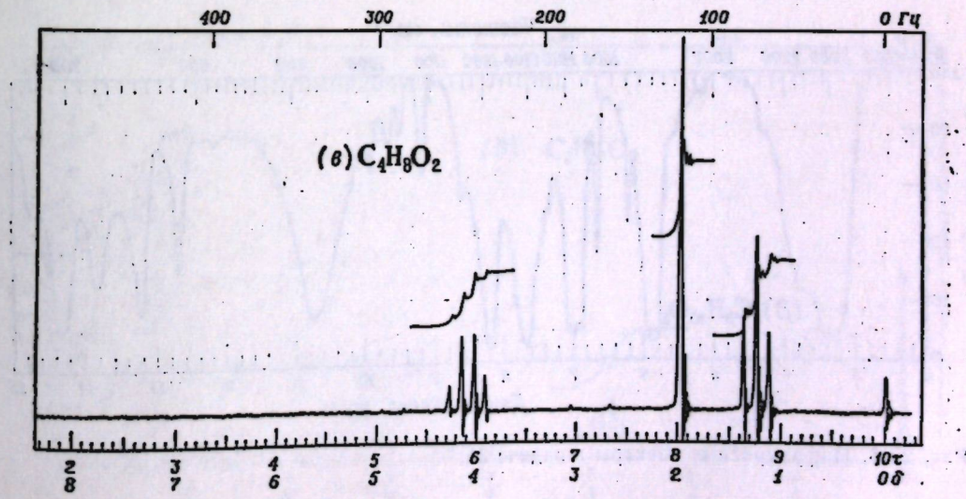
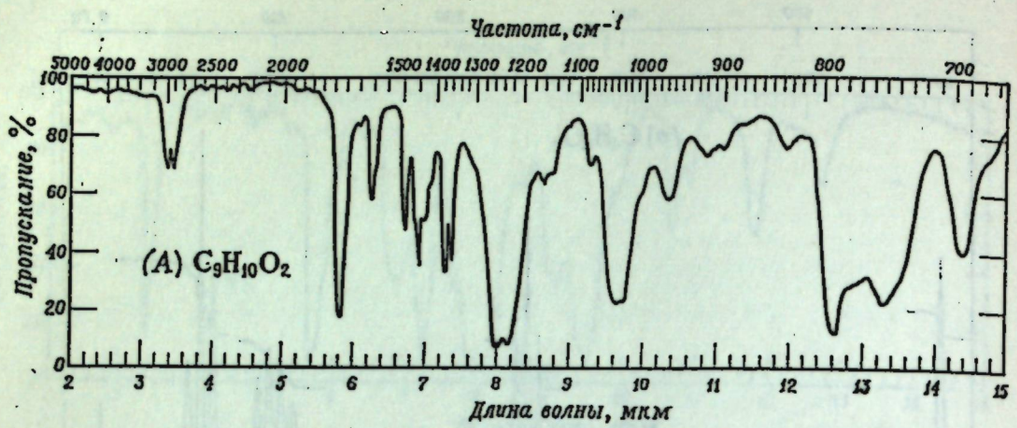
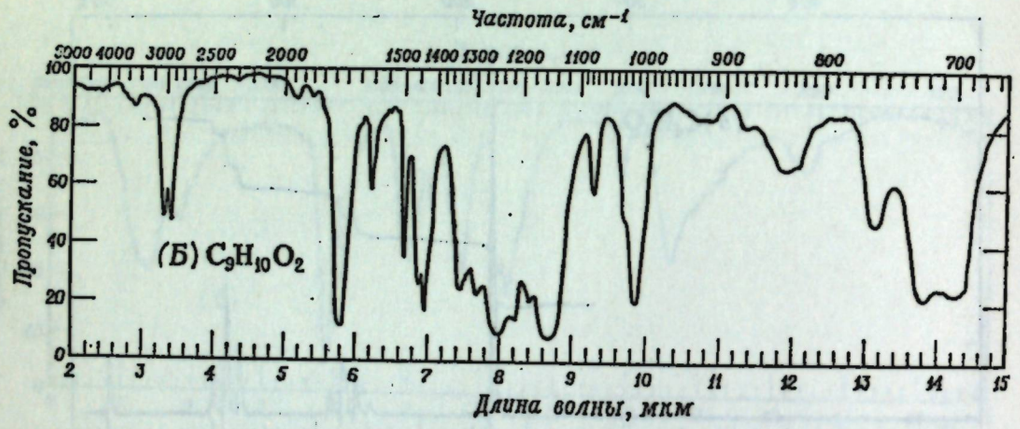


Рис. 20.4. ПМР-спектры к задаче 20.





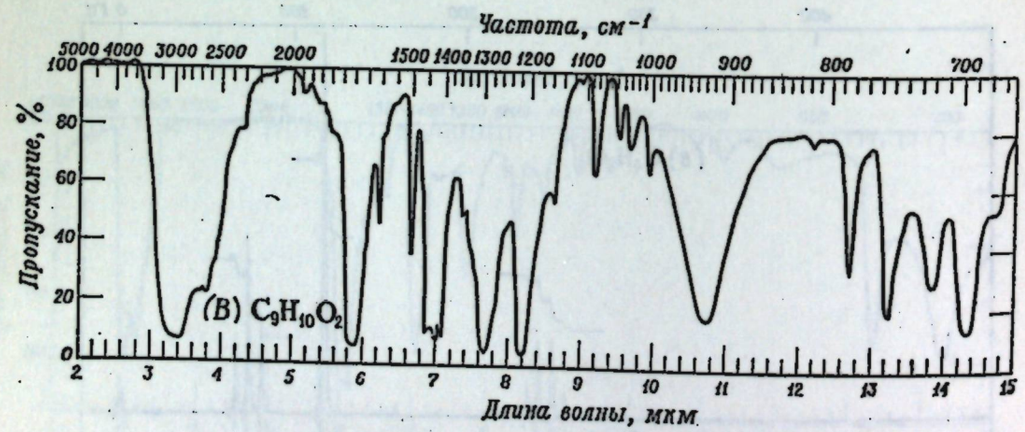
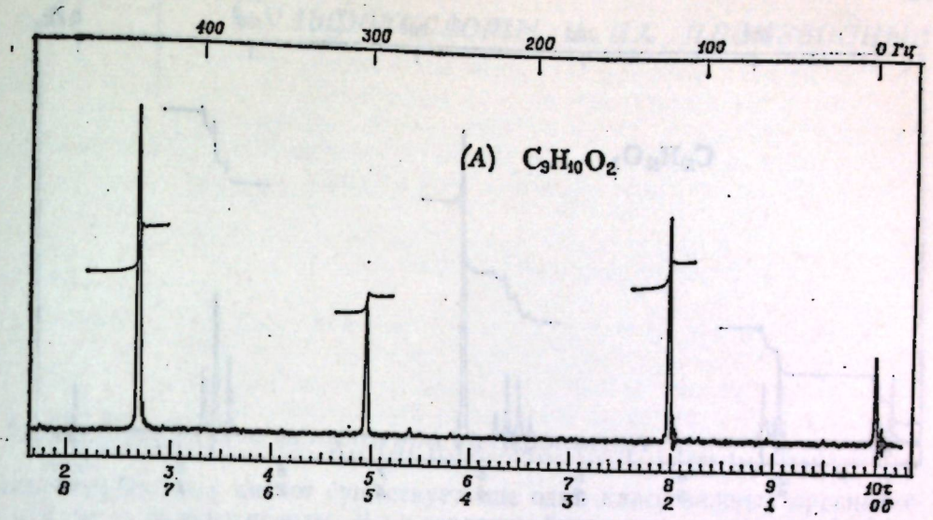
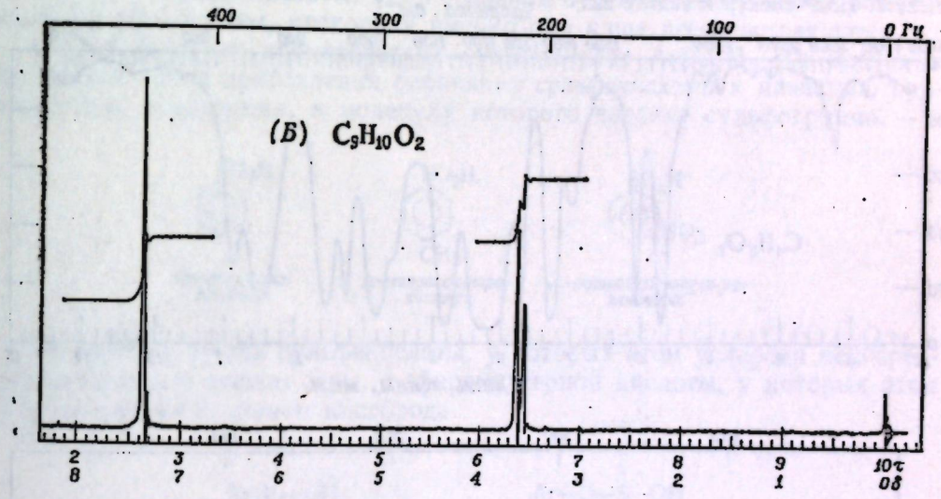


Рис. 20.5. Инфракрасные спектры к задаче 21.





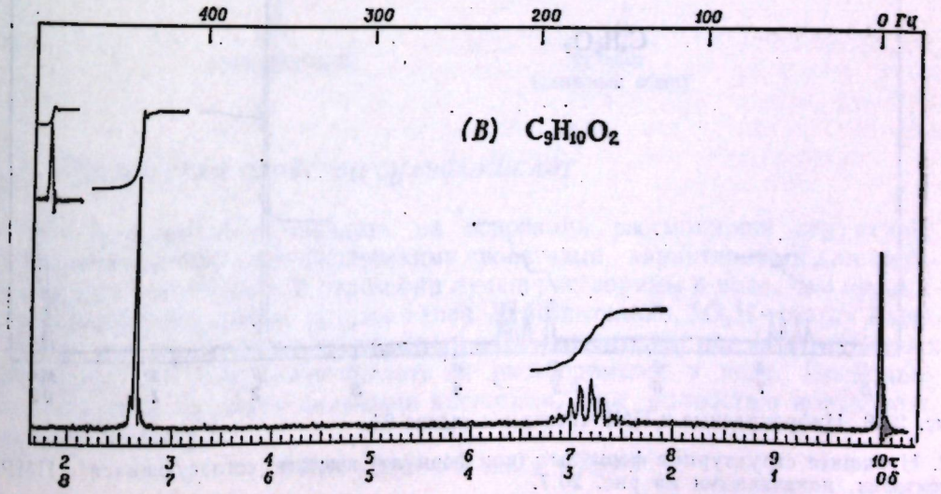


Рис. 20.6. ПМР-спектры к задаче 21.

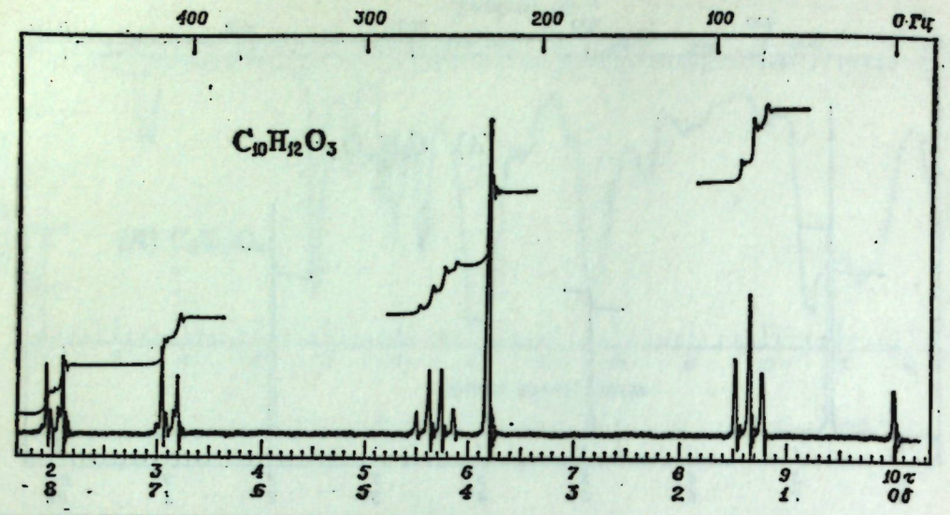
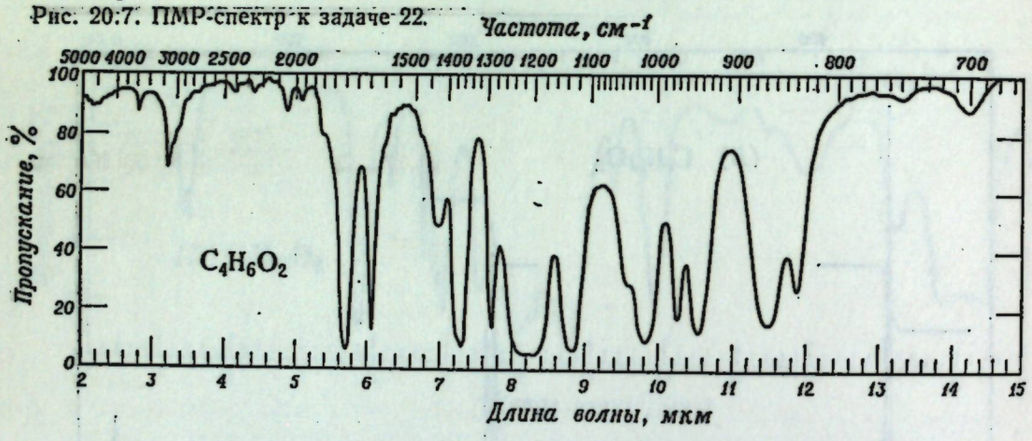


Рис. 20.7. ПМР-спектр к задаче 22.



