

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации  
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
«Рязанский государственный университет имени С. А. Есенина»

В. К. Гаврилов, И. В. Чучелкин, Е. С. Рудь

**ВВЕДЕНИЕ**  
**В ОРГАНИЧЕСКУЮ ХИМИЮ**

Учебное пособие

Рязань 2022

УДК 547(075.8)  
ББК 24.2я73  
Г12

*Рецензенты:*

*С. В. Жеглов*, канд. хим. наук  
(Рязанский государственный университет имени С. А. Есенина);  
*Н. Н. Грошкин*, канд. хим. наук  
(исполн. дир. ООО «МЕТКОМ»)

### **Гаврилов, Владислав Константинович.**

Введение в органическую химию : учеб. пособие / В. К. Гаврилов, И. В. Чучелкин, Е. С. Рудь. — Рязань : Ряз. гос. ун-т имени С. А. Есенина, 2022. — 110 с. — Электрон. текстовые дан. (1 файл : 5,17 МВ). — 1 электрон. опт. диск (CD-ROM). — Систем. требования : IBM / PC ; Windows XP и выше ; 256 МВ RAM ; свободное место на HDD 26 МВ ; Acrobat Reader 3.0 или старше. — Загл. с экрана.

Учебное пособие разработано с учетом компетентного подхода к обучению и требований ФГОС ВО, отражает целевые установки и содержательную основу обязательной части учебного плана, содержит информацию о теории химической связи, основах стереохимии, типах частиц, а также о закономерностях радикальных и ионных реакций замещения при тетраэдрическом атоме углерода.

Учебное пособие предназначено для студентов института естественных наук, обучающихся по направлениям 04.03.01 «Химия» (профили подготовки «Нефтехимия», «Химия окружающей среды, химическая экспертиза и экологическая безопасность», «Медицинская и фармацевтическая химия»), а также всех интересующихся актуальными вопросами органической химии.

*химическая связь, стереохимия, алканы, нуклеофильное замещение, кислоты и основания*

УДК 547(075.8)  
ББК 24.2я73

**ISBN 978-5-907266-87-2**

© Гаврилов В. К., Чучелкин И. В., Рудь Е. С., 2022  
© Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Рязанский государственный университет имени С. А. Есенина», 2022

# ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение.....	4
Глава 1. СТРОЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ.....	5
1.1. Химическая связь в органических молекулах.....	5
1.2. Электронное строение молекул (ММО и МВС).....	7
1.3. Гибридизация атома углерода.....	13
1.4. Локализованная и делокализованная химическая связь.....	20
1.5. Электронные эффекты.....	25
Глава 2. КИСЛОТЫ И ОСНОВАНИЯ В ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ.....	27
2.1. Теория Аррениуса.....	27
2.2. Теория Брэнстеда.....	27
2.3. Теория Льюиса.....	30
2.4. Жесткие и мягкие кислоты и основания.....	31
Глава 3. ТИПЫ ЧАСТИЦ.....	32
3.1. Карбокатионы.....	32
3.2. Карбанионы.....	39
3.3. Свободные радикалы.....	43
Глава 4. ОСНОВЫ СТЕРЕОХИМИИ.....	49
4.1. Классификация стереохимических явлений.....	49
4.2. Конформационные явления.....	49
4.3. Энантиомерия и хиральность.....	54
4.4. Диастереомерия, $\sigma$ - и $\pi$ -диастереомеры.....	62
4.5. Оптическая активность. Поляриметрия.....	66
Глава 5. АЛКАНЫ (ПРЕДЕЛЬНЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ, ПАРАФИНЫ).....	72
5.1. Строение и физические свойства.....	72
5.2. Номенклатура алканов.....	72
5.3. Способы получения.....	73
5.4. Химические свойства.....	78
Глава 6. РЕАКЦИИ НУКЛЕОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ (SUBSTITUTION NUCLEOPHILIC, $S_N$ ) У НАСЫЩЕННОГО АТОМА УГЛЕРОДА ( $S_N1$ -, $S_N2$ - МЕХАНИЗМЫ).....	92
6.1. $S_N2$ -реакции.....	95
6.2. Нуклеофилы и нуклеофильность.....	97
6.3. Уходящие группы.....	102
6.4. $S_N1$ -реакции.....	102
Заключение.....	108
Список использованных источников.....	109

## Введение

Учебное пособие для студентов направления подготовки 04.03.01 «Химия» (профили «Нефтехимия», «Химия окружающей среды, химическая экспертиза и экологическая безопасность», «Медицинская и фармацевтическая химия») предполагает получение новых знаний о природе химической связи, стереохимии, а также о закономерностях радикальных и ионных реакций в рамках изучения дисциплины «Органическая химия».

Современная органическая химия — многогранная дисциплина. В то же время ее изучение представляет собой непростую задачу и требует от студента разносторонних знаний в области смежных направлений. Идеи и концепции квантовой и физической химии плотно внедрились в курс органической химии, что с одной стороны расширяет теоретическую базу, с другой — усложняет восприятие. Можно легко насчитать десяток учебников и методических пособий с названием «Органическая химия». Но часто они написаны крайне сухо, в соответствии с жесткими требованиями программы курса, и несбалансированно перегружены терминами, которые приводятся как бы «вскользь», без детального пояснения. Авторы данного пособия убеждены, что любой учебник должен быть написан «от сердца к сердцу», быть максимально понятным (но глубоким и современным), живым и прививать читателю логику предмета. Не стоит забывать, что органическая химия, а точнее органический синтез — это искусство, которое требует навыков планирования, постановки и проведения синтеза. В связи с этим при изучении предмета не должен быть утрачен дух эксперимента. Несмотря на обширную теоретическую базу, органическая химия изложена очень стройно, и огромное значение имеет понимание ее принципов, а не запоминание фактов. В данном пособии мы постарались максимально доступно осветить базовые разделы, без которых невозможно дальнейшее изучение предмета. И помните: «Знание только тогда знание, когда оно приобретено усилиями своей мысли, а не памятью» (Л. Н. Толстой).

## Глава 1

# СТРОЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

### 1.1. Химическая связь в органических молекулах

Понятие химической связи является междисциплинарным, однако, поскольку в нашем учебном пособии рассматривается химия углерода, то основные закономерности, выводы и примеры будут представлены в ряду органических соединений. Сложно дать точное определение химической связи. До применения физико-химических методов исследования и квантово-механических расчетов считалось, что она характерна для стабильных молекул при нормальных условиях. Однако с развитием инструментального анализа и детектированием короткоживущих реакционноспособных частиц стало очевидно, что определение химической связи должно быть более широким. В настоящее время под связью понимают количество энергии, которое система теряет при образовании аддукта (комбинированной частицы). Под системой понимают реагирующие частицы: молекулы, атомы, ионы и т. д. Действительно, всегда при образовании связи выделяется энергия. И наоборот, при разрыве связи требуется затратить определенное количество энергии.

Многие связи в органической химии являются ковалентными.

**Ковалентная связь — связь между химически связанными атомами за счет общей электронной пары, образованная путем перекрывания атомных орбителей.**

Образование связи за счет общей электронной пары — классическая (и в большинстве случаев очень удобная) электронная теория химической связи, которая была предложена и развита выдающимся американским химиком Г. Н. Льюисом в 1912–1916 гг. Понятие общей электронной пары является крайне важным в химии. Общая электронная пара не только удерживает два ядра вместе, но и достраивает электронную оболочку как одного, так и другого партнера по связи (рис. 1.1).

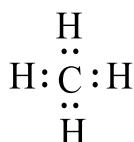


Рис. 1.1. Октет  $e^-$  в молекуле метана

Стоит обратить внимание, что на внешней электронной оболочке углеродного атома в молекуле метана 8 электронов (по 2  $e^-$  от каждой из четырех связей C–H), а не 4, как у атомарного углерода. Стремление атома окружить себя октетом является движущей силой при образовании связей, а согласно Льюису, устойчивая электронная конфигурация — это 8 электронов. Столь инертные благородные газы также имеют 8  $e^-$  на внешнем энергетическом уровне. В свою очередь, ковалентная связь подразделяется на полярную и неполярную.

**Ковалентная неполярная связь — связь, в которой общая электронная пара распределена равномерно между химически связанными ядрами.**

Такой тип связи наблюдается между атомами одного элемента, например в молекуле водорода или C–C связь в молекуле этана (рис. 1.2).

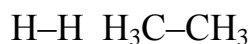


Рис. 1.2. неполярные связи водорода и этана

**Ковалентная полярная связь — связь между атомами с разной электроотрицательностью, в которой общая электронная пара приближена к более электроотрицательному элементу.**

*Электроотрицательность* — способность атома притягивать и удерживать электроны. Полярные связи можно наблюдать на примере молекулы хлороводорода или C–Cl связи в хлороформе (рис. 1.3).



Рис. 1.3. Полярные связи хлороводорода и хлороформа

Напомним, что электроотрицательность увеличивается в периодической системе слева направо в периоде, снизу вверх в группе. Это связано с увеличением заряда ядра и сопутствующим уменьшением атомного радиуса. Перед дальнейшим обсуждением электронного строения молекул приведем основные параметры, по которым можно оценить связь.

Прежде всего это *длина связи* — межъядерное расстояние между химически связанными атомами, соответствующее минимуму энергии системы.

Мы уже определили связь как меру энергии, которую система теряет при ее образовании. Когда атомы сближаются для образования связи, происходит выделение энергии. Однако этот процесс не может продолжаться вечно, поскольку одноименно заряженные ядра атомов начинают испытывать взаимное отталкивание и дальнейшее сближение должно привести к увеличению энергии. Компромисс, при котором внешние электронные облака атомов в достаточной мере «проникают» друг в друга и при этом не возникает ощутимого межъядерного отталкивания, соответствует длине связи.

*Полярность связи* — смещение электронной плотности к одному из атомов вследствие разной электроотрицательности. Символы  $\delta^+$  и  $\delta^-$  (дельта) обозначают избыток и недостаток электронной плотности, соответственно. Степень разделения заряда количественно определяется дипольным моментом. Молекулярный дипольный момент — сумма векторов дипольных моментов индивидуальных связей. Так, молекула  $\text{CO}_2$ , не имеет дипольного момента из-за взаимной компенсации двух дипольных моментов. Напротив,  $\text{SO}_2$  характеризуется молекулярным дипольным моментом в силу углового строения (рис. 1.4).



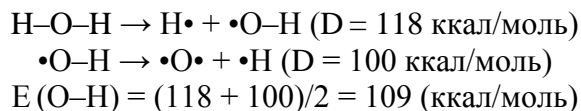
Рис. 1.4. Строение  $\text{CO}_2$  и  $\text{SO}_2$   
(указаны направления дипольных моментов связей)

*Энергия связи (E)* — средняя величина энергии необходимого для гомолитического расщепления определенного типа связи.

*Гомолитическое расщепление (разрыв)* — равноценный разрыв ковалентной связи, при котором каждый из атомов остается со своим валентным электроном  $\text{X}-\text{Y} \rightarrow \text{X}\cdot + \text{Y}\cdot$ .

*Гетеролитическое расщепление (разрыв)* — неравноценный разрыв связи, при котором один из атомов уходит вместе с парой электронов связи в виде аниона с НЭП (неподеленная электронная пара), а другой — как катион с вакантной орбиталью  $\text{X}-\text{Y} \rightarrow \text{X}^- + \text{Y}^+$ .

Стоит отметить различие между энергией связи и энергией диссоциации ( $D$ ). *Энергия диссоциации* — количество энергии, требующееся для гомолитического разрыва конкретной связи в конкретном соединении. Энергия связи — средневзвешенное значение энергий диссоциации. Так, для молекулы воды энергия связи O–H является среднеарифметическим двух последовательных энергий диссоциации:



*Валентный угол* — угол между воображаемыми линиями, проходящими через ядра химически связанных атомов (рис. 1.5).

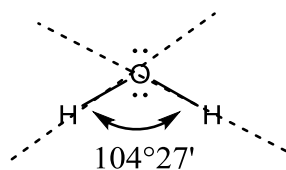


Рис. 1.5. Валентный угол связи H–O–H

## 1.2. Электронное строение молекул (ММО и МВС)

Каким способом мы можем описать электронное строение молекул? Математической моделью электрона служит уравнение Шредингера, которое связывает энергию электрона и волновую функцию  $\Psi$ . Уравнения Шредингера — дифференциальное уравнение. Его решение представляет собой уравнения, но уже простые. К ним можно построить графики. Эти графики служат трехмерным изображением электронной плотности и называются *орбиталями*, или *электронными облаками*. Как и другие волны, волновая функция имеет области положительных и отрицательных амплитуд (рис. 1.6).

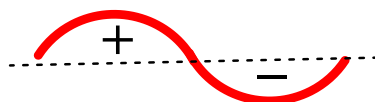


Рис. 1.6. Области положительных и отрицательных амплитуд волны

Доли p-орбиталей имеют знаки «+» и «-». Это знаки волновой функции (рис. 1.7). Проходя через узел (в узле находится ядро), знак волновой функции меняется на противоположный. Это именно знаки волновой функции, области ее положительных и отрицательных амплитуд (не заряды!). Для лучшего понимания будем обозначать доли орбиталей с разными знаками волновой функции цветами.



Рис. 1.7. Знаки волновой функции p-орбитали

Важно помнить о форме атомных орбиталей, их распределении по энергии, а также о двойственной природе электрона и присущему ему корпускулярно-волновому дуализму. Для электрона характерны одновременно свойства частицы и волны. К сожалению, уравнение Шредингера

решается только для одноэлектронных систем (водородоподобных атомов). Если уравнение Шредингера точно решалось для многоэлектронных молекул, мы бы имели картину формы орбиталей каждого электрона и энергии каждой орбитали. Так как это невозможно, существует два приближенных метода — *молекулярных орбиталей* (ММО) и *валентных схем* (МВС).

### Метод молекулярных орбиталей

В методе МО связь образуется за счет перекрывания атомных орбиталей (АО) с образованием новых молекулярных орбиталей (МО), электронные облака которых окружают уже не одно ядро, а ядра двух или нескольких атомов. Таким образом, в методе МО рассматриваются уже не исходные атомные орбитали, а орбитали молекулярные, принадлежащие всей молекуле, а не отдельным атомам. Сколько АО перекрывается, столько и возникает новых МО. Если перекрывание АО происходит вдоль линии, соединяющей ядра атомов, то образуется  $\sigma$ -орбиталь (сигма), и связь называется  $\sigma$ -связью. Такие  $\sigma$ -орбитали имеют круговую симметрию относительно межъядерной оси, вращение вокруг которой на любой угол приводит к совпадению МО с собой. Если атомные орбитали перекрываются параллельно друг другу, то образуется  $\pi$ -орбиталь (пи), а связь называется  $\pi$ -связью. Такие  $\pi$ -орбитали имеют узловую плоскость и не обладают сферической симметрией (рис. 1.8).

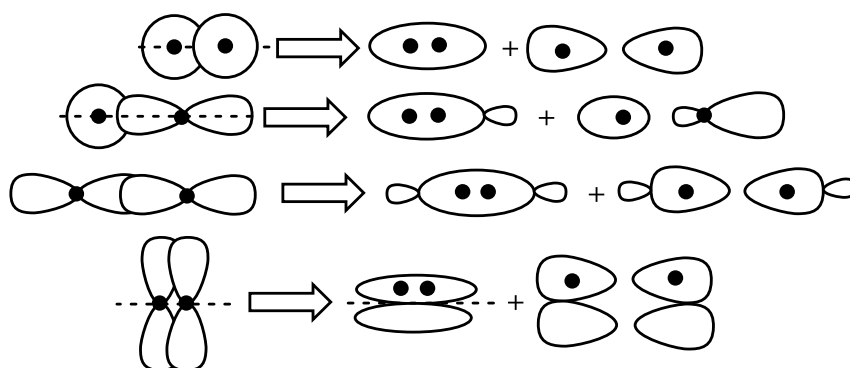


Рис. 1.8. Связывающие и разрыхляющие орбитали, образованные комбинацией s- и p-орбиталей

В качестве примера приведем молекулярные орбитали молекулы водорода, образованные путем перекрывания двух  $1s$ -орбиталей (рис. 1.9).

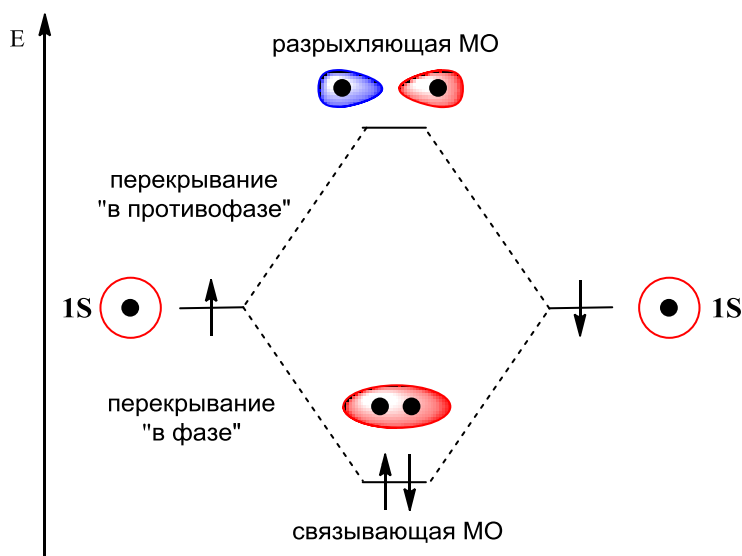


Рис. 1.9. МО водорода ( $H_2$ )



Низкоэнергетическая МО является связывающей ( $\sigma$ -связывающая орбиталь) и принимает участие в образовании связи. Лежащая выше по энергии  $\sigma$ -разрыхляющая орбиталь — антисвязывающая, заполнение электронами разрыхляющей орбитали приводит к ослабеванию связи. Следует обратить внимание, что постулат о количестве возникающих МО сохраняется, и при перекрывании двух АО водорода возникают две новые МО. Это действительно так, поскольку атомные орбитали являются волновыми функциями и, как любые волны, могут взаимодействовать (перекрываться) «в фазе», складываясь, либо «в противофазе», нивелируясь друг друга (рис. 1.10).

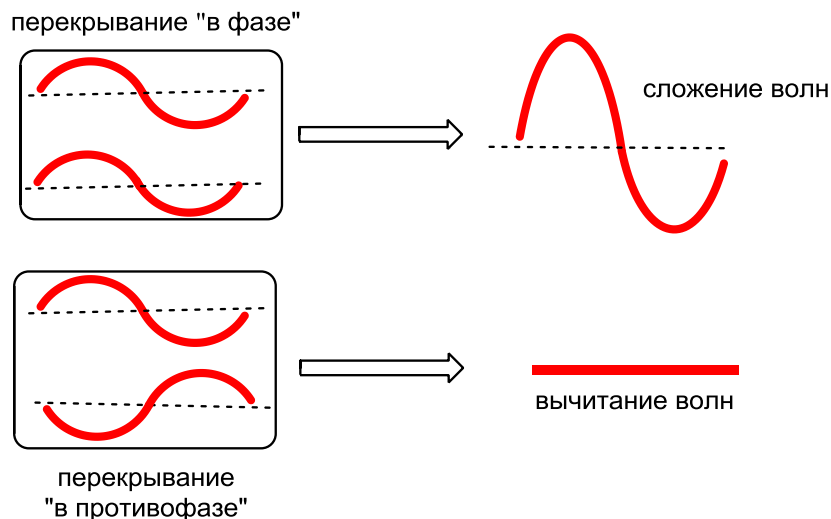


Рис. 1.10. Интерференция волн

Иными словами, если перекрываются орбитали с одинаковым знаком волновой функции, то они складываются, образуя связывающую МО. В противном случае связывания не происходит и возникает разрыхляющая МО (рис. 1.11).

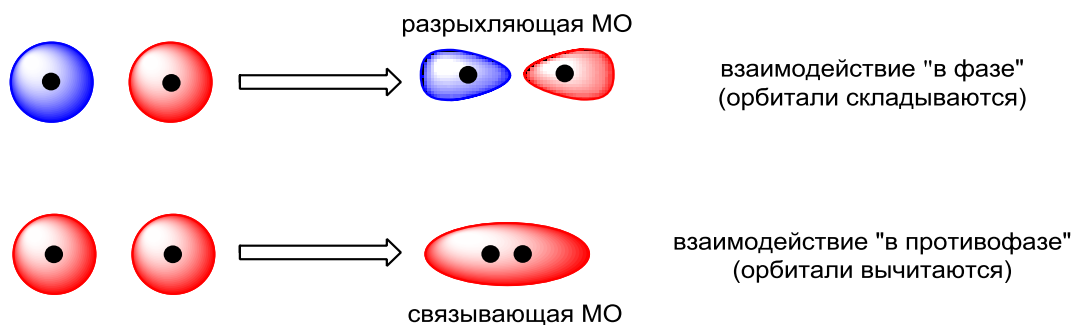


Рис. 1.11. Связывающее и разрыхляющее взаимодействие МО

Написание диаграммы МО для двухатомных гомоядерных молекул не представляется сложным, как и составление МО для двухатомных гетероядерных молекул (например HF). Однако в этом случае есть нюансы, поскольку энергия взаимодействующих орбиталей неодинакова.

При увеличении электроотрицательности атома возрастает энергия, необходимая для удаления электрона из атома (энергия ионизации). Следовательно, с ростом электроотрицательности происходит уменьшение энергии орбиталей (рис. 1.12). Это можно отчетливо проследить при переходе в периоде от углерода к фтору.

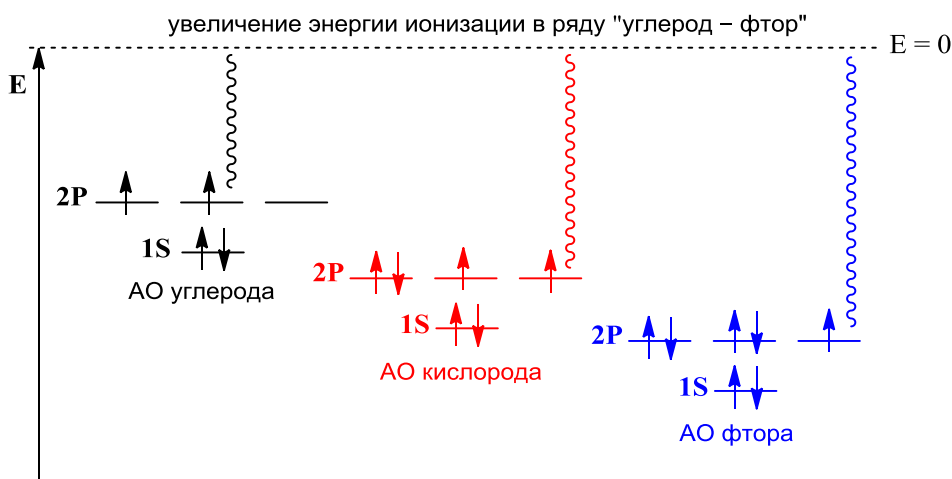


Рис. 1.12. Изменение энергии ионизации (при  $E = 0$  электрон больше не связан с атомом)

В формирование связывающей МО значительный вклад вносит атом с большей электроотрицательностью, так как энергия его АО ближе к энергии возникающей МО. Электронная плотность МО будет значительней у более электроотрицательного атома, что хорошо согласуется с полярностью ковалентной связи. Наоборот, внешние орбитали менее электроотрицательного атома, лежащие по энергии, в большей степени участвуют в образовании разрыхляющей МО (рис. 1.13).

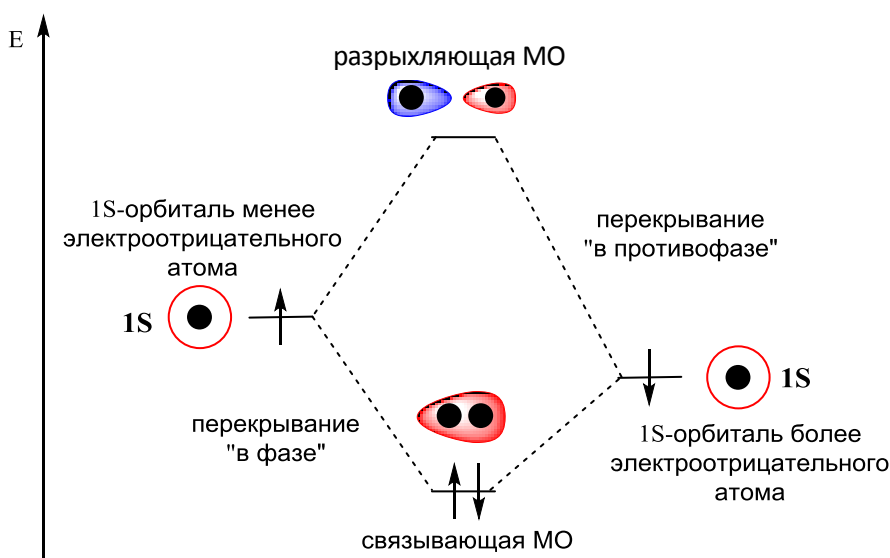


Рис. 1.13. МО двухатомных гомоядерных молекул

Составление диаграммы МО для многоатомных молекул является более сложной задачей. Надо отметить, что ММО не противоречит экспериментальным данным о геометрии молекул. Однако использование ММО подразумевает локализацию атомов в пространстве, но не локализацию самих электронов. Занимая связывающую МО в двухатомных гомо- и гетероядерных молекулах, электроны принадлежат обоим ядрам, и МО окружает сразу два ядра. То же самое касается и многоатомных молекул: электроны, занимающие самую низкую по энергии связывающую МО (охватывает всю молекулу целиком), принадлежат одновременно всем ядрам, а не локализованы между конкретной парой. Электроны, занимающие остальные МО с большей энергией, также распределены, делокализованы между всеми ядрами молекулы. Например, в молекуле метана  $\text{CH}_4$  8  $e^-$  от четырех ковалентных связей некоторым образом распределены между пятью ядрами. Для написания МО многоатомных молекул

кул нужно не только представлять геометрию молекулы и локализацию атомов в пространстве, но и геометрию атомных орбиталей, участвующих в образовании связи. Иногда такая ситуация становится настоящим испытанием для химиков-органиков, но не для теоретиков, и чтобы лучше понять это, приведем МО метана.

Напомним, что внешние орбитали углерода — это 2s- и три 2p-орбитали. 2s-АО углерода способна перекрываться сразу со всеми 1s-АО четырех атомов водорода (при условии, что все они перекрываются в фазе) (рис. 1.14).

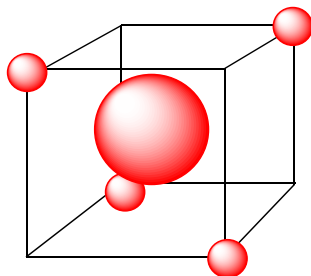


Рис. 1.14. Взаимное перекрывание s-орбиталей

Каждая 2p-орбиталь также может одновременно перекрываться с четырьмя 1s-атомными орбиталями водорода, при этом две из них должны иметь один знак волновой функции, а оставшиеся две — противоположный (рис. 1.15). Мы показали только связывающие взаимодействия, но на четыре связывающих приходится четыре антисвязывающих (разрыхляющих). При таком рассмотрении связи, с образованием новых МО, нельзя говорить о локализации электронов, поскольку все они делокализованы по системе взаимодействующих ядер, и пять ядер в метане удерживаются вместе восемью электронами.

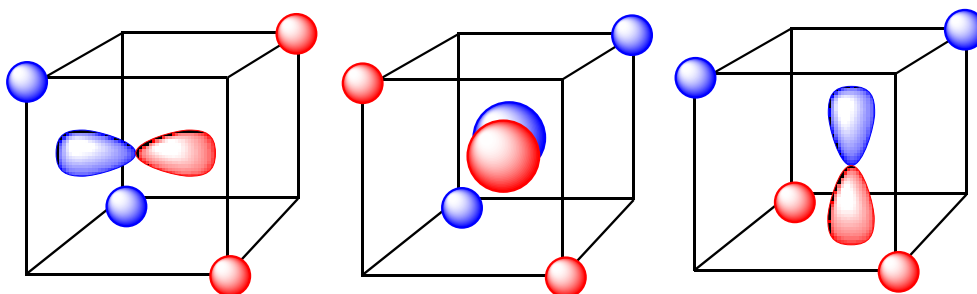


Рис. 1.15. Взаимное перекрывание p- и s-орбиталей

Теперь мы можем привести диаграмму и формы МО метана (рис. 1.16).

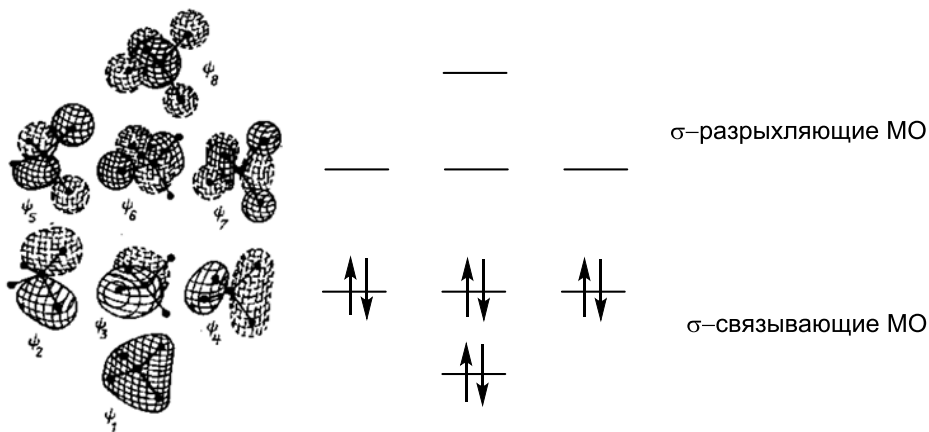


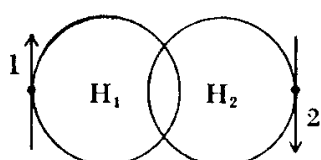
Рис. 1.16. МО метана

На первый взгляд кажется странным, что существует два разных набора связывающих МО, так как все четыре связи в метане эквивалентны. Однако в этом нет противоречия. И метод фотоэлектронной спектроскопии, оценивающий потенциал ионизации электрона, позволяет увидеть различие между орбиталями и связями.

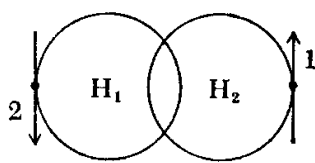
Метод МО набирает все большую популярность в органической химии. На его основании удобнее проводить расчеты энергии системы. Он объясняет некоторые спектральные и магнитные свойства молекул (парамагнетизм). Вместе с тем описание молекул методом МО менее наглядное, чем при использовании валентных схем.

### Метод валентных схем (МВС)

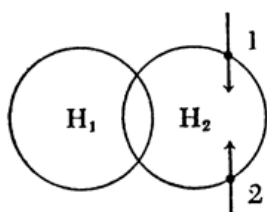
Метод ВС не предполагает образование МО, а связи между атомами образуются при перекрывании атомных орбиталей за счет общей электронной пары, локализованной между ядрами. В методе ВС сохраняются понятия  $\sigma$ - и  $\pi$ -связи, а принадлежность к одной из них определяется указанным выше способом перекрывания АО. Отметим, что такие понятия, как орбиталь и электронное облако, синонимичны. Орбиталь — область пространства, где электрон проводит 90 % времени. Двигаясь быстро, он создает эффект облака (массива электронной плотности). При перекрывании орбиталей создается единый массив электронной плотности между ядрами. Уместно сравнение перекрывания атомных орбиталей с перекрыванием небесных облаков: два облака «наплывают» друг на друга, образуя единое целое. Такая аналогия полезна при дальнейшем обсуждении эффектов сопряжения и делокализации.



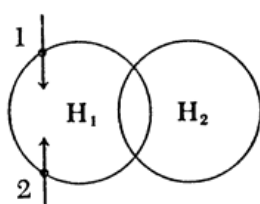
электронная конфигурация 1



электронная конфигурация 2



электронная конфигурация 3



электронная конфигурация 4

Метод валентных схем основан на представлении о том, что каждая пара атомов в молекуле удерживается вместе при помощи одной или нескольких общих электронных. В МВС атомные орбитали при перекрывании и образовании связи сохраняют свою индивидуальность. В первом приближении метод ВС включает графическое отображение строения молекулы с помощью структур Льюиса (тех самых структур, которые хорошо известны читателю по предыдущим разделам химии, где все электроны строго локализованы между ядрами). Однако это сильно упрощенное представление МВС. Метод валентных схем предложен германскими химиками В. Г. Гайтлером и Ф. В. Лондоном и является продолжением электронной (октетной) теории Льюиса. В концепции МВС, как и в теории Льюиса, лежит общая идея об образовании ковалентной связи за счет общей электронной пары. Иными словами, электроны в МВС обозначаются не точками между ядрами, а стрелочками  $\uparrow$  и  $\downarrow$ , что указывает на спин электрона. Его можно упрощенно представить как вращение электрона вокруг собственной оси. Образование связи может происходить только при взаимодействии электронов с разными спинами. В то же время МВС является квантовомеханическим дополнением октетной теории и имеет более глубокий смысл. Метод ВС рассматривает размещение электронов по АО. Это возможное распределение электронов между химически связанными атомами. Даже для такой простой молекулы, как водород, существуют варианты распределения электронов по орбиталям.

Цифрами 1 и 2 указаны атомы водорода со своими валентными электронами 1 и 2. Если поменять электроны местами для обозначения другого возможного распределения электронов между  $H_1$  и  $H_2$ , то это приведет к новой электронной конфигурации 2. Обе конфигурации 1 и 2 соответствуют структуре Льюиса  $H-H$ .

Кроме того, если расположить оба электрона либо у одного, либо у другого ядра, это будет соответствовать структурам  $H_1^+ H_2^-$  и  $H_1^- H_2^+$ .

Строение реальной молекулы, а вернее более точное распределение электронов, будет являться средневзвешенным всех четырех конфигураций. Очевидно, что конфигурации 1 и 2 являются более значимыми для описания строения молекулы. И для химика-органика такие простые структуры, как  $H_2$ , молекула метана  $CH_4$ , хорошо описываются одной электронной конфигурацией, соответствующей общепринятой структуре Льюиса. В таком случае граница между октетной теорией и ее продолжением в виде МВС становится размытой. Однако применение МВС и определение структуры молекул как суммы, как среднеарифметического возможных электронных конфигураций является крайне важным при описании более сложных молекул с делокализованными химическими связями.

Прежде чем перейти к рассмотрению таких понятий, как локализованная и делокализованная связь, рассмотрим концепцию гибридизации. В рамках МВС образование связи происходит путем перекрывания электронных облаков, но мы еще не обозначили, какие именно орбитали углеродного атома будут участвовать в образовании связи.

### 1.3. Гибридизация атома углерода

В невозбужденном состоянии атом углерода имеет определенную электронную конфигурацию (рис. 1.17).

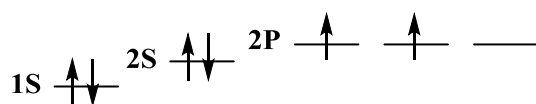


Рис. 1.17. Электронное состояние изолированного атома углерода

Однако уже в простейшем стабильном углеводороде метане (как и в других органических молекулах) углерод четырехвалентен, что невозможно объяснить на основании невозбужденного состояния, в котором только два неспаренных валентных электрона. Возбуждение атома и распаривание электронов (рис. 1.18) также не до конца объясняет строение метана, поскольку все четыре  $C-H$  связи эквивалентны по своей длине, энергии и имеют строго определенную направленность в пространстве.

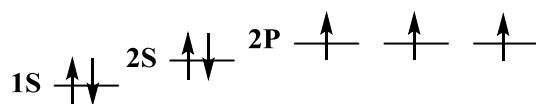


Рис. 1.18. Возбужденное электронное состояние атома углерода

В 1931 г. американский химик Л. Полинг предложил концепцию гибридизации.

**Гибридизация — комбинация (смешение) исходных атомных орбиталей с возникновением новых одинаковых гибридных орбиталей. Сколько АО участвует в гибридизации, столько и возникает новых гибридных орбиталей.**

Схожую комбинацию орбиталей наблюдаем в методе МО, где из АО формировались новые МО. Процесс гибридизации происходит внутри одного атома с участием его собственных внешних орбиталей. Гибридизация является неотъемлемым приложением метода валентных схем. Гибридные орбитали имеют форму неправильной восьмерки с маленькой долей, не принимающей участие в связывании. Гибридизация дает ряд преимуществ. Так, гибридные орбитали проникают глубже, перекрываются с орбиталями партнеров, в отличие

от исходных атомных. Чем эффективнее электронные облака проникают друг в друга, тем прочнее образуются связи и тем больше выделяется энергии при их формировании. Кроме того, гибридные орбитали располагаются в пространстве таким образом, чтобы электронные пары связей испытывали минимальное взаимное отталкивание. Важно отметить, что *гибридизация имеет место только в соединениях* (свободный атом располагает негибридизованными АО) и такая сложная, но гениальная концепция является приближением, гипотезой, соответствующей одному из возможных приближенных решений уравнения Шредингера. Гибридизация свойственна и другим элементам: O, N, P, Si, B, Xe и т. д. Атом углерода может находиться в состоянии  $sp^3$ -,  $sp^2$ -, и  $sp$ -гибридизации.

### $sp^3$ -гибридизация

В процессе гибридизации принимают участие все четыре внешние орбитали (одна 2s и три 2p), при этом возникают четыре  $2sp^3$ -гибридные орбитали (рис. 1.19).

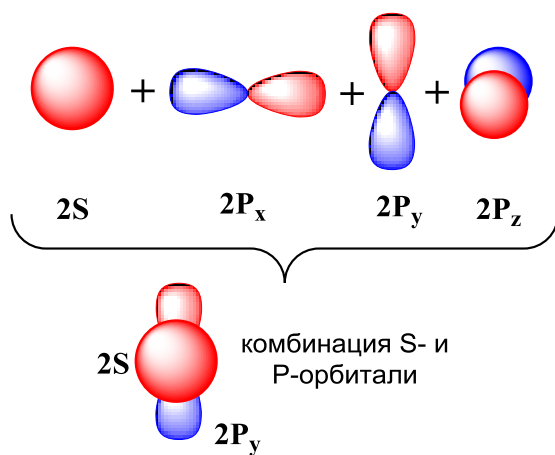


Рис. 1.19. Комбинация АО при  $sp^3$ -гибридизации

В формировании  $sp^3$ -гибридных орбиталей на одну четверть участвовала s-орбиталь, поэтому вклад s-орбитали составляет 25 %.

Приведенная картина образования гибридных орбиталей отчетливо показывает, почему они имеют форму неправильной гантели с большой и маленькой долями. 2s-орбиталь при комбинации с 2p- может перекрываться в фазе лишь с одной долей p-орбитали, при этом образуется большая доля гибридной орбитали. Как известно, p-орбиталь имеет узел, при прохождении через который знак волновой функции меняется. С другой долей s-орбиталь перекрывается в противофазе (знаки волновых функций не совпадают). Стоит только отметить, что 2s-орбиталь гибридизуется сразу со всеми тремя 2p-орбиталями, а не с одной, как указано на рисунке 1.19 для упрощения восприятия. Важно, что новые гибридные орбитали лежат выше по энергии, чем s-орбиталь, но ниже по энергии, чем p (рис. 1.20).

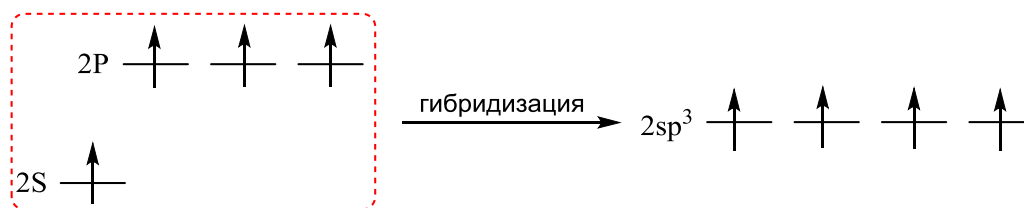


Рис. 1.20. Гибридизация и электронная конфигурация  $sp^3$ -состояния (1s-орбиталь внутреннего слоя опущена для упрощения диаграммы)

Новые  $2sp^3$ -гибридные орбитали направлены к вершинам тетраэдра, валентный угол составляет  $109^\circ 28'$  (рис. 1.21).

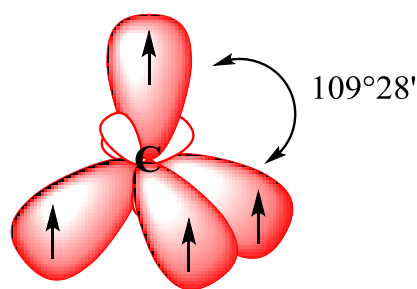


Рис. 1.21. Геометрия  $sp^3$ -гибридизации

Теперь можно представить, как образуется связь между углеродом и атомами водорода в молекуле метана (рис. 1.22).

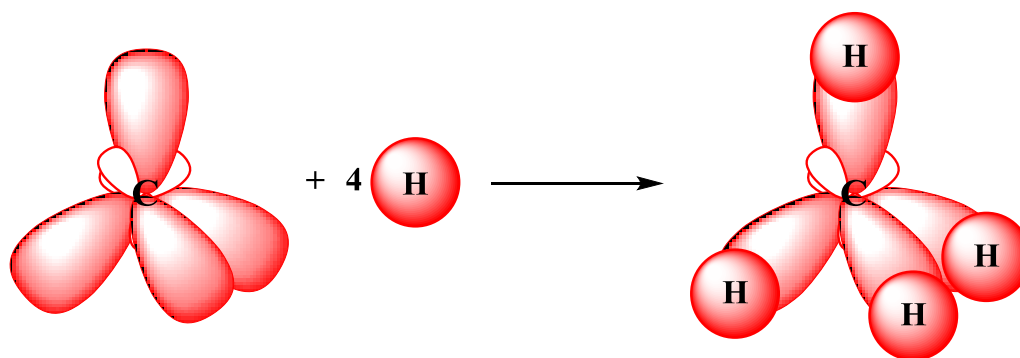


Рис. 1.22. Гибридные АО углерода перекрываются с четырьмя 1s-АО водорода, образуя связь

Существует и другой подход к описанию связи в  $sp^3$ -гибридизации. Поскольку общая электронная пара достраивает внешнюю оболочку обоих атомов, то образование связи возможно представить, заселяя  $sp^3$ -гибридные орбитали углерода электронами водородных атомов (рис. 1.23). Такой подход не отображает пространственное строение молекулы, но дает понять, какие орбитали участвуют в образовании связи:

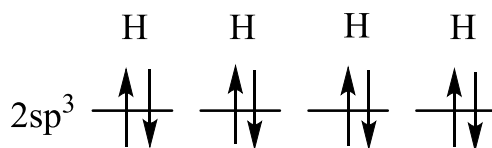


Рис. 1.23. Образование связи в метане

Гибридизация является приложением к методу ВС для объяснения геометрии молекулы и характеристик связи, однако эту концепцию можно использовать и для построения МО. Мы используем гибридные орбитали атома углерода (рис. 1.24). Такой подход с предварительной гибридизацией упрощает построение МО. Так, в метане перекрывание четырех  $sp^3$ -гибридных орбиталей углерода с 1s-орбиталями водорода приводит к образованию восьми  $\sigma$ -МО (половина из них связывающие, половина — разрыхляющие), при этом все связи в метане —  $\sigma$ -связи.

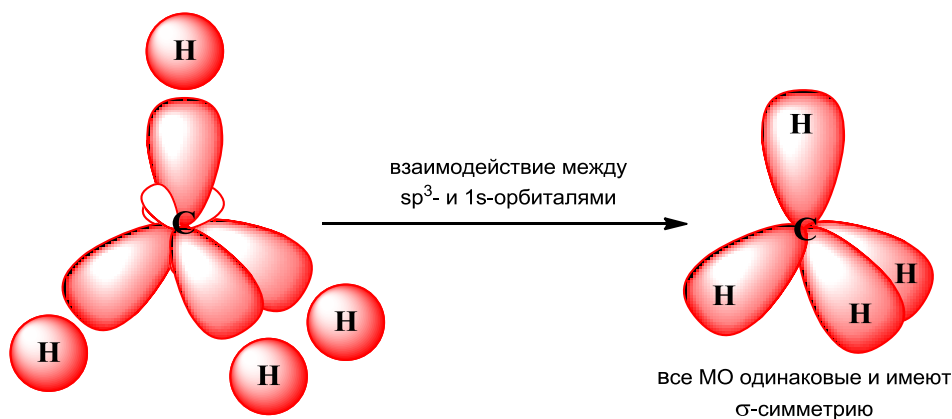


Рис. 1.24. Связывающие МО метана, образованные с участием  $sp^3$ -гибридных орбиталей

Значимым преимуществом метода является его доступность для быстрого построения структур очень больших молекул, а также возможность прогнозировать количество связывающих и разрыхляющих МО, их типы и типы связей в молекуле, не прибегая к представлению о том, как именно молекулы образуются из изолированных атомов. Конечно, такой упрощенный подход не позволяет сделать более точную диаграмму МО (ср.: МО метана, построенные для изолированных атомов), но во многих случаях очень полезен химикам-органикам.

### $sp^2$ -гибридизация

В процессе гибридизации принимают участие одна  $2s$ - и две  $2p$ -орбитали, при этом возникают три новые  $2sp^2$ -гибридные орбитали. Одна  $2p$ -орбиталь остается негибридизованной (рис. 1.25).

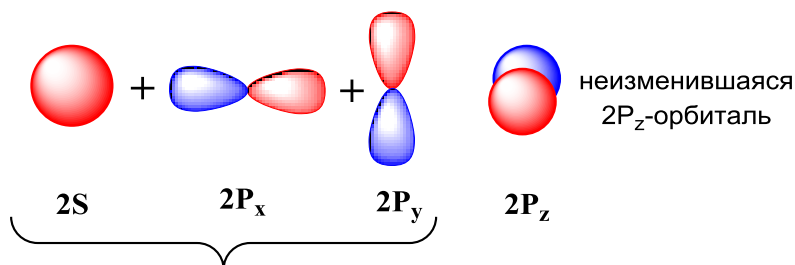


Рис. 1.25. Комбинация АО при  $sp^2$ -гибридизации

В формировании  $sp^2$ -гибридных орбиталей на одну треть участвовала  $s$ -орбиталь, поэтому вклад  $s$ -орбитали составляет 33 %.

Три  $sp^2$ -гибридные орбитали лежат в одной плоскости и направлены к вершинам правильного треугольника (валентный угол  $120^\circ$ ), оставшаяся  $2p$ -орбиталь перпендикулярна гибридным и своими долями располагается над и под плоскостью гибридных орбиталей (рис. 1.26).

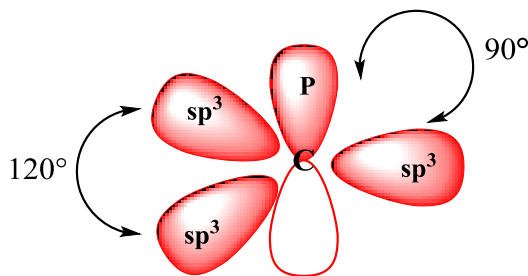


Рис. 1.26. Геометрия  $sp^2$ -гибридизации



Простейшим углеводородом в  $sp^2$ -гибридизации является молекула этилена  $H_2C=CH_2$ . Ниже приведено строение молекулы этилена с указанием геометрии орбиталей в пространстве (рис. 1.27).

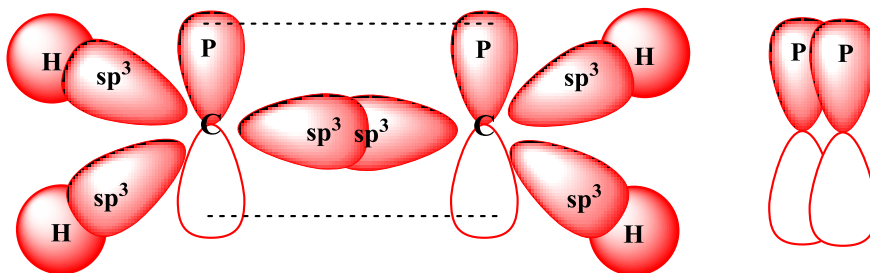


Рис. 1.27. Образование связи в этилене (механизм перекрывания p-орбиталей указан справа)

$sp^2$ -гибридные орбитали каждого углеродного атома образуют три  $\sigma$ -связи (с двумя 1s-орбиталями водорода и одной  $sp^2$ -орбиталью соседнего углеродного атома). Соответственно, возникают три связывающие  $\sigma$ -МО (естественно, также образуются и три разрыхляющие  $\sigma$ -МО). Две p-орбитали расположены параллельно друг другу и, перекрываясь боками, формируют  $\pi$ -связь. При этом возникают связывающие и разрыхляющие  $\pi$ -МО (рис. 1.28).

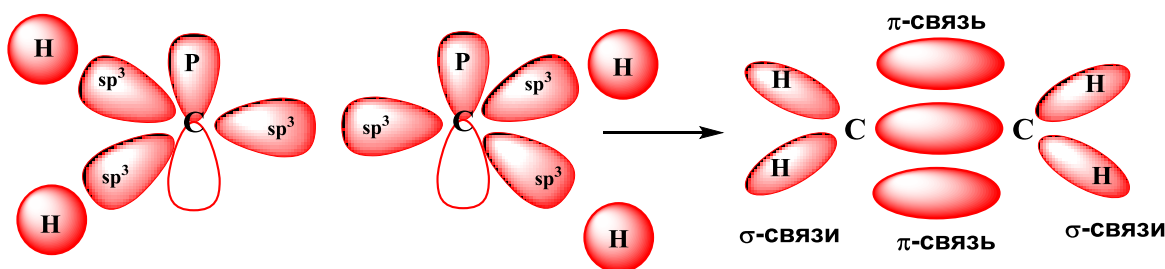


Рис. 1.28. Образование связывающих МО в этилене

$\pi$ -связи являются оригинальной составляющей в строении непредельных углеводородов, ароматических, карбонильных соединений и других ненасыщенных систем. Следовательно, комбинацию p-орбиталей с образованием двух  $\pi$ -МО рассмотрим более детально (рис. 1.29).

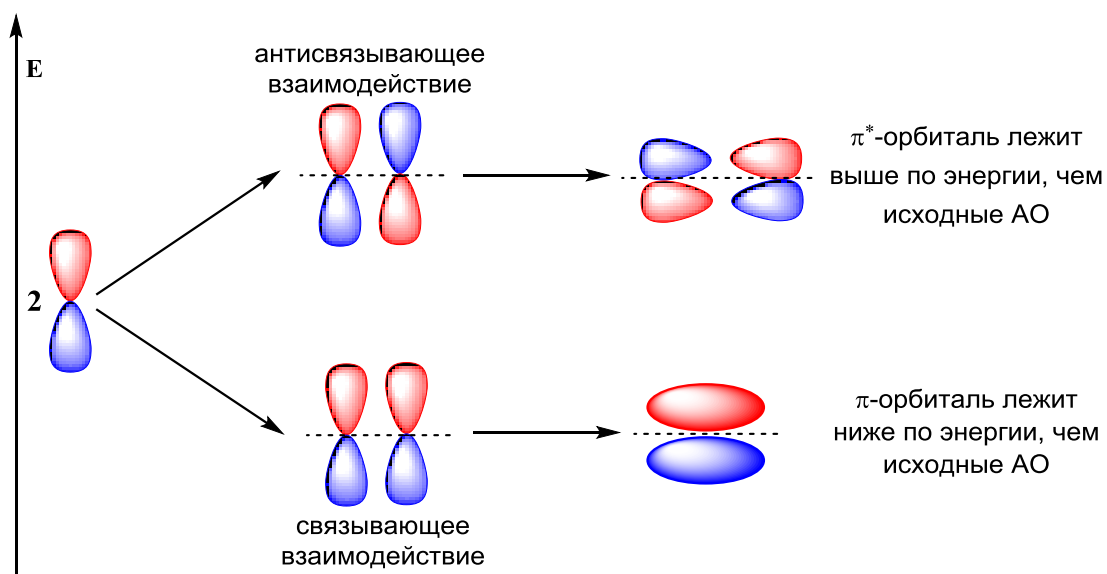


Рис. 1.29. Образование  $\pi$ -МО

Наконец, как и в случае с метаном, образование связей в этилене можно проиллюстрировать другим путем, заполняя электронами С–Н-связей гибридные орбитали углеродных атомов (рис. 1.30).

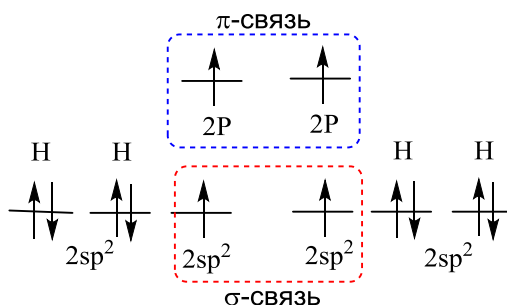


Рис. 1.30. Образование связи в этилене

### sp-гибридизация

В процессе гибридизации принимают участие одна 2s- и одна 2p-орбитали, при этом возникают две новые 2sp-гибридные орбитали, лежащие на одной прямой (валентный угол 180°). Две оставшиеся 2p-орбитали взаимно перпендикулярны друг другу и гибридным орбиталам (рис. 1.31).

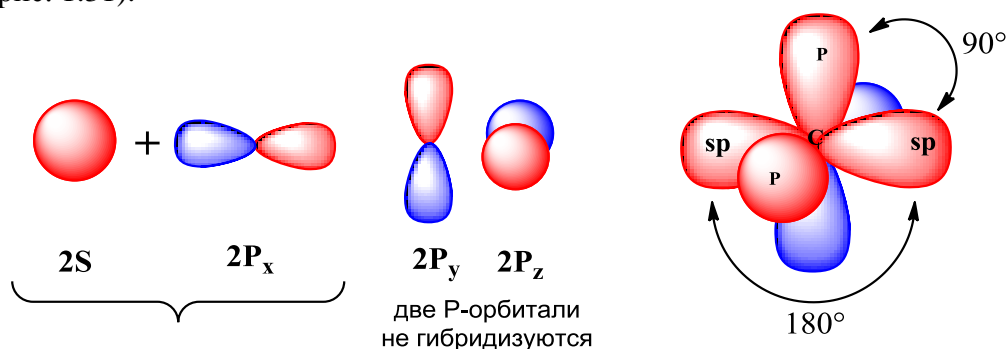


Рис. 1.31. Комбинация АО при sp-гибридизации и взаимная ориентация гибридных орбиталей

В формировании sp<sup>2</sup>-гибридных орбиталей на половину участвовала s-орбиталь, поэтому вклад s-орбитали составляет 50 %.

Простейшим углеводородом в 2sp-гибридизации является молекула ацетилена (рис. 1.32):

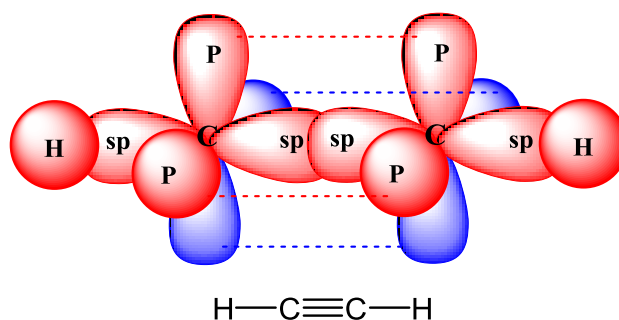


Рис. 1.32. Строение ацетилена

Две пары взаимно параллельных p-орбиталей перекрываются своими долями справа-слева, сверху-снизу относительно межъядерной оси. Это создает цилиндрическое электронное облако вокруг атомов углерода. Гибридные sp-орбитали участвуют в образовании связывающих σ-МО, две пары p-орбиталей формируют связывающие π-МО (рис. 1.33).

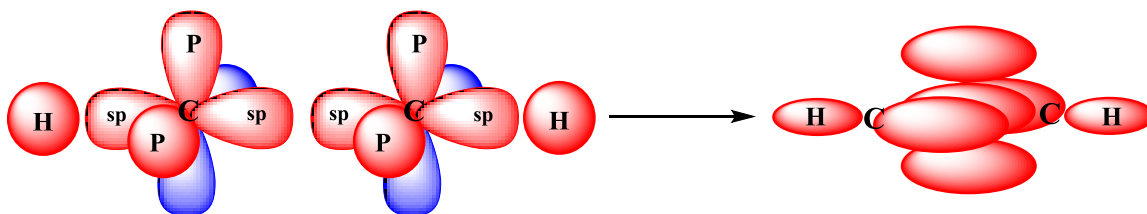


Рис. 1.33. Образование связывающих МО в ацетилене

Образование связи в ацетилене можно также представить путем заполнения  $sp$ -орбиталей (рис. 1.34):

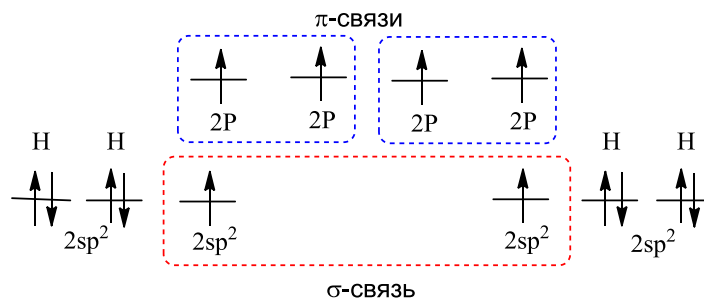


Рис. 1.34. Образование связи в этилене

### Дополнительная информация

При переходе от  $sp$ - к  $sp^3$ -орбиталиям уменьшается вклад  $s$ -орбитали в формирование гибридных (50, 33 и 25 %, соответственно). Это приводит к двум важным следствиям. Во-первых, уменьшается длина орбитали в ряду  $sp^3$ - $sp^2$ - $sp$ , а связи, образованные за счет  $sp$ -орбиталей, будут короче, чем при участии  $sp^2$  и  $sp^3$ . Во-вторых, энергия гибридных орбиталей уменьшается в ряду  $sp^3$ - $sp^2$ - $sp$ . В формировании  $sp$ -орбитали на 50 % участвует низкоэнергетическая  $s$ -орбиталь, что приближает к ней по энергии гибридную. Чем больше вклад  $s$ -орбитали (больше  $s$ -характер), тем ниже на энергетическом профиле располагаются новые гибридные орбитали. Кроме того, уменьшение длины орбитали делает атом углерода более электроотрицательным, так как возрастают требования углеродного атома к электронам связи (электроны, находящиеся на  $p$ -орбитали притягиваются к ядру хуже, чем электроны, расположенные на сферически симметричной  $s$ -орбитали, поскольку ядро атома на  $p$ -орбитали находится в узловой зоне). Соответственно, электроотрицательность возрастает при переходе от  $sp^3$ - к  $sp$ -гибридизации (рис. 1.35).

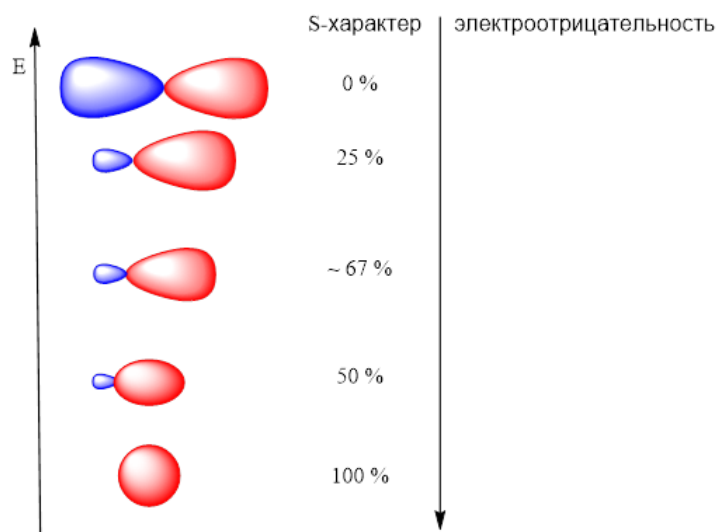


Рис. 1.35. Соотнесение орбиталей

## 1.4. Локализованная и делокализованная химическая связь

Дадим определения этих понятий с позиции методов ВС и МО (речь идет о ковалентных связях).

**Локализованная химическая связь — связь, в которой электроны, участвующие в ее образовании, распределены между двумя и только двумя ядрами.**

**Локализованная химическая связь — связь, в которой связывающая молекулярная орбиталь ( $\pi$ -МО) охватывает только два ядра.**

Это, пожалуй, один из самых простых типов связи. В представленных ниже молекулах все связи локализованы (рис. 1.36).

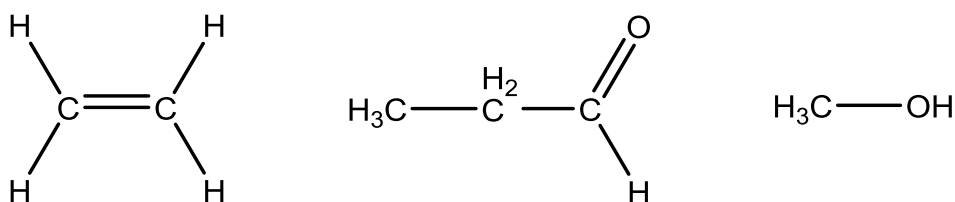


Рис. 1.36. Молекулы с локализованными связями

Тем не менее больший интерес вызывают молекулы с делокализованными химическими связями.

**Делокализованная химическая связь — связь, в которой электроны, участвующие в ее образовании, распределены по системе трех и более ядер.**

**Делокализованная химическая связь — связь, в которой молекулярная орбиталь  $\pi$ -сопряженных атомов ( $\pi$ -МО) охватывает три и более ядра.**

В качестве примера рассмотрим строение бензола и приведем соответствующие структуры Льюиса (рис. 1.37):

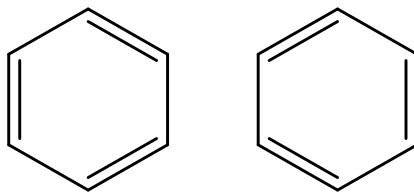


Рис. 1.37. Структура бензола

Обе из предложенных структур являются в равной степени верными и по отдельности не описывают реальное распределение электронной плотности в молекуле бензола. Все атомы углерода в составе бензольного кольца находятся в состоянии  $sp^2$ -гибридизации и лежат в одной плоскости. Шесть негибризованных  $p$ -орбиталей располагаются перпендикулярно плоскости кольца. При этом все они взаимно параллельны. Такое расположение орбиталей приводит к их взаимному перекрыванию и возникновению единого  $\pi$ -электронного облака над и под плоскостью молекулы (рис. 1.38). Все шесть электронов равномерно распределены по  $\pi$ -электронной системе (облаку) между шестью атомами углерода.

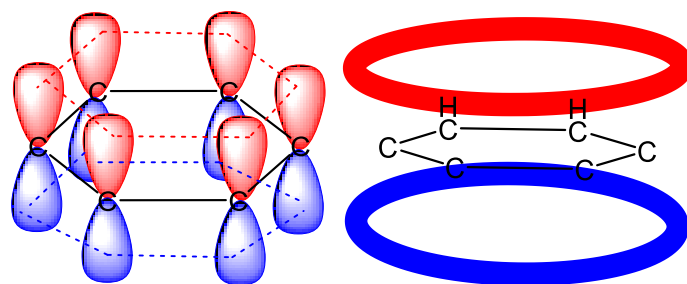


Рис. 1.38. Взаимное перекрывание p-орбиталей в бензоле

Следовательно, ни одна из приведенных выше структур Льюиса, в которых все связи локализованы, до конца не описывает строение бензола. Хотя и метод валентных схем предполагает образование связи за счет общей электронной пары, возникшее противоречие между двумя структурами легко разрешить, если вспомнить, что МВС — это возможное распределение электронов (возможные электронные конфигурации) по системе ядер. И в таком случае действительно можно представить две предполагаемые конфигурации, два варианта распределения электронной плотности в молекуле бензола. Строение реальной молекулы является средневзвешенным, суперпозицией приведенных частных структур. Эти частные структуры Льюиса называются *резонансными структурами*, или *каноническими формами* (КФ).

**Резонанс — метод отображения реальной структуры молекулы с помощью гипотетических резонансных структур.**

Структура, наиболее точно описывающая строение реальной молекулы является суперпозицией резонансных структур и называется *резонансным гибридом* (рис. 1.39).

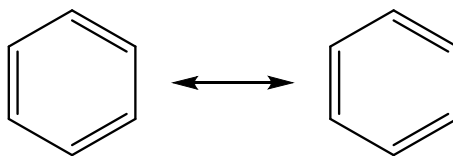


Рис. 1.39. Резонансные структуры бензола

Мы уже приводили разные электронные конфигурации атома водорода. Но для качественного понимания строения молекул с локализованными связями достаточно использовать конфигурацию, которая соответствует общепринятой структуре Льюиса. Однако, когда имеем дело с молекулами, в которых электроны распределены, делокализованы по трем и более ядрам, то теория резонанса и МВС проявляются отчетливо. Итак, мы привели для бензола две резонансные структуры. Эти канонические формы именованные и называются структурами *Кеккуле* (в честь А. Ф. Кеккуле внесшего огромный вклад в установление строения бензола). В этом пособии другие резонансные структуры бензола не будут приведены. Чтобы отобразить резонансный гибрид, следует сопоставить («наложить») резонансные структуры. Тогда для бензола получится структура, в которой электроны  $\pi$ -связей распределены по кольцу, а между всеми атомами углерода имеется  $\pi$ -связь (рис. 1.40). Делокализованные связи изображаются пунктирной линией (для бензола есть специальное обозначение в виде круга, вписанного в шестиугольник, что фактически будет равноценно).

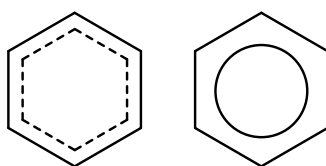


Рис. 1.40. Резонансный гибрид бензола

Другим выразительным примером частицы с делокализованными связями является аллил-катион (рис. 1.41). Этот органический ион будет упоминаться еще не раз, но пока отметим, что все атомы углерода в нем  $sp^2$ -гибридизованы, а вакантной является р-орбиталь. Как и в бензоле, все р-орбитали взаимно перекрываются с образованием  $\pi$ -электронного облака, в котором равномерно распределены два электрона (от  $\pi$ -связи).

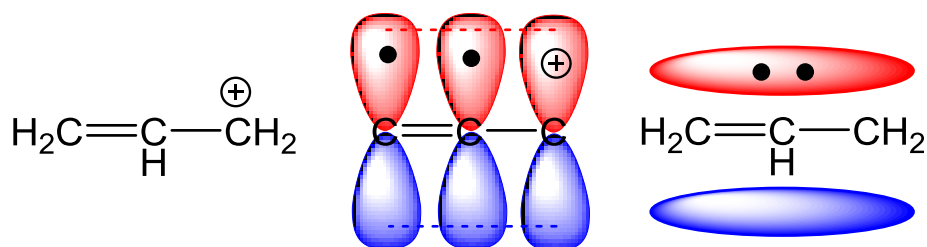


Рис. 1.41. Строение аллил-катиона

Таким образом, строение аллил-катиона мы также должны отобразить при помощи набора резонансных структур. Как же осуществляется построение резонансных структур? Нужно изогнутой стрелкой, обозначающей в органической химии *передвижение пары электронов*, показать, что пара электронов  $\pi$ -связи не локализована только между двумя углеродными атомами, а участвует в образовании связи с третьим (рис. 1.42).

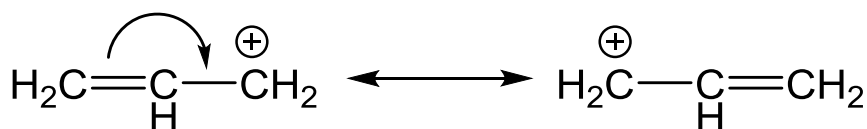


Рис. 1.42. Резонансные структуры аллил-катиона

Важно обратить внимание, что мы протягиваем стрелку от пары электронов  $\pi$ -связи к связи, в формировании которой они участвуют (а не к атому углерода). Нужно также понимать, что обе канонические формы умозрительны. Резонансная стрелка ( $\leftrightarrow$ ) подчеркивает, что между этими двумя структурами нет равновесия, и пара электронов не скачет между атомами, как шарик в пинг-понге, а одновременно распределена между всеми атомами делокализованной связи. *Резонансный гибрид* — средневзвешенное его резонансных структур. В аллил-катионе между всеми тремя атомами углерода есть  $\pi$ -связь, а положительный заряд поровну распределен между первым и третьим (рис. 1.43).

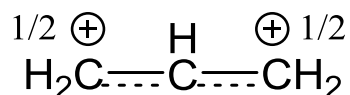


Рис. 1.43. Резонансный гибрид аллил-катиона

Что же общего между молекулой бензола и аллил-катионом? В обеих молекулах есть взаимное перекрывание р-орбиталей. Между этими взаимодействующими АО имеется *сопряжение*. Номинально термин «сопряжение» (сопряженные связи) применялся для обозначения чередующихся одинарных и двойных связей. Однако сейчас, когда говорят о сопряжении орбиталей, подразумевают, что они участвуют во взаимном перекрывании. При сопряжении орбиталей происходит образование единого электронного облака, в котором электроны распределены, «размазаны», делокализованы по взаимодействующим атомам.

**Сопряжение — взаимное перекрывание орбиталей разных атомов или функциональных групп в молекуле.**

**Делокализация — распределение электронов между атомами, участвующими в сопряжении.**

Запомнить все молекулы, в которых есть делокализованные связи, невозможно. Вместе с тем делокализация происходит при сопряжении орбиталей. Существует несколько вариантов, когда между орбиталями (часто между р-орбиталями) возникает сопряжение. Приведем основные из них.

### *Типы сопряжения*

#### *1. p,π-сопряжение.*

Возникает, когда по соседству с π-связью находится атом с р-орбиталью. Эта орбиталь может быть вакантна, нести неспаренный электрон или НЭП (неподеленная электронная пара). Примером является аллил-катион. Мы уже отметили, что карбокатионные центры находятся в состоянии  $sp^2$ -гибридизации. Однако, если атом располагает неспаренным электроном или НЭП, то с огромной долей вероятности он будет  $sp^2$ -гибридным, сопрягая свою р-орбиталь с π-связью.

**Эффекты сопряжения выгодны! Резонансный гибрид всегда ниже по энергии, чем любая из канонических структур. Сопряжение и делокализация понижают энергию молекулы, а все в природе стремится к наименьшей энергии.**

Примером молекулы с p,π-сопряжением также является метил-виниловый эфир (рис. 1.44). Атом кислорода сопрягает свою р-орбиталь с орбиталями π-связи и предоставляет НЭП (выступает как донор), образуя связь с атомом углерода.

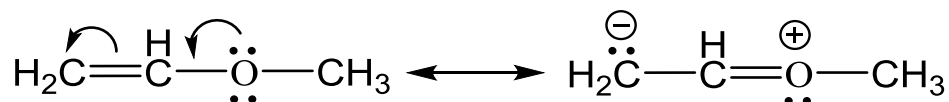


Рис. 1.44. Резонансные структуры метил-винилового эфира

#### *2. π,π-сопряжение.*

Возникает, когда две π-связи разделены одной σ-связью (например бутадиен-1,3, рис. 1.45) или в целом когда происходит чередование π- и σ-связей как сопряженных полиеновых углеводородов.

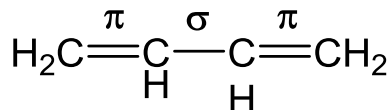


Рис. 1.45. Структура 1,3-бутадиена

#### *3. Кросс-сопряжение.*

В случае кросс-сопряжения две π-связи сопряжены за счет третьей (рис. 1.46).

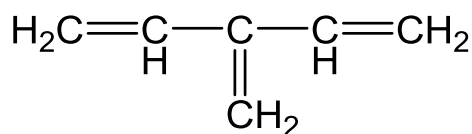


Рис. 1.46. Пример кросс-сопряжения

## Правила резонанса

Итак, резонансный гибрид является суперпозицией гипотетических структур. Однако, не применяя математический аппарат, на качественном уровне можно оценить роль той или иной резонансной структуры в строении реальной молекулы (резонансного гибрида). Более значимая структура вносит больший вклад в строение гибрида. *Правила резонанса позволяют определить значимость структуры.*

1. Все резонансные структуры должны быть структурами Льюиса (содержать только локализованные связи).
2. Количество неспаренных электронов во всех резонансных структурах должно быть одинаковым.
3. Появление разделения зарядов дестабилизирует резонансную структуру, понижая ее вклад (см. рис. 1.44).
4. Структура, содержащая большее число ковалентных связей, более значима.
5. Выгоднее, когда отрицательный заряд располагается на более электроотрицательном атоме, а положительный на более электроположительном.

Мы надеемся, что эти правила помогут вам в соотношении резонансных структур и оценки их вклада в строение реальной молекулы.

## Делокализация и ММО

Описание электронного строения молекулы с позиции резонанса необходимо, когда мы прибегаем к методу валентных схем, который является более наглядным. Тем не менее это вынуждает рисовать набор канонических структур. Метод МО является более однозначным для молекул с делокализованными связями. Достаточно вспомнить, что сколько АО перекрываются, столько и возникает новых МО. Если в процессе сопряжения участвуют три, шесть и далее АО, то возникает три и шесть МО соответственно. Самая низкая по энергии МО не имеет узла и охватывает все сопряженные атомы.

Можно представить диаграмму МО для аллил-катиона и бензола. В аллил-катионе перекрываются три p-орбитали. Возникают три МО: связывающая, разрыхляющая и несвязывающая. Последняя не принимает участие в образовании связи и равна по энергии исходным АО (рис. 1.47).

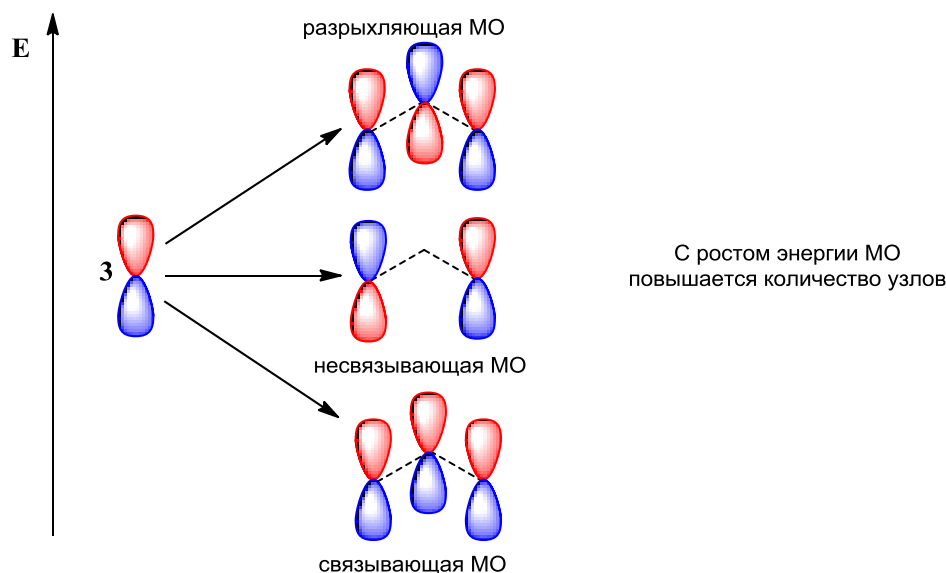


Рис. 1.47.  $\pi$ -МО аллил-катиона

Для написания диаграммы МО бензола и других циклических ароматических структур используют следующий прием: ставят многоугольник на угол, а в основании углов располагают  $\pi$ -МО (рис. 1.48). Как и в случае с аллил-катионом, самая низкая по энергии  $\pi$ -МО охватывает все шесть атомов углерода.