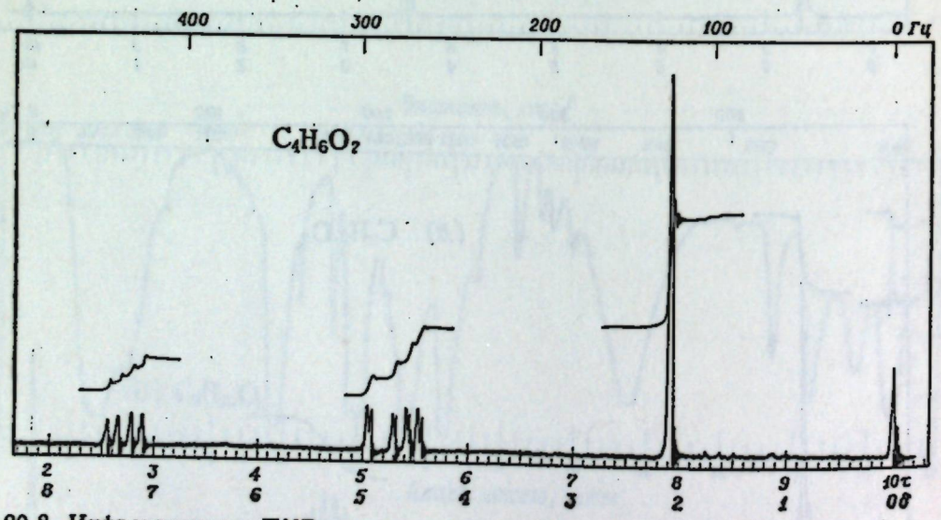


Рис. 20.8. Инфракрасные и ПМР-спектры к задаче 23.

22. Напишите структурные формулы (или формулу) веществ, согласующихся с ПМР-спектрами, показанными на рис. 20.7.

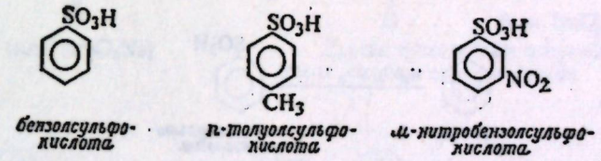
23. Напишите структурную формулу вещества А на основании данных его ИК- и ПМР-спектров, приведенных на рис. 20.8.

21 | Сульфокислоты и их производные

21.1. Структура и номенклатура сульфокислот

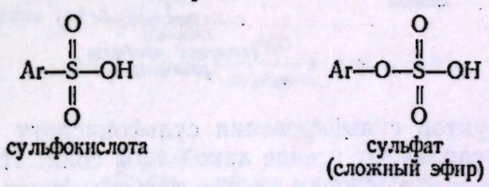
Помимо карбоновых кислот существует еще один класс важных органических кислот — **сульфокислоты**. Мы в основном будем рассматривать ароматические сульфокислоты, поскольку именно они чаще всего встречаются.

Общая формула ароматических сульфокислот $ArSO_3H$. Их названия образуются путем прибавления окончания *сульфокислота* к названию ароматического соединения, в молекулу которого введена сульфогруппа.



бензолсульфокислота · *п-толуолсульфокислота* · *м-нитробензолсульфокислота*

Не следует путать сульфокислоты, у которых атом углерода непосредственно связан с атомом серы, с эфирами серной кислоты, у которых атом углерода связан с атомом кислорода



21.2. Физические свойства сульфокислот

Как и можно было ожидать на основании рассмотрения структуры, сульфокислоты обладают физическими свойствами, характерными для сильнополярных соединений. В целом они лучше растворимы в воде, чем органические соединения любых других типов. Действительно, SO_3H-группу очень часто вводят в большие молекулы (например, красителей или лекарственных препаратов) для того, чтобы сделать их растворимыми в воде. Поскольку сульфокислоты являются сильными кислотами, они полностью ионизованы в водных растворах.

$$ArSO_3H + H_2O \longrightarrow ArSO_3^- + H_3O^+$$

Они растворимы также в некоторых других полярных растворителях, включая серную кислоту, в которой их получают, но не растворимы в обычных

органических растворителях. Сульфокислоты мало летучи и, как правило, при нагревании разлагаются ниже температур кипения.

Соли легко образуются из этих сильно кислых соединений при обработке основаниями. Сульфокислоты обычно бывают очень вязкими и их трудно очищать. Поэтому сульфокислоты удобно выделять в виде солей и часто их используют именно в этой форме.

21.3. Методы синтеза сульфокислот

Ароматические сульфокислоты почти всегда получают прямым сульфированием обычно дымящей серной кислотой. Если необходимо получить хлорангидрид кислоты, то группу SO_2Cl можно ввести в одну стадию путем обработки ароматического соединения хлорсульфоновой кислотой $ClSO_3H$.

МЕТОДЫ СИНТЕЗА АРОМАТИЧЕСКИХ СУЛЬФОКИСЛОТ

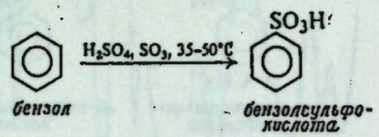
Сульфирование

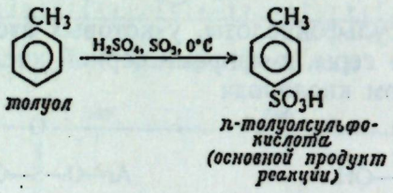
$$ArH + H_2SO_4 \xrightarrow{SO_3} ArSO_3H + H_2O$$

$$ArH + 2ClSO_3H \longrightarrow \underset{\text{сульфохлорид}}{ArSO_2Cl} + HCl + H_2SO_4$$

(хлорсульфоновая кислота)

Примеры:





Из смеси продуктов сульфирования сульфокислоту чаще всего выделяют, очищают и используют в виде какой-либо соли. Наиболее общеприменимый метод выделения основан на том, что сульфонат кальция или бария заметно лучше растворим в воде, чем сульфат кальция или бария.

Реакционную смесь продуктов сульфирования выливают в воду и раствор нейтрализуют добавлением карбоната кальция; нерастворимый сульфат кальция и избыток карбоната кальция удаляют фильтрованием. Образующийся раствор кальциевой соли сульфокислоты осторожно обрабатывают необходимым количеством карбоната натрия, после чего удаляют нерастворимый карбонат кальция фильтрованием. Упаривание фильтрата дает натриевую соль сульфокислоты. (В этой методике вместо карбоната кальция можно использовать гидроокись кальция или бария или карбонат бария.)

Задача 21.1. Напишите уравнение всех реакций, протекающих в процессе выделения натриевой соли сульфокислоты.

Задача 21.2. Опишите получение свободной сульфокислоты из раствора ее кальциевой или бариевой соли.

21.4. Реакции сульфокислот

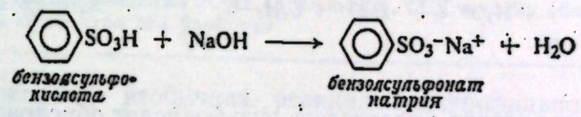
Наиболее важные реакции ароматических сульфокислот приведены ниже.

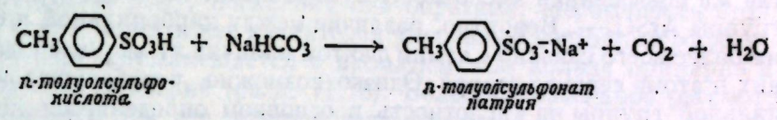
РЕАКЦИИ АРОМАТИЧЕСКИХ СУЛЬФОКИСЛОТ

1. Кислотность. Образование солей (разд. 21.4 и 21.10)

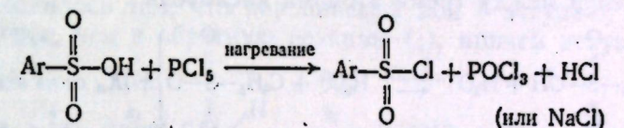
$$ArSO_3H + H_2O \longrightarrow ArSO_3^- + H_3O^+ \quad \textit{полная ионизация}$$

Примеры:



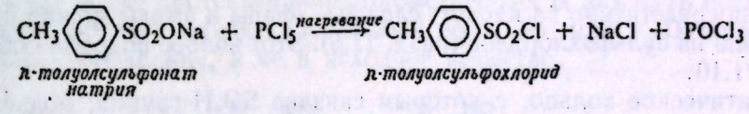


2. Превращение в хлорангидриды сульфокислот (разд. 21.6)



Другие производные получаются из хлорангидридов

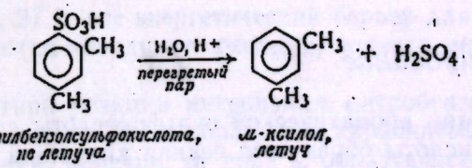
Примеры:



3. Десульфирование (разд. 21.5)

$$ArSO_3H + H_2O \xrightarrow[\text{нагревание}]{H_2O} ArH + H_2SO_4$$

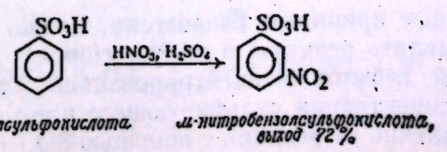
Примеры:



4. Замещение в кольцо (разд. 21.4)

Группа $-SO_3H$ дезактивирует кольцо и ориентирует в *мета*-положение при реакциях электрофильного замещения в ароматическом ряду.

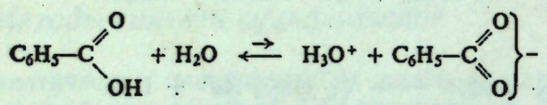
Пример:



5. Сплавление со щелочью. Получение фенолов (разд. 25.6)

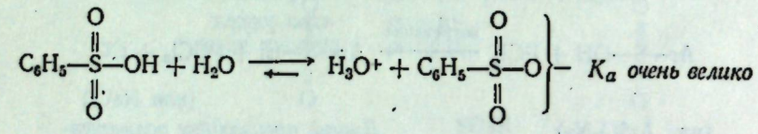
$$ArSO_3Na + NaOH \xrightarrow[\text{нагревание}]{\text{сильное}} Na_2SO_3 + ArONa \xrightarrow{H^+} \underset{\text{фенол}}{ArOH}$$

Мы уже знаем, что кислотность карбоновых кислот связана с влиянием ацильной группы RCO— на легкость отрыва протона от OH-группы; отрицательный заряд карбоксилат-аниона распределяется между двумя атомами кислорода (разд. 18.13)



$$K_a = 6{,}3\cdot10^{-5}$$

Точно так же повышенная кислотность сульфокислот обусловлена влиянием сульфогруппы $ArSO_2$—. Вероятно, различие между карбонильной и сульфогруппами более всего связано с самим фактом наличия атома углерода в первой из них и атома серы во второй. Однако возможно, что большее влияние сульфонильной группы на кислотность в основном определяется наличием двух атомов кислорода; вследствие этого отрицательный заряд в сульфонат-ионе распределен между тремя атомами кислорода



K_a *очень велико*

Хотя наличие двух атомов кислорода в сульфогруппе способствует ионизации водорода, они затрудняют замещение OH-группы. Из числа функциональных производных сульфокислот только хлорангидриды можно получить непосредственно из кислот; сложные эфиры и амиды можно синтезировать лишь из сульфохлоридов (разд. 21.6). Этот вопрос подробно обсужден в разд. 21.10.

Ароматическое кольцо, с которым связана SO_3H-группа, подвергается электрофильному замещению так, как этого следовало ожидать от кольца, несущего сильную электроноакцепторную группу: с дезактивацией кольца и *мета*-ориентацией замещения. Один из частных видов реакции замещения, приводящей к замещению самой SO_3H-группы, обсужден в следующем разделе.

21.5. Десульфирование

При нагревании ароматической сульфокислоты при 100—175 °C с водным раствором кислоты образуется серная кислота и ароматический углеводород. Это реакция (*десульфирование*) обратна реакции сульфирования, с помощью которой была получена сульфокислота.

$$\underset{\substack{\text{углеводо-}\\\text{род, } летуч}}{ArH} + H_2SO_4 \overset{H^+}{\rightleftharpoons} \underset{\substack{\text{сульфокисло-}\\\text{та, } нелетуча}}{ArSO_3H} + H_2O$$

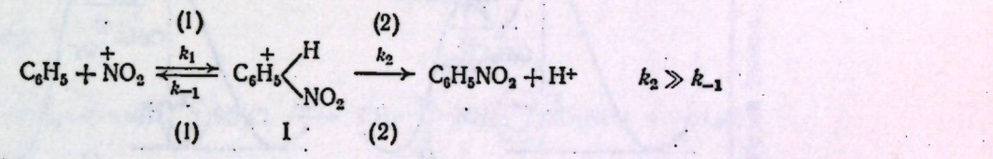
Используя обычные принципы равновесия, можно подобрать условия, которые будут направлять реакцию в любую сторону. Для сульфирования используют большой избыток концентрированной или дымящей серной кислоты; высокая концентрация сульфирующего агента и малая концентрация воды (или ее удаление из реакции с помощью SO_3) сдвигают равновесие

в сторону сульфокислоты. Для десульфирования используют разбавленную кислоту и часто пропускают перегретый пар через реакционную смесь; высокая концентрация кислоты и удаление относительно летучего углеводорода перегонкой с паром сдвигают равновесие в сторону углеводорода.

Задача 21.3. В разд. 11.9 приведен механизм сульфирования. а) Напишите все стадии механизма десульфирования. б) К какому общему классу органических реакций принадлежит реакция десульфирования? Что является атакующим агентом?
Задача 21.4. Обработка *сульфаниловой кислоты* (*n*-$H_2NC_6H_4SO_3H$) 3 молями брома дает 2,4,6-триброманилин. При обработке 4-оксибензол-1,3-дисульфокислоты азотной кислотой образуется пикриновая кислота (2,4,6-тринитрофенол). а) Напишите наиболее вероятный механизм замещения SO_3H на Br и NO_2. б) К какому общему классу органических реакций относятся эти реакции?

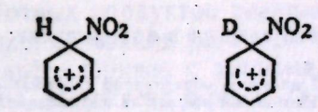
Сульфирование — необычная реакция электрофильного замещения в ароматическом ряду, поскольку она обратима. Необычность этой реакции также в том, что для нее характерен умеренный изотопный эффект: обычный водород (протий) замещается в ароматическом кольце примерно в два раза быстрее, чем дейтерий (разд. 11.13). Более внимательное рассмотрение показывает, что эти два фактора взаимосвязаны.

Напомним, что в реакции нитрования изотопный эффект не наблюдается. Это объяснялось тем, что карбониевый ион I вступает в реакцию (2) гораздо быстрее, чем в обратную реакцию (1), причем несущественно, что



$$k_2 \gg k_{-1}$$

реакция (2) может протекать немного быстрее для H или чуть медленнее для D. Каждый образующийся карбониевый ион I (H) или I (D) превращается в конечное соединение, а не в исходное вещество.

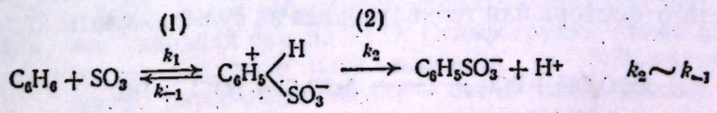


I (H) I (D)

Это показано на рис. 21.1, где энергетический барьер для перехода вправо от карбониевого иона (по координате реакции) гораздо меньше, чем барьер для перехода влево.