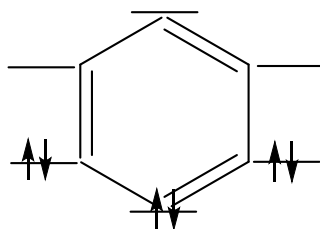


Рис. 1.48.  $\pi$ -МО бензола

## 1.5. Электронные эффекты

Выделяют два типа электронных эффектов, основанных на перераспределении электронной плотности по  $\sigma$ - или  $\pi$ -связям.

### 1. Индуктивный эффект (эффект поля).

**Индуктивный эффект — смещение электронной плотности по цепи  $\sigma$ -связей вследствие разной электроотрицательности заместителей.**

Группы, донирующие электронную плотность, обладают положительным индуктивным эффектом  $I^+$ , оттягивающие — отрицательным индуктивным эффектом  $I^-$ . Среди типичных электронейтральных групп только простые алкильные группы Alk ( $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$  и др.) обладают положительным индуктивным эффектом и являются донорами электронной плотности. Все остальные электронейтральные функциональные группы, в силу большей электроотрицательности гетероатома, характеризуются отрицательным индуктивным эффектом и выступают как акцепторы электронов по цепи  $\sigma$ -связей ( $-\text{OH}$ ,  $-\text{OR}$ ,  $-\text{C}(\text{O})\text{H}$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $\text{NH}_2$ ,  $-\text{NHR}$ ,  $-\text{NR}_2$ ,  $-\text{CN}$ ,  $-\text{NO}_2$ ,  $-\text{Hal}$  и др., рис. 1.49). Стоит отметить, что индуктивные эффекты слабые и почти не ощущаются через две-три связи.



Рис. 1.49. Отрицательный индуктивный эффект галогена

Иногда наблюдается влияние электрон-акцепторного заместителя по отношению к функциональной группе через три и более  $\sigma$ -связей. Однако такое взаимодействие происходит не по цепи  $\sigma$ -связей, а через пространство и называется эффектом поля. Так, кислотные свойства изомера (1) выше, чем у (2) (рис. 1.50, сила карбоновых кислот возрастает при наличии электроакцепторного заместителя по соседству с карбоксильной группой).

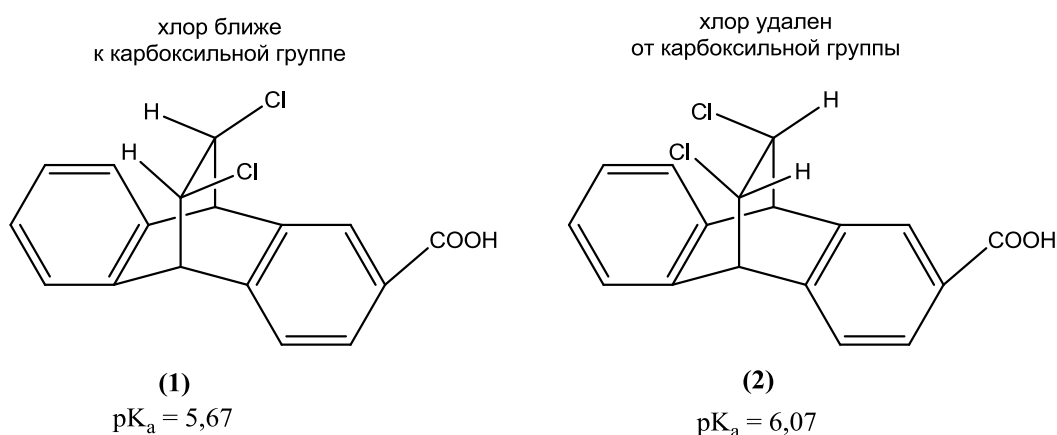


Рис. 1.50. Различные значения  $pK_a$ , обусловленные эффектом поля

## 2. Резонансный (мезомерный) эффект.

**Мезомерный (резонансный) эффект — перераспределение электронной плотности по системе сопряженных  $\pi$ -связей.**

Понятия «мезомерный» и «резонансный эффект» являются синонимами и обозначают одно и то же явление. Гетероатомы с НЭП (часто O, N) выступают как  $\pi$ -доноры, соответственно такие распространенные функциональные группы, как -OH, -OR, -OC(O)R, NH<sub>2</sub>, NHR, -NR<sub>2</sub> и др., обладают *положительным мезомерным эффектом* M<sup>+</sup>. Функциональные группы, оттягивающие электронную плотность по системе  $\pi$ -связей, характеризуются *отрицательным мезомерным эффектом* M<sup>-</sup> (рис. 1.51). Такие группировки легко распознать по наличию электроотрицательного гетероатома. К заместителям с отрицательным резонансным эффектом относятся -C(OR), -C(O)H, NO<sub>2</sub>, -CN, -C(O)OH, -C(O)OR, -C(O)NHR и т. д. Обратите внимание, что в этих функциональных группах также есть гетероатомы с НЭП, однако они вовлечены в образование  $\pi$ -связи и не соединены простой  $\sigma$ -связью с остовом молекулы. Действительно, кажется логичным, что «по каналу» сопряженной  $\pi$ -электронной системы эти электроотрицательные заместители будут стягивать электронную плотность на себя, обуславливая отрицательный мезомерный эффект соответствующей функциональной группы в целом.

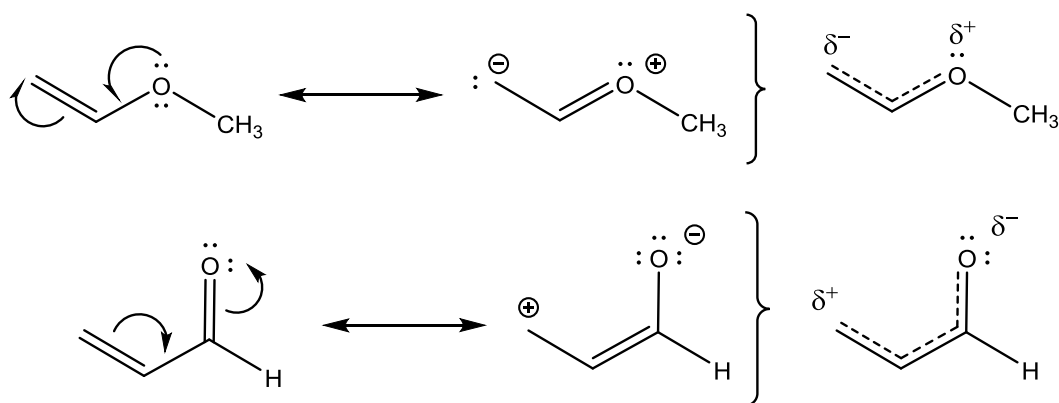


Рис. 1.51. Положительный и отрицательный мезомерный эффект

Примечательно, что кратные углерод-углеродные связи, а также ароматические системы являются уникальным резервуаром электронной плотности и способны выступать как  $\pi$ -доноры и  $\pi$ -акцепторы, донируя или оттягивая электронную плотность (рис. 1.52).

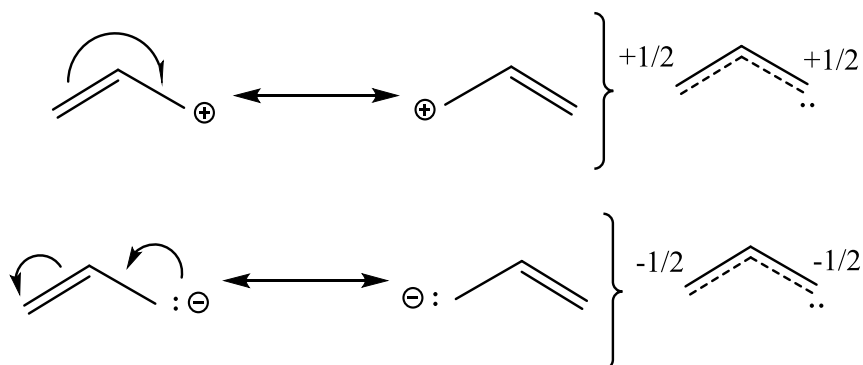


Рис. 1.52. Донирующее и акцепторное содействие -C=C- связи

На этом закончим рассмотрение природы химической связи. Мы ознакомились с основами метода МО и ВС, гибридизаций, делокализованными связями, резонансом, типами сопряжения, электронными эффектами. Они составляют теоретическую базу химика-органика и будут крайне важны при изучении дальнейших глав органической химии.

## Глава 2

# КИСЛОТЫ И ОСНОВАНИЯ В ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Как можно определить такое понятие, как кислота? Что считать мерой кислотности? Выделим две современные теории кислот и оснований — Брэнстеда и Льюиса, но обсуждение начнем с исторически предшествующей им теории диссоциации Аррениуса.

### 2.1. Теория Аррениуса

Определения кислоты и основания базируются на теории электролитической диссоциации, согласно которой, *основание* — соединение, диссоциирующее на катион металла (катиона аммония) и гидроксид-анион, а *кислота* — соединение, диссоциирующее в водном растворе на протон  $\text{H}^+$  и анион кислотного остатка. Как правило кислотно-основные реакции протекают быстро и характеризуются положением равновесия. Константа кислотности (константа равновесия  $K_a$ ) характеризует силу кислоты (рис. 2.1).

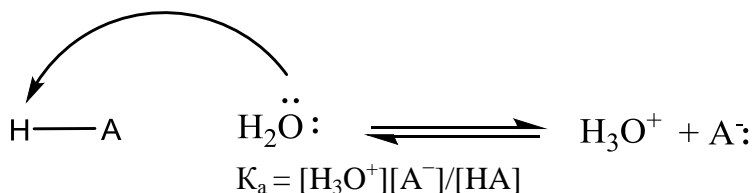


Рис. 2.1. Диссоциация кислоты

С увеличением  $K_a$  кислотность А–Н растет. Удобнее использовать значение  $\text{p}K_a$ , равное  $-\lg K_a$ . Следовательно, *чем больше  $K_a$  и меньше  $\text{p}K_a$ , тем сильнее кислота*. Действительно, диссоциация кислот в водном растворе протекает как кислотно-основная реакция, в которой вода выступает в качестве основания. Начиная со школьных учебников встречаются подробные таблицы с приведенными значениями  $\text{p}K_a$  различных кислот. По сути, это сила (степень диссоциации) кислот по отношению к воде. Часто для каждой кислоты в таблицах приводится ее сопряженное основание (анион кислотного остатка). Если кислоты расположить в порядке уменьшения их силы, то основания окажутся расположенными в порядке увеличения силы оснований, поскольку, *чем сильнее кислота, тем слабее сопряженное основание*.

С помощью таблиц значений  $\text{p}K_a$  можно определить, будет ли конкретная кислота реагировать с конкретным основанием. Если в таблице кислоты расположены в порядке уменьшения их силы, то справедливо *правило*: любая кислота будет реагировать с любым основанием, расположенным ниже нее в таблице и не будет с расположенным выше.

Как же быть с соединениями, для которых вода не является основанием достаточной силы? Теория Аррениуса не отвечает на этот вопрос, поэтому ее сменила теория Брэнстеда.

### 2.2. Теория Брэнстеда

Согласно теории Брэнстеда, кислота — донор протона, основание — акцептор протона (рис. 2.2).

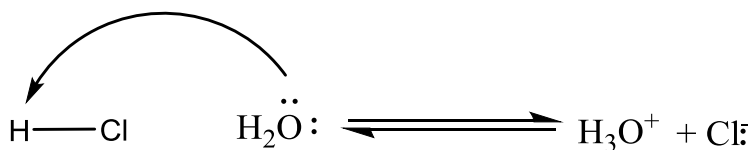


Рис. 2.2. Кислотно-основные взаимодействия по Брэнстеду

Кислота отдает протон, превращаясь в сопряженное основание, а основание, цепляя протон, становится сопряженной кислотой (рис. 2.3). Кислотно-основные реакции являются равновесными.

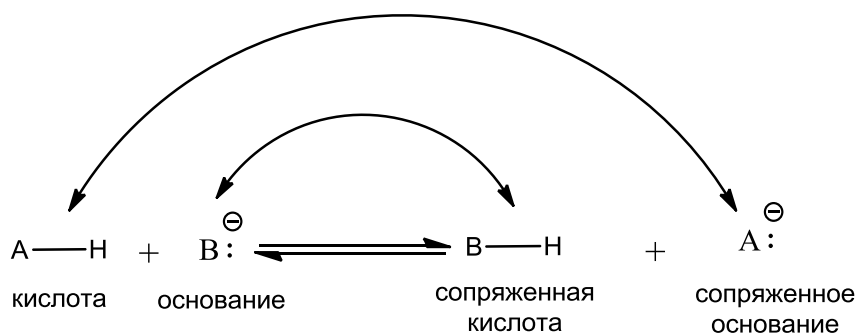


Рис. 2.3. Соотношение сопряженных кислот и оснований

Кислота — сопряженное основание, а основание — сопряженная кислота. Они являются кислотно-основными парами.

### **Причины кислотности. Стабилизация сопряженного основания**

Если сопряженное основание стабильно, то оно легко образуется в кислотно-основной реакции, а кислота с большей вероятностью отдаст свой протон основанию. Как правило, с ростом стабильности сопряженного основания происходит увеличение силы кислоты. Какие факторы влияют на кислотность соединения в целом и стабилизацию сопряженного основания? Существуют две тенденции, приводящие к появлению кислотных свойств: электроотрицательность протондонорного атома и стабильность сопряженного основания.

#### *1. Электроотрицательность*

В ряду кислот  $\text{CH}_4\text{—NH}_3\text{—H}_2\text{O—HF}$  значения  $\text{pK}_a$  уменьшаются, а следовательно растет сила кислоты, увеличивается стабильность сопряженного основания. Такую закономерность легко объяснить значениями электроотрицательности C, N, O, F. Мы уже упоминали факт, что электроотрицательность в периоде слева направо увеличивается. Большая электроотрицательность фтора должна в некоторой степени стабилизировать анион  $\text{F}^-$ , поскольку если электроны НЭП приближены к ядру, то это понижает их энергию и соответственно суммарную энергию аниона. Однако в данном случае это не является достаточным объяснением; фторид-анион — ион, относительно богатый энергией. Кислотные свойства фтороводорода исключительно обусловлены огромной электроотрицательностью фтора. HF в ряду галогеноводородов не должен проявлять кислотные свойства, если рассматривать стабильность кислотных остатков. Вместе с тем фтор настолько сильно притягивает пару электронов связи H—F, что атом водорода становится «голым», теряя свой электрон, и относительно легко снимается основанием. Плавиновая кислота — кислота средней силы и не относится к группе сильных кислот. Более того, кислотные свойства H—Hal убывают в группе при переходе от HI к HF. Причина этой закономерности связана с изменением стабильности аниона кислотного остатка Hal<sup>-</sup>. Галогенид-ионы можно условно принять за отрицательно заряженную сферу, а чем в большем объеме распределен заряд (положительный или отрицательный), тем стабильнее ион. I<sup>-</sup> — большой анион, с высокой делокализацией заряда. F<sup>-</sup>, напротив, является маленькой заряженной сферой с высокой плотностью заряда и поэтому богат энергией. Но для многоатомных анионов кислотного остатка некорректно допущение о сферическом распределении заряда. Распределение отрицательного заряда происходит за счет электронных эффектов — индуктивного и резонансного (мезомерного). Поскольку сопряженное основание заряжено отрицательно, то акцепторные группы, оттягивающие электронную плотность, должны стабилизировать анион.

## 2. Стабилизация за счет резонанса

Значения  $pK_a$  этанола и уксусной кислоты свидетельствуют о том, что уксусная кислота гораздо сильнее, чем этанол, хотя структуры похожи и протондонорные гетероатомы идентичны. Это можно объяснить, рассмотрев строение соответствующих сопряженных оснований (рис. 2.4).

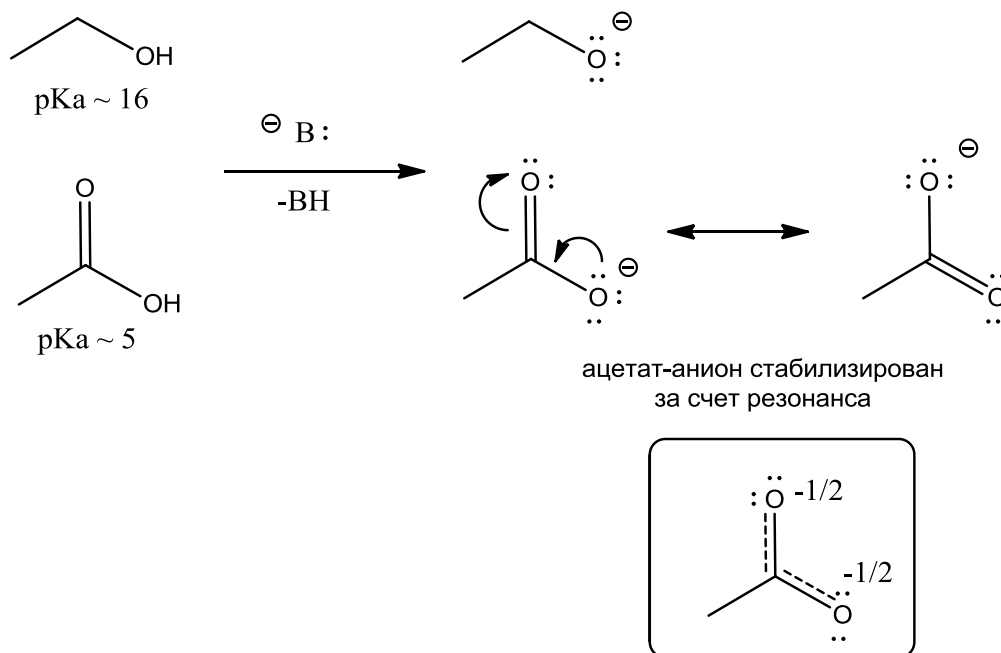


Рис. 2.4. Структуры этилат- и ацетат-аниона

Этилат-ион не имеет резонансных структур, делокализовать отрицательный заряд нельзя, поскольку он строго привязан к атому кислорода. Для ацетат-аниона отрицательный заряд будет делокализован (распределен) по молекуле, что оказывает на анион стабилизирующий эффект благодаря резонансу. Напомним, что резонансные структуры умозрительны, а структура реальной молекулы наиболее точно описывается гибридом резонансных структур.

Резонанс и эффекты сопряжения объясняют появление кислотных свойств для некоторых С–Н-кислот (атом углерода — донор протона) (рис. 2.5).

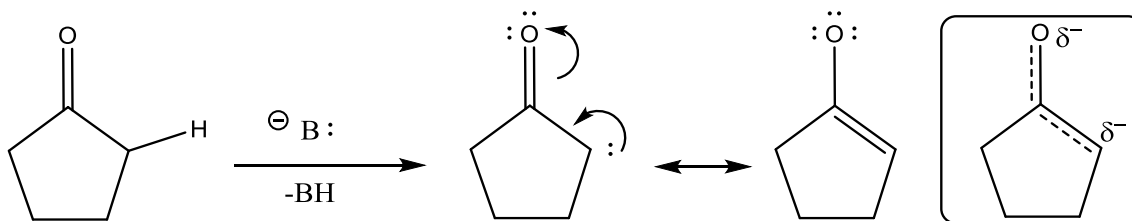


Рис. 2.5. Резонансные структуры енолят-аниона

### Индуктивный эффект

Еще одним способом стабилизации сопряженного основания является отрицательный индуктивный эффект соседней с анионом группы. Влияние индуктивного эффекта рассмотрим на примере хлоруксусной кислоты. Электроотрицательность хлора гораздо больше, чем у углерода, хлор перетягивает на себя часть электронной плотности и отрицательный заряд распределится по молекуле, стабилизируя сопряженное основание. Монохлоруксусная кислота почти в 100 раз сильнее уксусной, о чем свидетельствуют значения  $pK_a$  соответствующих кислот (рис. 2.6).

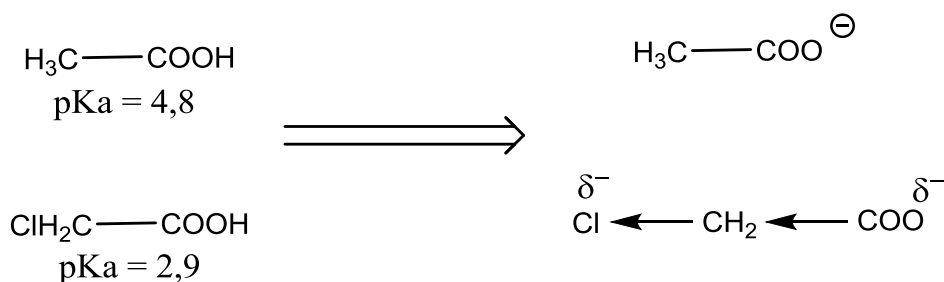


Рис. 2.6. Увеличение кислотности за счет отрицательного индуктивного эффекта

Индуктивный эффект с увеличением расстояния ослабевает, а в случае электроотрицательного атома через 3–4 связи на стабилизацию основания практически не влияет.

### Гибридизация

На кислотные свойства влияет степень гибридизации и вклад s-орбитали в образование гибридных орбиталей. Электроны, находящиеся на sp-орбитали, лучше притягиваются к ядру, чем электроны, находящиеся на sp<sup>2</sup>- и sp<sup>3</sup>-гибридной орбитали. Подобно фтору (естественно, не в такой степени), sp-гибридный атом углерода сильнее притягивает к себе пару электронов связи C–H, увеличивая ее подвижность. Поэтому ацетилен в ряду CH<sub>3</sub>–CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub>, CH≡CH является самой сильной кислотой (рис. 2.7). Кроме того, ацетиленид-анион является самым устойчивым из соответствующих анионов кислотного остатка.

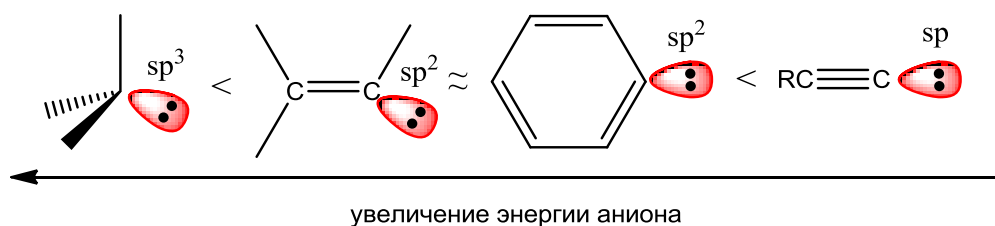


Рис. 2.7. Стабильность карбанионов

## 2.3. Теория Льюиса

Согласно теории Льюиса, кислота — акцептор электронной пары (любая частица с вакантной орбиталью), основание — донор электронной пары (либо НЭП, либо пара электронов π-связи). В кислотно-основной реакции Льюиса электронная пара основания образует ковалентную связь с вакантной орбиталью кислоты. Теория Льюиса наиболее универсально и значительно расширяет спектр кислот и оснований (рис. 2.8).

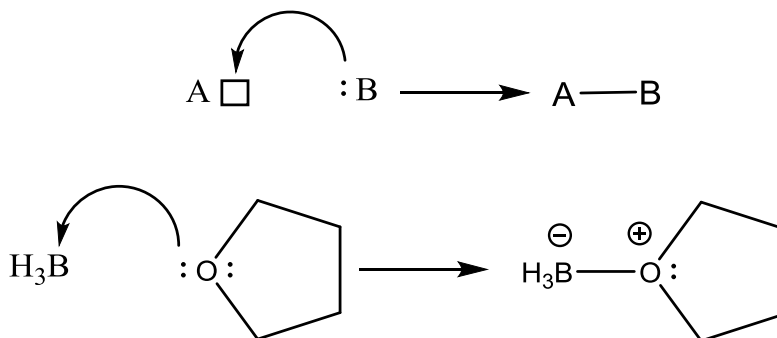


Рис. 2.8. Кислотно-основное взаимодействие по Льюису

## 2.4. Жесткие и мягкие кислоты и основания

Легкость протекания кислотно-основной реакции зависит от силы кислоты и основания. Однако большое влияние оказывает и природа взаимодействующих частиц, которая определяется таким свойством, как жесткость и мягкость кислоты или основания (табл. 2.1).

*Мягкие основания.* Атомы-доноры имеют низкую электроотрицательность и высокую поляризуемость, легко окисляются, валентные электроны удерживаются слабо.

*Жесткие основания.* Атомы-доноры имеют высокую электроотрицательность и низкую поляризуемость, валентные электроны удерживаются прочно.

*Мягкие кислоты.* Атомы-акцепторы имеют большой радиус атома, несут низкий положительный заряд, на валентных оболочках имеют неподеленные электронные пары (p или d). Обладают высокой поляризуемостью и низкой электроотрицательностью.

*Жесткие кислоты.* Атомы-акцепторы имеют маленький диаметр, несут высокий положительный заряд, на валентных оболочках не имеется неподеленных электронных пар. Обладают низкой поляризуемостью и высокой электроотрицательностью.

Таблица 2.1

Жесткие, мягкие и промежуточные кислоты и основания

<b>Жесткие основания</b>	<b>Мягкие основания</b>	<b>Промежуточные</b>
$H_2O, OH^-, F^-$	$R_2S, RSH, RS^-$	$ArNH_2, C_5H_5N$
$AcO^-, SO_4^{2-}, Cl^-$	$I^-, R_3P, (RO)_3P$	$N_3^-, Br$
$CO_3^{2-}, NO_3^-, ROH$	$CN^-, RCN, CO$	$NO_2^-$
$RO^-, R_2O, NH_3$	$C_2H_4, C_6H_6$	
$RNH_2$	$H^-, R^-$	
<b>Жесткие кислоты</b>	<b>Мягкие кислоты</b>	<b>Промежуточные</b>
$H^+, Li^+, Na^+$	$Cu^+, Ag^+, Pd^{2+}$	$Fe^{2+}, Co^{2+}, Cu^{2+}$
$K^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}$	$Pt^{2+}, Hg^{2+}, BH_3$	$Zn^{2+}, Sn^{2+}, Sb^{3+}$
$Al^{3+}, Cr^{2+}, Fe^{3+}$	$GaCl_3, I_2, Br_2$	$Bi^{3+}, BMe_3, SO_2$
$BF_3, B(OR)_3, AlMe_3$	$CH_2, \text{карбены}$	$R_3C, NO^+, GaH_3$
$AlCl_3, AlH_3, SO_3$		$C_6H_5^+$
$RCO^+$	$CO_2$	
$HX$ (молекулы с водородной связью)		

### Принцип ЖМКО

**Жесткие кислоты преимущественно взаимодействуют с жесткими основаниями, а мягкие кислоты — с мягкими основаниями.**

Это правило называется принципом ЖМКО и не касается силы кислоты или основания, а свидетельствует только о том, что продукт А–В будет обладать дополнительной устойчивостью, если и А, и В относятся к одной группе. Принцип ЖМКО также применяется для прогнозирования или объяснения протекания химических реакций.

## Глава 3

### ТИПЫ ЧАСТИЦ

В органической химии известны четыре типа частиц, в которых валентность атома углерода равна двум или трем. Обычно это короткоживущие частицы, существующие в растворах в виде интермедиатов и достаточно быстро переходящие в более устойчивые молекулы. Этими частицами являются карбокатионы, карбанионы, свободные радикалы и карбены. В этой главе разберем первые три (рис. 3.1).

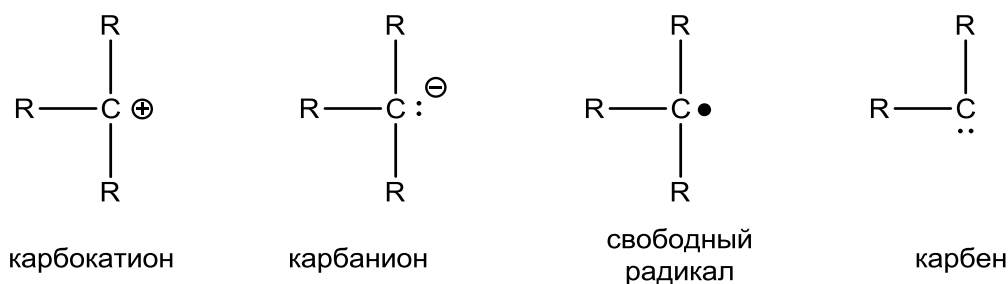


Рис. 3.1. Типы частиц

### 3.1. Карбокатионы

**Карбокатион — частица, в которой на атоме углерода сосредоточен положительный заряд.**

Катионный центр находится в состоянии  $sp^2$ -гибридизации с вакантной  $p$ -орбиталью (рис. 3.2).

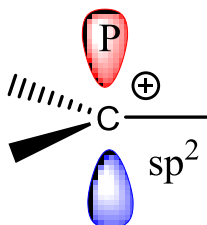


Рис. 3.2. Структура карбокатионов

#### Способы образования карбокатионов

1. Прямая диссоциация, при которой группа, связанная с атомом углерода, будет уходить вместе с электронной парой (процесс может быть обратимым, рис. 3.3).

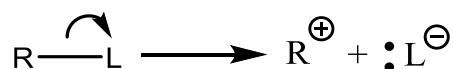


Рис. 3.3. Ионизация субстрата

2. Диссоциация после предварительного превращения функциональной группы в хорошую уходящую группу (см. гл. 6 о нуклеофильном замещении). Например, модификация гидроксильной группы в хорошую уходящую —  $\text{H}_2\text{O}^+$  (процесс может быть обратимым, рис. 3.4).



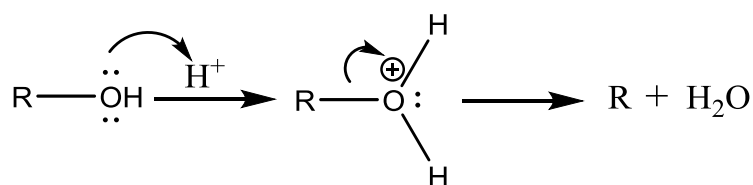


Рис. 3.4. Модификация уходящей группы

3. Присоединение протона или другой заряженной частицы к одному из атомов ненасыщенной системы, в результате чего соседний атом углерода оказывается положительно заряженным (рис. 3.5).

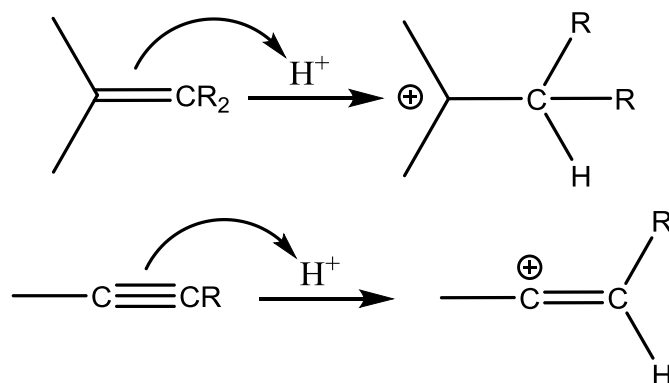


Рис. 3.5. Присоединение протона по углерод-углеродной  $\pi$ -связи

4. Протон или другая положительно заряженная частица присоединяется к одному атому связи  $C=X$ , где  $X$ , например, это  $O$ ,  $S$ , образуя карбокатион, который дополнительно стабилизирован благодаря резонансу (рис. 3.6).

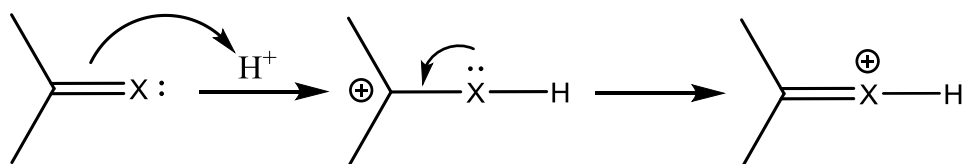


Рис. 3.6. Присоединение протона по  $\pi$ -связи углерод-гетероатом

В растворе карбокатион может быть либо *сольватирован* (в полярных растворителях), либо существовать *в виде ионной пары* (быть тесно связанным с отрицательным ионом, называемым противоионом, чаще всего это происходит в неполярных растворителях). Независимо от способа образования, генерированный карбокатион — реакционноспособное промежуточное соединение (интермедиат), которое обычно имеет малое время жизни и моментально реагирует дальше без возможности его выделения.

### Устойчивость карбокатионов

Простые алкильные катионы неустойчивы в растворах обычных сильных кислот, например  $H_2SO_4$ , однако исследование этих частиц стало возможным, когда обнаружили, что многие из них могут сохраняться неопределенно долгое время в растворах суперкислот (например, смесь фторсульфоновой кислоты и пентафторида сурьмы, растворенная в  $SO_2$  или  $SO_2ClF$ ).

Основная причина нестабильности карбокатионов — дефицит электронной плотности. Все они имеют свободную орбиталь. На общую стабильность катиона энергия этой орбитали не влияет, важны лишь орбитали, занятые электронами. Для любого катиона наиболее стабильная структура будет иметь такое распределение электронов, при котором они занимают более низлежащие орбитали, оставляя свободной орбиталь с самой высокой энергией.

Если рассмотреть две возможные структуры *трет*-бутильного катиона, то плоское строение характеризуется более низкими по энергии занятыми  $sp^2$ -орбиталями (по сравнению с  $sp^3$ ) и высокоэнергетической свободной  $p$ -орбиталью. Тетраэдрическая структура обладает более высокими по энергии  $sp^3$ -орбиталями. Свободная  $sp^3$ -орбиталь лежит ниже по энергии, чем  $p$ -орбиталь в случае плоского  $sp^2$ -гибридного катиона, но вакантные орбитали не вносят вклад в общую энергию катиона. А значит, энергетически более выгодным будет плоское строение карбокатиона. В плоской структуре также реализуется меньшее отталкивание занятых орбиталей (электронов связей), так как они максимально возможно удалены друг от друга (рис. 3.7). Наличие вакантной  $p$ -орбитали позволяет выступать карбокатиону в качестве кислоты Льюиса в реакциях и обладать свойствами электрофила.

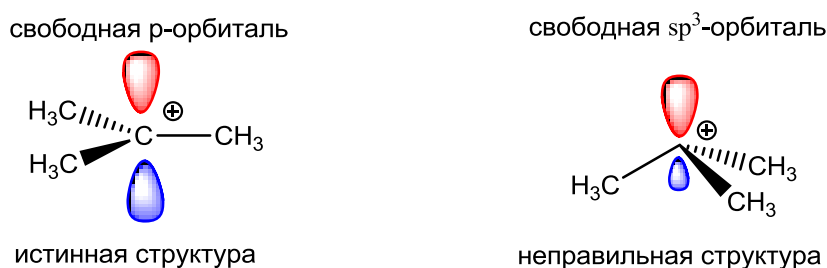


Рис. 3.7. Структура *трет*-бутильного катиона

На стабильность карбокатионов оказывают влияние различные факторы. Рассмотрим их далее.

### Индуктивный эффект

В случае простых алкильных карбокатионов устойчивость уменьшается в ряду третичные > вторичные > первичные. Это происходит за счет того, что алкильные группы (Alk-) смещают свою электронную плотность вдоль  $\sigma$ -связи по направлению к электрон-дефицитным центрам, тем самым положительный заряд, первоначально сконцентрированный на одном атоме, оказывается распределенным по всей молекуле. Чем больше алкильных заместителей у катионного центра, тем стабильнее карбокатион (рис. 3.8).

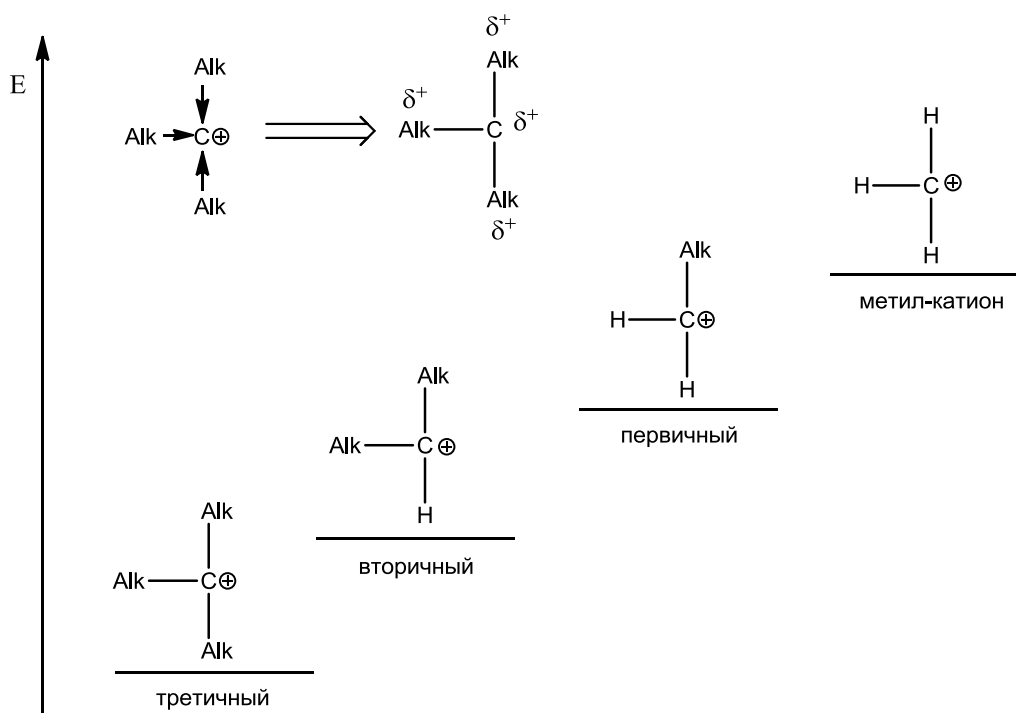


Рис. 3.8. Влияние индуктивного эффекта алкильных заместителей

Галогены вследствие высокой электроотрицательности дестабилизируют катион, оттягивая на себя электронную плотность и увеличивая положительный заряд на катионном центре (рис. 3.9).