В реакции, обратной реакции нитрования, нитробензол протонируется [реакция, обратная реакции (2)] и образуется карбониевый ион I. Однако последний не отличается, конечно, от иона I, образующегося при нитровании, и поэтому превращается аналогичным образом, т. е. дает снова нитробензол. Нитрование не является обратимым процессом.

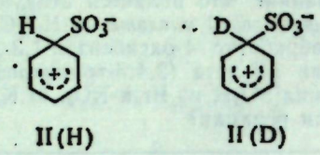
Однако сульфирование представляет собой обратимую реакцию; этот факт свидетельствует о том, что карбониевый ион II может отщеплять SO_3, в результате чего образуется бензол.



$$k_2 \sim k_{-1}$$

II

Очевидно, в этом случае реакция (2) протекает не намного быстрее, чем обратная реакция (1). При сульфировании энергетические барьеры по обе стороны от карбониевого иона имеют примерно одинаковую высоту, и некоторые ионы переходят через один из них, а другие — через второй. Далее, независимо от того, является ли карбониевый ион дейтерированным или нет — II (D) или II (H), — энергетический барьер для перехода влево останется тем же самым



II (H) II (D)

Однако для перехода вправо необходим разрыв углерод-водородной связи и для этого процесса барьер для карбониевого иона II (D) будет выше, чем для иона II (H). Поэтому большая часть дейтерированных ионов по срав-

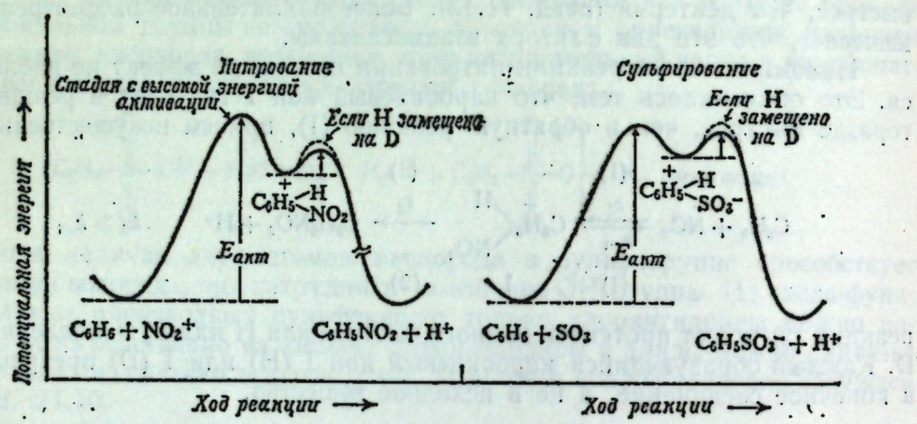


Рис. 21.1. Изменение потенциальной энергии в ходе реакции: сравнение нитрования и сульфирования.

При нитровании лимитирующей стадией является образование карбониевого иона; все ионы карбония превращаются в конечное соединение. Изотопный эффект не наблюдается; нитрование — необратимая реакция.

При сульфировании некоторая часть карбониевых ионов превращается в конечное соединение, а часть — в исходное вещество. Наблюдается изотопный эффект; сульфирование — обратимая реакция.

нению с недейтерированными превращается в исходное вещество и в целом сульфирование для дейтерированного бензола будет протекать медленнее. Таким образом, форма потенциальной кривой на рис. 21.1 позволяет объяснить не только обратимость реакции сульфирования, но также и наблюдаемый изотопный эффект.

21.6. Сульфохлориды

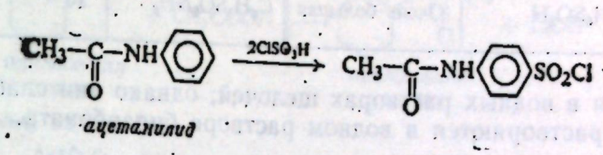
Сульфохлориды (хлорангидриды сульфокислот) получают действием пятихлористого фосфора или тионилхлорида на сульфокислоты или их соли.

$$\underset{\text{(или } ArSO_3Na)}{ArSO_2OH} + PCl_5 \xrightarrow{\text{нагревание}} \underset{\text{сульфохлорид}}{ArSO_2Cl} + POCl_3 + \underset{\text{(или NaCl)}}{HCl}$$

Иногда ароматические углеводороды непосредственно превращают в сульфохлориды при обработке избытком хлорсульфокислоты $ClSO_3H$

$$ArH \xrightarrow{ClSO_3H} \underset{+\,HCl}{ArSO_3H} \xrightarrow{ClSO_3H} ArSO_2Cl + H_2SO_4$$

Например:



ацетанилид

Сульфохлориды — важные промежуточные соединения при синтезе других функциональных производных, поскольку последние нельзя получить прямо из сульфокислот. Сульфохлориды реагируют со спиртами или фенолами, давая сложные эфиры, и с аммиаком, давая амиды

$$\underset{\text{или Ar'OH}}{ArSO_2Cl + ROH} \xrightarrow[\text{или пиридин}]{\text{водн. щелочь}} \underset{\text{эфир сульфокислоты}}{ArSO_2OR \text{ или } ArSO_2OAr'} + Cl^- + H_2O$$

$$ArSO_2Cl + 2NH_3 \longrightarrow \underset{\text{сульфамид}}{ArSO_2NH_2} + NH_4Cl$$

Например:

В подобных реакциях сульфохлориды менее активны, чем хлорангидриды ароматических карбоновых кислот. Для ускорения реакции и предотвращения образования побочных продуктов реакцию со спиртами или фенолами проводят в присутствии основания (метод Шоттена — Баумана, разд. 20.8). (Важная реакция сульфохлоридов с аминами, приводящая к замещенным амидам сульфокислоты, обсуждена в разд. 23.13.)

21.7. Амиды сульфокислот

Амиды сульфокислот (сульфамиды) гидролизуются на сульфокислоты и аммиак действием горячего водного раствора кислоты, а не основанием. Реакция происходит медленнее, чем соответствующий гидролиз амидов карбоновых кислот.

$$\underset{\substack{\text{амид сульфо-}\\\text{кислоты}}}{ArSO_2NH_2} + H_2O \xrightarrow[\text{нагревание}]{75\%\text{-ная } H_2SO_4} \underset{\substack{\text{сульфо-}\\\text{кислота}}}{ArSO_3H} + NH_4^+$$

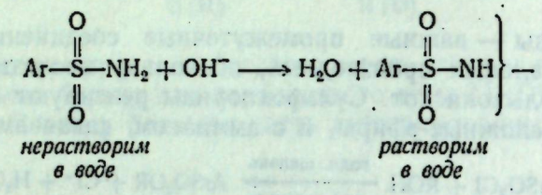
Сульфокислоты — более сильные кислоты, чем карбоновые кислоты; сульфогруппа $ArSO_2$ более эффективно способствует удалению протона от сульфогруппа $ArSO_2$ более эффективно способствует удалению протона от группы OH, чем ацильная группа RCO. Сульфогруппа также более эффективно способствует удалению иона водорода от NH_2-группы амидов (табл. 21.1). Амиды карбоновых кислот — очень слабо кислые вещества и в заметной степени не реагируют с концентрированными растворами щелочей. Напротив, сульфамиды проявляют заметную кислотность и легко

Таблица 21.1

Кислотность карбоновых и сульфокислот и их производных

Кислота	K_a	Амид	K_a
C_6H_5COOH	$6{,}3\cdot10^{-5}$	$C_6H_5CONH_2$	10^{-14} — 10^{-15}
$C_6H_5SO_3H$	Очень большая	$C_6H_5SO_2NH_2$	10^{-10}

растворяются в водных растворах щелочей; однако они слабее карбоновых кислот и не растворяются в водном растворе бикарбоната.



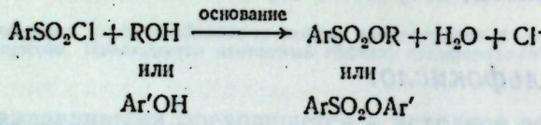
Использование кислотности сульфамидов в пробе Хинсберга обсуждено в разд. 23.13.

Задача 21.5. Хотя амиды карбоновых кислот — очень слабые кислоты ($K_a = 10^{-14}$—10^{-15}), они гораздо более сильные кислоты, чем аммиак ($K_a = 10^{-33}$) или амины RNH_2. Как вы можете это объяснить? (*Указание*: см. разд. 18.13.)

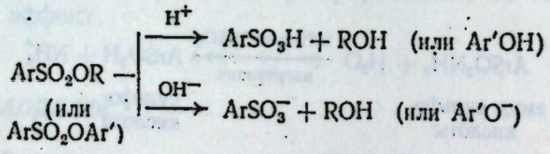
Задача 21.6. Диацетамид $(CH_3CO)_2NH$ — гораздо более сильная кислота ($K_a = 10^{-11}$), чем ацетамид ($K_a = 8{,}3\cdot10^{-16}$), и примерно сравним по кислотности с бензолсульфамидом ($K_a = 10^{-10}$). Как вы можете это объяснить?

21.8. Эфиры сульфокислот

Эфиры сульфокислот получают взаимодействием сульфохлоридов со спиртами или фенолами обычно в присутствии оснований (разд. 21.6); их нельзя получить непосредственно из сульфокислот.

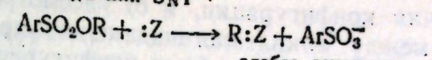


Эфиры сульфокислот гидролизуются в сульфокислоты и оксисоединения при нагревании с водными растворами кислот или оснований

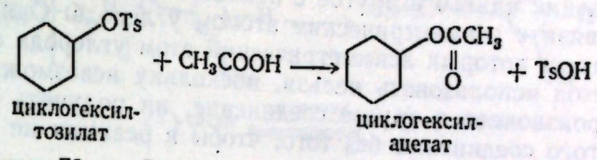


Алкиловые эфиры сульфокислот (алкилсульфонаты) часто используют вместо алкилгалогенидов, чаще всего при изучении механизмов реакции, но также и в синтезе. Сульфонат-ионы — это анионы сильных кислот, и поэтому они являются слабыми основаниями и, следовательно, как и галогенид-ионы, хорошими уходящими группами в реакциях нуклеофильного замещения или элиминирования.

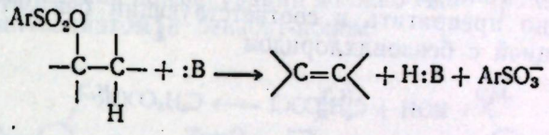
Нуклеофильное замещение: S_N2 или S_N1



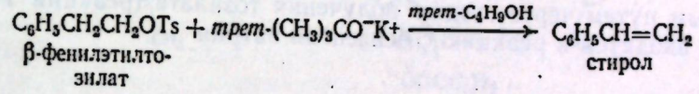
Пример:



Элиминирование: E2 или E1



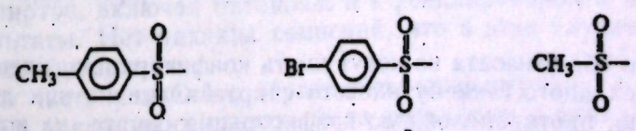
Пример:



Алкилсульфонаты имеют вполне определенные преимущества перед алкилгалогенидами в реакциях, где существенна стереохимия. Это преимущество связано не с реакциями этих эфиров, а с особенностями их *синтеза*. Независимо от того, используют ли при исследовании реакции замещения или элиминирования алкилгалогениды или алкилсульфонаты, почти во всех случаях исходным веществом служит спирт. Алкиловые эфиры сульфокислот *обязательно* получают из спирта, а алкилгалогенид почти всегда *стремятся* получить из спирта. Именно на стадии спирта возможно провести разделение антиподов или диастереомеров, а лишь затем спирт превращают в галогенид или сульфонат, проводят исследуемую реакцию и изучают ее продукты.

Как показано в следующем разделе, получение галогенида из спирта всегда сопровождается разрывом углерод-кислородной связи и, следовательно, возможно обращение конфигурации и рацемизация. Получение эфиров сульфокислот не сопровождается разрывом углерод-кислородной связи и, следовательно, происходит с полным сохранением конфигурации; проводя реакцию с данным сульфонатом, мы точно знаем его стереохимию.

Чаще всего используются эфиры *п*-толуолсульфокислоты — *п*-толуолсульфонаты. *п*-Толуолсульфогруппу часто называют тозилом и обозначают Ts; тогда *п*-толуолсульфохлорид будет называться *тозилхлоридом* (TsCl), а *п*-толуолсульфонаты — *тозилатами* (TsOR)



21.9. Стереохимическое обращение

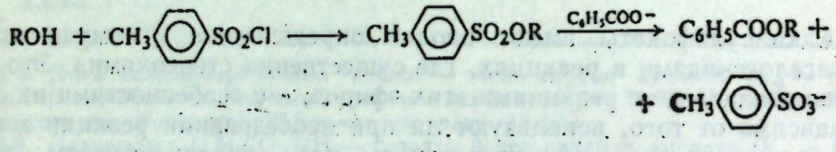
В настоящем разделе рассмотрены некоторые реакции алкилтозилатов (алкил-*п*-толуолсульфонатов); при этом преследуются две цели: а) рассмотреть некоторые данные, которые однозначно подтверждают факт стереохи-

мического обращения конфигурации, и б) рассмотреть конфигурационные взаимоотношения между алкилгалогенидами и другими соединениями. В разд. 7.4 было показано, что в общем конфигурационные взаимоотношения между двумя оптически активными соединениями устанавливаются путем превращения одного в другое с помощью реакций, в которых не затрагиваются связи с асимметрическим атомом углерода. Однако для галогенпроизводных, у которых асимметрический атом углерода связан с галогеном, этот метод использовать нельзя, поскольку невозможно ни превратить галогенпроизводное в другое соединение, ни получить галогенпроизводное из другого соединения без того, чтобы в реакции не затрагивалась связь углерод — галоген.