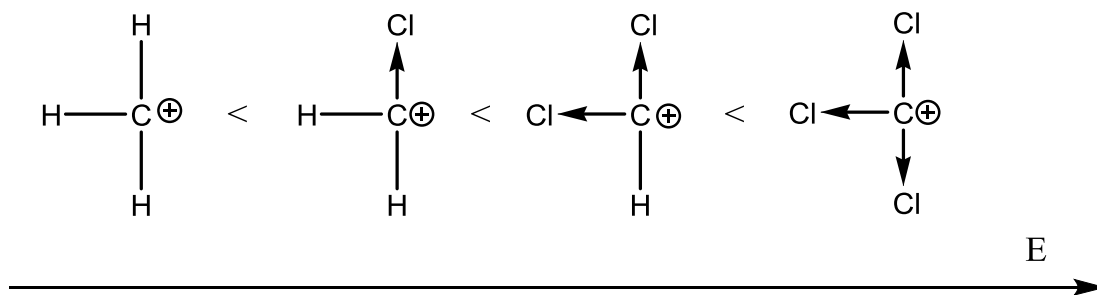


Рис. 3.9. Дестабилизации карбокатиона

Индуктивные эффекты довольно слабы и уже практически не ощущаются через три  $\sigma$ -связи (рис. 3.10).

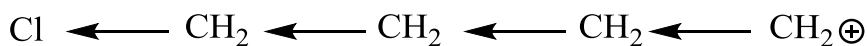


Рис. 3.10. Катион, не находящийся под влиянием индуктивного эффекта хлора

### Гиперконъюгация

Величина индуктивного эффекта в ряде случаев недостаточна для объяснения стабильности некоторых катионов. Дополнительная стабилизация осуществляется за счет эффекта гиперконъюгации, то есть донирования электронной плотности с  $\sigma$ -связи C–H  $sp^3$ -гибридизированного углерода на p-орбиталь катионного центра (рис. 3.11).

**Гиперконъюгация — сопряжение p-орбитали с орбиталями соседней  $\sigma$ -связи.**

Этот особый тип сопряжения реализуется не только между p-орбиталью и орбиталями  $\sigma$ -связей C–H, но также и с участием  $\sigma$ -связей C–Alk, C–Si и др., при этом  $\sigma$ -связь выступает донором пары электронов.

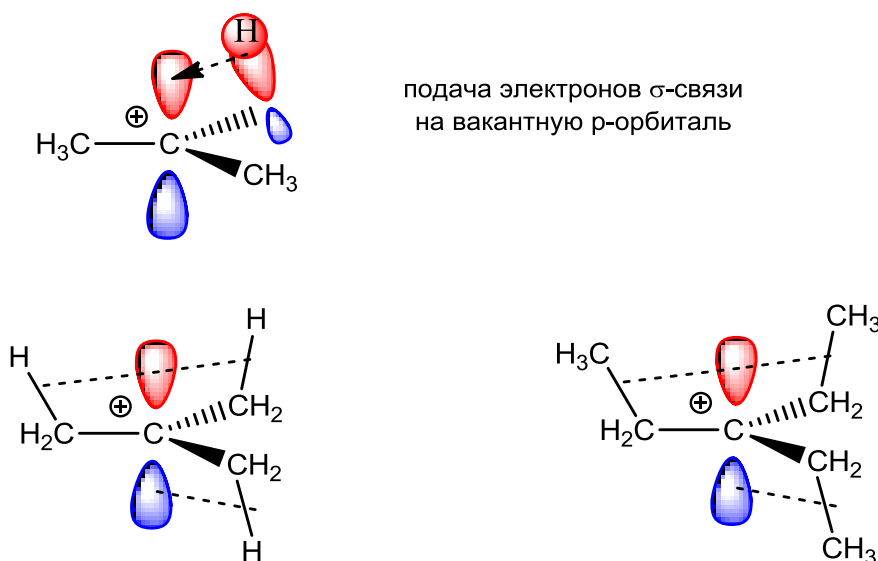


Рис. 3.11. Гиперконъюгация в карбокатионах

Гиперконъюгация называется несвязывающим резонансом, поскольку описание этого типа сопряжения при помощи резонанса приводит к разрыву  $\sigma$ -связей в канонических структурах (рис. 3.12).

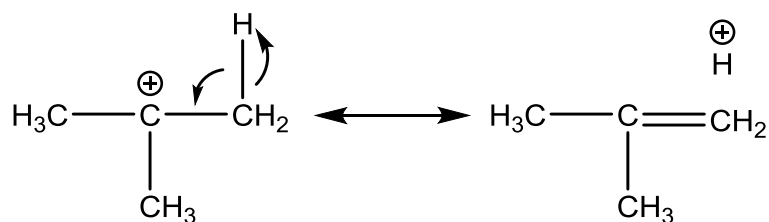


Рис. 3.12. Несвязывающий резонанс (гиперконъюгация)

### Резонансная стабилизация карбокатионов

Если положительно заряженный атом углерода находится в сопряжении с двойной связью ( $p, \pi$ -сопряжение), устойчивость системы повышается вследствие увеличения делокализации, вызываемой резонансом. Положительный заряд принадлежит двум атомам, а не сконцентрирован на одном из них. Реальный аллил-катион лучше описать как гибрид обеих структур, где формально заряд каждого из двух атомов на концах цепи равен примерно  $1/2+$  (или точно  $1/2+$ , если все группы R одинаковы) (рис. 3.13).

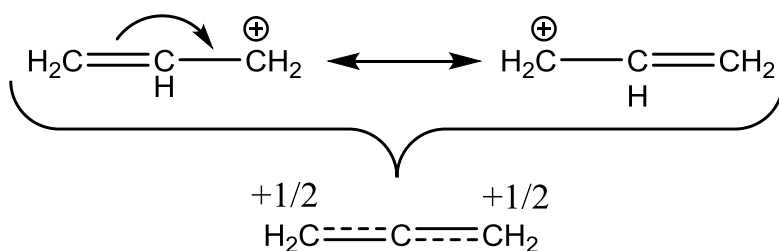


Рис. 3.13. Резонансные структуры аллил-катиона

В бензил-ионе  $C_6H_5CH_2^+$  положительный заряд делокализован по ароматическому кольцу и преобладает в положениях 2, 4, 6 (рис. 3.14).

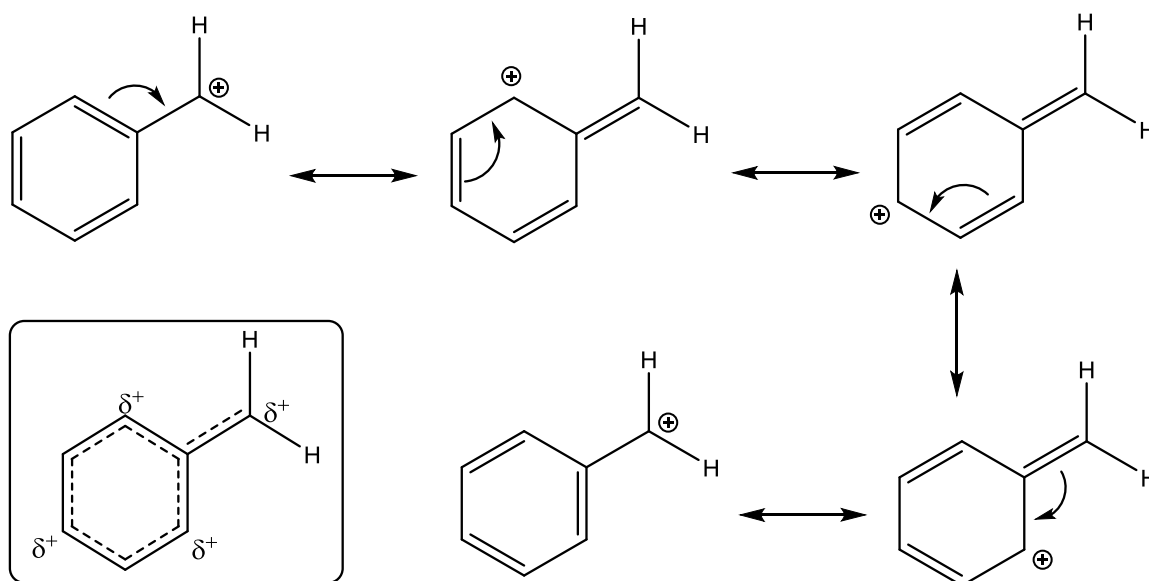


Рис. 3.14. Резонансные структуры бензил-катиона

Циклопропилметильные карбокатионы устойчивее, чем катионы бензильного типа. Такая особая устойчивость, усиливающаяся с добавлением циклопропильных групп, возникает в результате сопряжения между изогнутыми орбиталями циклопропильных колец и вакантной p-орбиталью катионного углеродного центра (рис. 3.15).

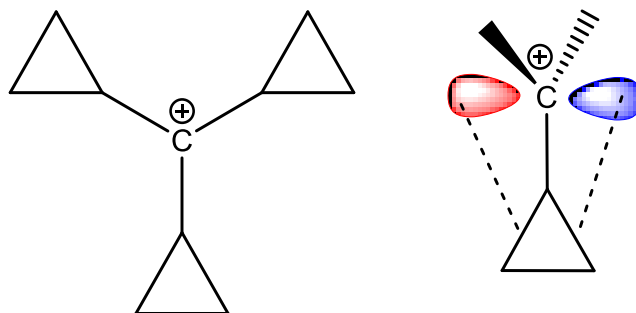


Рис. 3.15. Сопряжение p-орбитали и изогнутых (банановых)  $\sigma$ -связей C–C

Наличие в соседнем положении с катионным центром гетероатома, который несет неподеленную электронную пару (O, N, Hal и др.), также повышает устойчивость карбокатиона. Более того, катион, центрированный на атоме углерода карбонильной группы, весьма стабилен (рис. 3.16).

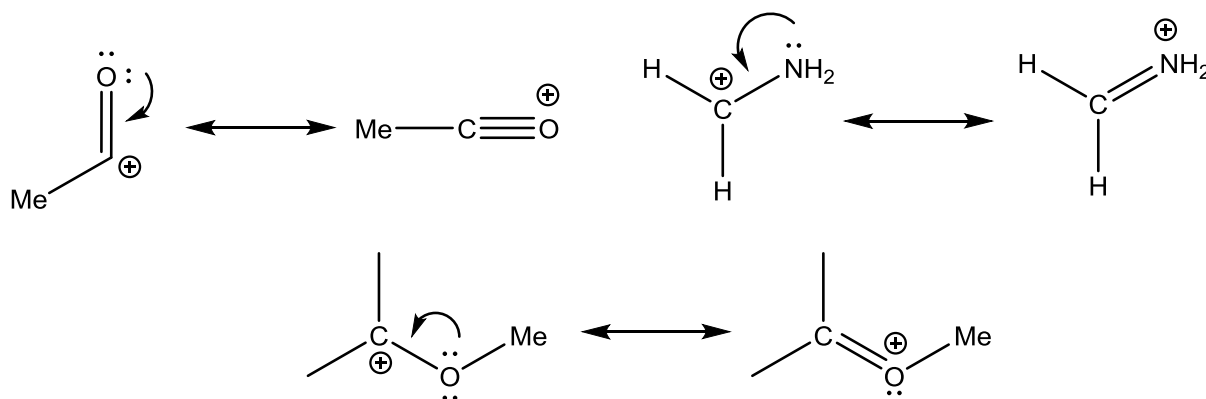


Рис. 3.16. Стабилизация  $\pi$ -донорными заместителями

### Реакции карбокатионов

#### 1. Перегруппировка.

Водород, алкильная или арильная группа (иногда и другая группа) мигрируют вместе со своей электронной парой к положительному центру, в результате чего образуется более стабильный карбокатион. Приведенные на рисунке 3.17 миграции являются типичным примером перестройки карбокатионов, в результате которой менее устойчивые вторичные катионы превращаются в более стабильные третичные. Важно, что в момент миграции p-орбиталь катиона и орбитали  $\sigma$ -связи, участвующей в миграции, должны быть параллельны. И хотя мигрирующая группа перемещается вместе с парой электронов  $\sigma$ -связи, образование свободного карбаниона не происходит. Карбанионы не обладают конфигурационной устойчивостью, и перегруппировка с участием хиральной группы в качестве аниона должна протекать с потерей оптической активности. Однако при миграции хирального центра конфигурация сохраняется. Это исключает возможность перегруппировки через отщепление-присоединение карбаниона, а мигрирующая группа перемещается на вакантную орбиталь синхронно вместе с парой электронов.

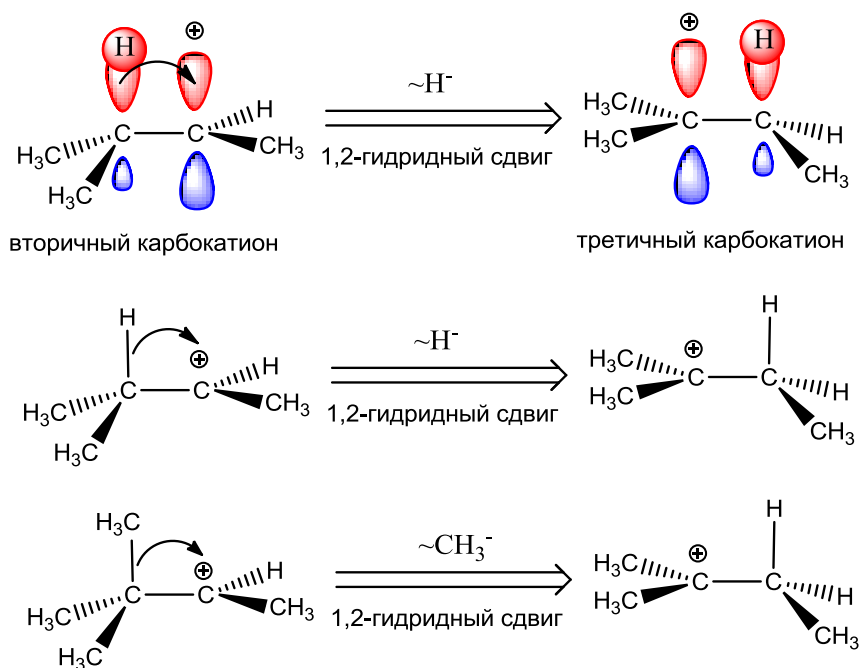


Рис. 3.17. Миграция соседней группы

Миграции (рис. 3.17) являются типичным примером перестройки карбокатионов, в результате которой менее устойчивые вторичные катионы превращаются в более стабильные третичные.

2. Взаимодействие с частицей, имеющей электронную пару (рис. 3.18).

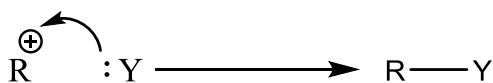


Рис. 3.18. Образование ковалентной связи

3. Потеря атомом, соседствующим с карбокатионным центром, протона или, что реже, другого положительно заряженного иона (рис. 3.19).

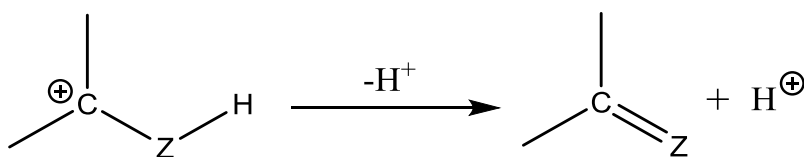


Рис. 3.19. Потеря протона

4. Присоединение по  $\pi$ -связи (рис. 3.20).

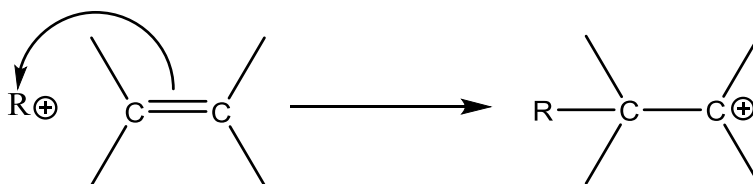


Рис. 3.20. Присоединение катиона (электрофила)

Образующиеся в результате присоединения или перегруппировки новые карбокатионы обычно реагируют далее по пути 2 или 3 и таким образом стабилизируются.

### 3.2. Карбанионы

По определению карбанионы представляют собой трехвалентный атом углерода с неподеленной электронной парой и зарядом  $-1$ . Формально карбанион является основанием. Центральный атом углерода имеет  $sp^3$ -гибридизацию, неподеленная электронная пара занимает одну из вершин тетраэдра. Карбанион имеет 8 электронов на валентной оболочке. Карбанионы, как правило, не обладают конфигурационной устойчивостью и претерпевают инверсию (рис. 3.21).

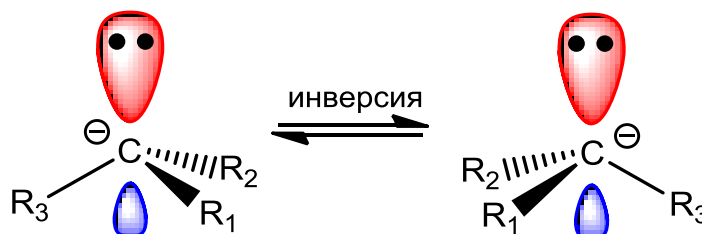


Рис. 3.21. Структура и инверсия карбанионов

Карбанионные центры также могут находиться в состоянии  $sp^2$ -гибридизации (например, в енолят-анионах) и  $sp$ -гибридизации (в ацетиленидах  $R-C\equiv C-$ ).

#### Способы образования карбанионов

1. Группа, которая была связана с атомом углерода, уходит без электронной пары (рис. 3.22).



Рис. 3.22. Отрыв протона

В такой простой кислотно-основной реакции чаще всего уходит протон, и для его удаления требуется основание. Известны и другие уходящие группы (рис. 3.23).

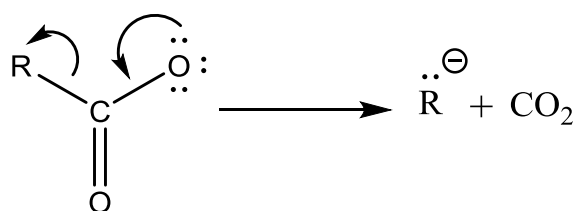


Рис. 3.23. Декарбоксилирование

2. Отрицательно заряженный ион присоединяется по двойной или тройной углерод-углеродной связи (рис. 3.24).

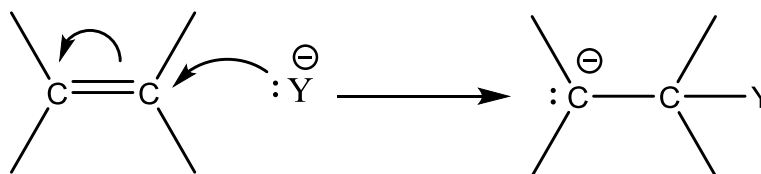


Рис. 3.24. Присоединение аниона

## Устойчивость карбанионов

Об устойчивости судят по уменьшению реакционной способности (меньшая электронодонорная способность) по отношению к протону. Иными словами, чем слабее основные свойства, тем устойчивее анион. Информацию об относительной устойчивости карбанионов можно получить из таблиц силы кислот, поскольку, когда карбанион отдает электроны протону, он превращается в сопряженную кислоту (если есть карбанион  $R_3C^-$  (основание), реакция с кислотой (донор протона) приведет к сопряженной кислоте  $R_3C-H$ ), и чем сильнее эта сопряженная кислота, тем меньше сила основания и больше устойчивость карбаниона.

В целом карбанионы — очень сильные основания, но простые карбанионы очень неустойчивы в растворах. В отличие от карбокатионов попытки получить растворы, в которых этил- или изопропил-карбанионы существовали бы в относительно свободном состоянии, пока не увенчались успехом. Такие простые карбанионы неустойчивы и легко теряют электрон, превращаясь в радикалы.

Устойчивость простых карбанионов уменьшается в ряду метил > первичный карбанион > вторичный карбанион > третичный карбанион. Объяснить данный порядок можно только с помощью эффекта поля, так как резонанса нет. Наличие электронодонорных алкильных групп вызывает повышение плотности отрицательного заряда на центральном атоме углерода, что влечет за собой уменьшение устойчивости.

Существует общее правило стабилизации заряженных частиц.

**Все факторы, приводящие к делокализации заряда, стабилизируют частицу. Факторы, вызывающие увеличение заряда в точке, дестабилизируют ион.**

### Особенности строения, усиливающие устойчивость карбанионов

1. Сопряжение неподеленной электронной пары (НЭП) карбаниона с кратной связью (рис. 3.25).

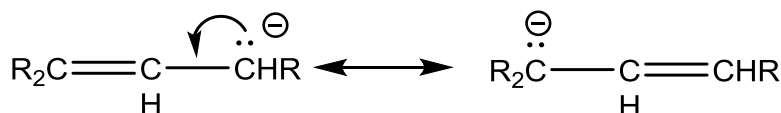


Рис. 3.25. Сопряжение с кратной связью (p, $\pi$ -сопряжение)

Когда двойная или тройная связь находится в альфа-положении к карбанионному центру, ион стабилизируется вследствие резонанса, при котором неподеленная пара перекрывается с  $\pi$ -электронами двойной связи. Ионы, в которых карбанионный центр сопряжен с кратной связью углерод — кислород или углерод — азот ( $Y=O$ ,  $N$  и т. д.), достаточно устойчивы, поскольку эти электроотрицательные атомы способны лучше удерживать отрицательный заряд, чем углерод (рис. 3.26).

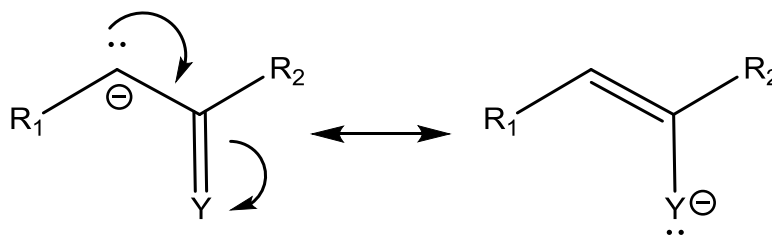


Рис. 3.26. Сопряжение с участием гетероатома



2. При увеличении *s*-характера орбитали, которая несет отрицательный заряд, стабильность карбанионов возрастает (рис. 3.27).

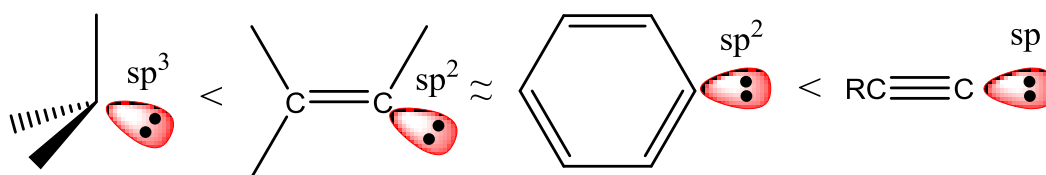


Рис. 3.27. Влияние типа гибридной орбитали на стабильность

Электроны, находящиеся на *p*-орбитали, притягиваются к ядру хуже, чем электроны, расположенные на сферически симметричной *s*-орбитали, так как ядро атома на *p*-орбитали находится в узловой зоне. Неподделенная электронная пара обладает более низкой энергией, когда находится на орбитали с большим *s*-характером. Другими словами, чем ближе электроны к ядру, тем меньше энергия карбаниона и тем он стабильнее. Это отражается на величине  $pK_a$  соответствующих C–H кислот.

Циклопропил-карбанионы намного устойчивее метильных аналогов благодаря возрастанию *s*-характера в результате напряжения, когда угол между связями у тетраэдрического атома углерода уменьшен благодаря включению этого атома в малый цикл. В ряду циклогексан — циклопентан — циклобутан — циклопропан кислотность увеличивается.

### 3. Стабилизация серой или фосфором.

Устойчивость карбаниона возрастает, когда анионный центр соединен с атомом серы или фосфора. Однако причины эффекта окончательно не выявлены. Одна из теорий объясняет подобную стабилизацию за счет  $\pi$ - $d$ -сопряжения (рис. 3.28). Обратим внимание, что  $\pi$ -связи S=O, P=O, S=C и P=C образуются путем перекрывания *p*-орбитали углерода или кислорода и *d*-орбитали фосфора или серы.

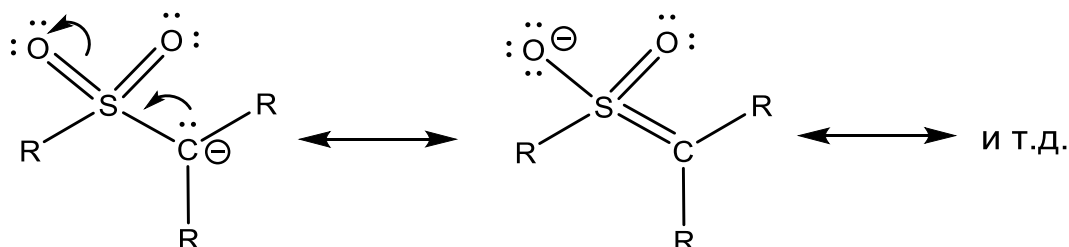


Рис. 3.28. Стабилизация серой

### 4. Эффект поля.

В илидах азота резонансный эффект отсутствует, действует только эффект поля. Илиды более устойчивы, чем соответствующие им простые карбанионы (рис. 3.29).

**Илиды — нейтральные биполярные молекулы, имеющие отрицательно заряженный атом (часто карбанион), непосредственно связанный с гетероатомом, который формально имеет положительный заряд (часто азот, фосфор и сера).**

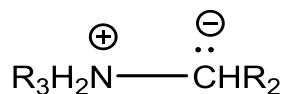


Рис. 3.29. Илиды азота

Карбанионы стабилизируются за счет эффекта поля в тех случаях, когда с карбанионным центром связан какой-либо гетероатом (O, N или S) и при условии, что по крайней мере в одной из дающих существенный вклад резонансных структур этот гетероатом несет положительный заряд (рис. 3.30).

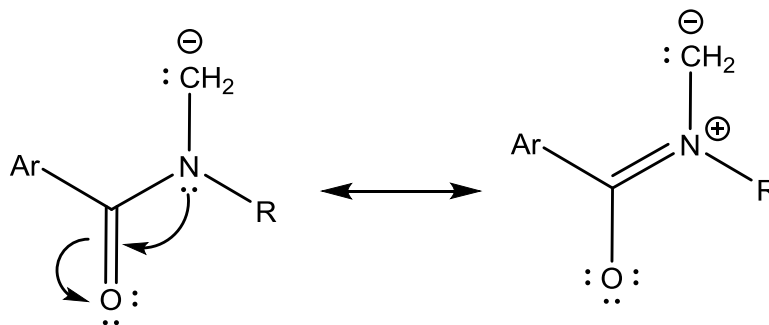


Рис. 3.30. Сопряжение в амидной группе

### 5. Ароматический характер.

Некоторые карбанионы обладают крайне высокой устойчивостью в силу ароматического характера частицы (рис. 3.31). Углеводороды, являющиеся сопряженными кислотами по отношению к карбаниону, проявляют выраженные кислотные свойства.

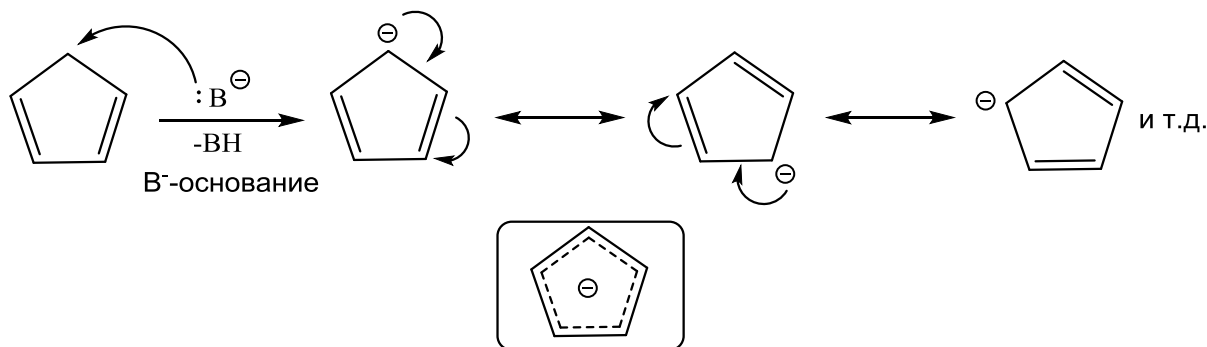


Рис. 3.31. Ароматический циклопентадиенил-анион

В целом стабилизирующий эффект функциональных групп в альфа-положении к карбанионному центру убывает в ряду, показанном на рисунке 3.32.

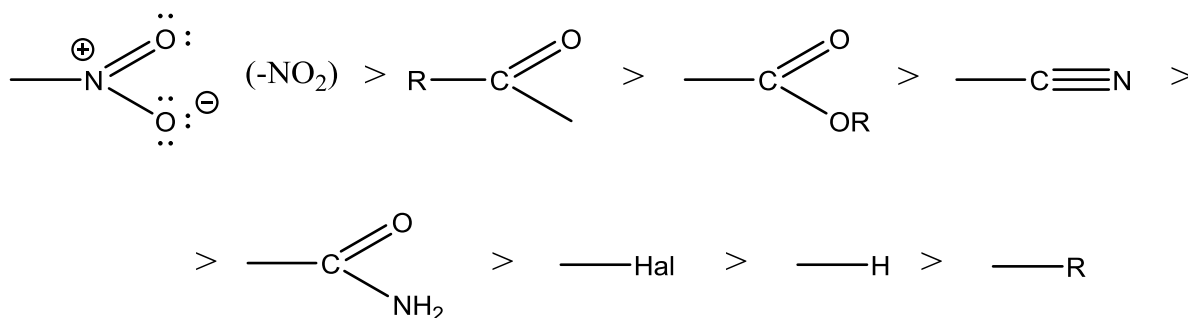


Рис. 3.32. Ряд уменьшения стабилизирующей способности функциональных групп

Существование карбанионов в свободном виде в растворе весьма сомнительно, хотя некоторые стабилизированные карбанионы существуют в растворе достаточно долго, чтобы это можно было наблюдать. Подобно карбокатионам, они обычно либо составляют ионную пару, либо сольватированы.

## Реакции карбанионов

### 1. Реакция с положительно заряженной частицей.

В качестве акцептора НЭП обычно выступает протон или другой электрофил, имеющий вакантную орбиталь на внешней оболочке (рис. 3.33).



Рис. 3.33. Кислотно-основная реакция Льюиса

**Электрофил — частица с вакантной орбиталью, являющаяся акцептором НЭП. В качестве электрофила может выступать катион (наиболее часто) или положительный участок полярной связи.**

### 2. Реакции замещения.

Карбанионы способны также образовывать связь с насыщенным атомом углерода, замещающая одну из четырех групп (см. гл. 6 о нуклеофильном замещении, S<sub>N</sub>2-реакции):

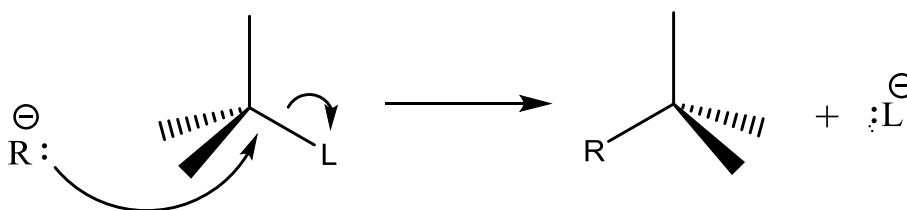


Рис. 3.34. Нуклеофильное замещение

### 3. Реакции присоединения.

Подобно карбокатионам, карбанионы могут вступать в реакции, при которых они превращаются не в нейтральные молекулы, а снова в заряженные частицы (рис. 3.35).

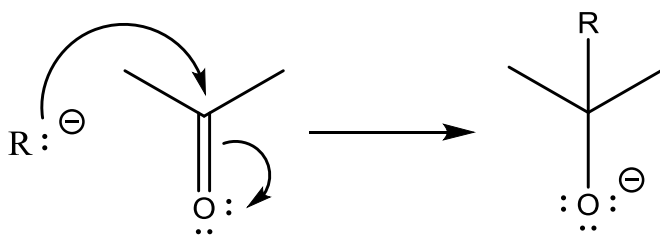


Рис. 3.35. Нуклеофильное присоединение

## 3.3. Свободные радикалы

### Строение и стабильность радикалов

**Радикалы — частицы обладающие неспаренными электронами (часто одним e<sup>-</sup>).**

В пособии рассматриваются органические соединения, поэтому в главе сосредоточим внимание на строении и стабильности органических радикалов. С радикальными процессами мы ознакомимся при изучении химических свойств алканов, поэтому логично в качестве отправной точки начать рассмотрение органических радикалов на примере простых алкильных (рис. 3.36).

Алкильные радикалы — частицы с неспаренным электроном, находящиеся в состоянии  $sp^2$ -гибридизации.

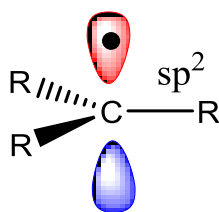


Рис. 3.36. Алкильный радикал, R = алкильная группа (Alk) или атом водорода (H)

Структурно обычные алкильные радикалы либо являются плоскими частицами, либо имеют геометрию плоской пирамиды. Экспериментально установлено (с привлечением ЭПР), что метил-радикал  $\bullet\text{CH}_3$  является плоским (планарным), с максимальным углом отклонения в  $5^\circ$ , *трет*-бутильному радикалу  $\bullet\text{C}(\text{CH}_3)_3$  соответствует пирамидальная геометрия, в которой минимум конформационной энергии достигается при отклонении от плоскости на  $20^\circ$ . В целом отклонение от планарности увеличивается с числом и  $\pi$ -донорным характером заместителей, что можно представить следующим рядом некоторых обычных заместителей, встречающихся в радикальных частицах:  $\text{CF}_3 < \text{CH}_3 < \text{Cl} < \text{F} < \text{OR}$ . Трифторметильный радикал  $\bullet\text{CF}_3$  пирамидален, кислородсодержащие радикалы  $\bullet\text{CH}_2\text{OH}$  и  $\bullet\text{CMe}_2\text{OH}$  имеют промежуточное строение между метильным и трифторметильным радикалом.

Однако, даже располагая пирамидальным строением, радикалы не обладают конфигурационной устойчивостью и претерпевают быструю инверсию через плоское переходное состояние (рис. 3.37).

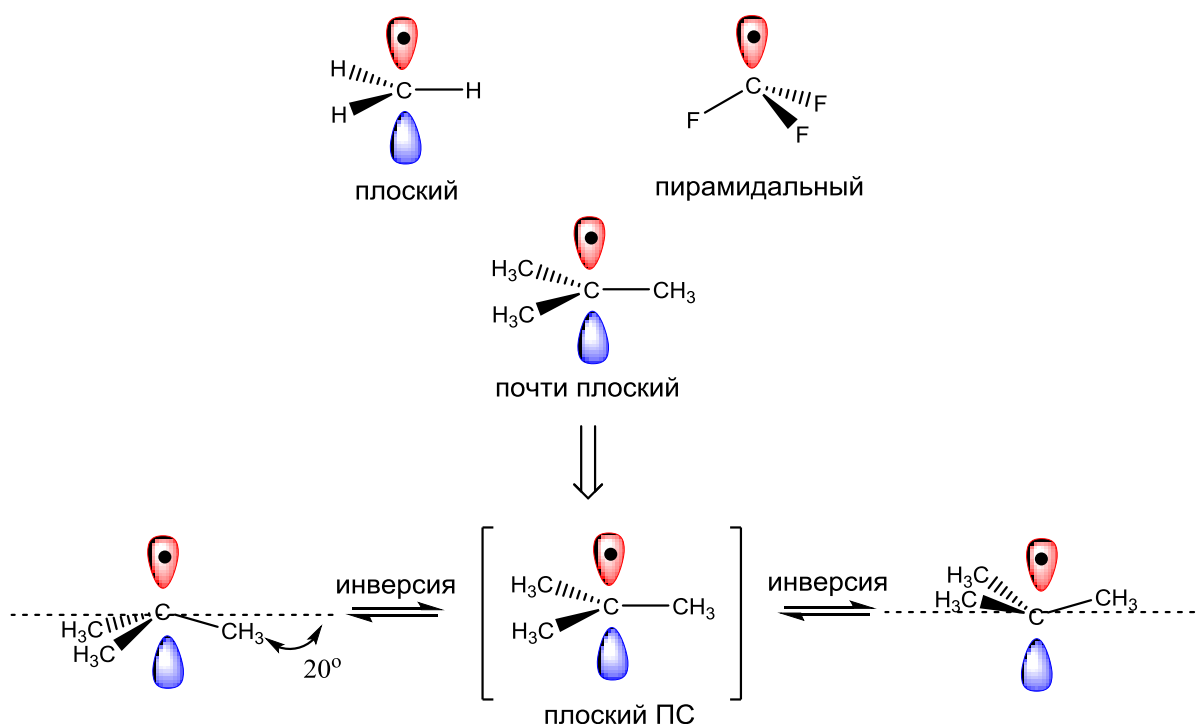
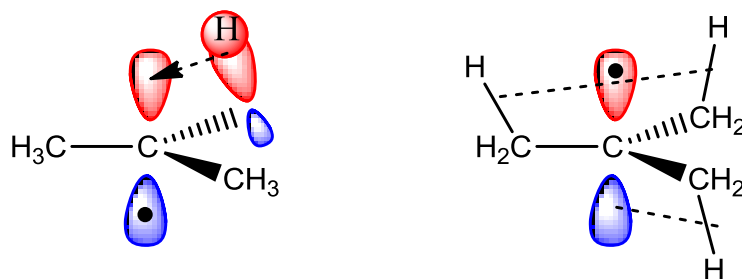


Рис. 3.37. Строение радикалов

Состояние  $sp^2$ -гибридизации повышает стабильность радикалов. Направление заместителей к вершинам треугольника уменьшает взаимное отталкивание электронных пар заместителей. Кроме того, наличие  $p$ -орбитали при радикальном центре позволяет стабилизировать частицу за счет гиперконъюгации.

Чем больше алкильных групп находится при радикальном центре, тем больше степень делокализации и стабильность частицы.

Следовательно, третичные радикалы обладают наименьшей энергией и большей стабильностью (рис. 3.38).



сопряжение  $\sigma$ -связи с р-орбиталью  
радикального центра

Рис. 3.38. Гиперконъюгация в *tert*-бутил-радикале

Гиперконъюгация (несвязывающий резонанс, см. рис. 3.12) нами уже рассмотрена. Еще большей стабильностью характеризуются радикалы, в которых р-орбиталь находится в сопряжении с углерод-углеродной  $\pi$ -связью ( $p, \pi$ -сопряжение). Это характерно для аллильных систем, а также для радикальных центров, связанных с ароматическими циклами (рис. 3.39).

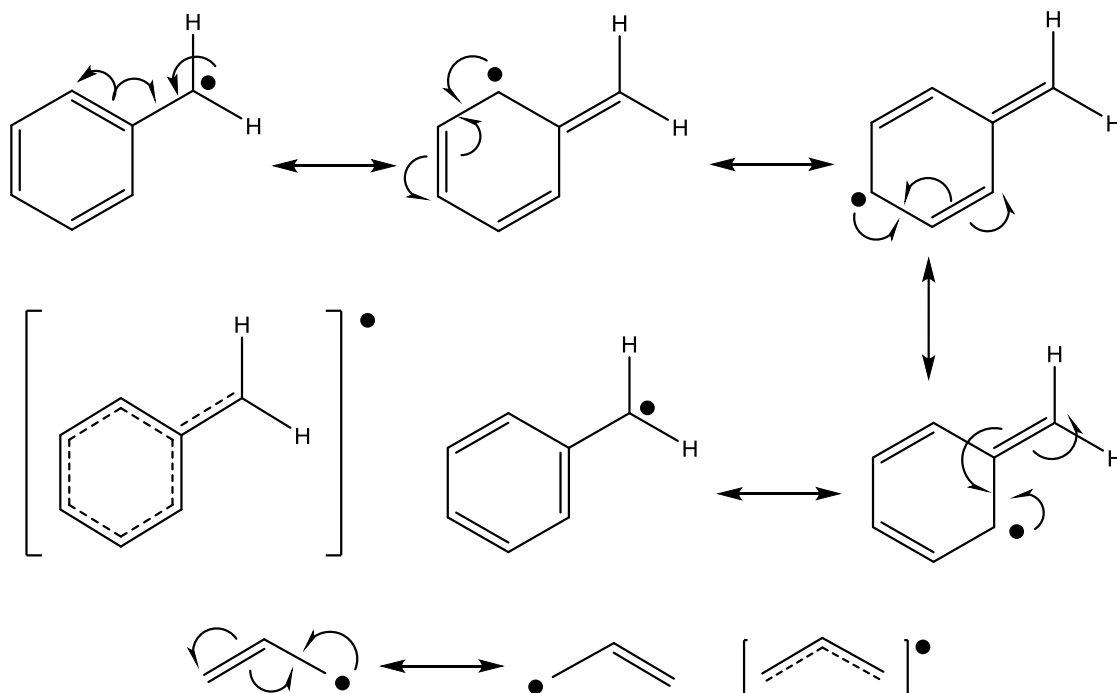


Рис. 3.39.  $p, \pi$ -сопряжение в аллил- и бензил-радикале

В трифенилметильном радикале делокализация меньше, чем в идеале, поскольку три фенильных заместителя не копланарны, а скручены наподобие пропеллера под углами около  $30^\circ$ . Тем не менее степень делокализации выше, чем у фенил- и дифенилметильного радикала. Существенно более высокая стабильность трифенилметильного радикала объясняется скорее стерическими факторами. Развернутые бензольные кольца экранируют радикальный

центр, что делает его менее доступным. Этот крайне стабильный радикал устойчив в растворе, хотя находится в равновесии со своим димером. Димеризация происходит через наименее стерически загруженный атом углерода (рис. 3.40).

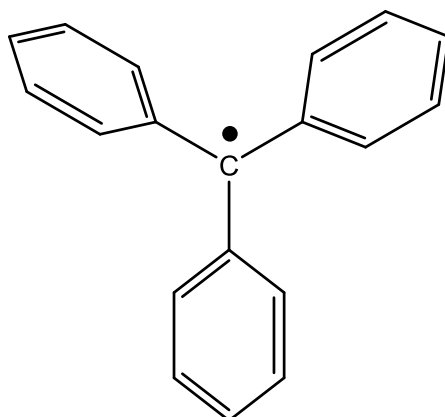


Рис. 3.40. Строение трифенилметильного радикала

Радикалы (как и катионы) стабилизируются при наличии у радикального центра гетероатома, который несет НЭП ( $\pi$ -донор). Однако, что более примечательно, радикалы стабилизируются  $\pi$ -акцепторными заместителями, при этом их запас энергии ниже, чем у третичных алкильных радикалов (рис. 3.41).

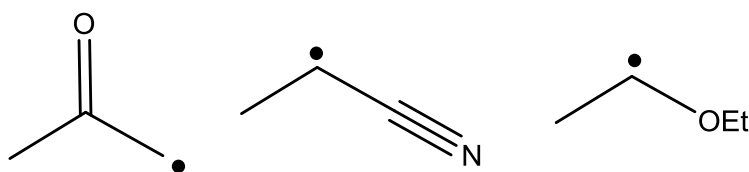


Рис. 3.41. Радикалы, стабилизированные функциональными группами

Объяснение подобной стабилизации лучше привести с позиции метода МО. Для начала рассмотрим МО наиболее простого органического радикала — метильного радикала. Радикальный центр находится в состоянии  $sp^2$ -гибридизации. Это означает, что три гибридные орбитали участвуют в образовании трех  $\sigma$ -связывающих МО (и соответственно разрыхляющих), заселенных электронами связей С–Н. На р-орбитали располагается неспаренный электрон. По сути, негибризованная р-орбиталь — это однократно занятая молекулярная орбиталь радикала — ОЗМО (рис. 3.42).



Рис. 3.42. Диаграмма энергетических уровней метильного радикала

Рассмотрим, как радикальный центр стабилизируется  $\pi$ -акцепторными заместителями. Группы  $C=O$  и  $C\equiv N$  обладают низколежащими пустыми  $\pi$ -орбиталями. При перекрывании этих орбиталей с ОЗМО радикального атома образуются две новые орбитали. Неспаренный электрон занимает новую ОЗМО, которая лежит ниже по энергии, чем исходная. Это приводит к понижению суммарной энергии радикала и соответственно его стабилизации (рис. 3.43).

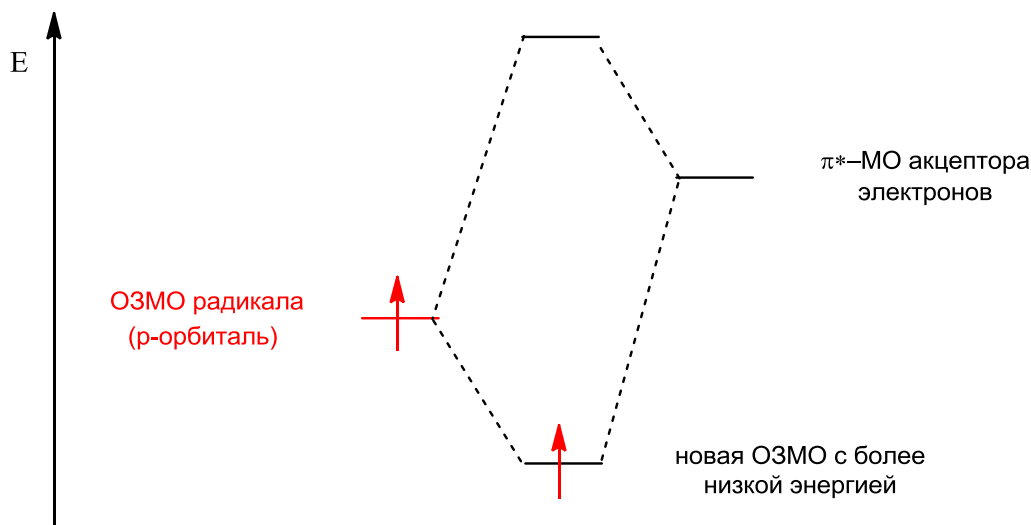


Рис. 3.43. Взаимодействие с  $\pi^*$ -орбиталью акцептора

Проанализируем также взаимодействие с  $\pi$ -донорными заместителями, в которых гетероатом (несет НЭП) непосредственно связан с радикальным центром (например, OR). НЭП кислородного атома эфирной группы располагается на несвязывающей МО (2p-кислорода). Несвязывающие орбитали (non-bonding orbital, n-орбиталь) не принимают участие в образовании связи и по энергии равны исходным атомным орбиталям, поэтому несвязывающие МО называют орбиталями с нулевой энергией. Путем перекрывания ОЗМО радикала и несвязывающей МО группы OR образуются две новые МО (рис. 3.44). Таким образом два электрона понижают свою энергию и только один повышает, что суммарно приводит к стабилизации частицы, даже при том, что новая ОЗМО располагается выше по энергии.

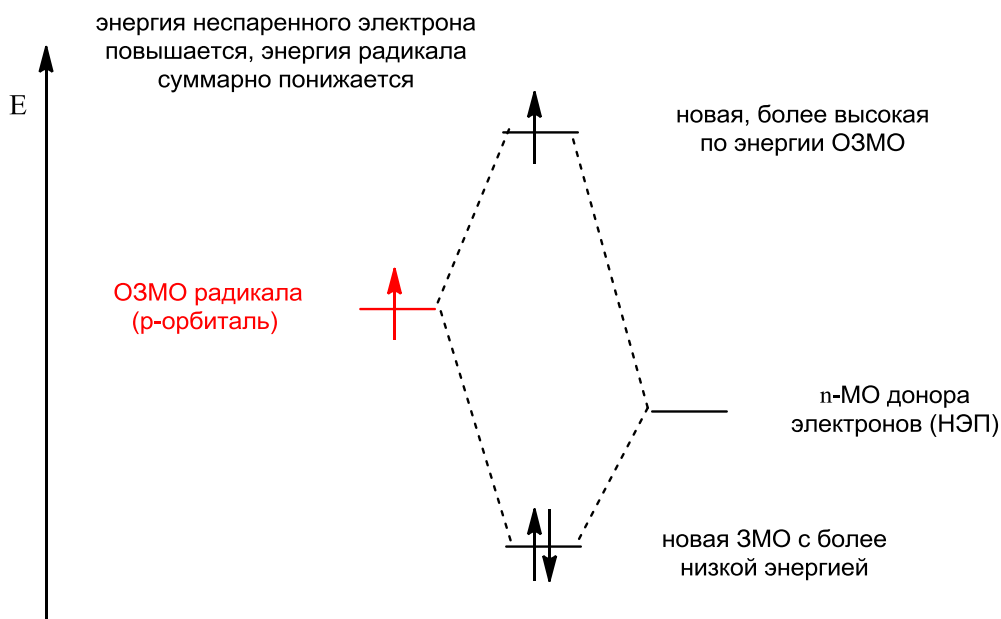


Рис. 3.44. Стабилизация электронодонорной группой

Стабилизацию  $\pi$ -донорной и акцепторной группой можно описать и с позиции резонанса (рис. 3.45):

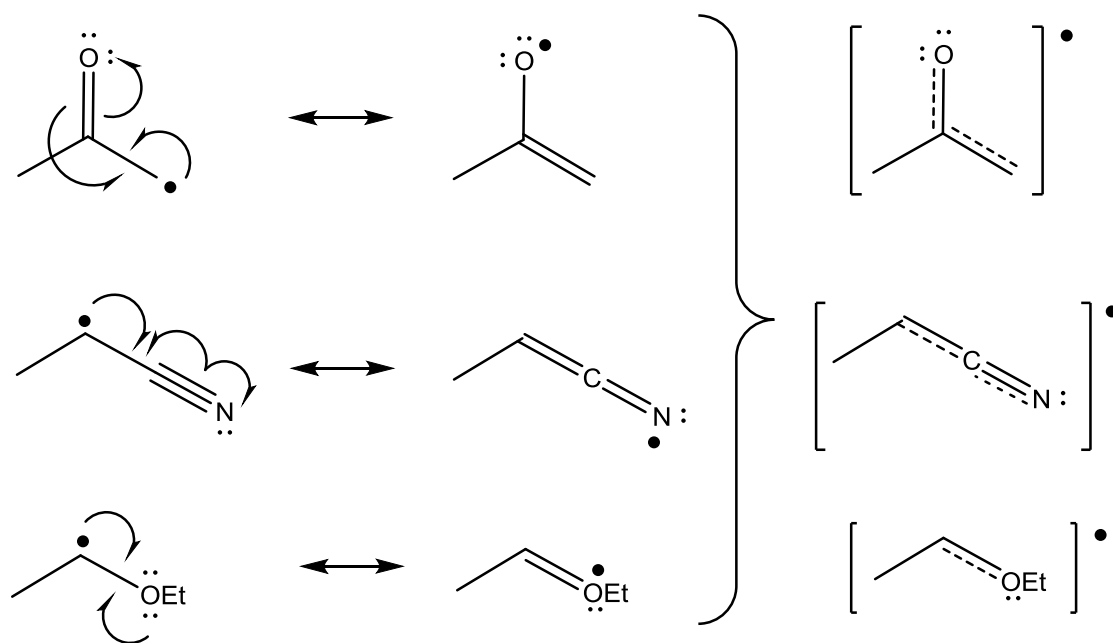


Рис. 3.45. Стабилизация радикалов вследствие резонанса



## Глава 4

# ОСНОВЫ СТЕРЕОХИМИИ

### 4.1. Классификация стереохимических явлений

Виды изомерии, которые встречаются в природе, подразделяют на структурную и пространственную (стереоизомерия). К структурной относится изомерия углеродного скелета, положение кратной связи, функциональных групп. Стереоизомерия проявляется в относительном расположении атомов молекулы в пространстве. Разделом химии, изучающим строение молекул в 3D, является стереохимия.

**Сtereохимия — раздел химии, в которой изучается пространственное строение молекул и влияние этого строения на физические и химические свойства, направление и скорость реакций.**

Важно отчетливо понимать, какие существуют типы стереохимических явлений. К сожалению, ряд устаревших типологий стереохимических явлений, стереоизомеров в частности, которые встречаются в более ранних литературных источниках, вносит путаницу. Именно поэтому в нашем пособии приведена современная классификация (Рис. 4.1).

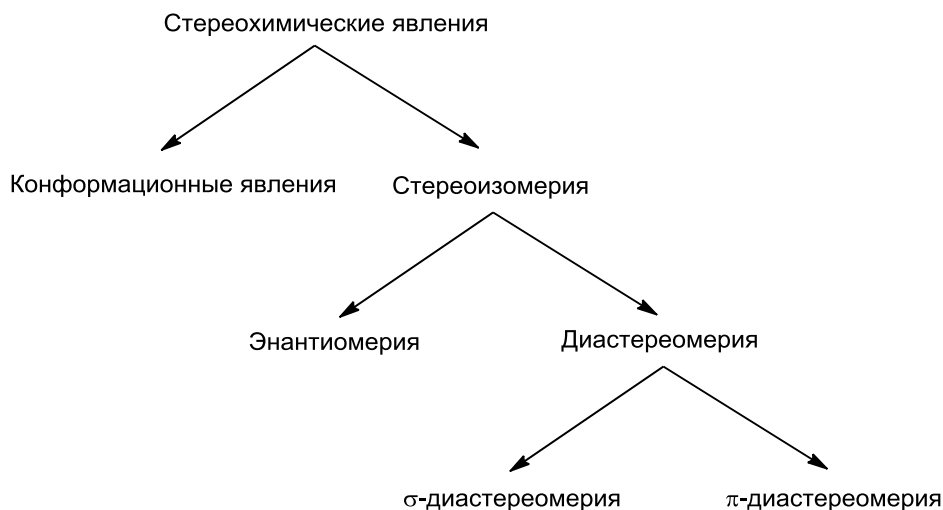


Рис. 4.1. Классификация стереохимических явлений

Все стереохимические явления делят на два типа — конформационные и стереоизомерию. Начнем обсуждение с рассмотрения конформаций. Часто употребляется термин «конформационная изомерия». И хотя отчасти он справедлив, использовать его не будем, поскольку изомеры (стереоизомеры в частности) — индивидуальные вещества, обладающие, как правило, разными физическими и химическими свойствами. Конформационные явления, напротив, происходят внутри одной молекулы.

### 4.2. Конформационные явления

**Конформация — любое относительное положение совокупности ядер молекулы в пространстве, достижимое без нарушения целостности молекулы.**

Различные взаимные положения ядер в молекуле (различные конформации) реализуются за счет вращения вокруг простой  $\sigma$ -связи (рис. 4.2).

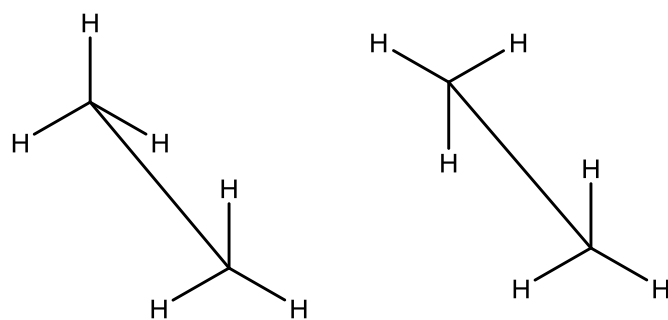


Рис. 4.2. Конформации этана

Как только появилась  $\sigma$ -связь, возможно разное взаимное расположение ядер при условии, что у атомов при  $\sigma$ -связи есть хотя бы по одному заместителю. Таким образом, уже для перекиси водорода (НО—ОН) можно наблюдать конформации относительно  $\sigma$ -связи О—О.

Переход между конформациями связан с поворотом вокруг  $\sigma$ -связи, наиболее часто конформационные отношения встречаются между  $sp^3$ -гибридными атомами. Можно представить много геометрических форм молекулы, отличающихся друг от друга взаимным поворотом углеродных тетраэдров относительно соединяющей их связи. Для молекулы этана возможно рассмотрение конформаций лишь по одной С—С-связи. Однако количество конформаций, которые может принимать молекула, содержащая пять, десять и более С—С  $\sigma$ -связей, тоже велико. Несмотря на это, переход от одной к другой при повороте вокруг  $\sigma$ -связи характеризуется *двугранным (диэдральным) углом  $\varphi$* . Действительно, в молекуле этана углеродные тетраэдры вращаются относительно друг друга (рис. 4.3).

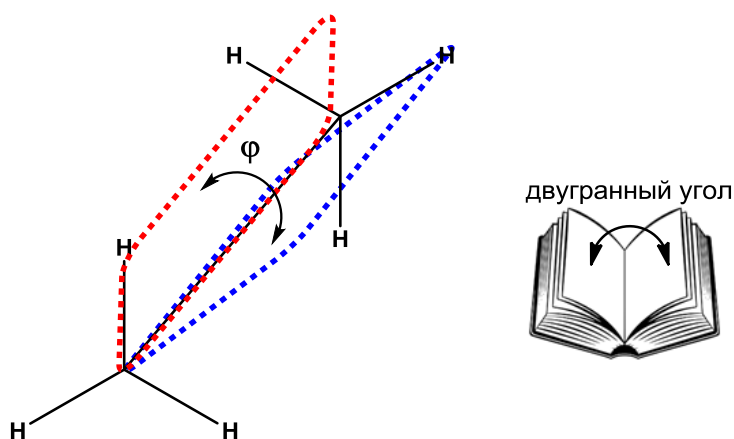


Рис. 4.3. Диэдральный (двугранный) угол в этане

Диэдральный угол в этане — угол между плоскостями, включающими рассматриваемую связь и по одной С—Н-связи первого и второго углеродных атомов. Этот угол можно сравнить с углом разворота открытой книги (рис. 4.3). Однако количество конформаций не бесконечно. Существует набор относительно стабильных геометрических форм, в которых молекула способна просуществовать какое-то время. Переход между этими конформациями и характеризуется поворотом на двугранный угол. Энергии различных конформаций неодинаковы, поэтому неодинакова и вероятность нахождения молекулы в определенной конформации. Как ни парадоксально, но в природе все стремится к наименьшей энергии, поэтому значительная часть молекул будет находиться в конформации, соответствующей наименьшей энергии. За счет теплового движения, соударения молекул и обмена энергией часть молекул будет приобретать энергию, достаточную для перехода в менее выгодную конформацию, а часть молекул — терять ее, возвращаясь в более стабильную геометрическую форму. Важно иметь в виду, что *для перехода между конформациями требуется затратить энергию*. Хотя существует вращение относительно  $\sigma$ -связи, оно не свободное и характеризуется барьером энергии вращения, который для алканов

весьма мал и легко преодолевается при комнатной температуре. Таким образом, геометрические формы, способные к существованию и легко переходящие друг в друга, называются *конформерами*. Они отличаются от изомеров тем, что обычно не могут быть изолированы в индивидуальном состоянии, поскольку находятся в равновесии и переходят друг в друга. Именно это делает термин «конформационная изомерия» неточным. Тем не менее иногда можно наблюдать достаточно медленный переход между конформациями, связанный с относительно большой величиной барьера вращения. Для таких соединений характерно два набора сигналов в спектре ЯМР  $H^1$ , соответствующих разным конформациям (при условии, что переход осуществляется медленно во временах ЯМР-анализа).

Проиллюстрируем рассмотренное выше, но вначале обратимся к тому, как отображать молекулы в 3D на плоскости листа бумаги.

### Типы проекций

Приведем основные типы проекций, применяющиеся для трехмерного изображения молекулы.

#### 1. Клиновидные проекции.

В клиновидных проекциях связи, лежащие в плоскости чертежа, обозначаются сплошной линией; связи, расположенные к наблюдателю, изображаются полностью закрашенным клином, а находящиеся за плоскостью чертежа — штрихованным клином. Такой тип проекций хорошо подходит для отображения направления связей у  $sp^3$ - и  $sp^2$ -гибридного атомов углерода (рис. 4.4).

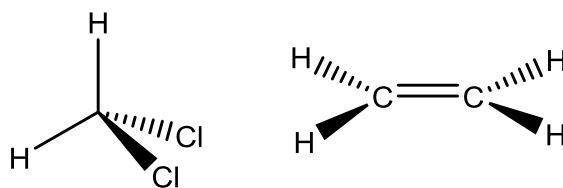


Рис. 4.4. Клиновидные проекции дихлорметана и этилена

#### 2. Перспективные проекции (лесопильные козлы).

Это тип проекции, при котором на молекулу смотрят сбоку, а углерод-углеродная связь визуально удаляется от наблюдателя (рис. 4.5).

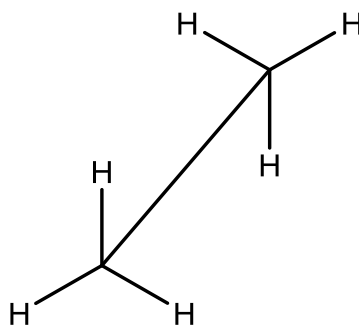


Рис. 4.5. Перспективная проекция этана

#### 3. Проекция Ньюмена.

Этот тип проекций наиболее часто применяется для обсуждения конформаций и отображения положения заместителей у углеродных атомов при рассматриваемой  $\sigma$ -связи. При построении проекций Ньюмена на молекулу «смотрят с лицевой стороны». Передний (лицевой) углеродный атом с тремя заместителями (четвертый заместитель — его партнер по  $\sigma$ -связи) обозначается перекрестием, а тыловой атом — кругом. Рассматриваемая  $\sigma$ -связь перпендикулярна плоскости чертежа (рис. 4.6).

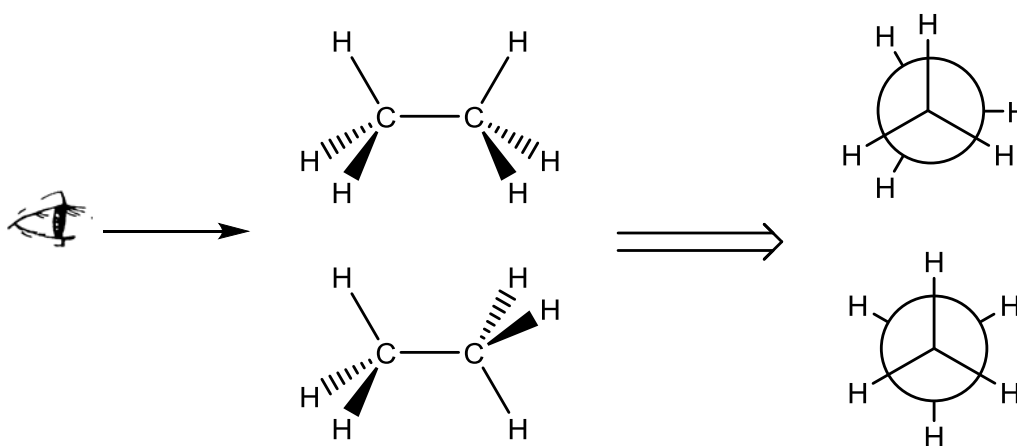


Рис. 4.6. Проекция Ньюмена для этана

#### 4. Проекция Фишера.

В проекциях Фишера связи, лежащие на горизонтальной оси, обращены к наблюдателю, а связи на вертикальной оси находятся за плоскостью чертежа (рис. 4.7). Проекция Фишера применяются для  $sp^3$ -гибридного углеродного атома и являются крайне важными при обсуждении стереоизомерии.

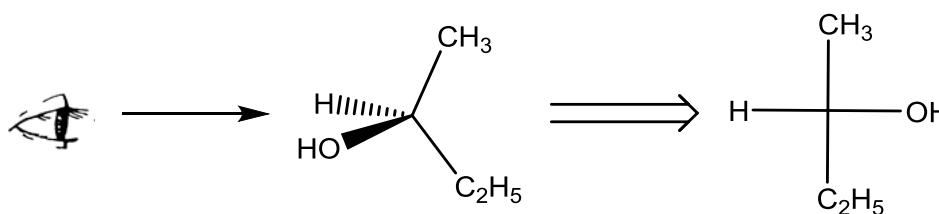


Рис. 4.7. Клиновидная проекция и проекция Фишера бутанола-2

#### Конформационный анализ бутана

Конформационный анализ связан с обзором конформеров и их соотношением по запасу энергии. В бутане наиболее интересной является  $\sigma$ -связь между  $C_2$  и  $C_3$  углеродными атомами (рис. 4.8).

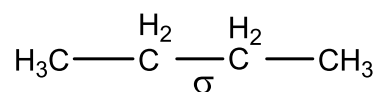


Рис. 4.8. Структурная формула *n*-бутана

Для начала выбирают опорные (реперные) заместители, по взаимному расположению которых проводят анализ. Эти заместители являются либо уникальными при углеродных атомах (например, метильные группы  $\text{CH}_3$  в бутане), либо старшими (см. правило старшинства в параграфе 4.3).

Стоит сразу отметить, что существует два типа конформаций — заслоненная и заторможенная. В заслоненной конформации заместители переднего и тылового углеродных атомов располагаются напротив друг друга (в проекции Ньюмена тыловой атом немного повернут для обозначения заместителей). В заторможенной конформации заместители тылового углерода располагаются между заместителями лицевого. Поскольку сами заместители занимают определенный объем в пространстве или, как говорят, проявляют *стерические (пространственные) требования*, а электроны противостоящих  $\sigma$ -связей отталкивают друг друга,

то заторможенные конформации стабильнее заслоненных. При анализе бутана (как и для любого другого соединения) «точкой отсчета» является заслоненная конформация, в которой опорные заместители ( $\text{CH}_3$ -группы бутана) располагаются напротив друг друга (двугранный угол  $\varphi = 0$ ). Переход к следующей заторможенной конформации происходит путем поворота на двугранный угол. Для алканов  $\varphi = 60^\circ$ . Затем снова на  $60^\circ$ , возвращаясь в заслоненную конформацию, и далее — до полного оборота на  $360^\circ$  вокруг связи. Вместе с этим будет происходить чередование заслоненных и заторможенных конформаций, и получится шесть возможных конформеров по  $\text{C}_2\text{—C}_3$  связи (рис. 4.9).

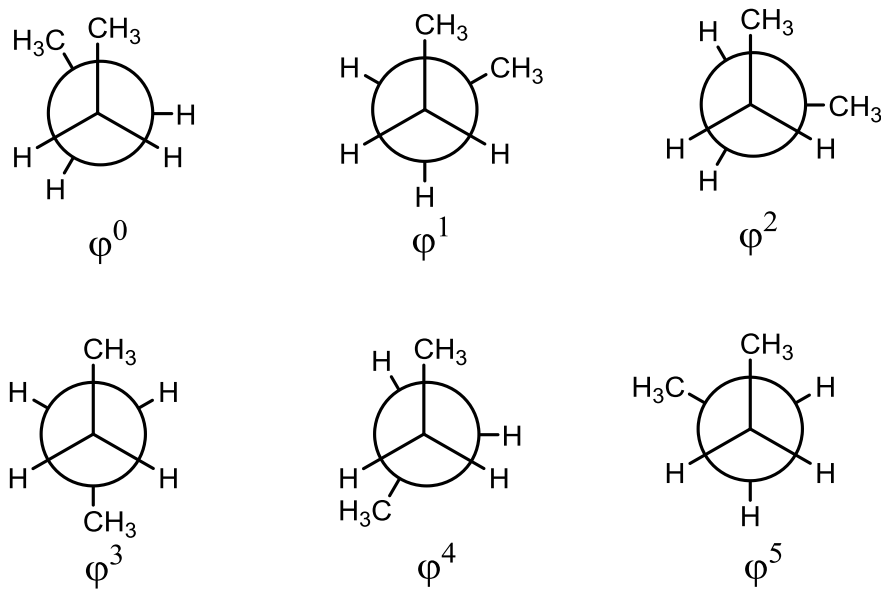


Рис. 4.9. Конформации бутана по  $\text{C}_2\text{—C}_3$   $\sigma$ -связи ( $\varphi^0, \varphi^2, \varphi^4$  — заслоненные конформации;  $\varphi^1, \varphi^3, \varphi^5$  — заторможенные)

Важно обратить внимание на два факта. Величина двугранного угла зависит от природы соединения, а молекула может сразу переходить в любую из возможных конформаций (например, из  $\varphi^1$  в  $\varphi^4$ ), а не поэтапно  $\varphi^1 \rightarrow \varphi^2 \rightarrow \varphi^3$  и т. д.

Далее соотнесем конформации по энергии (рис. 4.10).

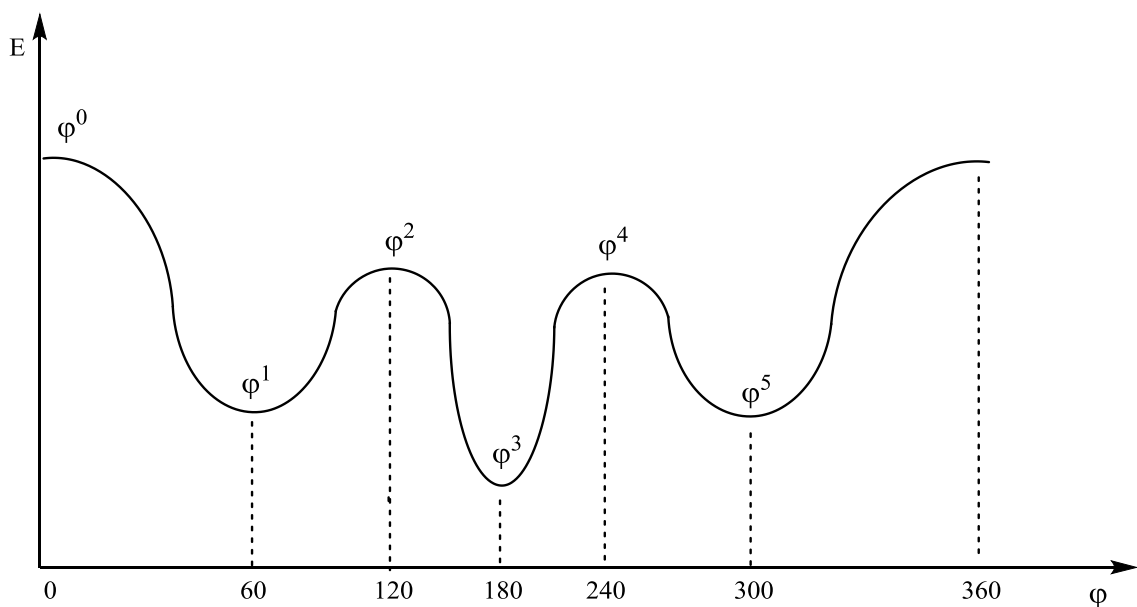


Рис. 4.10. Конформационный анализ бутана

Самой невыгодной конформацией является  $\varphi^0$ , в которой объемные метильные заместители «мешают» друг другу, а самой выгодной —  $\varphi^3$  (CH<sub>3</sub>-группы максимально удалены).

Для обозначения конформеров применяют правила ИЮПАК. Название конформеров строится по взаимному расположению опорных заместителей. Проекцию Ньюмена умозрительно разделяют горизонтальной линией, чтобы опорные заместители могли располагаться либо по одну, либо по разные стороны от плоскости (рис. 4.11).

Если опорные заместители в проекции Ньюмена находятся в одной плоскости, то такая ориентация называется «син-», если в разных плоскостях — «анти-».

Положение, при котором опорные заместители параллельны друг другу, называется перипланарным, в остальных случаях — клинальным.

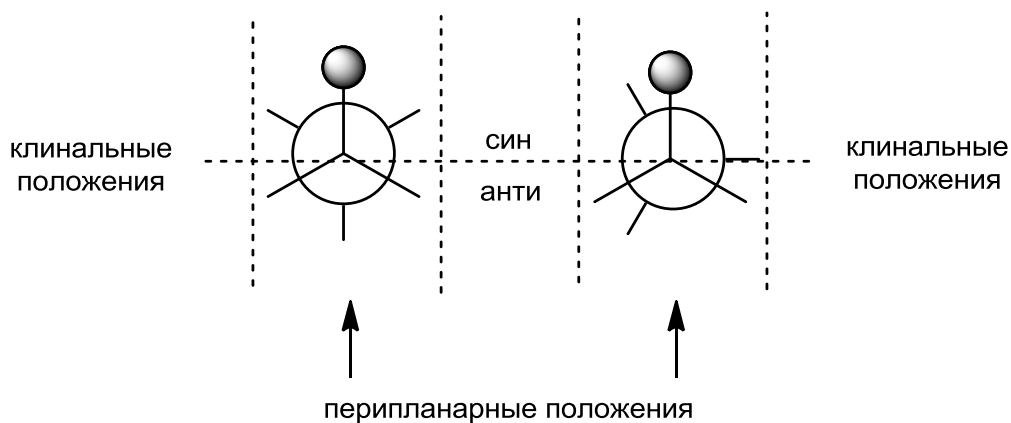


Рис. 4.11. Построение названий конформеров

Таким образом,  $\varphi^0$  — синперипланарный конформер,  $\varphi^3$  — антиперипланарный,  $\varphi^1$  и  $\varphi^5$  — синклинальные,  $\varphi^2$  и  $\varphi^4$  — антиклинальные конформеры.

### 4.3. Энантиомерия и хиральность

Стереизомеры не только являются соединениями с одинаковой молекулярной формулой, но и обладают одинаковой структурой. Единственное, что отличает один стереоизомер от другого, это расположение заместителей (атомов) в пространстве, отражающее конфигурацию молекулы.

**Конфигурация — постоянная геометрия молекулы, которая является результатом пространственного расположения ее химических связей и атомов.**

Стереизомерия бывает только двух видов — энантиомерия и диастереомерия. Лучше понять энантиомерию поможет пример из обыденной жизни. Наверняка мы не задумывались над вопросом, чем отличаются наши руки. На первый взгляд, они устроены абсолютно одинаково. Однако левая перчатка подходит для левой руки, а правая — для правой. Это является следствием «зеркальности» наших рук, при этом они несовместимы в пространстве. Так и некоторые молекулы могут существовать в виде двух зеркальных антиподов — энантиомеров.