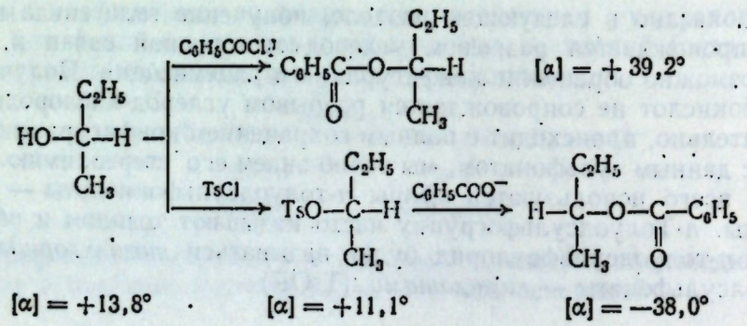
Спирт можно превратить в соответствующий бензоат двумя путями: а) прямой реакцией с бензоилхлоридом

$$ROH + C_6H_5COCl \longrightarrow C_6H_5COOR$$

б) обходным путем через стадию получения тозилата (реакция TsCl), который затем вводится в реакцию с бензоатом натрия



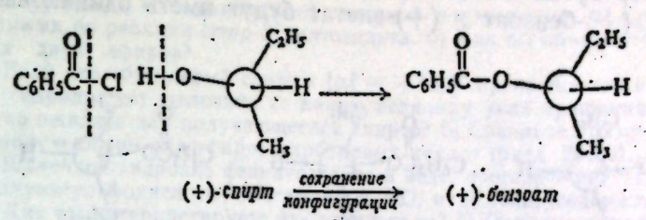
Когда эти реакции были проведены с оптически активным *втор*-бутиловым спиртом, то оказалось, что *втор*-бутилбензоаты, получаемые двумя различными путями, имели противоположные знаки вращения: один из эфиров вращал плоскость поляризации света вправо, а другой — почти на такой же угол влево.



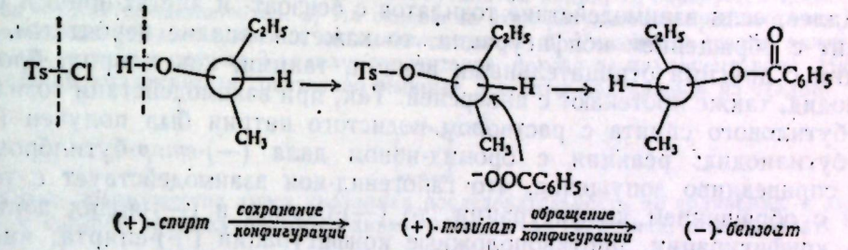
Очевидно, что оба бензоата не могут иметь конфигурацию, идентичную конфигурации исходного *втор*-бутилового спирта. Один из них должен иметь конфигурацию, противоположную конфигурации спирта, из которого получали эти производные, и, следовательно, одна из схем реакции включает стадию обращения конфигурации.

В какой же реакции произошло обращение конфигураций? В реакции спирта с хлористым бензоилом или в его реакции с тозилхлоридом происходит разрыв связи водород — кислород с образованием хлористого водорода и сложного эфира; кислород-углеродная связь исходного спирта при этом должна была оставаться незатронутой. Поскольку связи с асимметрическим атомом углерода при этом не разрываются, то эти стадии должны протекать

с сохранением конфигурации



В таком случае обращение конфигурации должно было произойти в реакции между *втор*-бутилтозилатом и бензоат-ионом



Превращение (+)-спирта как в (+)-, так и в (—)-бензоат показывает, что в какой-то из реакций происходит обращение конфигурации; более внимательное рассмотрение протекающих реакций позволяет выяснить, в какой именно оно произошло.

Бензоат при взаимодействии с бензоилхлоридом должен был образоваться с полным сохранением конфигурации. Поскольку бензоат, получающийся в другой последовательности реакций, имеет вращение почти той же величины (хотя и противоположное по знаку), он должен был образоваться почти с полным обращением конфигурации. Таким образом, реакция бензоат-иона с *втор*-бутилтозилатом является типичной S_N2-реакцией, включающей атаку по асимметрическому атому углерода во *втор*-бутильной группе с замещением тозилат-иона.

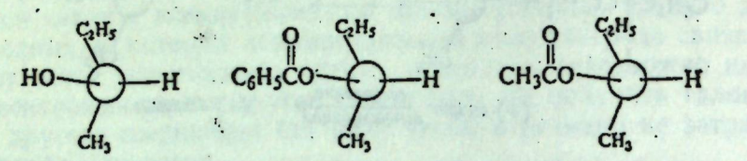
Аналогичная последовательность реакций была проведена в ходе превращения оптически активного *втор*-бутилового спирта в ацетат: в одном случае прямым действием уксусного ангидрида, а в другом — реакцией ацетата натрия с *втор*-бутилтозилатом. Были получены точно такие же результаты; очевидно, атака ацетат-иона по *втор*-бутилтозилату протекает с обращением конфигурации.

Аналогичные исследования были проведены с рядом других оптически активных спиртов, включая октанол-2 и 1-фенилпропанол-2; были получены те же результаты. Нет никаких сомнений, что в этих случаях происходит обращение конфигурации.

Бóльшая часть реакций с обращением конфигурации, с которыми мы встречались в предыдущих главах, была реакциями с алкилгалогенидами. Мы считали, что эти реакции протекали с обращением конфигурации, поскольку получаемые соединения имели конфигурации, противоположные конфигурациям исходных галогенидов. Познакомимся теперь с некоторыми данными, доказывающими, что эти конфигурации являются действительно противоположными.

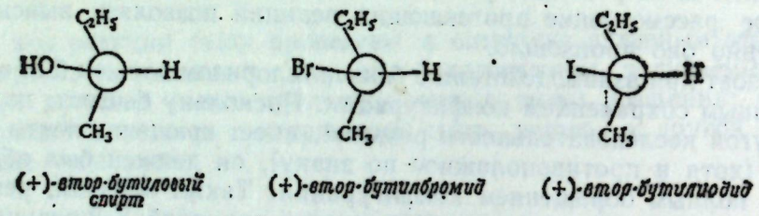
Как бензоат, так и ацетат, получаемые из (+)-*втор*-бутилового спирта через стадию образования тозилата, являются производными (—)-ряда. Поскольку эти реакции протекают с обращением конфигурации, то (—)-бензоат и (—)-ацетат будут иметь конфигурации, противоположные конфигу-

рации (+)-*втор*-бутилового спирта, или, что то же самое, (+)-*втор*-бутиловый спирт, (+)-бензоат и (+)-ацетат будут иметь одинаковые конфигурации



(+)-*втор*-бутиловый спирт (+)-*втор*-бутилбензоат (+)-*втор*-бутилацетат

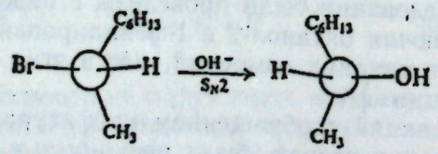
Далее, если взаимодействие тозилатов с бензоат- и ацетат-ионами происходит с обращением конфигурации, то кажется вполне вероятным, что реакции с другими отрицательными ионами, такими, как хлорид, бромид или иодид, также протекают с инверсией. Так, при взаимодействии тозилата *втор*-бутилового спирта с раствором иодистого натрия был получен (—)-*втор*-бутилиодид; реакция с бромид-ионом дала (—)-*втор*-бутилбромид. Если справедливо допущение, что галогенид-ион взаимодействует с тозилатом с обращением конфигурации, то (—)-бромид и (—)-иодид должны иметь конфигурации, противоположные конфигурации (+)-спирта; иными словами, (+)-спирт, (+)-бромид и (+)-иодид имеют одинаковые конфигурации



(+)-*втор*-бутиловый спирт (+)-*втор*-бутилбромид (+)-*втор*-бутилиодид

Аналогичным образом, с использованием реакции с тозилатами была установлена взаимозависимость между другими спиртами и соответствующими галогенидами.

Если известно, что, скажем, (+)-2-бромоктан имеет ту же конфигурацию, что и (+)-октанол-2, то S_N2-реакция, при которой (+)-бромид реагирует с гидроксил-ионом и дает (—)-спирт, должна относиться к реакциям с обращением конфигурации



(+)-2-*бромоктан* (—)-*октанол*-2

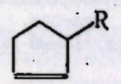
Конфигурационная взаимозависимость между галогенидами и спиртами, а через спирты и со многими другими соединениями установлена не столь надежно, как для реакций, в которых не затрагивается связь с асимметрическим атомом углерода. Конфигурационные отнесения галогенидов основаны на предположении, что галогенид-ионы реагируют аналогично ацетат- и бензоат-ионам. В настоящее время нет серьезных оснований для того, чтобы усомниться в справедливости такого допущения.

Задача 21.7. Реакция α-фенилэтилтозилата с ацетат-ионом протекает с частичным обращением конфигурации и со *значительной степенью рацемизации*. а) Сравните этот результат с данными по реакции *втор*-бутилтозилата. б) Как вы объясните различие в поведении этих двух эфиров?

Задача 21.8. Если *втор*-бутиловый спирт с $[\alpha] = +13{,}8^\circ$ превращается в тозилат и полученный эфир гидролизуют щелочью, то какую величину угла вращения $[\alpha]$, по вашему мнению, можно ожидать для получающегося спирта? б) Сравните это предсказание с результатами, полученными для эфиров карбоновых кислот (разд. 20.16).

Задача 21.9. Щелочной гидролиз фенилтозилата в воде, обогащенной ^{18}O, приводит к получению *п*-толуолсульфокислоты, обогащенной ^{18}O, и фенола, содержащего немеченый кислород. а) Как вы интерпретируете эти результаты? б) Одинаково или различно поведение алкил- и арилсульфонатов? в) Сравните поведение алкил- и арилсульфонатов с поведением алкил- и арилгалогенидов?

Задача 21.10. Когда *транс*-2-метилциклопентанол обрабатывают тозилхлоридом, а на полученный продукт далее действуют *трет*-бутилатом калия, то образуется единственный алкен — 3-метилциклопентен. а) На основании этих результатов предположите, какова *стереохимия (E2) отщепления от алкилтозилата*? б) Указанная стадия является последней стадией в синтезе 3-алкилциклопентенов, исходя из циклопентанона. Напишите все стадии этого синтеза, тщательно выбирая реагенты для каждой из стадий.



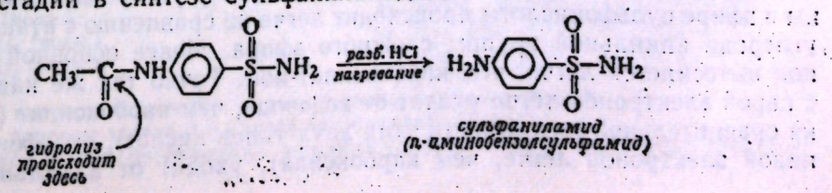
в) Какие преимущества имеет указанная последовательность по сравнению с аналогичной, в которой промежуточным соединением является галогенид, а не тозилат?

21.10. Сравнение производных сульфокислот с производными карбоновых кислот

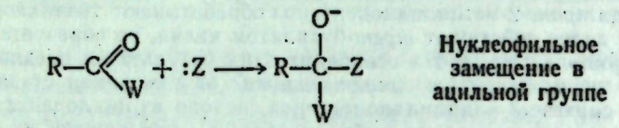
В заключение сравним сульфокислоты и их производные с карбоновыми кислотами и их производными. Различие между двумя группами соединений связано с различием в эффектах, оказываемых сульфо- ($ArSO_2$) и ацильной (RCO или ArCO) группами. Основное различие, безусловно, связано с тем, что эти две группы содержат различные элементы; в одном случае *серу*, в другом — *углерод*. Однако, помимо этого, различие также обусловлено наличием в сульфогруппе двух атомов кислорода, а в ацильной — лишь одного.

Сульфогруппа оказывает более сильное влияние, увеличивая кислотность OH- или NH_2-групп, по сравнению с ацильной группой. Так, сульфокислоты — более сильные кислоты, чем карбоновые кислоты, а сульфамиды — более сильные кислоты, чем амиды карбоновых кислот. В сульфогруппе имеются два атома кислорода, способствующие рассредоточению отрицательного заряда аниона, а в ацильной группе — только один.

Замещение групп OH, Cl, NH_2, OR или OAr′ происходит значительно труднее в том случае, если эти группы связаны с сульфогруппой, а не с ацильной группой. Взаимопревращение сульфокислот и их производных протекает с бо́льшим трудом, чем взаимопревращение карбоновых кислот и их производных. Сульфокислоты нельзя непосредственно превратить в амиды производных. Сульфокислоты реагируют гораздо медленнее, чем ацилхлориды, или эфиры; сульфохлориды реагируют с водой, аммиаком, спиртами и фенолами. Сульфамиды значительно труднее гидролизуются, чем амиды карбоновых кислот; это показано на примере последней стадии в синтезе сульфаниламида.



Нуклеофильная атака по тригональному атому углерода ацильной группы (разд. 20.4) относительно незатруднена; она включает стадию временного присоединения четвертой группы — нуклеофильного реагента. Нуклеофильная атака по тетраэдрическому атому серы сульфогруппы более затруднена, поскольку она включает стадию временного присоединения *пятой* группы. Тетраэдрический атом углерода ацильного интермедиата образуется с использованием разрешенного октета электронов; хотя сера способна использовать в образовании ковалентных связей более восьми электронов, подобная конфигурация менее устойчива, чем октет. Следовательно, пространственные и электронные факторы действуют так, что сульфосоединения оказываются менее активными, чем ацильные производные.

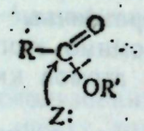


Нуклеофильное замещение в ацильной группе

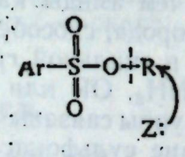


Нуклеофильное замещение в сульфогруппе

Выше уже говорилось о том, что в результате реакций с нуклеофилами эфиры карбоновых кислот обычно подвергаются расщеплению по связи кислород — ацильная группа



Эфиры сульфокислот, с другой стороны, обычно расщепляются по связи кислород — алкильная группа



Иллюстрацией может служить реакция с обращением конфигурации, описанная в последнем разделе. Сульфонат-ион вытесняется из алкилсульфонатов примерно так же, как галогенид-ион из алкилгалогенидов.

В этом случае проявляется действие двух факторов. Во-первых, атака по атому серы в большей степени затруднена, чем по атому углерода карбонильной группы, и, во-вторых, атака по атому углерода алкильной группы в эфире сульфокислоты происходит легче по сравнению с атакой по атому углерода алкильной группы сложного эфира. Менее основной сульфонат-ион вытесняется легче, чем карбоксилат-ион. Точно так же как сульфонат с парой электронов легче уходит от водорода, чем карбоксилат (что следует из сравнительной кислотности этих двух типов кислот), сульфонат со своей парой электронов легче, чем карбоксилат, уходит от алкильной группы.

В общем случае справедливо утверждение, что менее основная из двух групп является лучшей уходящей группой. Хороший пример этому мы наблюдали в реакциях спиртов (разд. 16.3): слабое основание H_2O вытесняется из протонированного спирта, в то время как сильное основание OH^- не может быть вытеснено из молекулы самого спирта. Аналогия в поведении алкилсульфонатов и алкилгалогенидов кажется вполне объяснимой, если учесть низкую основность как сульфонат-иона, так и галогенид-иона.

Задача 21.11. Алкилсульфаты $ROSO_2OR$ — хорошие алкилирующие агенты, и их часто используют для тех же целей, что и алкилгалогениды; так, например, диметилсульфат $CH_3OSO_2OCH_3$ реагирует с фенолом в щелочной среде с образованием эфира, анизола $C_6H_5OCH_3$. Можно ли было предсказать подобное поведение алкилсульфатов?

21.11. Анализ сульфокислот

Для сульфокислот характерны следующие особенности: наличие атома серы, высокая кислотность и растворимость в воде. Их идентифицируют превращением в сульфохлориды и сульфамиды.

Функциональные производные сульфокислот анализируют практически так же, как производные карбоновых кислот (разд. 20.27).

21.12. Спектральный анализ сульфокислот

Очень кислый протон SO_3H-группы, подобно протонам карбоновых кислот, фенолов и енолов, появляется в ЯМР-спектре в области слабого поля (τ от —2 до —1; δ 11—12). В ИК-спектре О—Н-полоса сульфокислот появляется при 3100—3450 $см^{-1}$, т. е. примерно в области полос О—Н для спиртов и фенолов.

ЗАДАЧИ

1. Напишите структурные формулы следующих соединений:
   а) *м*-бензолдисульфокислоты,
   б) *п*-толуолсульфамида,
   в) бензолсульфохлорида,
   г) *м*-бромбензолсульфоната натрия,
   д) сульфаниловой кислоты,
   е) изопропилтозилата.
2. Напишите структурные формулы и назовите основные продукты реакции сульфирования следующих веществ:
   а) толуола,
   б) хлорбензола,
   в) нитробензола,
   г) *м*-ксилола,
   д) *п*-ксилола,
   е) *о*-нитрофенола,
   ж) анизола,
   з) *п*-крезола (*п*-$CH_3C_6H_4OH$),
   и) *п*-нитротолуола,
   к) бензолсульфокислоты.
3. Напишите структурные формулы основных органических продуктов, образующихся при реакциях (в тех случаях, когда они будут происходить) бензолсульфокислоты со следующими веществами:
   а) H_2O,
   б) NaOH (водн.) на холоду,
   в) продуктом реакции (б), сплавленным с NaOH,
   г) NaCN (водн.),
   д) $NaHCO_3$ (водн.),
   е) $Ba(OH)_2$ (водн.),
   ж) PCl_5,
   з) NH_3 (водн.),
   и) C_2H_5OH,
   к) дымящей серной кислотой, нагревание,
   л) HNO_3, H_2SO_4,
   м) Br_2, Fe,
   н) CH_3Cl, $AlCl_3$,
   о) $ClSO_3H$.
4. Ответьте на вопросы задачи 3 в случае бензолсульфоната натрия.
5. Ответьте на вопросы задачи 3 в случае бензолсульфохлорида.
6. Приведите все стадии превращения *п*-толуолсульфокислоты в следующие вещества:

а) *п*-толуолсульфонат натрия,
б) *п*-толуолсульфонат кальция,
в) *п*-толуолсульфохлорид,
г) *п*-толуолсульфамид,
д) этил-*п*-толуолсульфонат,
е) *п*-крезол (*п*-$CH_3C_6H_4OH$),
ж) толуол,
з) 4-метил-3-нитробензолсульфокислоту,
и) *о*-бромтолуол,
к) *п*-метиланизол,
л) *п*-$HO_3SC_6H_4COOH$,
м) *п*-крезил-*п*-толуолсульфонат.

7. Укажите все стадии возможного лабораторного синтеза следующих веществ из бензола и (или) толуола, используя необходимые неорганические и алифатические реагенты:
а) *м*-хлорбензолсульфохлорида,
б) *п*-бромбензолсульфамида,
в) *п*-крезола (*п*-$CH_3C_6H_4OH$),
г) *м*-$HO_3SC_6H_4COOH$,
д) резорцина [*м*-$C_6H_4(OH)_2$],
е) фенил-*п*-толуолсульфоната,
ж) *п*-карбэтоксибензолсульфокислоты (*п*-$C_2H_5OOCC_6H_4SO_3H$).

8. Три изомерных ксилола получаются в виде смеси при перегонке каменноугольной смолы; дальнейшее разделение этих изомеров перегонкой затруднено из-за близости их температур кипения (табл. 12.1, стр. 360).

а) Один из методов разделения включает обработку смеси при комнатной температуре 80%-ной серной кислотой в условиях, когда сульфируется только один из изомерных ксилолов. Какой из изомеров, по вашему мнению, вступает в реакцию? Почему?

б) Другой метод разделения заключается в сульфировании всех трех ксилолов и обработке образующихся сульфокислот разбавленной кислотой в таких условиях, когда только один из ксилолов выделяется обратно. Какой из изомеров, по вашему мнению, будет при этом выделяться?

9. а) Предскажите, какой продукт образуется при монобромировании *п*-толуолсульфокислоты с последующей обработкой кислотой и перегретым паром.

б) Используя схему (а), предложите синтез *о*-дибромбензола и *о*-бромфенола.

10. Пользуясь данными, приведенными в этой главе о конфигурации и знаке вращения, предскажите конфигурации (и, где возможно, знаки вращения) продуктов следующих реакций:
а) бензолсульфохлорид + (+)-октанол-2;
б) продукт (а) + горячий водный NaOH;
в) продукт (а) + ацетат натрия;
г) продукт (а) + бромистый натрий;
д) хлористый ацетил + (+)-октанол-2;
е) продукт (д) + горячий водный NaOH;
ж) бензолсульфохлорид + $CH_3{}^{18}OH$;
з) продукт (ж) + горячий водный NaOH;
и) хлористый ацетил + $CH_3{}^{18}OH$;
к) продукт (и) + горячий водный NaOH;
л) *цис*-2-фенилбутен-2 + $(BH_3)_2$, затем H_2O_2, OH^-;
м) продукт (л) + TsCl;
н) продукт (м) + *трет*-$C_4H_9O^-K^+$;
о) продукт (л) + хлористый ацетил;
п) продукт (о) + сильное нагревание (*указание*: см. задачу 14.14, стр. 468).

11. Напишите структурные формулы главных продуктов, образующихся при реакции этилбензоата с каждым из следующих реагентов:
а) аммиак,
б) метиловый спирт + метилат натрия,
в) бензилмагнийхлорид.

На основании данных разд. 21.10 предположите, какой продукт образуется в каждом из случаев, если вместо этилбензоата использовать этилбензолсульфонат.

12. Катализируемый кислотой гидролиз метилнеопентилфосфоната

$$\begin{array}{c} OCH_2C(CH_3)_3 \\ | \\ CH_3PO \\ | \\ OCH_2C(CH_3)_3 \end{array}$$

дает 2-метилбутен-2, а не неопентиловый спирт.

а) Что можно предположить на основании этих данных о месте расщепления связи и механизме реакции?

б) Сравните эту реакцию с гидролизом эфиров карбоновых кислот, катализируемым кислотой.

в) Объясните это поведение с точки зрения структуры вещества (*указание*: см. разд. 21.10).

13. Синтез *сахарина*—вещества, которое в 500 раз слаще сахара, — включает следующие стадии (укажите структуру каждого из веществ):

толуол + $ClSO_3H$ ⟶ жидкость А ($C_7H_7O_2SCl$) + твердое вещество Б ($C_7H_7O_2SCl$);

А + NH_3 ⟶ В ($C_7H_9O_2NS$);
В + $KMnO_4$ ⟶ Г ($C_7H_7O_4NS$);
Г —(нагревание)→ сахарин ($C_7H_5O_3NS$);
сахарин + разб. NaOH ⟶ растворимый сахарин ($C_7H_4O_3NSNa$).

14. Объясните, почему ментилтозилат (стр. 468) при обработке этилатом натрия в этиловом спирте дает только ментен-2, а при нагревании в этиловом спирте в отсутствие основания он превращается в смесь ментена-3 (70%) и ментена-2 (30%)? (*Указание*: см. задачу 21.10.)

15. *цис*-4-*трет*-Бутилциклогексилтозилат быстро реагирует с этилатом натрия в этиловом спирте, давая 4-*трет*-бутилциклогексен; скорость реакции пропорциональна концентрации тозилата и этилат-иона. В тех же условиях *транс*-4-*трет*-бутилциклогексилтозилат реагирует медленно и дает алкен (наряду с этил-4-*трет*-бутилциклогексиловым эфиром); скорость этой реакции зависит лишь от концентрации тозилата. Как вы объясните эти наблюдения?

16. а) Оптически активный 2-октилброзилат реагирует с водой с образованием октанола-2 с полным обращением конфигурации. Однако в смеси воды с «инертным» растворителем — диоксаном (стр. 543) обращение конфигурации сопровождается рацемизацией, причем степень рацемизации возрастает с увеличением концентрации диоксана. На основании этих и других данных Р. Снин (Лафайетский университет, шт. Индиана) предположил, что спирт с обращенной конфигурацией образуется в результате атаки воды (S_N2), а спирт с сохранением конфигурации образуется за счет первоначальной атаки диоксана.

Покажите подробно, каким образом нуклеофильная атака диоксана может в конце концов приводить к образованию спирта с сохранением конфигурации.

б) В смешанном растворителе метиловый спирт — ацетон (*безводные*) 2-октилброзилат дает не только метил-2-октиловый эфир, но также некоторое количество октанола-2. Если те же реакции проводят в присутствии основания, пиридина (для нейтрализации образующейся сульфокислоты), то октанол-2 совсем не образуется; вместо этого получается (в не очень чистом виде) вещество, ИК-спектр которого не обнаруживает поглощения в карбонильной области, но который реагирует с кислым раствором 2,4-динитрофенилгидразина с образованием 2,4-динитрофенилгидразона ацетона. Снин предположил, что октанол-2 образуется в результате последовательности реакций, *начинающихся* с нуклеофильной атаки ацетона по 2-октилброзилату.

Укажите все стадии механизма, приводящего к октанолу-2 в этих условиях. Какова структура соединения, вероятно ответственного за образование 2,4-динитрофенилгидразона? Как вы объясните эффект, вызываемый добавкой основания?

17. Подобно алкилгалогенидам, алкилсульфонаты при нуклеофильной атаке азид-ионом (N_3^-) образуют алкилазиды (RN_3). Изучая эту реакцию, Снин пришел к выводу о том, что, по крайней мере в этой системе, промежуточными соединениями в реакции нуклеофильного замещения как по мономолекулярному (S_N1), так и по бимолекулярному (S_N2) механизмам являются ионные пары. Различие в кинетике этих реакций объясняется различием в природе лимитирующей стадии: для реакции первого порядка это *образование* ионной пары, для реакции второго порядка — *реакция* ионной пары с нуклеофилом.

(1) $$ROBs \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} R^+OBs^-$$

(2) $$R^+OBs^- + N_3^- \xrightarrow{k_2} R{-}N_3 + OBs^-$$

а) Используя кинетическое уравнение (3) в разд. 14.12, покажите, каким образом можно получить кинетику первого или второго порядка в зависимости от относительных скоростей различных стадий. [*Указание*: рассмотрите отношение $k_{-1}[B]/k_2[C]$ для реакции (1).]

б) Какие структурные особенности в R будут определять общую легкость течения реакции, если лимитирующей стадией является образование ионной пары?

в) В определенных условиях реакция 2-октилмезилата с N_3^- будет реакцией второго порядка, если концентрация $[N_3^-]$ невелика, но приближается к реакции первого порядка (зависящей лишь от мезилат-иона), если концентрация $[N_3]^-$ возрастает. Как вы объясните этот факт на основании механизма Снина?

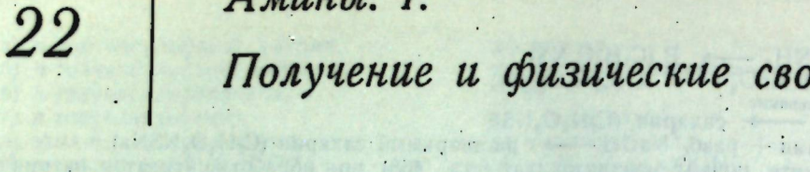
18. В задаче 29, стр. 263, вы предположили ряд стадий, при помощи которых можно осуществить синтез геранилпирофосфата, исходя из изопентенилпирофосфата и диметилаллилпирофосфата. Основываясь на том, что слабоосновный пирофосфат-анион является хорошей уходящей группой, вы пришли к выводу, что на одной из стадий образуется карбониевый ион. Можете ли вы предложить вероятный альтернативный механизм, не рассматривающий в качестве интермедиата свободный карбониевый ион?

22 Амины. I. Получение и физические свойства

22.1. Структура

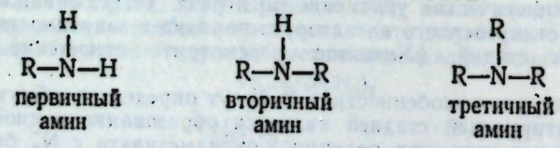
Почти все органические соединения, которые мы до сих пор изучали, являются основаниями, хотя и очень слабыми. Значительную часть химии спиртов, простых и сложных эфиров и даже алкенов и ароматических углеводородов можно рассматривать с точки зрения основности этих соединений.

Из органических соединений, проявляющих заметную основность (например, достаточную для окрашивания лакмуса в синий цвет), наиболее важны амины. Общая формула аминов RNH_2, R_2NH или R_3N, где R — алкильная или арильная группа, например:



22.2. Классификация

Амины подразделяются на **первичные, вторичные** или **третичные** в зависимости от числа групп, связанных с атомом азота.

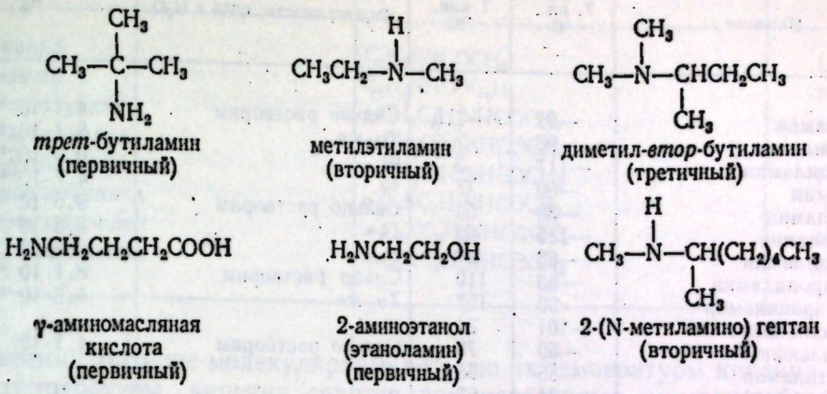


Некоторые свойства аминов различных классов, особенно основности, очень сходны. Многие другие свойства, однако, зависят от числа атомов водорода, связанных с атомом азота, и они неодинаковы для аминов различных классов.