**Энантиомерия — явление, при котором молекула вещества способна существовать в виде пары энантиомеров. Такие молекулы являются хиральными.**

**Хиральность (от др.-греч. χεῖρ — рука) — свойство соединения не совмещаться со своим зеркальным отражением.**

Структура хиральна, если ее нельзя наложить на собственное зеркальное отражение. Ахиральные структуры полностью совместимы со своим зеркальным отражением.

**Энантимеры — стереоизомеры, относящиеся друг к другу как предмет и его зеркальное отражение, но несовместимые друг с другом в пространстве. Энантимеры — индивидуальные вещества.**

Хиральность тесно связана с симметрией молекулы, а точнее с ее отсутствием.

### Базовые элементы симметрии

#### 1. Плоскость симметрии.

Плоскость симметрии — плоскость, которая рассекает предмет на две равные части, относящиеся друг к другу как предмет и его зеркальное отражение (рис. 4.12).

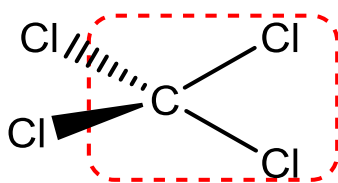


Рис. 4.12. Плоскости симметрии тетрабромметана

#### 2. Центр симметрии.

Центр симметрии — это точка, относительно которой на прямой, проходящей через нее, можно встретить тождественные точки на одном и том же расстоянии (центр сферы — центр симметрии).

#### 3. Ось симметрии.

Ось симметрии ( $C_n$ ) — это ось, проходящая через объект, поворот вокруг которой на угол  $360^\circ/n$  приводит к структуре, совпадающей с первоначальной, где  $n$  — порядок оси (рис. 4.13).

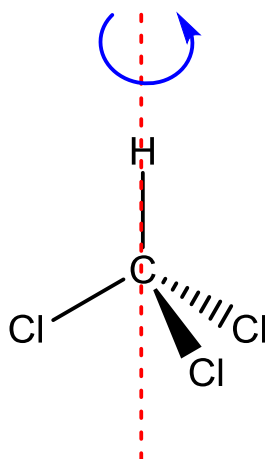


Рис. 4.13. Ось симметрии хлороформа

В хлороформе ось симметрии — третьего порядка: молекула совмещается с собой при каждом повороте на  $120^\circ$ . Хлороформ —  $C_3$ -симметричная молекула, которая не обладает какими-либо элементами симметрии, кроме осей симметрии первого порядка.

Как правило, хиральность появляется из-за отсутствия плоскости симметрии у объекта.

## Причины исчезания у молекулы плоскости симметрии и соответствующие типы хиральности

### 1. Хиральный центр.

Хиральный центр — атом с четырьмя разными заместителями (рис. 4.14). Для атома углерода это означает  $sp^3$ -гибридизацию.

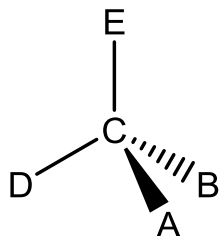


Рис. 4.14. Хиральный центр

Молекула бутанола-2 является типичным тому примером (рис. 4.15). Обратим внимание, что пара энантиомеров действительно относится друг к другу как предмет и зеркальное отражение, но их совмещение в пространстве невозможно. Хиральным центром может служить и гетероатом (рис. 4.16).

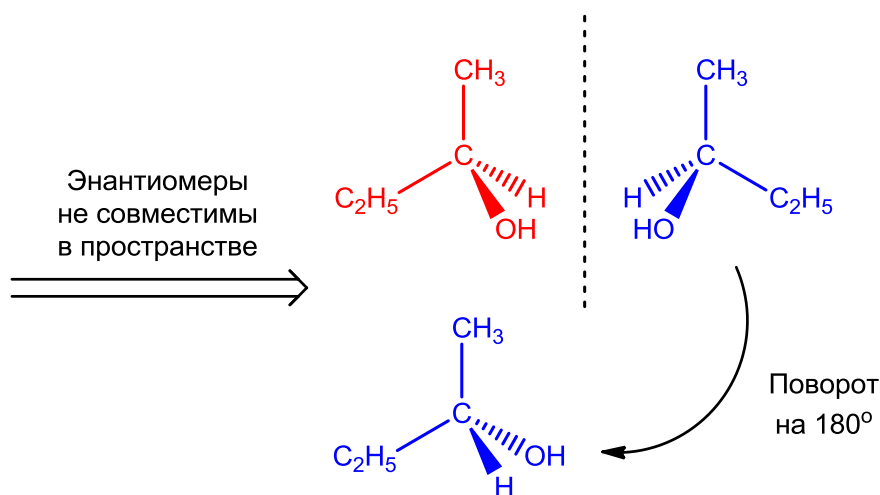


Рис. 4.15. Энантиомеры бутанола-2

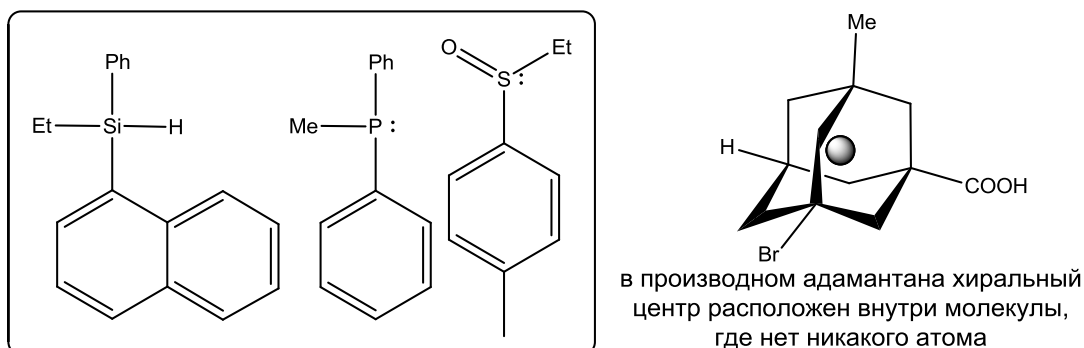


Рис. 4.16. Примеры соединений со стереогенным гетероатомом

Хиральный центр — самая распространенная причина хиральности молекул, и наше дальнейшее обсуждение энантиомерии будет построено на примере таких соединений.



## 2. Ось хиральности (аксиальная хиральность).

Оси хиральности встречаются у соединений, в которых нет симметрии относительно некоторой оси. Аналогией служит шампур шашлыка, где относительно него (ось хиральности) кусочки мяса несимметричны. Аксиальная хиральность встречается у алленов (производных 1,3-пропадиена), в которых у первого и третьего углеродного атома алленовой системы есть иные заместители, нежели водород. Эти уникальные заместители для первого и третьего углерода могут быть одинаковыми (рис. 4.17).

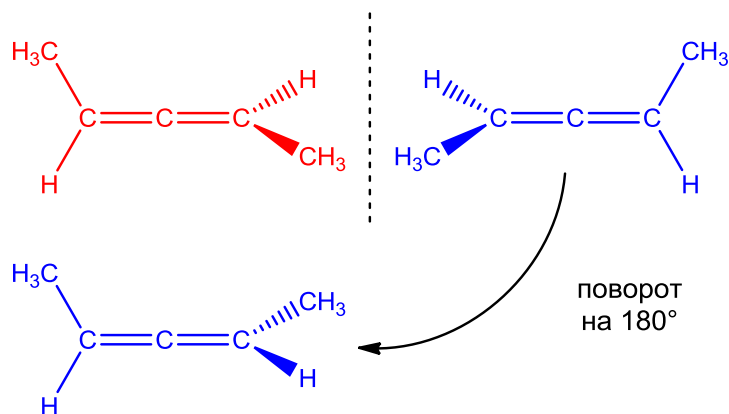


Рис. 4.17. Хиральный аллен (2,3-пентадиен)

Энантиомеры аллена нельзя наложить друг на друга. Ось хиральности алленов — система кумулированных двойных связей. Аналогично в виде двух энантиомеров существуют некоторые биарильные соединения, например 1,1'-бинафтол (BINOL, рис. 4.18).

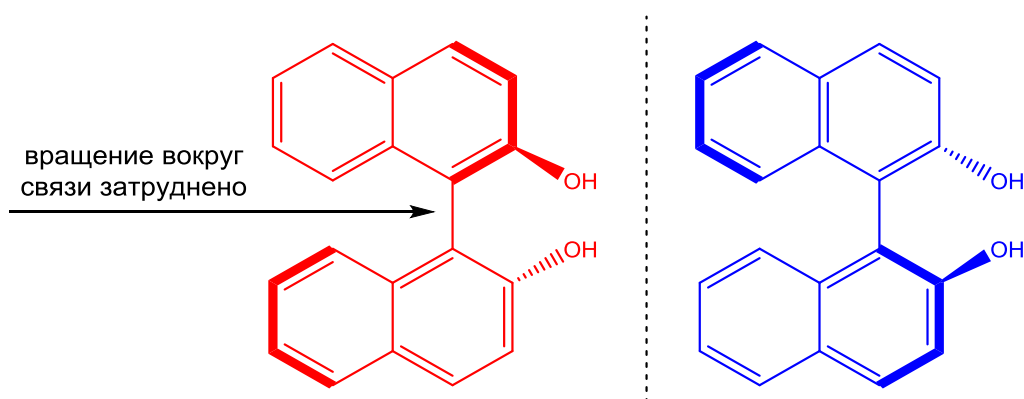


Рис. 4.18. Энантиомеры BINOL

Причина энантиомерии BINOL и подобных ему соединений заключается в затрудненном вращении относительно  $\sigma$ -связи, которая и является осью хиральности. Такой особый тип хиральности является частным случаем аксиальной хиральности и называется атропоизомерия.

**Атропоизомерия — пространственная изомерия, вызванная отсутствием свободного вращения относительно простой связи.**

## 3. Плоскость хиральности (планарная хиральность).

Встречается у производных ферроцена и других металлоценов (рис. 4.19). В таких молекулах есть неравноценность правой и левой стороны в самой плоскости. Наглядным примером таких структур является жук с разной длиной усов.

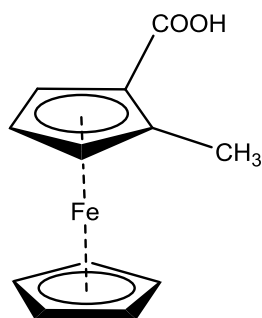


Рис. 4.19. Структура 2-метилферроценкарбоновой кислоты

#### 4. Спиральность.

Спиральность как тип хиральности встречается в белках, нуклеиновых кислотах, молекулах гелиценов, построенных из *орто*-конденсированных бензольных колец (рис. 4.20). Болты с правой или левой нарезкой, спираль, закрученная вправо или влево, становятся хиральными объектами макромира.

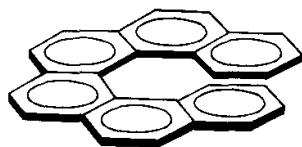


Рис. 4.20. Структура гексагелицена

#### Энантиомеры — одинаковые вещества, но...

Энантиомеры, являясь индивидуальными веществами, проявляют одинаковые химические и физические свойства. Идентичность свойств энантиомеров сохраняется до тех пор, пока они не попадают в хиральное окружение: «двигаются» по хиральному сорбенту, растворяются в энантиоцистом растворителе, реагируют с другими хиральными молекулами. Такое различие в поведении отчетливо проявляется в ряду биоактивных хиральных молекул, где оптические антиподы, как правило, оказывают различный физиологический или терапевтический (применительно к медицине) эффекты (рис. 4.21).

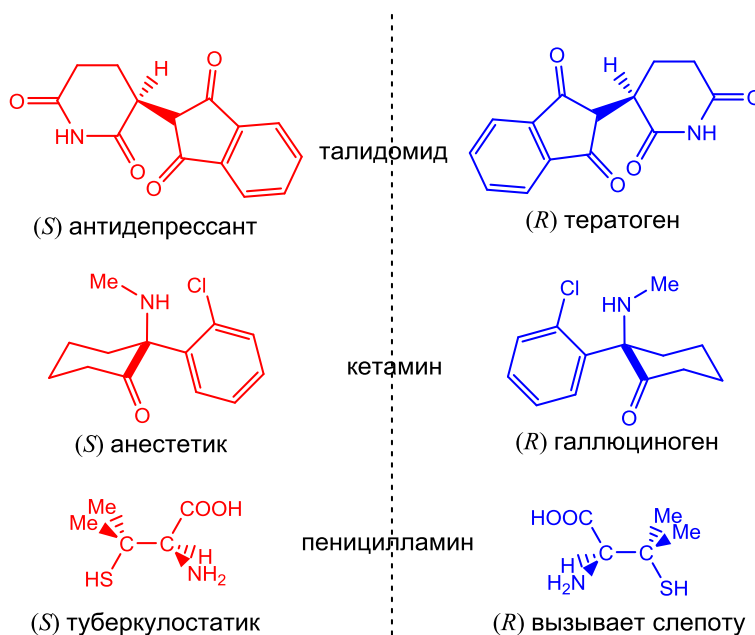


Рис. 4.21. Различная биологическая активность энантиомеров

В медицинской практике считается допустимым, когда второй энантиомер тоже оказывает лечебный эффект или не оказывает никакого воздействия. При этом рацемическую смесь можно без опасений использовать в качестве лекарства. Недопустима ситуация, когда «сопутствующий» энантиомер оказывается высокотоксичным или даже вызывает летальный исход.

**Рацемическая смесь (рацемическая модификация) — эквимольная смесь энантиомеров (50/50 %).**

Энантиомеры по-разному действуют на обонятельные и вкусовые рецепторы: *R*-карвон определяет запах семян тмина и укропа, а его *S*-форма придает запах остролистной мяте. Такое кардинальное различие в поведении энантиомеров привело к необходимости получения энантиоочищенных соединений, которые находят широкое применение в составе лекарственных препаратов, пищевых добавок, средств защиты растений и парфюмерных композиций. Методы разделения рацемических смесей, а также асимметрический синтез и катализ не включены в наше пособие, однако они подробно изложены в следующей учебной литературе: «Стереохимия» (В. М. Потапов) и «Энантиоселективный синтез органических соединений» (К. Ю. Колтунов).

### Номенклатура энантиомеров

Исторически первой номенклатурой энантиомеров, предложенной выдающимся химиком Э. Фишером, является *D,L*-номенклатура (номенклатура Фишера). Она применяется для обозначения энантиомеров  $\alpha$ -гидроксикислот,  $\alpha$ -аминокислот и сахаров как первых объектов, с которых началось изучение явления энантиомерии и хиральности молекул. В основе *D,L*-номенклатуры лежит правильное построение проекции Фишера. Ее можно провести по любой грани углеродного тетраэдра. Однако номенклатурные правила обязывают к построению проекции только по одной грани, для которой карбоксильная группа (-COOH) в проекции Фишера будет находиться сверху, а главная углерод-углеродная цепь расположится на вертикальной оси. Таким образом, если гидроксильная или аминогруппа в проекции окажутся слева, то такой энантиомер обозначается как *L*, справа — *D* (рис. 4.22).

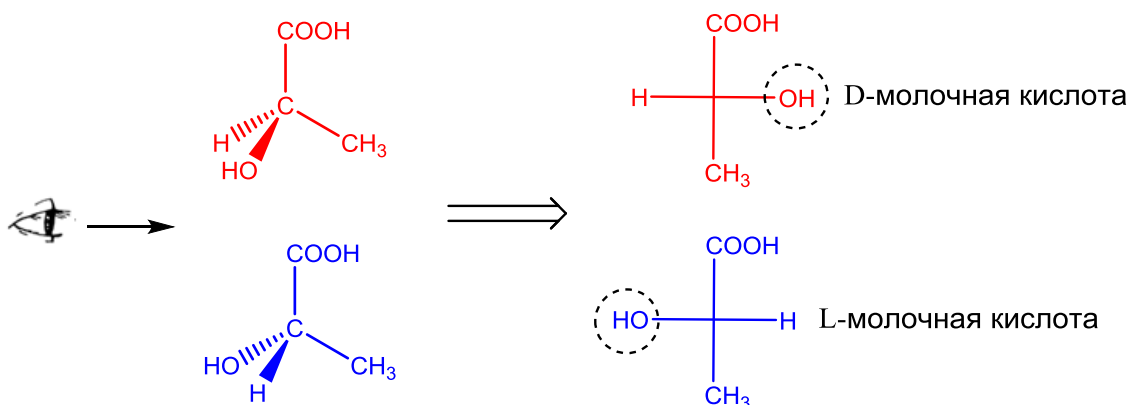


Рис. 4.22. Правила *D,L*-номенклатуры

Для сахаров в проекции Фишера сверху располагается карбонильная группа (-CHO), в вертикальной оси — главная углеродная цепь, а определение *D*- или *L*-конфигурации ведут по нижнему (последнему) хиральному центру (рис. 4.23).

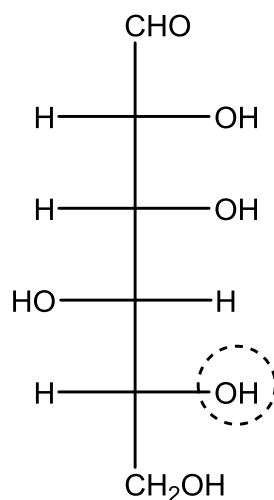


Рис. 4.23. D-глюкоза

Номенклатура Фишера не распространяется на весь спектр хиральных соединений. Современным вариантом, рекомендованным ИЮПАК (IUPAC, Международный союз теоретической и прикладной химии), является *номенклатура Кана — Ингольда — Прелога*, или *(R,S)-номенклатура*, основанная на правиле старшинства заместителей.

**Старшим является заместитель, обладающий бóльшим порядковым номером в периодической системе или атомным весом (это особенно актуально при сравнении изотопов).**

Для начала определяют старшинство заместителей при хиральном центре: старшему приписывают номер 1, младшему 4. Далее правила *R,S*-номенклатуры призывают смотреть на грань тетраэдра, содержащую три старших заместителя. Если старшинство убывает по часовой стрелке, то конфигурация хирального центра обозначается как *R* (от лат. *rectus* — правый, (*R*)-энантиомер). Понижение старшинства против часовой стрелки соответствует *S*-конфигурации (от лат. *sinister* — левый, (*S*)-энантиомер, рис. 4.24).

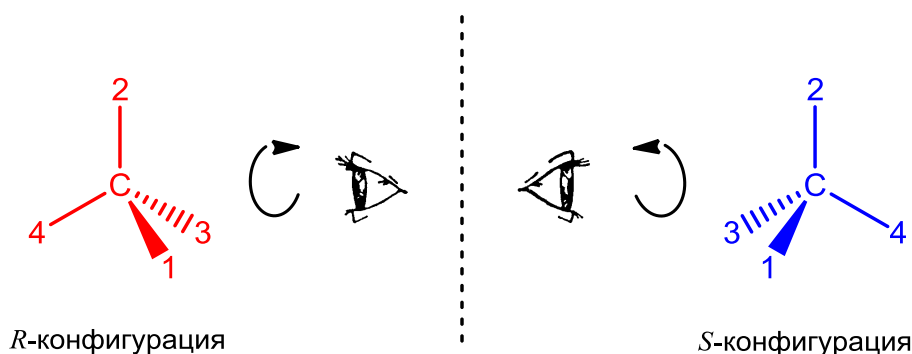


Рис. 4.24. Определение конфигурации хирального центра

Для определения *R*- или *S*-конфигурации удобно использовать проекции Фишера. В отличие от *D,L*-, (*R,S*)-номенклатура нетребовательна к выбору грани углеродного тетраэдра. Однако, если проекция Фишера построена не по старшей грани (младший заместитель расположится на вертикальной оси), то правило определения конфигурации работает строго наоборот: по часовой — *S*, против — *R*. Ниже приведен пример определения конфигурации энантиомера 2-хлорбутана (рис. 4.25).

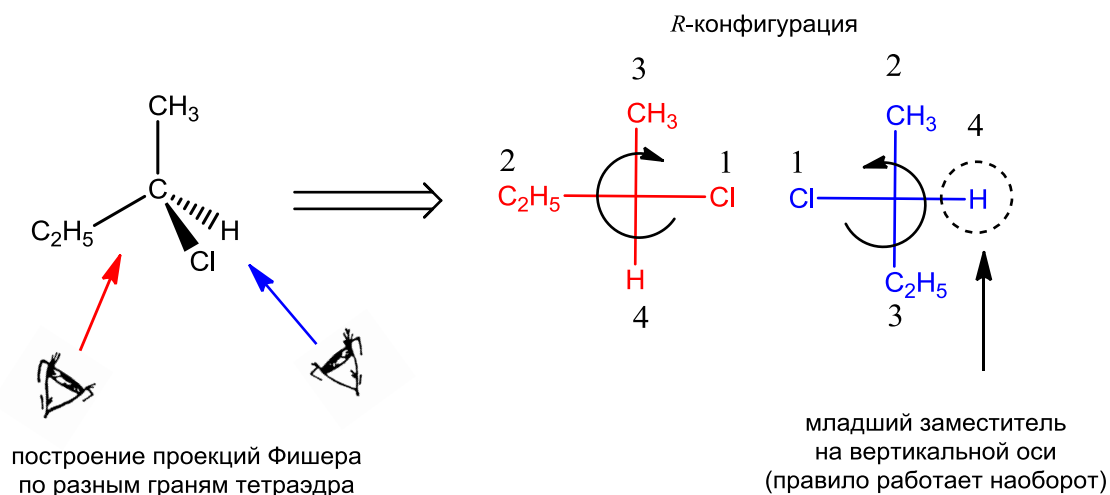


Рис. 4.25. Определение конфигурации 2-хлорбутана с помощью проекций Фишера

Определение старшинства заместителей производят поатомно. Если атомы, непосредственно связанные с хиральным центром, одинаковые, то для оценки старшинства заместителей в целом сравнивают ближайшее окружение этих атомов до первого различия. Так, в 2-хлорбутане при хиральном центре есть два одинаковых углерода  $C^{12}$ . Однако углерод метильной группы ( $-CH_3$ ) связан с тремя атомами водорода, а в этильном радикале ( $-CH_2-CH_3$ ) — с двумя водородами и одним углеродом. Поскольку атом углерода старше водорода, то и этильная группа старше метильной. Однако возникает вопрос, что делать, если один из атомов при хиральном центре  $sp^3$ -гибридный, связанный с тремя оставшимися заместителями, а другой находится в состоянии  $sp^2$ - или  $sp$ -гибридизации и обладает меньшим количеством заместителей. В таком случае  $\pi$ -связи умозрительно раскрывают, а каждому из атомов при кратной связи дописывают его партнера (рис. 4.26). Это позволяет оценивать старшинство функциональных групп, содержащих атомы с разной степенью гибридизации.

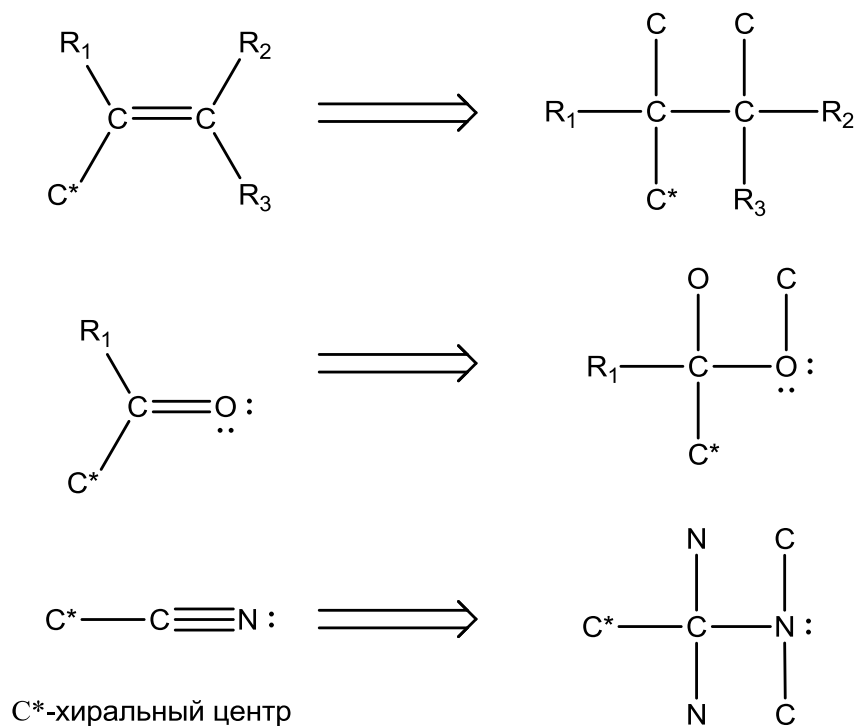


Рис. 4.26. Пример модернизации функциональных групп

Для сопоставления нестандартно написанных проекционных формул, а также для быстрого перехода к отображению другого стереоизомера существуют правила преобразования проекций Фишера.

### Правила работы с проекциями Фишера

1. Проекция Фишера нельзя поворачивать на  $90^\circ$ . Это приводит к отображению зеркального антипода.
2. Проекция Фишера можно поворачивать на  $180^\circ$ , при этом сохраняется исходная конфигурация (рис. 4.27).

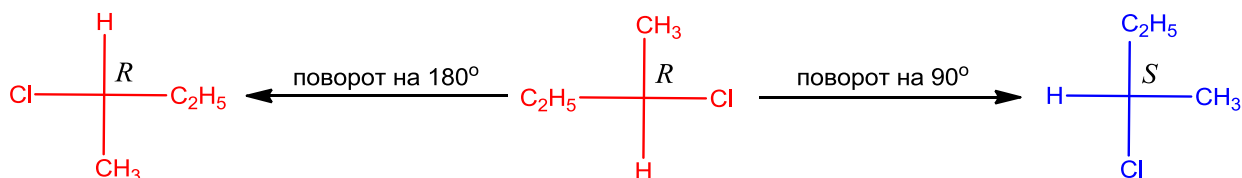


Рис. 4.27. Поворот проекции Фишера на  $90^\circ$  и  $180^\circ$

3. В проекциях Фишера любое нечетное количество перестановок заместителей (1, 3, 5 и т. д.) приводит изменению конфигурации хирального центра, четное число перестановок сохраняет конфигурацию (рис. 4.28).

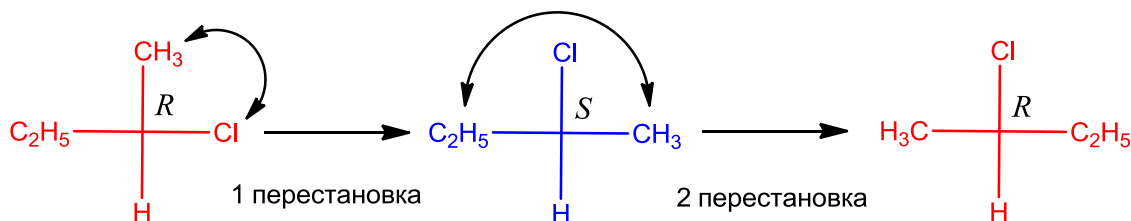


Рис. 4.28. Перестановки в проекции Фишера

4. В проекциях Фишера можно вращать три заместителя, фиксируя положение четвертого. Стереохимический смысл не меняется (рис. 4.29).

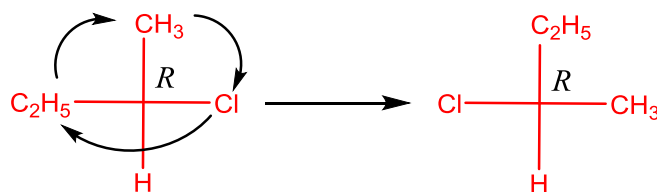


Рис. 4.29. Вращение заместителей в проекции Фишера

## 4.4. Диастереомерия, $\sigma$ - и $\pi$ -диастереомеры

**Диастереомеры — стереоизомеры, не совместимые в пространстве и не относящиеся друг к другу как предмет и зеркальное отражение.**

В отличие от энантиомеров, диастереомеры — разные вещества. Они обладают разными физическими и химическими свойствами (как минимум будут отличаться кинетические константы в аналогичных реакциях), неодинаковым запасом энергии.

Явление  $\pi$ -диастереомерии связано с различной ориентацией заместителей относительно плоскости  $\pi$ -связи. Так, *цис*- и *транс*-алкены —  $\pi$ -диастереомеры (рис. 4.30).

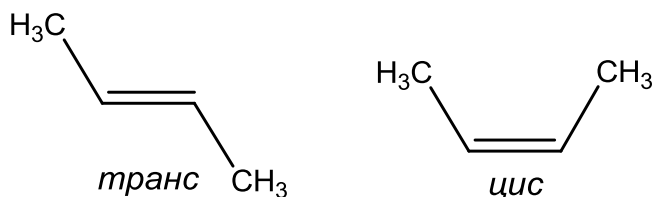


Рис. 4.30.  $\pi$ -диастереомеры бутена-2

Приставки «*цис*-» и «*транс*-» являются устаревшим вариантом номенклатуры и не применяются для соединений типа  $abC=Cde$ , например 2-бром-1-хлор-1-нитропропен-2 (рис. 4.31).

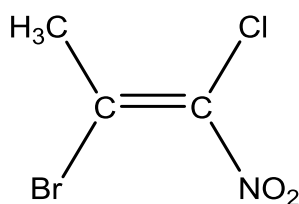


Рис. 4.31.  $\pi$ -диастереомер 2-бром-1-хлор-1-нитропропена-2

Для описания подобных структур применяется *E,Z*-номенклатура, рекомендованная ИЮПАК. *E,Z*-номенклатура, как и *R,S*-, основана на правиле старшинства.

Вначале определяют старший заместитель у каждого атома при  $\pi$ -связи. Если старшие группы находятся по одну сторону от плоскости  $\pi$ -связи, то конфигурация заместителей обозначается как *Z* (от нем. *zusammen* — вместе). Если эти группы расположены по разные стороны, то конфигурацию обозначают как *E* (от нем. *entgegen* — напротив).

Не стоит ожидать, что все *цис*-диастереомеры — *Z*, а *транс*-диастереомеры — *E*. По сути, приставки *цис*- и *транс*- характеризуют направление главной углеродной цепи при ее прохождении через  $\pi$ -связь (рис. 4.32).

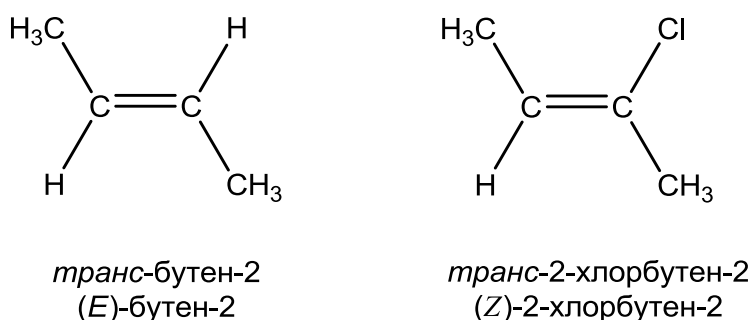


Рис. 4.32. Примеры (*E*)- и (*Z*)-диастереомеров

Появление  $\sigma$ -диастереомерии связано с наличием более одного хирального центра (или других типов хиральности) в составе молекулы. Если конфигурация всех хиральных центров противоположна (зеркальна), то такие стереоизомеры относятся друг к другу как предмет и зеркальное отображение и являются энантиомерной парой. Сохранение конфигурации хотя бы одного из хиральных центров приведет к возникновению  $\sigma$ -диастереомеров — стереоизомеров, не совместимых в пространстве и не являющихся при этом зеркальными ан-

типами. *Общее количество стереоизомеров соединения подчиняется формуле  $2^n$* , где  $n$  — количество хиральных центров (и элементов хиральности) и количество кратных связей, ответственных за появление  $\pi$ -диастереомерии. Для молекулы 2-бром-3-хлорбутана (два хиральных центра) количество стереоизомеров равно четырем ( $2^2$ , рис. 4.33). Конфигурация каждого из хиральных центров по  $R,S$ -номенклатуре определяется независимо.

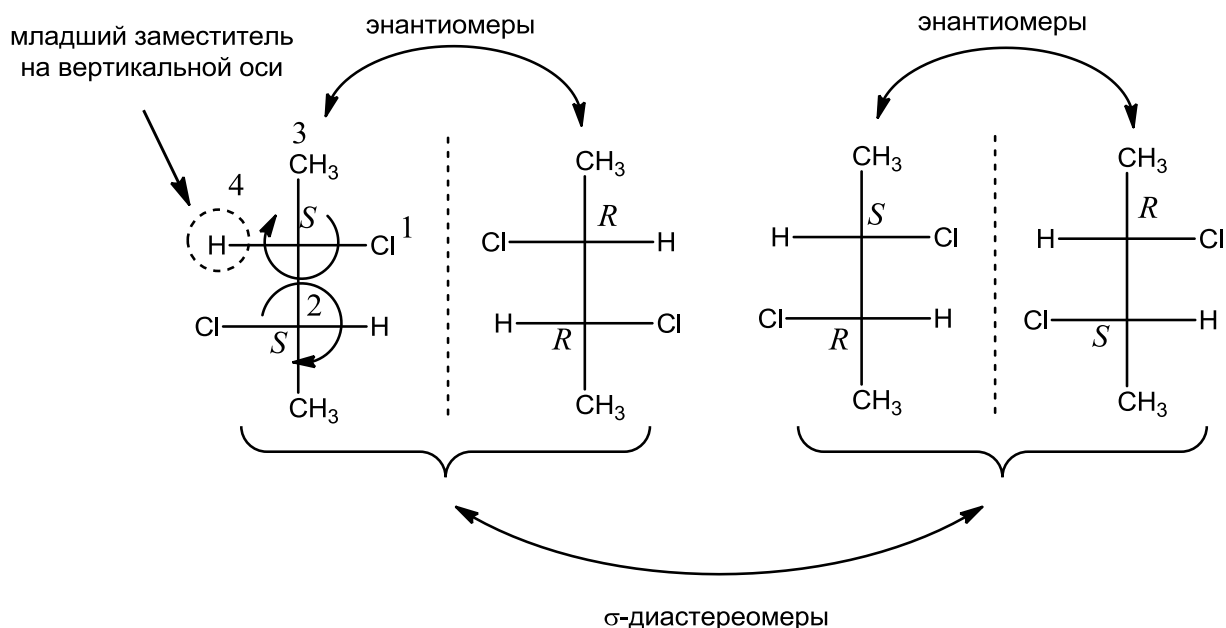


Рис. 4.33. Стереизомеры 2-бром-3-хлорбутана

Примечательно, что для соединений состава  $\text{хузC}^*-\text{C}^*\text{хуз}$ , в которых оба хиральных центра имеют одинаковое химическое окружение, уменьшается количество стереоизомеров. Типичным примером служит молекула винной кислоты (рис. 4.34).

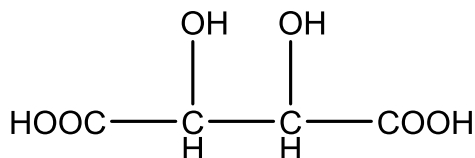


Рис. 4.34. Структура винной кислоты

На рисунке 4.35 представлена пара энантимеров.

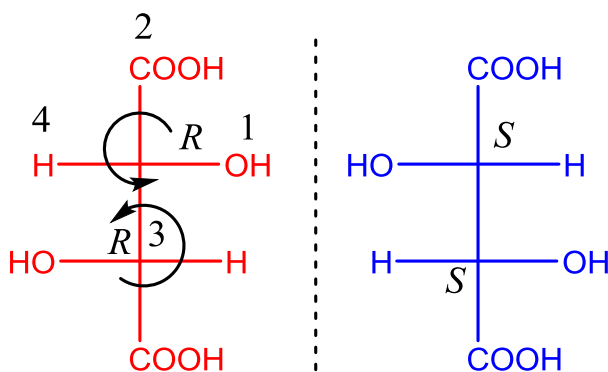


Рис. 4.35. Энантимеры винной кислоты



Действительно, эти стереоизомеры, являясь зеркальными антиподами, не совпадают в пространстве. Важно, что поворот любой из проекций Фишера на  $180^\circ$  не меняет стереохимического смысла, и конфигурация молекулы сохраняется. Для изображения  $\sigma$ -диастереомера можно изменить конфигурацию верхнего хирального центра и построить к полученному стереоизомеру его «энантиомер» (рис. 4.36).

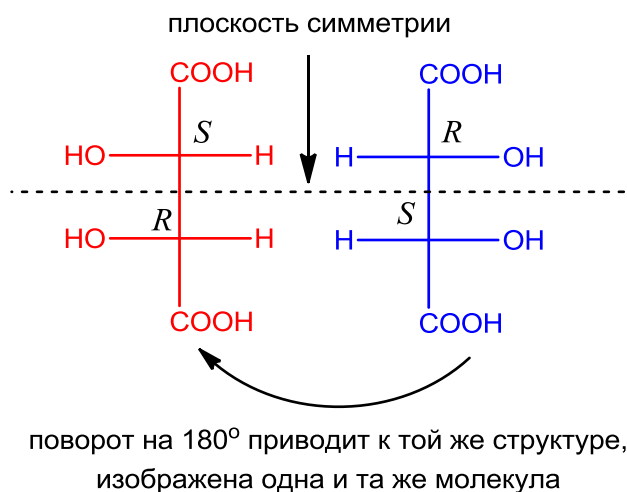


Рис. 4.36. Мезоформа винной кислоты

Обратим внимание, что поворот проекции Фишера на  $180^\circ$  приводит к совпадению структур (это невозможно для энантиомеров). Такой парадокс обусловлен наличием плоскости симметрии у  $(R,S)$ -винной кислоты и соответственно потерей хиральности. Ахиральный стереоизомер, к которому невозможно построить зеркальный антипод по причине симметричности молекулы, называется *мезоформой*. Таким образом, существует три стереоизомера винной кислоты: энантиомерная пара (D,L-форма)  $(R,R)$ - и  $(S,S)$ -кислот и диастереомерная к ним мезоформа (рис. 4.37).