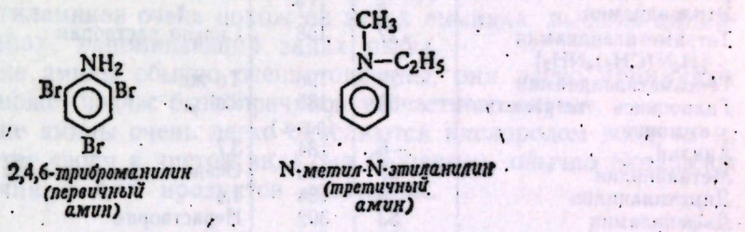
22.3. Номенклатура

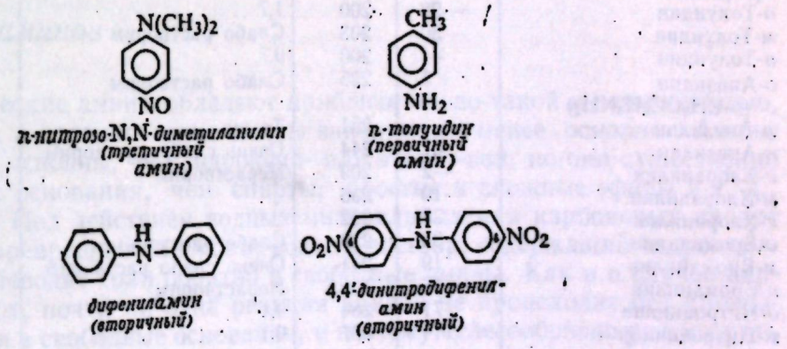
Названия алифатических аминов образуются прибавлением окончания *амин* к названию алкильной группы или групп, связанных с азотом. Более сложные амины часто называют, прибавляя приставку *амино-* (или N-*метил-*

амино-, N,N-*диметиламино-* и т. д.) к названию самой сложной цепи, например:

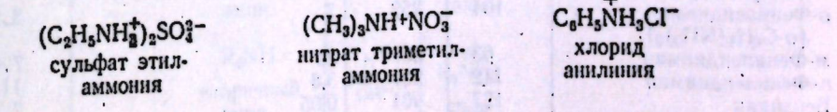


Ароматические амины, в которых атом азота связан непосредственно с ароматическим кольцом, обычно называют как производные ароматического амина, анилина. Аминотолуол имеет специальное название — **толуидин**. Например:





Соли аминов обычно называют, заменяя окончание *амин* на окончание *аммоний* (или *анилин* на *анилиний*) и указывая название аниона (хлорид, нитрат, сульфат и т. д.), например:



22.4. Физические свойства аминов

Подобно аммиаку, амины — полярные соединения и, за исключением третичных аминов, могут образовывать межмолекулярные водородные связи. Амины кипят при более высоких температурах, чем неполярные

Таблица 22.1

Физические свойства аминов

Название	Т. пл., °С	Т. кип., °С	Растворимость, г/100 г H_2O	K_b
Метиламин	—92	—7,5	Сильно растворим	$4,4 \cdot 10^{-4}$
Диметиламин	—96	7,5	То же	$5,1 \cdot 10^{-4}$
Триметиламин	—117	3	91	$0,6 \cdot 10^{-4}$
Этиламин	—80	17	∞	$4,7 \cdot 10^{-4}$
Диэтиламин	—39	55	Сильно растворим	$9,5 \cdot 10^{-4}$
Триэтиламин	—115	89	14	$5,5 \cdot 10^{-4}$
н-Пропиламин	—83	49	∞	$3,8 \cdot 10^{-4}$
Ди-*н*-пропиламин	—63	110	Слабо растворим	$8,1 \cdot 10^{-4}$
Три-*н*-пропиламин	—93	157	То же	$4,5 \cdot 10^{-4}$
Изопропиламин	—101	34	∞	
н-Бутиламин	—50	78	Сильно растворим	$4,1 \cdot 10^{-4}$
Изобутиламин	—85	68	∞	
втор-Бутиламин	—104	63	∞	
трет-Бутиламин	—67	46	∞	
Циклогексиламин		134	Слабо растворим	
Бензиламин		185	∞	$0,23 \cdot 10^{-4}$
α-Фенилэтиламин		187	4,2	
β-Фенилэтиламин		195	Растворим	
Этилендиамин	8	117	»	
Тетраметилендиамин $[H_2N(CH_2)_4NH_2]$	27	158	Сильно растворим	
Гексаметилендиамин	39	196	То же	
Гидроокись тетраметиламмония	63	135 (разл.)	220	Сильное основание
Анилин	—6	184	3,7	$4,2 \cdot 10^{-10}$
Метиланилин	—57	196	Очень слабо растворим	$7,1 \cdot 10^{-10}$
Диметиланилин	3	194	1,4	$11 \cdot 10^{-10}$
Дифениламин	53	302	Нерастворим	$0,7 \cdot 10^{-13}$
Трифениламин	127	365	»	
о-Толуидин	—28	200	1,7	$2,5 \cdot 10^{-10}$
м-Толуидин	—30	203	Слабо растворим	$4,9 \cdot 10^{-10}$
п-Толуидин	44	200	0,7	$12 \cdot 10^{-10}$
о-Анизидин (o-$CH_3OC_6H_4NH_2$)	5	225	Слабо растворим	$3 \cdot 10^{-10}$
м-Анизидин		251	То же	$2 \cdot 10^{-10}$
п-Анизидин	57	244	Очень слабо растворим	$15 \cdot 10^{-10}$
о-Хлоранилин	—2	209	Нерастворим	$0,05 \cdot 10^{-10}$
м-Хлоранилин	—10	236		$0,3 \cdot 10^{-10}$
п-Хлоранилин	70	232		$1,5 \cdot 10^{-10}$
о-Броманилин	32	229	Слабо растворим	
м-Броманилин	19	251	Очень слабо растворим	
п-Броманилин	66	Разл.	Нерастворим	$1 \cdot 10^{-10}$
о-Нитроанилин	71	284	0,1	$3,5 \cdot 20^{-14}$
м-Нитроанилин	114	307 (разл.)	0,1	$3,2 \cdot 10^{-12}$
п-Нитроанилин	148	332	0,05	$0,1 \cdot 10^{-12}$
2,4-Динитроанилин	187		Слабо растворим	
2,4,6-Тринитроанилин (пикрамид)	188		0,1	
о-Фенилендиамин $[o$-$C_6H_4(NH_2)_2]$	104	252	3	$3,2 \cdot 10^{-10}$
м-Фенилендиамин	63	287	25	$7,6 \cdot 10^{-10}$
п-Фенилендиамин	142	267	3,8	$11,0 \cdot 10^{-9}$
Бензидин	127	401	0,05	$7,4 \cdot 10^{-13}$
п-Аминобензойная кислота	187		0,3	$2,3 \cdot 10^{-12}$
Сульфаниловая кислота	288 (разл.)		1	$1,6 \cdot 10^{-11}$
Сульфаниламид	163		0,4	

Название	Формула	Т. пл., °С
Ацетанилид	$C_6H_5NHCOCH_3$	114
Бензанилид	$C_6H_5NHCOC_6H_5$	163
Ацето-*о*-толуидид	o-$CH_3C_6H_4NHCOCH_3$	110
Ацето-*м*-толуидид	$м$-$CH_3C_6H_4NHCOCH_3$	66
Ацето-*п*-толуидид	$п$-$CH_3C_6H_4NHCOCH_3$	147
о-Нитроацетанилид	o-$O_2NC_6H_4NHCOCH_3$	93
м-Нитроацетанилид	$м$-$O_2NC_6H_4NHCOCH_3$	154
п-Нитроацетанилид	$п$-$O_2NC_6H_4NHCOCH_3$	216

соединения того же молекулярного веса, но их температуры кипения ниже, чем температуры кипения спиртов или карбоновых кислот (табл. 22.1).

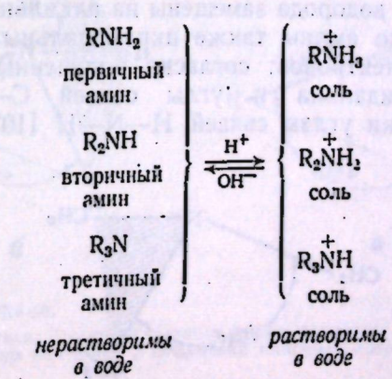
Амины всех трех классов способны образовывать водородные связи с водой. Поэтому низшие амины довольно хорошо растворяются в воде; граница растворимости проходит около C_6. Амины растворимы в менее полярных растворителях, подобных эфиру, спирту, бензолу и т. д. Запах метиламинов и этиламинов очень похож на запах аммиака; высшие алкиламины имеют запах, напоминающий запах рыбы.

Ароматические амины обычно очень токсичны; они легко проникают через кожу, что может подчас быть причиной несчастного случая.

Ароматические амины очень легко окисляются кислородом воздуха и, хотя в большинстве своем в чистом виде они бесцветны, обычно окрашены вследствие наличия в них продуктов окисления.

22.5. Соли аминов

Алифатические амины обладают приблизительно такой же основностью, как и аммиак, а ароматические амины значительно менее основны. Амины гораздо менее основны, чем гидроксил- или этилат-ион, но они существенно более сильные основания, чем спирты, простые и сложные эфиры и т. д., а также вода. Под действием водных минеральных или карбоновых кислот амины легко превращаются в соли; водный раствор, содержащий гидроксил-ион, легко переводит соли обратно в свободные амины. Как и в случае карбоновых кислот, почти ни одна реакция аминов не происходит без превращения в соли и в свободные основания, и поэтому целесообразно рассмотреть свойства этих солей



В разд. 18.4 мы отметили резкое различие в физических свойствах карбоновых кислот и их солей; то же различие наблюдается при сопоставлении свойств аминов и их солей. Соли аминов — типичные ионные соединения. Они представляют собой нелетучие твердые вещества с высокой температурой плавления и при нагревании разлагаются обычно ниже температуры плавления. Галогениды, нитраты и сульфаты растворимы в воде, но не растворимы в неполярных растворителях.

Различие в растворимости аминов и их солей можно использовать как для обнаружения аминов, так и для их отделения от соединений, не являющихся основаниями. Органическое соединение, нерастворимое в воде, но растворимое в холодной разбавленной соляной кислоте, должно обладать заметными основными свойствами, что почти наверняка означает, что оно является амином. Амин можно отделить от соединений, не являющихся основаниями, по его растворимости в кислоте; после разделения амин можно регенерировать подщелачиванием водного раствора (см. в разд. 18.4 сходную ситуацию для карбоновых кислот).

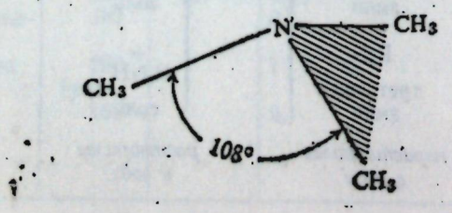
Задача 22.1. Опишите подробно, каким образом вы осуществите разделение смеси трех нерастворимых в воде жидкостей — анилина (т. кип. 184 °С), *н*-бутилбензола (т. кип. 183 °С) и *н*-валериановой кислоты (т. кип. 187 °С) с тем, чтобы выделить каждое вещество в чистом виде и с количественным выходом. Опишите методику разделения смеси трех нерастворимых в воде твердых веществ — *п*-толуидина, *о*-бромбензойной кислоты и *п*-нитроанизола.

22.6. Стереохимия азота

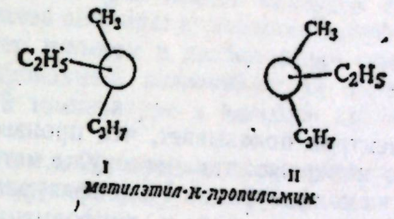
До сих пор при изучении органической химии значительное внимание уделялось вопросам пространственного расположения атомов и групп, связанных с атомом углерода, т. е. стереохимии углерода. Рассмотрим теперь вкратце стереохимию азота.

Спектроскопические данные показывают, что молекула аммиака пирамидальна, причем атом азота находится в вершине пирамиды, а атомы водорода — по углам треугольного основания (рис. 22.1). В разд. 1.10 уже говорилось о том, что такое расположение атомов согласуется с квантово-механическим рассмотрением молекулы. При образовании аммиака атом азота использует sp^3-орбитали, направленные к углам тетраэдра. Три из этих орбиталей перекрываются с *s*-орбиталями атомов водорода; четвертая содержит неподеленную пару электронов.

Поскольку амины представляют собой производные аммиака, в которых один или более атомов водорода замещены на алкильные группы, то можно было предполагать, что амины также пирамидальны. Это было показано методом дифракции электронов; согласно полученным данным, молекула триметиламина пирамидальна и углы связей C—N—C [около 108° (1,885 рад)] очень близки углам связей H—N—H [107° (1,867 рад)] в аммиаке.



Из рассмотрения моделей можно убедиться, что молекулу, в которой атом азота несет три различные группы, нельзя совместить с ее зеркальным отображением и, следовательно, она диссимметрична. Поэтому такой амин, как, например, метилэтил-*н*-пропиламин, должен существовать в двух энантиомерных формах (I и II), каждая из которых (отделенная от другой) должна проявлять оптическую активность.



Метилэтил-*н*-пропиламин

Однако энантиомеры такого рода никогда не были обнаружены. Как это можно объяснить?

Спектральные данные показывают не только то, что аммиак является пирамидальной молекулой, но и то, что энергетический барьер для превращения одной пирамидальной конфигурации (III) в другую (IV) составляет всего 6 ккал/моль ($25{,}12 \cdot 10^3$ Дж/моль). Даже при комнатной температуре доля столкновений с достаточной энергией столь велика, что происходит

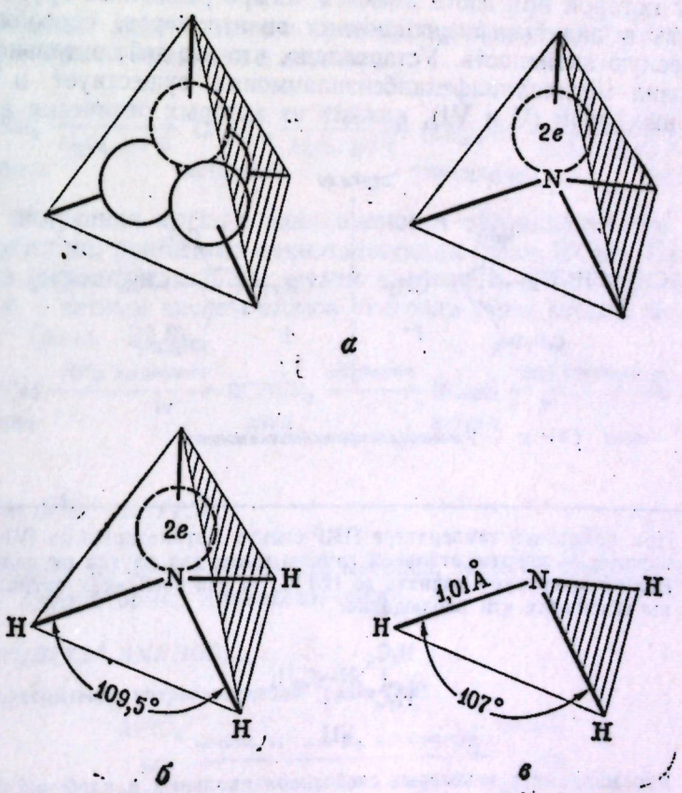
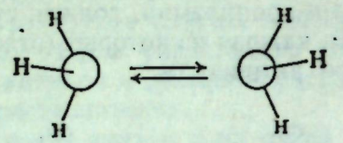


Рис. 22.1. Молекула аммиака.

а — тетраэдрические sp^3-орбитали; *б* — предсказанная форма молекулы с обозначением неподеленной пары электронов: ядра водорода находятся в положении максимального перекрывания; *в* — форма и размер молекулы.

быстрое превращение между пирамидальными конфигурациями — быстрая *инверсия*.

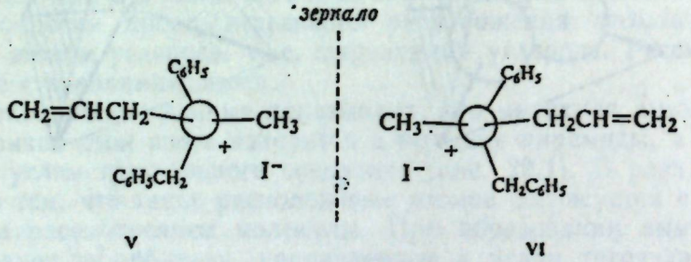


III IV

аммиак

Изучение ПМР-спектров показывает, что производные аммиака также претерпевают быструю инверсию: так, молекулы метилэтил-*н*-пропиламина быстро превращаются из конфигурации I в конфигурацию II. Хотя эти энантиомеры диссимметричны, они, как и конформационные энантиомеры (разд. 4.6), слишком быстро превращаются друг в друга, поэтому невозможно их разделить и определить их оптическую активность. Очевидно, неподеленная пара электронов на атоме азота не может выступать в роли четвертой группы, закрепляющей конфигурацию.

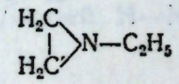
Рассмотрим теперь соли четвертичного аммония — соединения, в которых четыре алкильные группы связаны с азотом. В этом случае четыре sp^3-орбитали используются для образования связей и четвертичный атом азота должен быть тетраэдрическим. Если это так, то соль четвертичного аммония, у которой при азоте имеются четыре различные группы, должна существовать в виде *конфигурационных* энантиомеров, способных проявлять оптическую активность. Установлено, что это действительно так. Например, иодид метилаллилфенилбензиламмония существует в виде двух энантиомерных форм (V и VI), каждая из которых оптически активна.



V VI

иодид (+)- и (−)-метилаллилфенилбензиламмония

Задача 22.2. При комнатной температуре ПМР-спектр 1-этилазиридина (VII) обнаруживает систему триплет — квартет этильной группы и еще два других сигнала равной интенсивности. Если температуру поднять до 120 °С, то два последних сигнала сливаются в один. Как вы объясните эти наблюдения?



VII

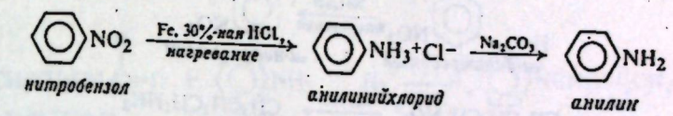
Задача 22.3. Рацемизация в некоторых свободнорадикальных и карбоний-ионных реакциях обусловлена (разд. 7.9 и 14.13) «потерей» конфигурации вследствие образования плоского промежуточного соединения. Объясните, почему возникновение алкильного карбаниона R:⁻, который, как полагают, является пирамидальным, может также приводить к рацемизации (проверьте ваш ответ в разд. 27.4).

22.7. Промышленные источники

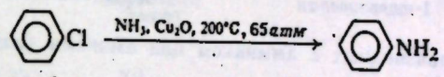
Некоторые из простейших и наиболее важных аминов получают в промышленных масштабах с помощью методов, которые не применяются в лабораторной практике.

Наиболее важным из всех аминов является **анилин**. Существует несколько методов синтеза анилина: а) восстановление нитробензола дешевыми реагентами, например железом и разбавленной соляной кислотой (или каталитическим гидрированием, разд. 22.9); б) обработка хлорбензола аммиаком при высокой температуре и высоком давлении в присутствии катализатора.

Как мы увидим в гл. 26, процесс б) включает реакцию нуклеофильного замещения в ароматическом ряду.

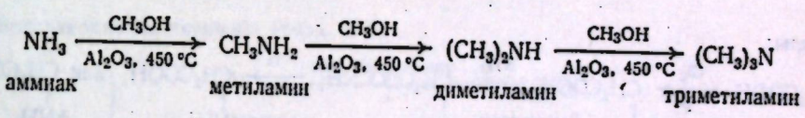


нитробензол *анилинийхлорид* *анилин*



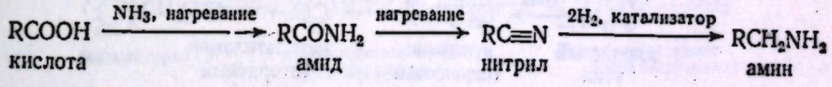
хлорбензол *анилин*

Метиламин, диметиламин и триметиламин синтезируют в промышленных масштабах из метанола и аммиака



аммиак метиламин диметиламин триметиламин

Для получения высших алкиламинов в промышленности, так же как и в лаборатории, применяют алкилгалогениды (разд. 22.10). Кислоты, получаемые из жиров (разд. 20.24), можно превратить в 1-аминоалканы с длинной цепью с четным числом атомов углерода через стадию восстановления нитрилов (разд. 22.8).



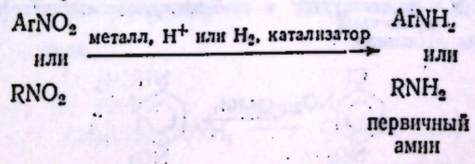
кислота амид нитрил амин

22.8. Методы синтеза

Некоторые из многочисленных методов, используемых для получения аминов в лаборатории, приведены ниже.

МЕТОДЫ СИНТЕЗА АМИНОВ

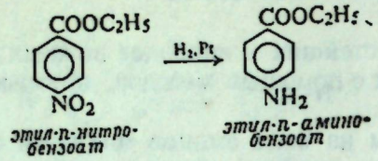
1. Восстановление нитросоединений (разд. 22.9)



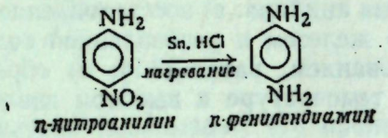
первичный амин

Главным образом для ароматических аминов

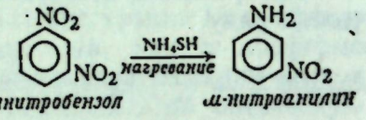
Примеры:



этил-п-нитробензоат — *этил-п-аминобензоат*



п-нитроанилин — *п-фенилендиамин*



м-динитробензол — *м-нитроанилин*

$CH_3CH_2CH_2NO_2 \xrightarrow{Fe,\ HCl} CH_3CH_2CH_2NH_2$

1-нитропропан — *н-пропиламин*

2. Реакции галогенпроизводных с аммиаком или аминами (разд. 22.10 и 22.12)

$NH_3 \xrightarrow{RX} RNH_2 \xrightarrow{RX} R_2NH \xrightarrow{RX} R_3N \xrightarrow{RX} R_4N^+X^-$

первичный амин — вторичный амин — третичный амин — четвертичная аммониевая соль

RX — *алкил или арил с электроноакцепторными заместителями*

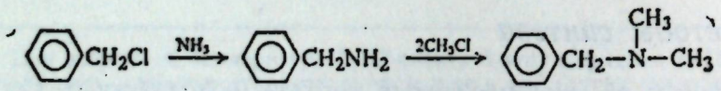
Примеры:

$CH_3COOH \xrightarrow[P]{Cl_2} CH_2(Cl)COOH \xrightarrow{NH_3} CH_2(NH_2)COO^-NH_4^+ \xrightarrow{H^+} CH_2(NH_2)COOH$ (или $CH_2(^+NH_3)COO^-$)

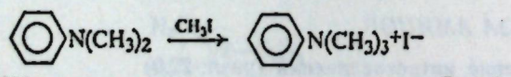
уксусная кислота — хлоруксусная кислота — аминоуксусная кислота (глицин, аминокислота) (первичный амин)

$C_2H_5Cl \xrightarrow{NH_3} C_2H_5NH_2 \xrightarrow{CH_3Cl} C_2H_5-N(H)-CH_3$

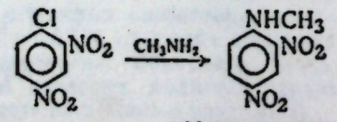
хлористый этил — этиламин (первичный амин) — метилэтиламин (вторичный амин)



бензилхлорид — *бензиламин (первичный амин)* — *диметилбензиламин*



N,N-диметиланилин (третичный амин) — *триметилфениламмонийиодид*



2,4-динитрохлорбензол — *N-метил-2,4-динитроанилин (вторичный амин)*

3. Восстановительное аминирование (разд. 22.11)

$>C=O + NH_3 + H_2 \xrightarrow{Ni} >CH-NH_2$ — первичный амин

$+ RNH_2 + H_2 \xrightarrow{Ni} >CH-NHR$ — вторичный амин

$+ R_2NH + H_2 \xrightarrow{Ni} >CH-NR_2$ — третичный амин

Примеры:

$CH_3-C(=O)-CH_3 + NH_3 + H_2 \xrightarrow{Ni} CH_3-CH(NH_2)-CH_3$

ацетон — изопропиламин (первичный)

$CH_3CH_2CH_2C(H)=O + C_6H_5NH_2 + H_2 \xrightarrow{Ni} C_6H_5N(H)CH_2CH_2CH_2CH_3$

н-масляный альдегид — *анилин (первичный амин)* — *N-н-бутиланилин (вторичный амин)*

$CH_3C(H)=O + (CH_3)_2NH + H_2 \xrightarrow{Ni} CH_3CH_2-N(CH_3)-CH_3$

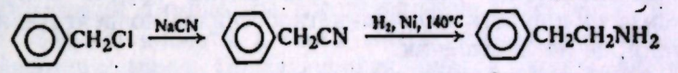
ацетальдегид — диметиламин (вторичный) — диметилэтиламин (третичный)

4. Восстановление нитрилов (разд. 22.8)

$RC\equiv N \xrightarrow{2H_2,\ \text{катализатор}} RCH_2NH_2$

нитрил — первичный амин

Примеры:



бензилхлорид — *фенилацетонитрил (бензилцианид)* — *β-фенилэтиламин (первичный амин)*

$ClCH_2CH_2CH_2CH_2Cl \xrightarrow{NaCN} NC(CH_2)_4CN \xrightarrow{H_2,\ Ni} H_2NCH_2(CH_2)_4CH_2NH_2$

1,4-дихлорбутан — адипонитрил (см. адипиновую кислоту, гл. 29) — гексаметилендиамин (1,6-диаминогексан) (первичный)

5. Расщепление амидов по Гофману (разд. 22.13, 22.14)

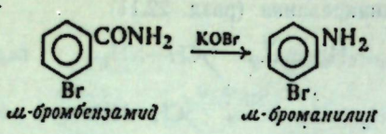
$RCONH_2$ или $ArCONH_2 \xrightarrow{OBr^-} RNH_2$ или $ArNH_2 + CO_3^{2-}$

амид — первичный амин

Примеры:

$CH_3(CH_2)_4CONH_2 \xrightarrow{KOBr} CH_3(CH_2)_4NH_2$

капрамид (гексанамид) — *н-пентиламин*



м-бромбензамид *м-броманилин*

6. Синтез чистых первичных аминов по Габриэлю (разд. 29.8)

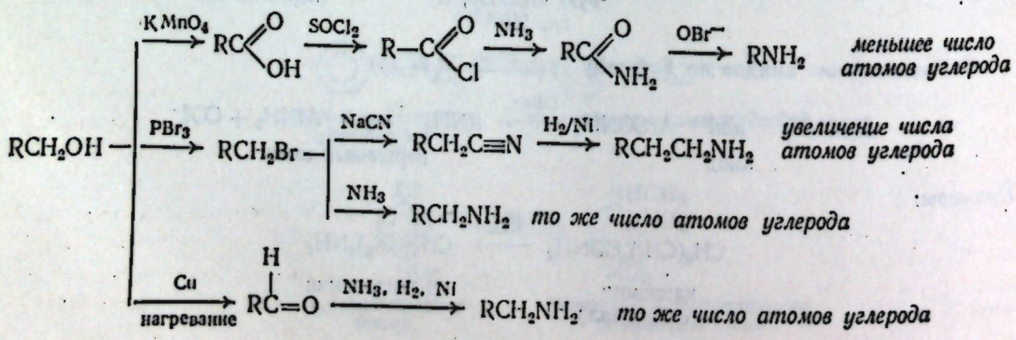
Восстановление ароматических нитросоединений — безусловно наиболее распространенный метод получения аминов, поскольку в этом методе используются легко доступные исходные вещества и получаются наиболее важные из аминов — *первичные ароматические амины*. Эти амины можно превратить в ароматические соли диазония, которые находят очень широкое применение (гл. 24). Последовательность реакций нитросоединение ⟶ амин ⟶ соль диазония представляет собой наилучшую схему синтеза многих типов ароматических соединений.

Восстановление алифатических нитросоединений имеет ограниченное применение из-за малой доступности исходных веществ.

Аммонолиз галогенидов обычно применим лишь в алифатическом ряду из-за общей низкой реакционной способности арилгалогенидов в реакциях нуклеофильного замещения (см., однако, гл. 26). Недостаток метода аммонолиза заключается в образовании смесей аминов разных классов. Этот метод важен как один из наиболее общих методов введения аминогруппы (NH_2) в молекулы всех типов; его можно использовать, например, для превращения бромкислот в аминокислоты. Совершенно аналогичная реакция галогенпроизводных с аминами дает возможность получить каждый класс аминов (а также соли четвертичного аммония $R_4N^+X^-$).