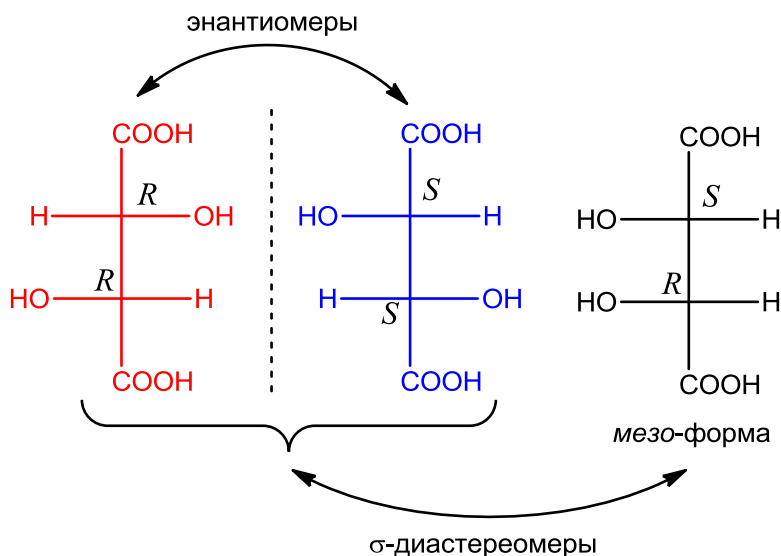


Рис. 4.37. Стереоизомеры винной кислоты

Для мезоформы можно дать и более короткое определение.

**Мезоформа — ахиральный, оптически неактивный стереоизомер.**

## 4.5. Оптическая активность. Поляриметрия

Энантиомеры проявляют идентичные свойства. Однако существует уникальная характеристика, позволяющая различать их между собой. Это угол отклонения (вращения) плоскости поляризации.

**Поляриметрия — метод, оценивающий величину угла вращения плоскополяризованного света.**

**Оптическая активность — способность хиральных молекул вращать плоскость поляризации света.**

Свет — *электромагнитная волна*, при распространении которой векторы магнитной индукции  $\vec{B}$  (магнитная составляющая) и напряженности электрического поля  $\vec{E}$  (электрическая составляющая) колеблются во взаимно перпендикулярных плоскостях (рис. 4.38).

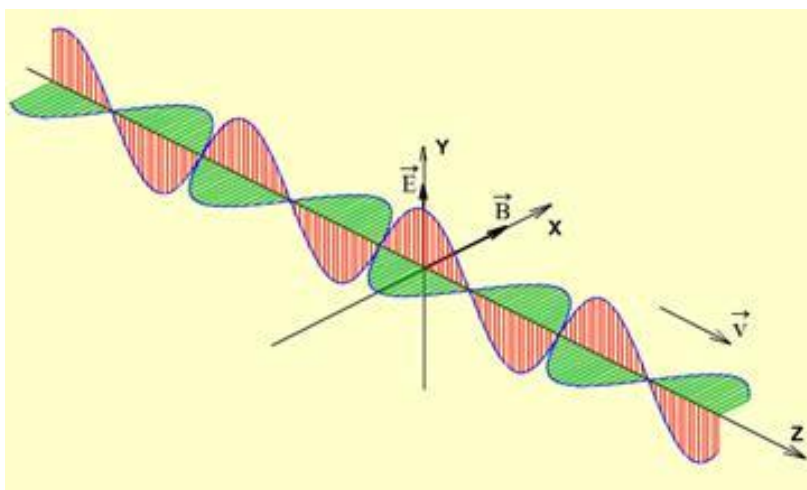


Рис. 4.38. Электромагнитная волна  
(векторы  $\vec{E}$  и  $\vec{B}$  колеблются перпендикулярно направлению света)

Под распространением света понимают направление колебания вектора  $\vec{E}$ . Обычный свет представляет собой совокупность электромагнитных волн, колебания вектора напряженности электрического поля которых происходит во всех плоскостях. В результате обычный свет распространяется во всех плоскостях, перпендикулярных направлению светового потока (рис. 4.39).



Рис. 4.39. Распространение обычного света

Проходя через поляризатор (призма Николя) свет становится плоскополяризованным. Вектор  $\vec{E}$  изменяется в одной плоскости, перпендикулярной направлению света (рис. 4.40).

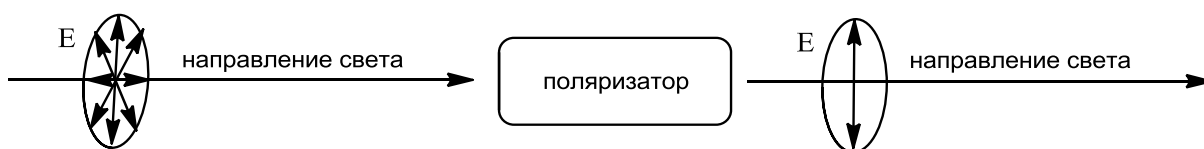


Рис. 4.40. Поляризация света

Проходя через кювету с хиральным веществом (хиральную среду) плоскость поляризации света отклоняется на определенный угол направо или налево. Изменение плоскости поляризации называется *оптическим вращением*. Вещества, способные вызывать оптическое вращение, являются оптически активными.

**Хиральные соединения — оптически активные вещества.**

Прибор, измеряющий величину оптического вращения, называется *поляриметром*. Устройство ручного поляриметра изображено на рисунке 4.41.

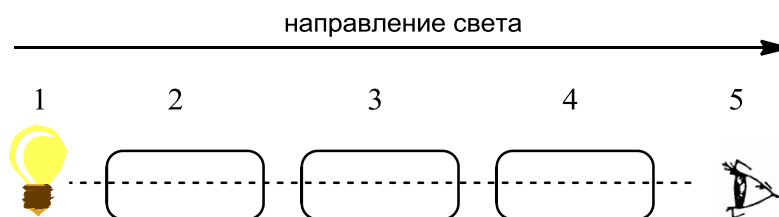


Рис. 4.41. Устройство ручного поляриметра

Цифра 1 на рисунке — источник монохроматического света (натриевая лампа, длина волны соответствует D-линии натрия,  $\lambda = 589$  нм), 2 — поляризатор, 3 — кювета с образцом, 4 — анализатор, 5 — наблюдатель. В большинстве случаев 2 и 3 — призмы Николя.

Изначально две призмы Николя (два поляризатора) стоят относительно друг друга под прямым углом, их плоскости поляризации перпендикулярны. Соответственно поляризованный свет из первой призмы не будет проходить через вторую, а приборист увидит темное поле. Если в кювете прибора находится оптически активное вещество, то плоскость поляризации света отклоняется. Наблюдатель должен повернуть анализатор так, чтобы его плоскость поляризации снова стала перпендикулярна плоскости поляризации света, проходящего через кювету с образцом. Если для этого необходимо повернуть анализатор по часовой стрелки (относительно наблюдателя), то такое вещество называют правовращающим (+), если против часовой — левовращающим (-). Угол, на который отклоняется плоскость поляризации и соответственно угол, на который приборист поворачивает анализатор, называется *наблюдаемым вращением  $\alpha$* . Энантимеры вещества отклоняют плоскость поляризации на угол, одинаковый по величине, но разный по знаку. Таким образом один энантиомер является правовращающим, а другой левовращающим. Отсюда происходит другое название энантиомерной пары — *оптические антиподы*. Рацемические смеси, а также мезоформа не обладают оптическим вращением. Величина наблюдаемого вращения зависит от концентрации раствора образца, длины кюветы, температуры, длины волны и выбора растворителя. Поэтому наблюдаемое вращение не может быть табличной характеристикой хирального соединения. В таблицах приводят *удельное вращение  $[\alpha]$*  оптически активного стереизомера, которое выражается по формуле:

$$[\alpha]_{\lambda}^t = (\alpha/lc)100,$$

где  $t$  — температура,  $\lambda$  — длина волны (как правило, 589 нм),  $\alpha$  — величина наблюдаемого вращения (в градусах),  $c$  — концентрация (в г (вещества) / 100 мл (раствора)),  $l$  — длина кюветы (в дм).

Для чистых жидкостей  $[\alpha]_{\lambda}^t = \alpha/d$ , где  $d$  — плотность (в г/мл).

Возникает вопрос, почему хиральные соединения отклоняют плоскополяризованный свет. Вектор  $E$  поляризованного света фактически состоит из двух векторов, вращающихся в разные стороны. Их сложение и дает результирующий вектор  $E$  (рис. 4.42).

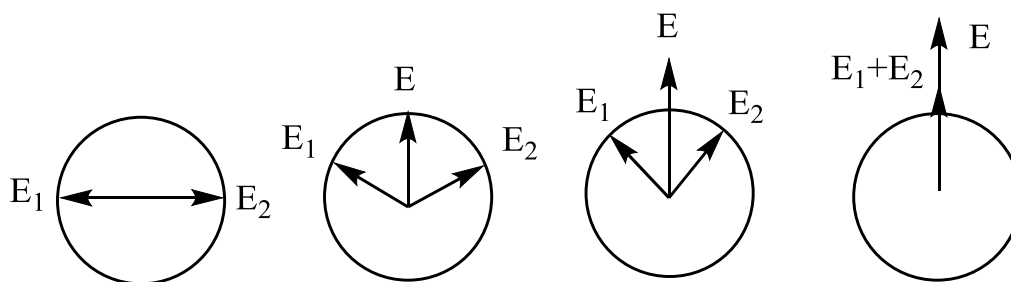


Рис. 4.42. Составляющие плоскополяризованного света

Спирали, закрученные в разные стороны, являются хиральными объектами. Таким образом, векторы  $E_1$  и  $E_2$  проявляют энантиомерное отношение, а с химической точки зрения плоскополяризованный свет — это хиральная среда, представленная в виде рацемической смеси двух циркулярно поляризованных векторов. Энантиомеры проявляют разные свойства в хиральном окружении. Проходя через кювету с оптически активным веществом, один из векторов замедляется относительно другого. Это смещает их по фазе и вызывает отклонение плоскости поляризации.

Возможно, хиральность света ответственна за появление энантиочистых соединений на планете. Такие основополагающие живых систем, как ДНК, РНК, углеводы, белки и фрагменты этих структур, представлены лишь одним из возможных энантиомеров (оптических антиподов), то есть они гомохиральны. Все природные аминокислоты обладают L-конфигурацией. Такая строгая стереоспецифичность биохимических реакций контролируется ферментами. Однако результатом обычных химических реакций, приводящих к образованию энантиомеров, является рацемическая смесь (рис. 4.43).

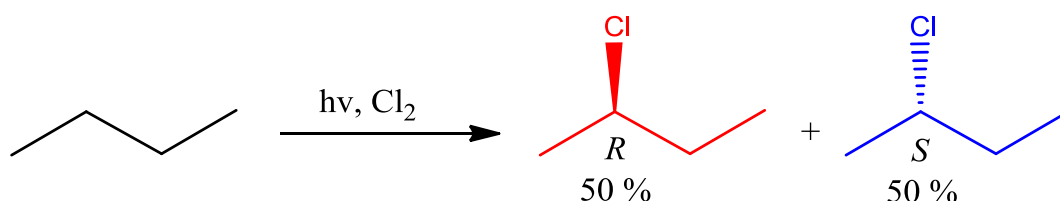


Рис. 4.43. Образование рацемической смеси 2-хлорбутана

Энантиомеры — одинаковые вещества и энергии активаций, лежащие на пути их образования, тоже для них должны быть равными. Поэтому образование рацемических смесей вполне естественно. Для преобладания одного энантиомера над другим сами реакции должны происходить в энантиочистой среде или протекать в присутствии хирального агента, которым может являться хиральный центр, в составе реагирующей молекулы, катализатора, хирального растворителя и т. д. Циркулярно поляризованный свет является энантиочистой средой. Он состоит из одного циркулярно поляризованного вектора. Считается, что фотохимические реакции, проходящие под действием циркулярно поляризованного света, могли привести к появлению энантиочистых соединений. Источником же циркулярно поляризованного света является свет, отраженный от поверхности воды.

### Подведем итоги

- Конформации представляют форму существования одной молекулы и легко переходят друг в друга.
- Для изменения конфигурации необходимы разрывы связей. Выделяют абсолютную и относительную конфигурации.

**Абсолютная конфигурация** — истинное расположение заместителей вокруг хирального центра. Когда мы определяем конфигурацию стереоизомера с использованием приставок R или S, то указываем его абсолютную конфигурацию.

Понятие относительной конфигурации применяется в разных вариантах. Если оно используется для обозначения и соотнесения диастереомеров, то говорят, что диастереомеры соединений имеют разную относительную конфигурацию (рис. 4.44).

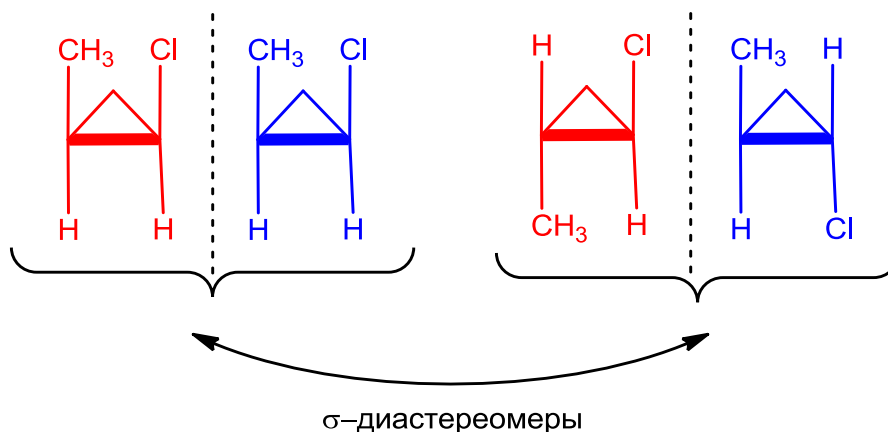


Рис. 4.44. Диастереомеры 1-хлор-2-метилциклопропана

Однако более точным будет другое определение.

**Относительная конфигурация** — взаимное расположение трех заместителей в пространстве относительно четвертого.

Представленные на рисунке 4.45 соединения имеют одинаковую относительную конфигурацию.

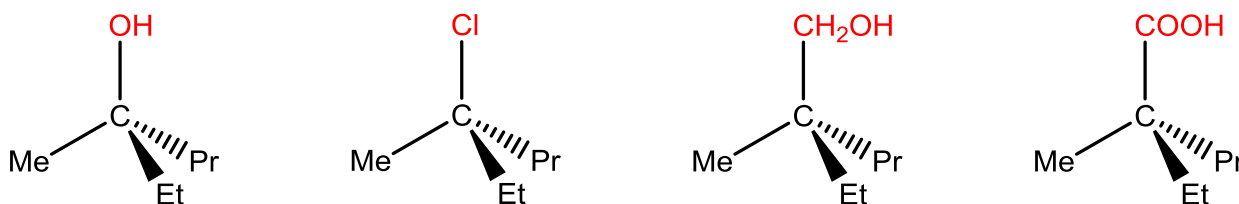


Рис. 4.45. Одинаковые относительные конфигурации хиральных молекул

Понятие относительной конфигурации удобно использовать в динамике. Когда рассматривают химические реакции, в которых не затрагивается хиральный центр, то говорят, что относительная конфигурация углеродного тетраэдра не изменилась. Три заместителя занимают то же самое положение относительно четвертой функциональной группы, претерпевающей надстройку. И наоборот, когда реакции протекают при хиральных центрах, можно ожидать либо изменение, либо сохранение конфигурации (возможна и рацемизация) в зависимости от механизма реакции (рис. 4.46).

Даже при работе с одним энантиомером без затрагивания хирального центра абсолютная конфигурация продукта может измениться, поскольку последняя обозначается с помощью правил R,S-номенклатуры, основанной на последовательности заместителей, а их старшинство может поменяться в ходе химического превращения.

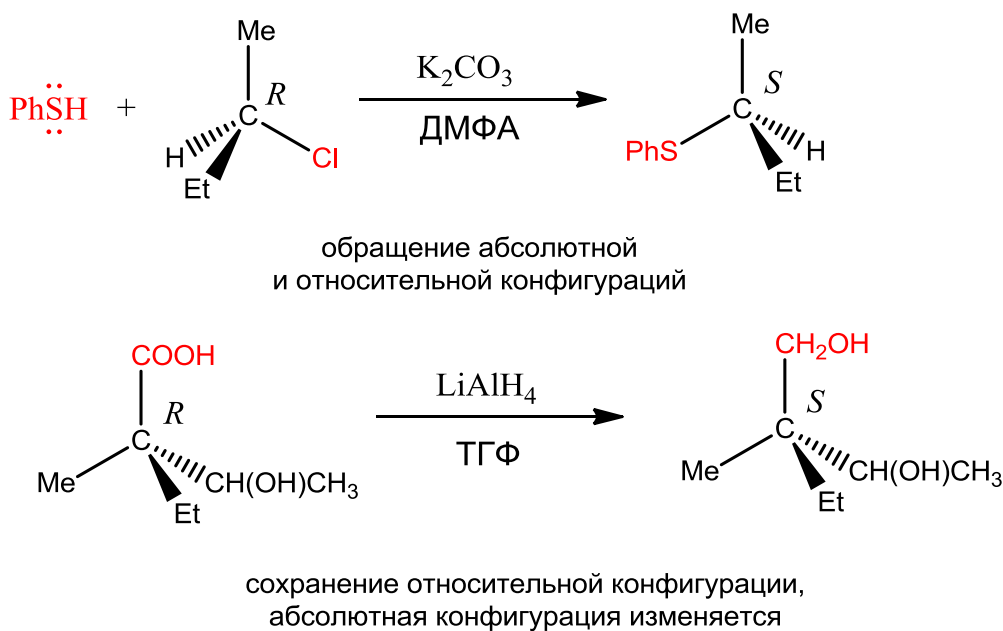


Рис. 4.46. Пример изменения и сохранения конфигураций

- D,L- и R,S-номенклатуры не связаны между собой, поскольку основаны на разных подходах, равно как и нет ничего общего между R,S-номенклатурой и знаком оптического вращения (+ или -). Крайне неверно считать, что все (R)-энантиомеры — правовращающие, поскольку знак и направление вращения (хотя и зависят от условий) — такое же реальное физическое свойство хиральных соединений, как температура кипения, показатель преломления и др. Обозначения с использованием стереохимических приставок — искусственный язык номенклатуры.

### Дополнительная информация

В кратком экскурсе по основам стереохимии мы не затронули ряд важных определений.

**Прохиральный центр** — атом углерода (или гетероатом), содержащий два одинаковых заместителя. Замена одного из них на другую функциональную группу приводит к возникновению хирального центра.

**Энантиотопные группы** — атомы или группы у прохиральных центров, приводящие при их замене третьей группой к появлению энантиомеров (рис. 4.47).

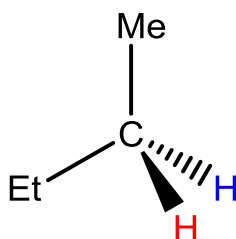


Рис. 4.47. Энантиотопные атомы водорода

**Диастереотопные группы** — атомы или группы у прохиральных центров, приводящие при их замене третьей группой к появлению диастереомеров.

Диастереотопные группы присутствуют в соединениях, обладающих элементами хиральности. Диастереотопные протоны, в отличие от энантиотопных, имеют разные сигналы в спектрах ЯМР.

Энантиотопными и диастереотопными могут быть стороны  $\pi$ -связи, в которых присоединение с одной или другой стороны от плоскости связи приводит к появлению хиральных центров (рис. 4.48).

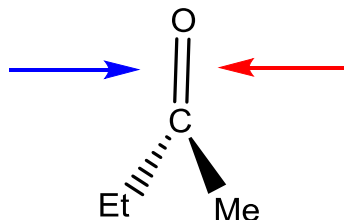


Рис. 4.48. Энантиотопные стороны  $\pi$ -связи

Если присоединение по  $\pi$ -связи приводит к появлению энантиомерии, то стороны связи являются энантиотопными, а в случае возникновения  $\sigma$ -диастереомерии — диастереотопными.

## Глава 5

### АЛКАНЫ (ПРЕДЕЛЬНЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ, ПАРАФИНЫ)

#### 5.1. Строение и физические свойства

Алканы — предельные углеводороды состава  $C_nH_{2n+2}$ . Все атомы углерода находятся в состоянии  $sp^3$ -гибридизации, с соответствующей тетраэдрической направленностью  $\sigma$ -связей.

Температура кипения алканов увеличивается с ростом молекулярной массы. Алканы  $C_1$ – $C_4$  — газообразные углеводороды,  $C_5$ – $C_{17}$  — жидкости, с  $C_{18}$  и далее — твердые вещества. В гомологическом ряду алканов каждая ( $-CH_2-$ ) группа вносит постоянный вклад в температуру кипения и плотность соединений, но меньший в температуру плавления.

**Гомологический ряд — группа (ряд) соединений аналогичного строения, отличающихся количеством углеродных атомов, со сходными, постепенно изменяющимися физическими свойствами. Каждый член этого ряда называется гомологом. Ближайшие гомологи отличаются на метиленовый фрагмент —  $CH_2$ -, который называется гомологической разностью.**

#### 5.2. Номенклатура алканов

Для построения названия алканов необходимо следовать изложенным ниже правилам номенклатуры ИЮПАК.

1. Определяют самую длинную углерод-углеродную цепь.
2. Заместители в составе боковой цепи должны получить наименьший порядковый номер.
3. Количество одинаковых заместителей обозначается приставками ди-, три-, тетра-, пента- и т. д.
4. Заместители перечисляются в порядке увеличения сложности (увеличения молекулярной массы).
5. Если заместитель не имеет тривиального обозначения, то его называют отдельно, согласно правилам ИЮПАК. Вместе с этим углеродный атом, непосредственно связанный с главной углерод-углеродной цепью, получает порядковый номер 1, далее указывают положение и количество заместителей в составе его самой длинной цепи. К названию заместителя добавляют окончание «-ил».
6. К названию главной углерод-углеродной цепи прибавляют окончание «-ан».

Алкилгалогениды — важные и доступные производные алканов, поэтому укажем некоторые нюансы их номенклатуры:

- при равном удалении от концов главной цепи галогены нумеруются согласно алфавитному порядку;
- при равном удалении от концов главного алкильного заместителя и галогена последний должен получить меньший порядковый номер;
- в названии алкилгалогенида галогены перечисляются в алфавитном порядке в зависимости от порядкового номера.

Примеры, приведенные на рисунке 5.1, помогут лучше усвоить рассмотренные правила.



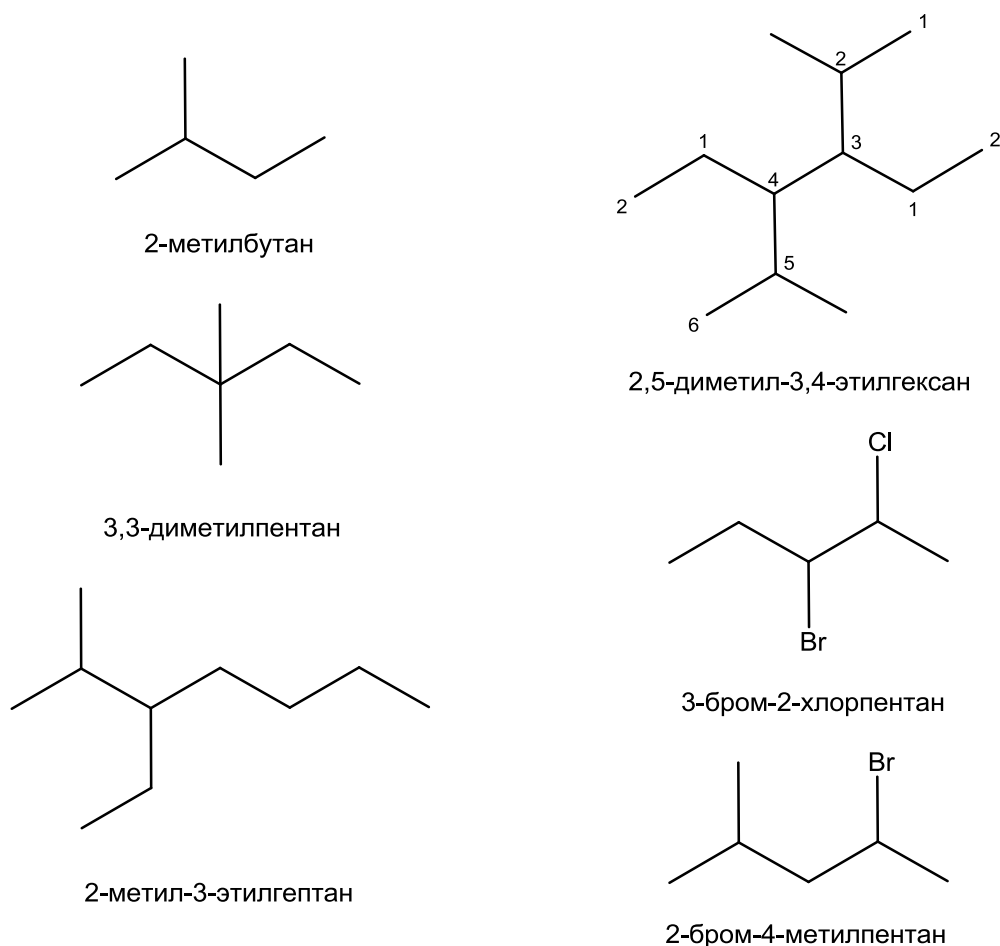


Рис. 5.1. Номенклатура алканов и галогеналканов

### 5.3. Способы получения

#### *Промышленные способы получения*

##### *1. Из природного газа.*

Некоторые алканы широко распространены в природе. Так, природный газ (хотя его состав непостоянен) содержит 75 % метана, 15 % этана и 5 % пропана. Остальную часть природного газа составляют более тяжелые, «высшие» алканы.

##### *2. Ректификация нефти.*

Нефть является основным источником алканов (углеводородов) на планете. При фракционировании нефти выделяется ряд летучих фракций (бензин, керосин и др.) и тяжелых остатков (смазочные масла, нефтяная смола, парафин).

##### *3. Процесс Фишера — Тропша.*

Процесс Фишера — Тропша является мощным инструментом промышленного получения алканов и олефинов (алкенов), по сути синтетическим эквивалентом нефтепереработки. Этот метод, предложенный в 1920-х гг. германскими химиками Ф. Фишером и Х. Тропшем, сегодня не только не утратил своей актуальности, но и стал особенно значим в условиях ограниченного запаса нефтепродуктов, что особенно важно для стран, обедненных нефтяными месторождениями. Процесс Фишера — Тропша — каталитическое преобразование синтез-газа (смесь  $\text{CO} + \text{H}_2$ ) в углеводороды. Наиболее часто применяющиеся катализаторы в промышленности — Fe и Co. В зависимости от типа катализатора,

температуры, давления варьируется строение и состав продуктов. Процесс Фишера — Тропша протекает по особой схеме (рис. 5.2):

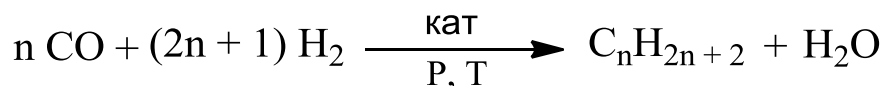


Рис. 5.2. Получение алканов по Фишеру — Тропшу

### Лабораторные способы получения

#### 1. Реакция Вюрца (Ш. Вюрц).

Реакция Вюрца позволяет получить алканы из соответствующих алкилгалогенидов и металлического натрия. Реакция Вюрца не используется в современном органическом синтезе в связи с априори низкими выходами и образованием побочных продуктов. Применение реакции Вюрца осложняется при использовании двух разных алкилгалогенидов, что приводит к смеси продуктов. Лучшие выходы достигаются при использовании первичных галогенидов, вторичные же образуют целевой продукт с выходом 15 %, третичные галогениды реагируют с образованием соответствующих алкенов (рис. 5.3).

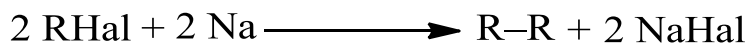


Рис. 5.3. Реакция Вюрца

#### 2. Применение диалкилкупратов лития.

Диалкилкупраты лития — комплексные медьорганические соединения. Использование диалкилкупратов является альтернативой реакции Вюрца и позволяет получить алканы с хорошими выходами. При этом возможен синтез несимметричных алканов. Как и в реакции Вюрца, лучшие выходы достигаются для первичных алкилгалогенидов, и этот фактор стоит учитывать при подборе исходных соединений (рис. 5.4).

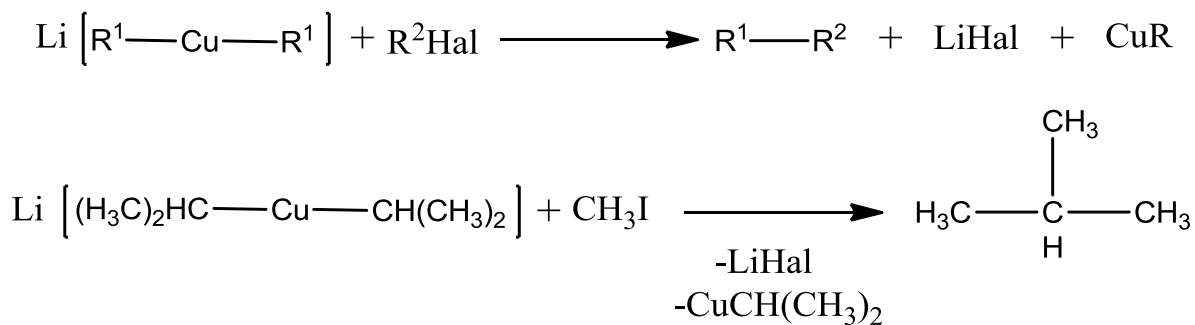


Рис. 5.4. Получение алканов с использованием диалкилкупратов лития

#### 3. Восстановление алкенов.

##### А. Гетерогенное гидрирование.

В гетерогенном гидрировании катализатор и восстанавливаемый субстрат существуют в разных фазах. Исходное соединение находится в растворе, катализатор нерастворим (рис. 5.5).

**Гидрирование — каталитическая реакция присоединения молекулярного водорода (H<sub>2</sub> + кат).**

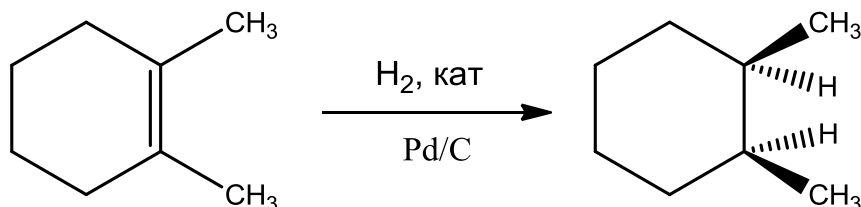
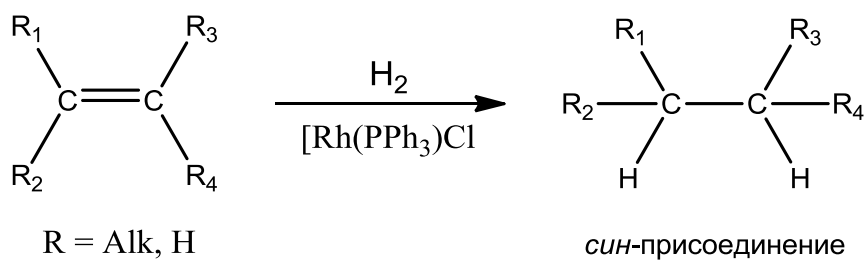


Рис. 5.5. Гетерогенное гидрирование алкенов

Наиболее распространенными катализаторами гетерогенного гидрирования являются:

- палладий на угле — Pd/C (5 и 10 % по массе);
- платина Адамса — (PtO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>), самым катализатором является металлическая платина, которая образуется in-situ (непосредственно в реакционном сосуде, без выделения) при восстановлении оксида платины (IV) водородом);
- никель Ренея — (Ra-Ni), пористый никелевый катализатор, насыщенный водородом. Никель Ренея получают выщелачиванием алюминия из Ni/Al сплава (рис. 5.6):

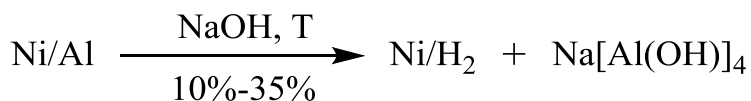


Рис. 5.6. Получение Ra-Ni

Стереохимические коэффициенты рассматривать не будем, поскольку на рисунке 5.6 приведен один из возможных алюминатных комплексов.

Гетерогенное гидрирование является одним из лучших методов восстановления функциональных групп и характеризуется высокими выходами, чистотой образующихся продуктов, простотой выделения целевого вещества и рециклизацией катализатора. Важно, что в большинстве случаев гетерогенное и гомогенное гидрирование сопровождаются *син*-присоединением водорода.

**Син-присоединение** — присоединение составляющих реагента (например, атомов водорода) с одной стороны от плоскости π-связи. **Анти-присоединение** происходит с разных сторон от плоскости π-связи.

#### Б. Гомогенное гидрирование.

При гомогенном гидрировании катализатор и субстрат находятся в растворе. Сами переходные металлы нерастворимы в органических средах, поэтому используют их комплексы в качестве каталитических систем, среди которых наиболее распространены и результативны комплексы родия.

Одним из первых таких катализаторов является трис-(трифенилфосфин) родия хлорид [Rh(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]Cl (катализатор Уилкинсона), названный в честь лауреата Нобелевской премии по химии 1973 г. Дж. Уилкинсона, который ввел его в широкую практику (рис. 5.7).

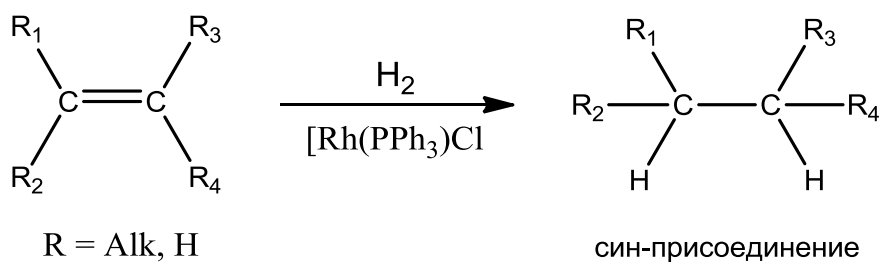


Рис. 5.7. Гомогенное гидрирование на катализаторе Уилкинсона

#### В. Восстановление диимидом.

Восстановление диимидом осуществляется как *син*-присоединение и сопровождается образованием молекулярного азота в качестве побочного продукта (рис. 5.8).

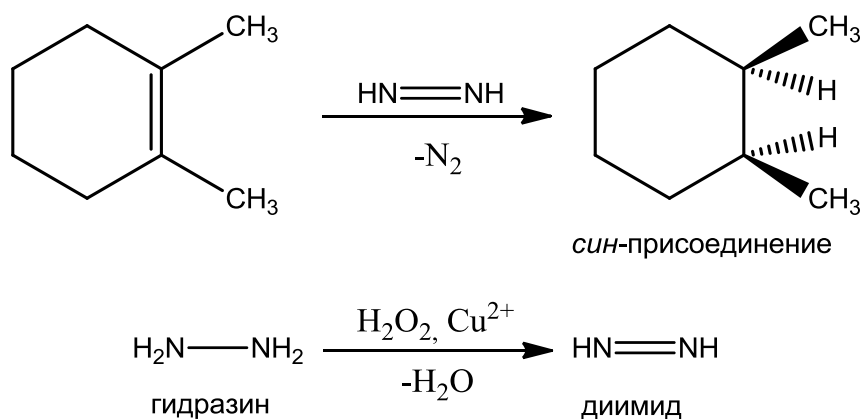


Рис. 5.8. Восстановление диимидом

#### Г. Гидроборирование.

Гидроборирование протекает через циклическое переходное состояние. Атом бора в силу электронных и стерических причин присоединяется к менее замещенному атому углерода (рис. 5.9).

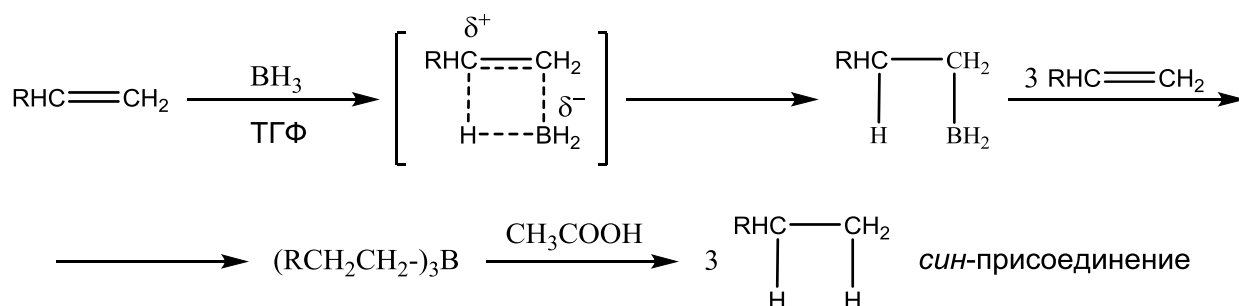


Рис. 5.9. Восстановление алкенов с участием борана

#### 4. Восстановление кетонов.

Восстановление кетогрупп (C=O) в метиленовые (-CH<sub>2</sub>) возможно осуществить двумя способами в зависимости от устойчивости исходного кетона в кислой или щелочной среде. Восстановление проводят амальгамой цинка либо гидразином с последующим щелочным гидролизом полупродукта (рис. 5.10 и 5.11).

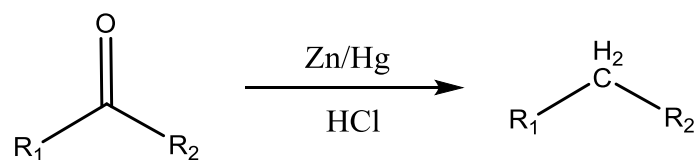


Рис. 5.10. Восстановление по Клеменсону

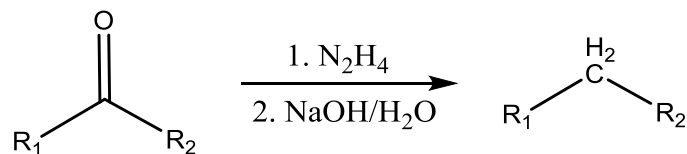


Рис. 5.11. Восстановление по Кижнеру — Вольфу

Обе реакции являются вариантами декарбоксилирования. Реакция Дюма (рис. 5.12) позволяет получить алканы, содержащие на один атом водорода меньше, чем в исходной соли. Синтез Кольбе (рис. 5.13) сопровождается димеризацией углеводородного радикала при карбоксильной группе.

5. Получение алканов из солей карбоновых кислот.

А. Реакция Дюма (сплавнение со щелочами, рис. 5.12).

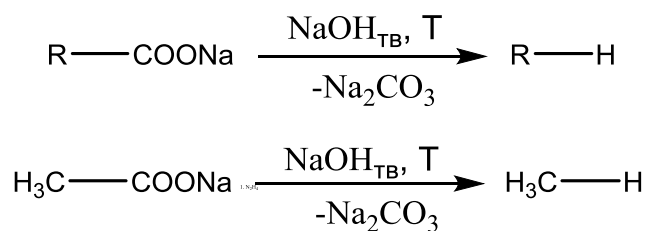
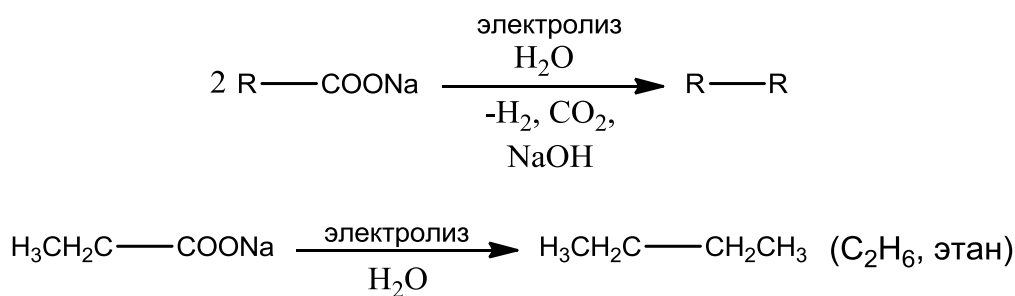
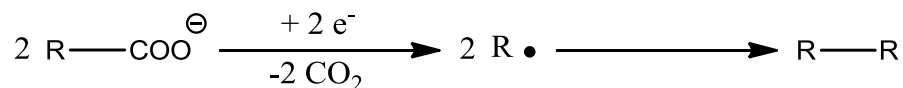


Рис. 5.12. Реакция Дюма

Б. Синтез Кольбе (электролиз растворов солей карбоновых кислот).



на аноде:



на катоде:

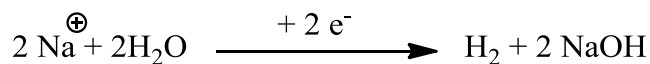


Рис. 5.13. Синтез Кольбе

## 5.4. Химические свойства

Алканы обладают меньшим разнообразием химических свойств, чем другие углеводороды. Химия алканов кажется несколько блеклой по сравнению с богатым спектром реакций карбонильных соединений. Однако на примере химических свойств алканов, в частности галогенирования, мы знакомимся с основами энергетики химических процессов и понятием «механизм реакций». Механизм рассматривает путь протекания реакции и отвечает на вопросы, как происходит образование продукта из исходных соединений, как перестраиваются внешние электронные оболочки, какие электроны участвуют в ходе протекания реакции, какие *интермедиаты* при этом образуются (или не образуются).

**Интермедиат — промежуточная, реакционноспособная частица.**

Реакции алканов связаны с гомолитическим разрывом связи C–H и образованием радикалов. Все практически значимые реакции алканов протекают с участием радикалов и соответственно реализуются по радикальному механизму. Причина гомолитического разрыва заключается в соотношении энергий, необходимых для гомо- и гетеролитического расщепления. Для гетеролитического разрыва связи с образованием ионов (C–H → C<sup>+</sup> + H<sup>−</sup>) требуется приблизительно в три раза больше энергии, чем для гомолитического. Протекание реакций с преимущественным затрагиванием C–H-связей объясняется стерическими (пространственными) факторами. В молекулах алканов связи C–H являются периферийными и более доступными для атаки реагентов, чем внутренние связи C–C, образующие скелет молекулы. И только в жестких условиях (крекинг) или с участием крайне реакционноспособных молекул (F<sub>2</sub>) происходит разрыв углерод-углеродных связей, однако он также реализуется по гомолитическому механизму.

### 1. Галогенирование алканов

Общая схема галогенирования представлена на рисунке 5.14.

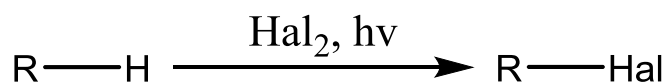


Рис. 5.14. Галогенирование алканов

Галогенирование алканов — реакция замещения, протекающая по радикальному механизму. Для ее осуществления необходимо облучение ультрафиолетом или/и нагревание реакционной смеси. Реакционная способность галогенов убывает от фтора к иоду F<sub>2</sub> → I<sub>2</sub>. Со F<sub>2</sub> реакция протекает со взрывом, поэтому прямого фторирования не ведут, а в качестве фторирующего реагента используют CoF<sub>3</sub>:

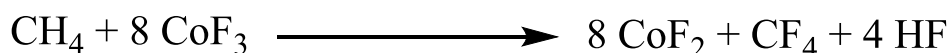


Рис. 5.15. Фторирование метана

I<sub>2</sub> не реагирует с алканами, реакция обратима, а равновесие смещено в сторону исходных соединений. Механизм галогенирования удобно рассмотреть на примере хлорирования метана (рис. 5.16).

### Хлорирование метана

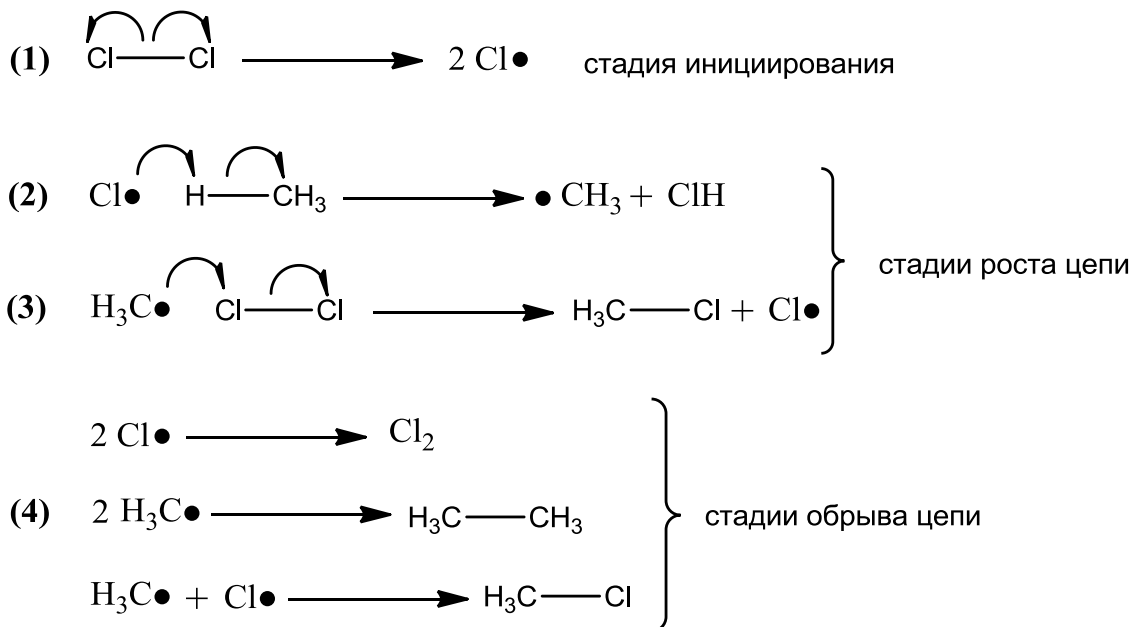


Рис. 5.16. Механизм галогенирования

Ультрафиолетовое излучение или температура нужны для инициирования реакции и распада молекулы галогена на два атома. На первой стадии роста цепи происходит атака атома галогена (галоген-радикал) на молекулу алкана, при этом происходит гомолитический разрыв связи С–Н с образованием алкильного радикала, который является основным интермедиатом не только галогенирования, но и других радикальных реакций алканов. На второй стадии роста цепи алкильный радикал атакует молекулу галогена, что приводит к образованию продукта и галоген-радикала, который снова начнет стадию (2), затем повторится стадия (3) и т. д.: (2)→(3)→(2)→(3)→... . Стадии (2) и (3) будут многократно повторяться, формируя до 10<sup>6</sup> молекул продукта, пока не произойдет обрыв цепи. При любом варианте обрыва (даже если приводит к целевому продукту) возобновление радикалов не происходит.

**Галогенирование алканов — свободнорадикальный цепной процесс.**

В 1965 г. за разработку теории цепных радикальных реакций Н. Н. Семёнов был удостоен Нобелевской премии по химии. Н. Н. Семёнов русский и советский физикохимик, один из основоположников современной химической физики, по-прежнему остается единственным отечественным Нобелевским лауреатом в области химии.

**Лимитирующая стадия галогенирования алканов — первая стадия роста цепи (2).  
Лимитирующей является самая медленная стадия, определяющая скорость многостадийного процесса.**

Именно на первой стадии роста цепи основана реакционная способность галогенов и углеродных атомов. Как указывалось выше реакционная способность галогенов убывает от F<sub>2</sub>→I<sub>2</sub>. Теперь мы разберемся с причинами этой последовательности, но для начала коротко поговорим о тепловых эффектах реакции.

**Реакционная способность галогенов.  
Тепловые эффекты реакции**

Под тепловым эффектом понимают количество энергии, которое выделяется или поглощается в ходе химического превращения (как правило в виде тепла). Если реакция протекает с выделением тепла (+Q), то такой процесс называется *экзотермическим*, если с поглощением — *эндотермическим* (–Q). Однако выделение или поглощение энергии не оценивают по изменению температуры реакционной смеси (разогревается ли смесь на 50 °С или охлаждается). Тепловой эффект характеризуют изменением энтальпии ΔН. Сама энтальпия  $H = U + pV$ , где U — внутренняя энергия системы, а pV — работа против внешних сил. Поскольку большинство химических реакций проходят при постоянном давлении, то pV — работа, направленная на изменение объема. Внутренняя энергия системы U — ее общий запас, который включает энергию поступательного и вращательного движения молекул, энергию электронов, внутриядерную энергию, а также энергию взаимодействия ядер, электронов, ядер и электронов и т. д. Таким образом, это все виды «внутренней» энергии, кроме потенциальной и кинетической, системы как целого. Перемещая колбу с реакционной смесью или меняя ее положение в пространстве, мы не изменяем U. Определить абсолютное значение U нельзя, равно как и оценить абсолютное значение H. Поэтому оценивают изменение внутренней энергии ΔU и энтальпии ΔH. Если начальному положению системы (исходным веществам) соответствуют значения  $U_1$  и  $H_1$ , а конечному  $U_2$  и  $H_2$ , то для реакций, протекающих при постоянном давлении  $\Delta H = U_2 - U_1 + pV_2 - pV_1 = (U_2 - U_1) + p(V_2 - V_1)$ .

Таким образом,  $\Delta H = \Delta U + p\Delta V$ . Необходимо выявить, как изменяется внутренняя энергия системы при экзотермическом и эндотермическом процессах и как можно определить ΔH? Если внутренняя энергия продуктов реакции  $U_2$  меньше, чем исходных веществ  $U_1$ , то этот избыток выделяется в виде тепла, а реакция протекает экзотермично. В противном случае происходит поглощение тепла, происходит эндотермический процесс. Так как энтальпия тесно связана с внутренней энергией, то для экзотермических реакций  $\Delta U < 0$  ( $U_2 < U_1$ ) и  $\Delta H < 0$ , а для эндотермических  $\Delta U > 0$  ( $U_2 > U_1$ ),  $\Delta H > 0$ . Выделению тепла соответствует отрицательное значение изменения энтальпии (+Q, но  $\Delta H < 0$ ), и наоборот, при –Q,  $\Delta H > 0$ . Таким образом, расположение продуктов на энергетическом профиле реакции выше исходных веществ и соответствует эндотермическому процессу, ниже — экзотермическому.

Определить значение ΔH можно путем подсчета разницы между энергией, затраченной при разрыве связей, и энергией, выделившейся при образовании новых ΔH = E (необходимая для разрыва связей) – E (выделившаяся при образовании связей). Например, энергия связи C–H (разрывается) в метане составляет 102 ккал/моль, а энергия связи H–Cl (образуется) 103,2 ккал/моль. Следовательно, тепловой эффект  $\Delta H = 102 - 103,2 = -1,2$  ккал/моль.

Важно, что любая реакция или элементарная стадия многостадийного процесса не протекают по щелчку пальцев. На пути любого химического превращения лежит активированный комплекс (АК).

**Активированный комплекс (АК) — частица (группировка атомов), лежащая на пути протекания реакции, в которой осуществляется электронное перестроение (разрываются старые связи, образуются новые).**

Энергия, которая требуется для осуществления реакции, соответствует энергии, необходимой для образования активированного комплекса, то есть энергии активации.

**Энергия активации ( $E_{\text{акт}}$ ) — энергия, необходимая для достижения системой переходного состояния, называемого активированным (или переходным) комплексом, который превращается в продукты реакции уже самопроизвольно.**



Наряду с энергией активации используют понятие «*переходное состояние*» (ПС). Они синонимичны и взаимозаменяемы, однако активированный комплекс соотносится с реальной частицей, лежащей на пути реакции, а переходное состояние — с частью энергетического профиля, соответствующей активированному комплексу. Примеры энергетических профилей эндотермического и экзотермического процесса приведены на рисунке 5.17.

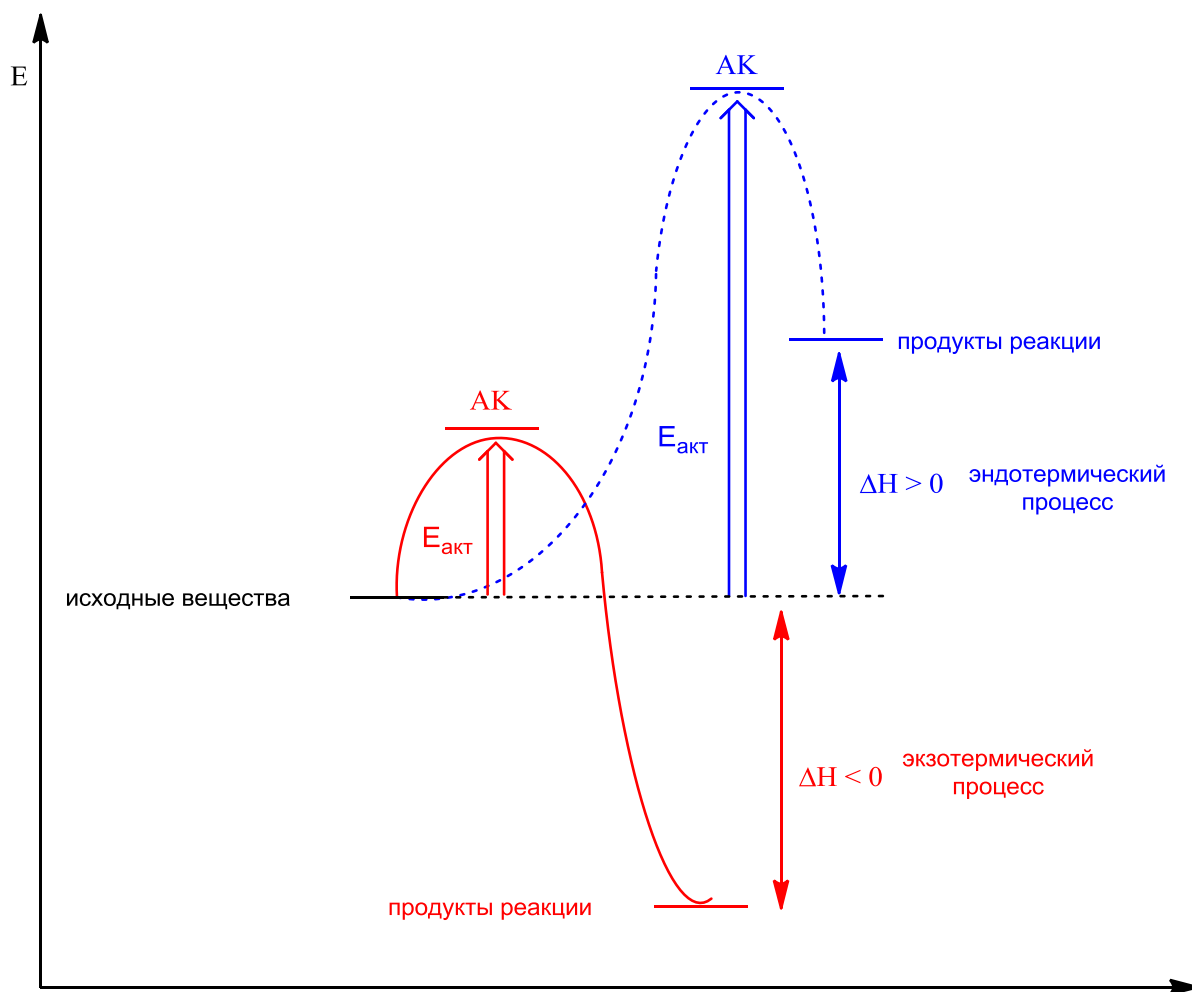


Рис. 5.17. Характерные энергетические профили

Нужно отметить, что не стоит ожидать прямую корреляцию между тепловым эффектом и энергией активации. Безусловно, АК лежит выше по энергии, чем исходные соединения и продукты реакции, и сильно эндотермическим процессам соответствует большая  $E_{\text{акт}}$ . Однако на сколько активированный комплекс лежит выше по энергии, чем продукты реакции, зависит от природы реагирующих молекул. То же самое относится и к экзотермическим реакциям, которым может соответствовать высокая или низкая  $E_{\text{акт}}$ . Тепловой эффект определяется разницей энергий конечного и начального состояния, а энергия активации — природой реагирующих частиц. Вместе с тем в группе родственных реакций можно ожидать хорошую корреляцию между тепловым эффектом ( $\Delta H$ ) и величиной энергии активации. Галогенирование алканов является типичным тому примером. И с увеличением отрицательного значения энтальпии лимитирующей стадии, что соответствует выделению тепла ( $+Q$ , но  $\Delta H < 0$ ), происходит уменьшение энергии активации.

При фторировании метана лимитирующая стадия (первая стадия роста цепи (2), рис. 5.15) сильно экзотермична ( $-33$  ккал/моль), для хлорирования ( $-1$  ккал/моль) практически термонеutralна,  $E_{\text{акт}} = 4$  ккал/моль. Бромированию соответствует  $\Delta H = +15$  ккал/моль и достаточно высокая энергия активации ( $E_{\text{акт}} = 18$  ккал/моль). Иодирование метана проис-

ходит очень медленно и считается практически неосуществимым. Первая стадия роста цепи эндотермична ( $\Delta H = +31$  ккал/моль) и характеризуется  $E_{\text{акт}} = 34$  ккал/моль. Даже при  $300^\circ\text{C}$  доля атомов иода, обладающих достаточным запасом энергии для преодоления барьера энергии активации, ничтожна.

**Активность галогенов определяется тепловым эффектом первой стадии роста.**

Чем экзотермичнее протекает первая стадия роста цепи, тем активнее галоген, что соответствует уменьшению энергии активации.

**Реакционная способность углеродных атомов.  
Хлорирование и бромирование гомологов метана**

Атомы углерода в составе органической молекулы подразделяют на четвертичные, третичные, вторичные и первичные в зависимости от количества углеродных центров, непосредственно связанных с рассматриваемым атомом (рис. 5.18).

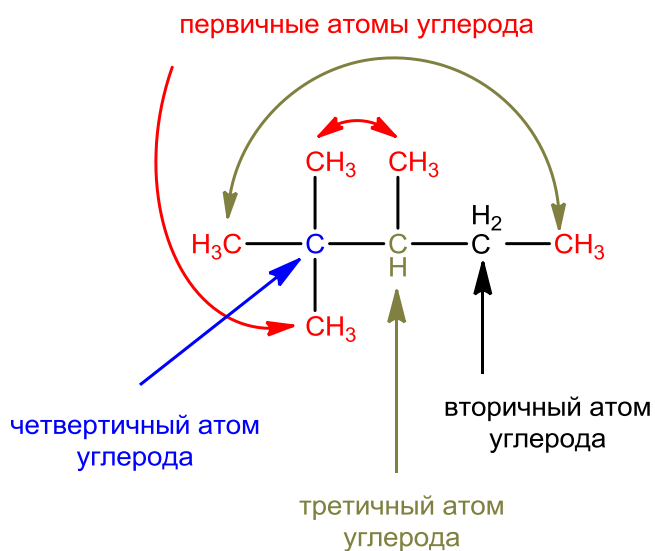


Рис. 5.18. Типы углеродных атомов

Реакционная способность углеродных атомов неодинакова. При хлорировании пропана следовало бы ожидать распределение продуктов в соотношении 3/1 (три части 1-хлорпропана и одна часть 2-хлорпропана), поскольку в молекуле есть шесть эквивалентных атомов водорода метильных групп и два водорода метиленовой группы (их соотношение равно 6/2 или 3/1). На одно удачное столкновение атома хлора с метиленовым водородом должно приходиться три удачных столкновения с метиленовыми. Таким образом, статистическое распределение соответствует 3/1. Реальное соотношение продуктов приведено на рисунке 5.19.



Рис. 5.19. Хлорирование пропана

Отклонение от статистического распределения обусловлено разной реакционной способностью углеродных атомов. Соотношение продуктов для изобутана еще больше отличается от статистического и соответствует 9/1 (рис. 5.20).

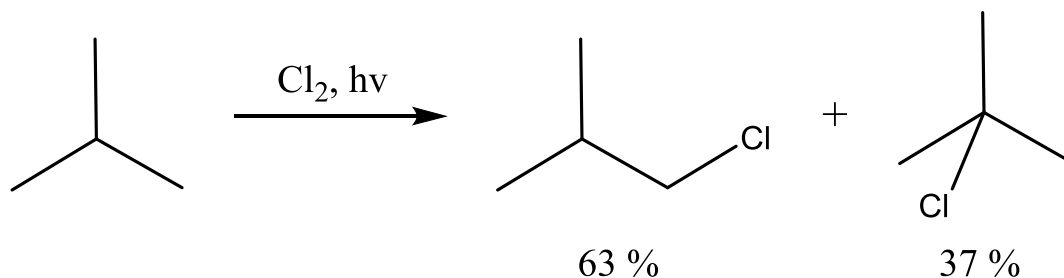


Рис. 5.20. Хлорирование изобутана

Таким образом, относительная реакционная способность третичного атома углерода выше первичного приблизительно в пять раз: 37 (процентное содержание продукта) / 9 (количество идентичных протонов) : 63/1 = 37:7 ≈ 5:1. Действительно, реакционная способность углеродных атомов при хлорировании и температуре до 200 °С соотносится как 5 (третичный) / 4 (вторичный) / 1 (первичный). Тем не менее селективность хлорирования невелика. Соответствующие значения для бромирования составляют 200:100:1.

**Реакционная способность углеродных атомов увеличивается в ряду первичный → вторичный → третичный.**

Это связано с уменьшением энергии связи С–Н при переходе от первичного к третичному атому углерода. Именно эта связь разрывается на лимитирующей стадии (рис. 5.16, стадия 2).

**Чем меньше энергия связи С–Н, тем легче протекает ее гомолитический разрыв на лимитирующей стадии, а скорость радикальной реакции и реакционная способность атомов углерода возрастают.**

Возникает вопрос, почему происходит изменение энергии связи. Уменьшение энергии связано со стабильностью образующихся алкильных радикалов.

**Чем стабильнее радикал, тем меньше энергия С–Н связи, гомолитический разрыв которой приводит к образованию соответствующего радикала.**

Стабильность алкильных радикалов уменьшается в ряду первичный→вторичный→третичный→метильный радикал (рис. 5.21). Стабильность алкильных радикалов основана на взаимодействии неспаренного электрона со связями С–Н соседних атомов углерода (гиперконъюгация).

Кроме того, образованию более стабильного радикала соответствует и меньшая энергия активации. Так, при хлорировании изобутана повышенная стабильность третичного радикала, по сравнению с первичным, отражается на энергии переходных состояний. Активированный комплекс, в котором происходит разрыв С–Н связи при третичном углероде, будет обладать меньшей энергией (рис. 5.22), а реакция произойдет быстрее.

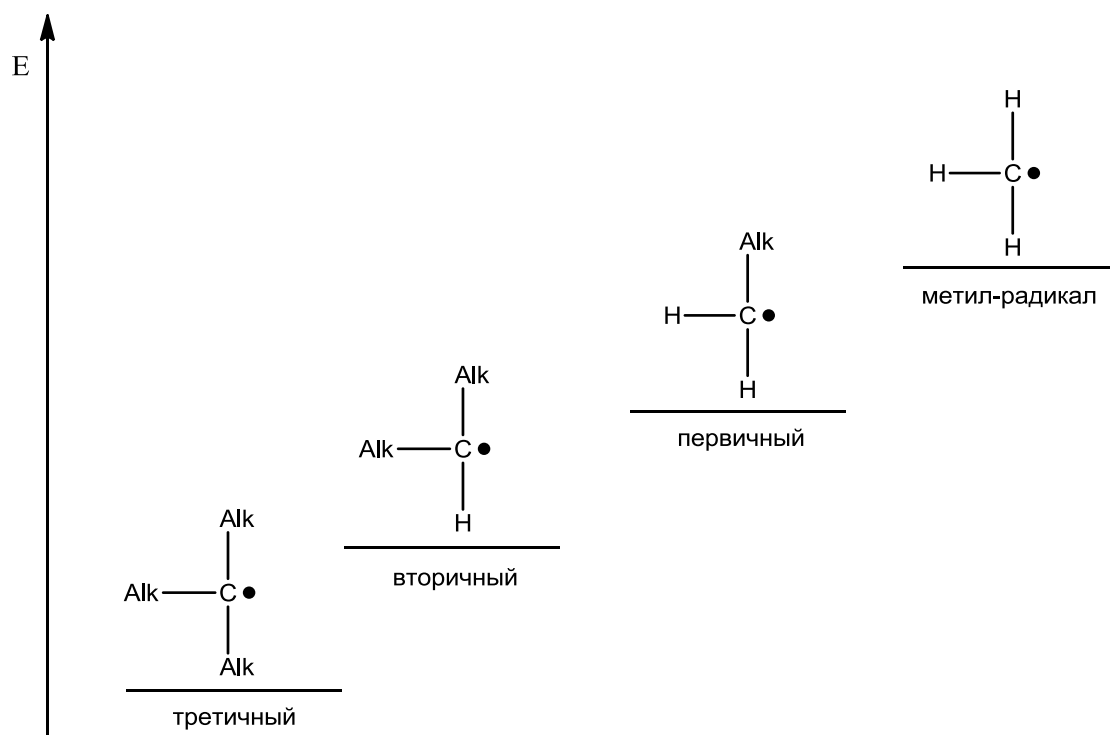


Рис. 5.21. Относительная стабильность алкильных радикалов

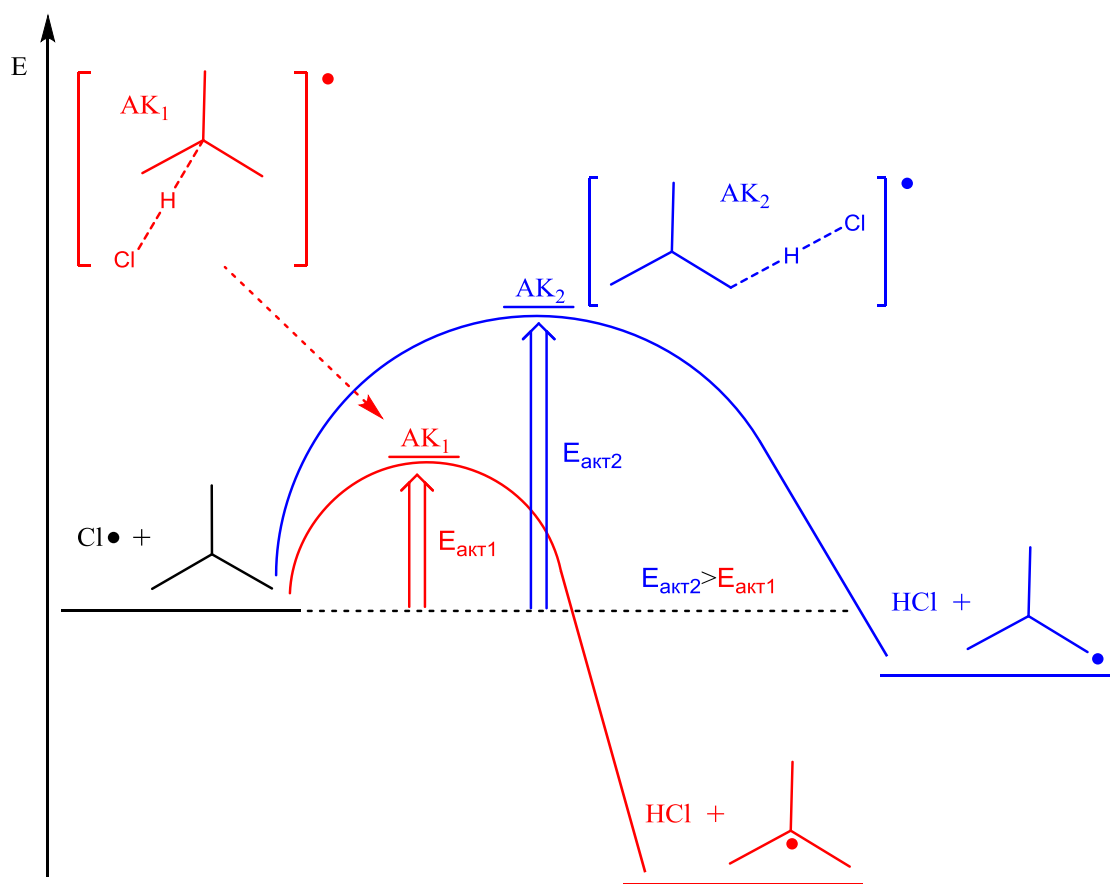


Рис. 5.22. Энергетический профиль хлорирования изобутана

Взаимодействие алканов с бромом протекает куда более селективно. При бромировании изобутана доля 1-бромпропана составляет менее 1 % (рис. 5.23).

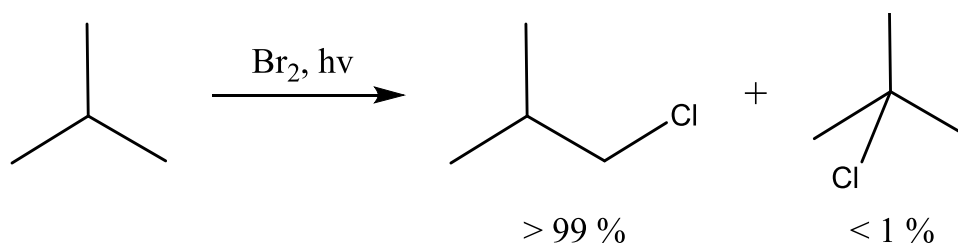


Рис. 5.23. Бромирование изобутана

Причину такого протекания реакции объясняет *постулат Хэмонда*.

**Постулат Хэмонда: активированный комплекс в большей степени напоминает ту частицу, к которой он расположен ближе на энергетическом профиле реакции.**

Первая стадия роста цепи при хлорировании протекает экзотермично, с большим тепловым эффектом образования третичного радикала. Таким образом, исходные соединения оказываются (даже если и незначительно) ближе по энергии к АК. В свою очередь, это означает небольшую степень разрыва связи С–Н в переходном состоянии. Однако взаимодействие бром-радикала как с первичным, так и с третичным атомом углерода протекает эндотермично, АК ближе к продуктам реакции (алкильному радикалу). Такое более позднее переходное состояние для бромирования означает, что связь С–Н полностью претерпела гомолитический разрыв, активированный комплекс несет явно радикальный характер и по структуре напоминает алкильный радикал. Те факторы, которые стабилизируют радикал, будут стабилизировать и активированный комплекс. А поскольку стабильность алкильных радикалов уменьшается при переходе от третичного к первичному, то и энергия активированного комплекса, ведущего к третичному алкильному радикалу, будет существенно ниже, чем энергия АК, соответствующего первичному радикалу.

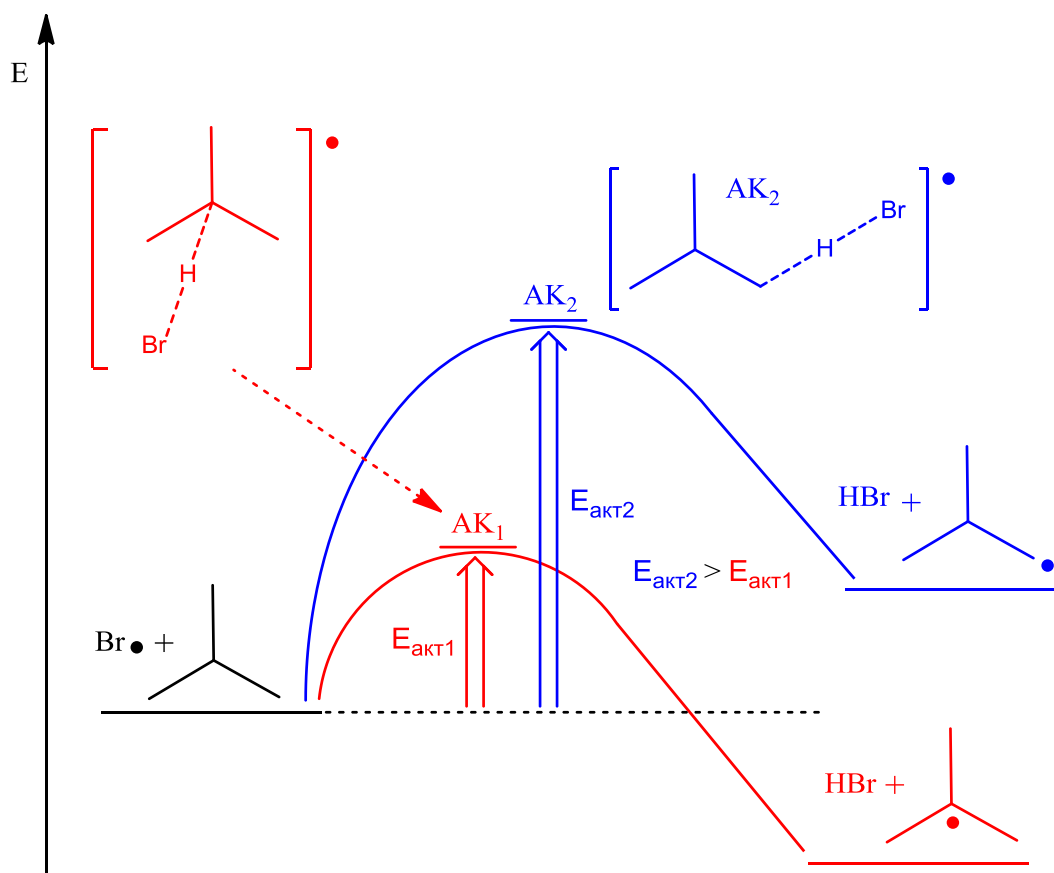


Рис. 5.24. Энергетический профиль первой стадии бромирования

Стоит также упомянуть о направлении дальнейшего галогенирования. Атом галогена в составе субстрата, обладая отрицательным индуктивным эффектом, оттягивает электронную плотность от  $\alpha$ -углеродного атома и соседней связи С–Н. Это приводит к появлению небольшого положительного заряда на водороде (рис. 5.25).

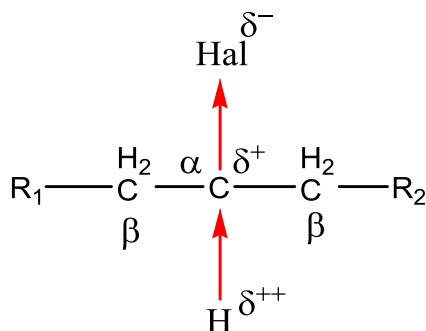


Рис. 5.25. Отрицательный индуктивный эффект