Восстановительное аминирование — каталитическое восстановление альдегидов (RCHO) и кетонов (R_2CO) в присутствии аммиака или аминов — позволяет достичь тех же целей, что и в реакции с галогенпроизводными. Эту реакцию также можно применять для получения любого из классов аминов, и она обладает известными преимуществами перед реакцией с галогенпроизводными. Образование смесей аминов в ходе реакции восстановительного аминирования легче контролировать, чем при аммонолизе галогенпроизводных. Восстановительное аминирование кетонов дает амины, содержащие *втор*-алкильные радикалы. Эти амины трудно получить при аммонолизе из-за склонности *втор*-алкилгалогенидов подвергаться реакции элиминирования, а не замещения.

Специфической особенностью синтеза аминов **восстановлением нитрилов** является *увеличение длины углеродной цепи*, поскольку образующийся первичный амин имеет на один атом углерода больше, чем алкилгалогенид, из которого получался нитрил. **Расщепление амидов по Гофману** характеризуется тем, что в результате этой реакции *длина углеродной цепи уменьшается* на один атом. Эта реакция представляет интерес как пример важного класса реакций, включающих стадию перегруппировки.



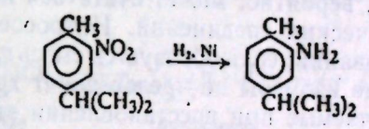
Задача 22.4. Покажите, как можно синтезировать *н*-пентиламин из доступных веществ с помощью четырех приведенных выше методов?

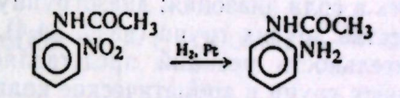
Синтез аминов по Габриэлю, который предназначен для получения первичных аминов, не содержащих вторичных и третичных аминов, будет обсужден в разд. 29.8.

22.9. Восстановление нитросоединений

Нитросоединения, как и многие другие органические соединения, можно восстановить двумя путями: а) каталитическим гидрированием с использованием молекулярного водорода и б) химическим восстановлением, обычно металлом и кислотой. Если необходимо восстановить лишь одну из нескольких имеющихся в соединении нитрогрупп, то часто применяют бисульфид аммония (NH_4SH).

Гидрирование нитросоединения до амина протекает гладко при встряхивании спиртового раствора нитросоединения в атмосфере водорода с тонко измельченным никелем или платиной, например:

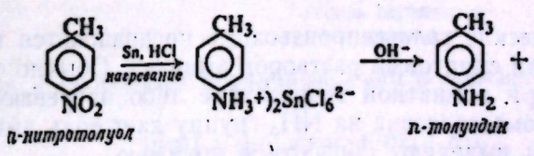




о-нитроацетанилид *о-аминоацетанилид*

Этот метод нельзя применять, если в молекуле содержатся также другие легко восстанавливающиеся группы, например двойная углерод-углеродная связь.

В лаборатории химическое восстановление чаще всего проводят прибавлением соляной кислоты к смеси нитросоединения и металла, обычно гранулированного олова. Образующийся амин в кислом растворе существует в виде соли; свободный амин выделяют добавлением основания и перегонкой реакционной смеси с паром.

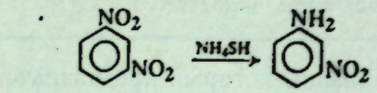


п-нитротолуол *п-толуидин*

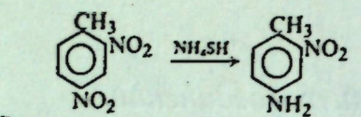
Неочищенный амин обычно загрязнен некоторым количеством невосстановленного нитросоединения, от которого амин можно отделить благодаря его основным свойствам: амин растворим в водном растворе минеральной кислоты, а нитросоединение — нерастворимо.

Использование строго эквивалентного количества бисульфида аммония часто позволяет восстановить лишь одну нитрогруппу в соединении, содержащем несколько таких групп. При этом на основании структуры соединения не всегда можно предсказать, какая из групп будет восстанавливать-

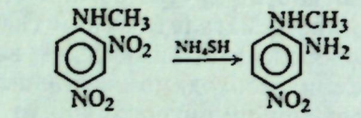
ся. Некоторые примеры использования этого метода приведены ниже:



м-динитробензол *м-нитроанилин*

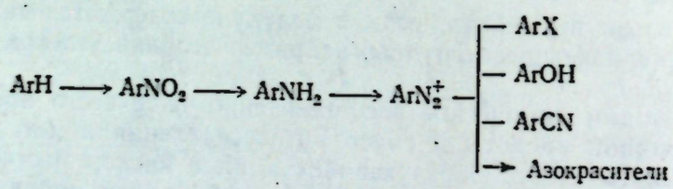


2,4-динитротолуол *2-амино-4-нитротолуол*



2,4-динитро-N-метиланилин *2-амино-4-нитро-N-метиланилин*

Восстановление нитросоединений в амины — очень существенная стадия в процессе, который, вероятно, может считаться наиболее важным процессом в химии ароматических соединений. Нитросоединения легко получаются при прямом нитровании; если образуется смесь *орто-* и *пара-*изомеров, то разделить ее на чистые изомеры не представляет труда. Первичные ароматические амины, получаемые при восстановлении этих нитросоединений, можно легко превратить в соли диазония; диазогруппу в свою очередь можно заместить на множество других групп (разд. 24.4). В большинстве случаев такая последовательность реакций представляет собой наилучший метод введения различных групп в ароматическое кольцо. Кроме того, соли диазония можно использовать для получения чрезвычайно важного класса соединений — *азокрасителей*.



22.10. Аммонолиз галогенпроизводных

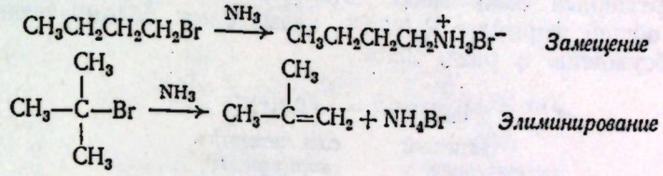
Многие органические галогенпроизводные превращаются в амины при обработке водным или спиртовым раствором аммиака. Обычно смесь реагентов выдерживают при комнатной температуре либо нагревают под давлением. Замещение атома галогена на NH_3-группу дает соль амина, из которой свободный амин выделяют обработкой щелочью.

$$RX + NH_3 \longrightarrow RNH_3^+X^-$$
$$RNH_3^+X^- + OH^- \longrightarrow RNH_2 + H_2O + X^-$$

Аммонолиз галогенпроизводных относится к реакциям нуклеофильного замещения. Нуклеофильная молекула аммиака атакует галогенпроизводное точно так же, как гидроксил-, алкоголят-, цианид- или ацетилид-ионы или вода.

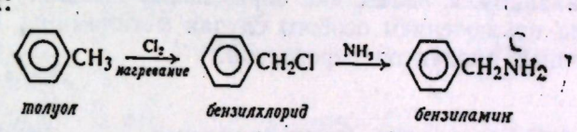
$$H_2N: + R{-}X \longrightarrow \left[H_3N^{\delta+}\cdots R\cdots X^{\delta-}\right] \longrightarrow H_3N^+{-}R + X^-$$

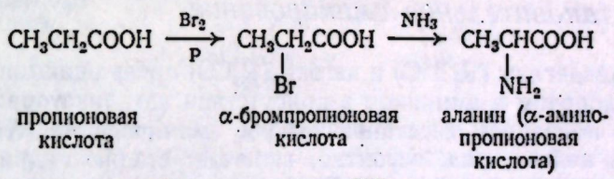
Подобно другим реакциям нуклеофильного замещения, аммонолиз применим главным образом к алкилгалогенидам или замещенным алкилгалогенидам. Как и в других реакциях такого типа, элиминирование и замещение конкурируют между собой (разд. 14.20): аммиак может атаковать как атом водорода, давая алкен, так и атом углерода, давая амин. Поэтому при аммонолизе выходы наиболее высокие в случае первичных галогенпроизводных (преобладает замещение), но аммонолиз практически бесполезен в случае третичных галогенпроизводных (преобладает элиминирование).

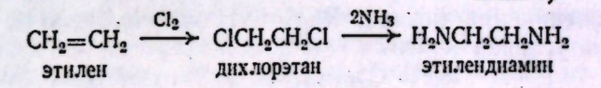


Вследствие низкой реакционной способности арилгалогениды можно превратить в амины лишь в том случае, если а) в кольце содержатся нитрогруппы или другие сильные электроноакцепторные группы в *орто-* или *пара*-положениях к галогену или б) реакцию проводят при высокой температуре или с применением сильноосновного реагента (гл. 26).

Ниже приведены некоторые примеры использования реакции аммонолиза в синтезах:







Серьезным недостатком синтеза аминов по реакции аммонолиза является возможность образования более чем одного класса аминосоединений. Соль первичного амина, получающаяся в результате первоначальной реакции замещения, вступает в реакцию с избытком реагента — аммиака, давая

$$RX + NH_3 \longrightarrow \underset{\text{соль первичного амина}}{RNH_3^+X^-}$$

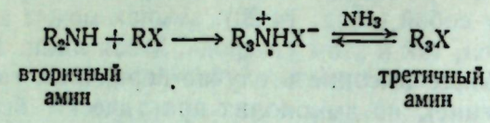
соль аммония и свободный первичный амин в соответствии со следующим равновесием:

$$RNH_3^+ + NH_3 \rightleftharpoons \underset{\text{первичный амин}}{RNH_2} + NH_4^+$$

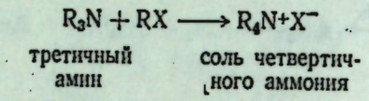
Свободный первичный амин, как и исходный аммиак, является нуклеофильным реагентом, и он также может атаковать галогенпроизводное, образуя соль вторичного амина

$$\underset{\text{первичный амин}}{RNH_2} + RX \longrightarrow R_2NH_2^+X^- \overset{NH_3}{\rightleftharpoons} \underset{\text{вторичный амин}}{R_2NH}$$

Вторичный амин, который находится в равновесии со своей солью, может в свою очередь атаковать алкилгалогенид, образуя соль третичного амина



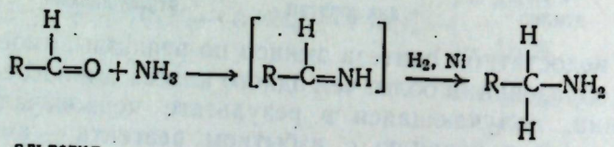
Наконец, третичный амин может атаковывать алкилгалогениды, давая соединения общей формулы $R_4N^+X^-$, называемые солями *четвертичного аммония* (обсуждены в разд. 23.5):

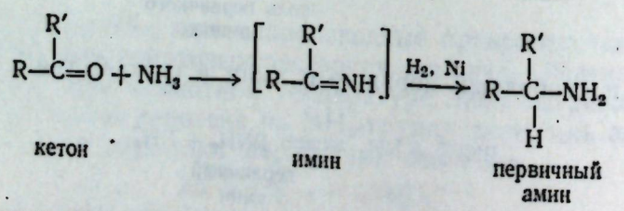


Большой избыток аммиака уменьшает степень протекания последних реакций и увеличивает выход первичного амина, поскольку в этих условиях для молекулы алкилгалогенида более вероятна встреча и реакция с одной из многочисленных молекул аммиака, чем с одной из относительно небольшого числа молекул аминов. Но и в самом лучшем случае выход первичных аминов всегда занижен вследствие образования высших аминов. Первичные амины, за исключением особого случая метиламина, можно отделить от этих побочных продуктов перегонкой.

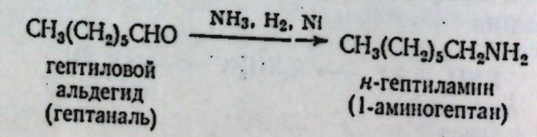
22.11. Восстановительное аминирование

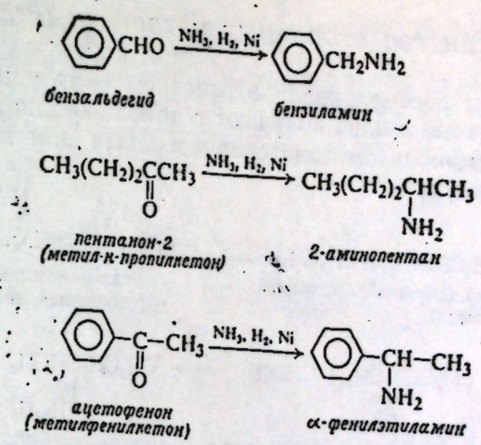
Многие альдегиды (RCHO) и кетоны (R_2CO) превращаются в амины при обработке водородом и аммиаком в присутствии катализатора: этот процесс известен под названием **восстановительное аминирование**. Хотя механизм этой реакции неясен, она, вероятно, включает стадию гидрирования промежуточного соединения (*имина*, RCH=NH или R_2C=NH), содержащего двойную связь углерод — азот





Восстановительное аминирование успешно применялось для самых различных альдегидов и кетонов как алифатических, так и ароматических

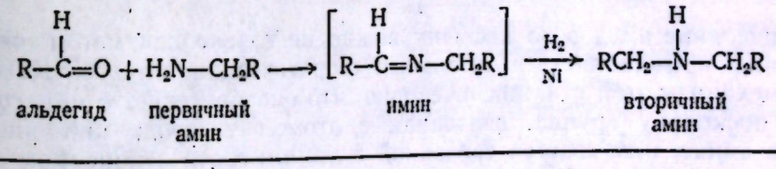




Восстановительное аминирование кетонов дает амины, содержащие *втор*-алкильные группы; подобные амины трудно получить по реакции аммонолиза из-за склонности *втор*-алкилгалогенидов претерпевать реакцию элиминирования. Циклогексанон превращается в циклогексиламин с хорошим выходом, а аммонолиз циклогексилбромида дает лишь циклогексен.



В ходе восстановительного аминирования альдегид или кетон может реагировать не только с аммиаком, но и с образующимся первичным амином, в результате чего получается некоторое количество вторичного амина. Однако тенденцию к образованию подобных продуктов дальнейшего превращения можно довольно легко контролировать, подбирая соотношения реагентов, поэтому это осложнение лишь в редких случаях служит серьезным препятствием к использованию реакции.



Задача 22.5. Используя различные методы для синтеза каждого из перечисленных ниже аминов, укажите, как их можно получить из *толуола* и любых алифатических реагентов:

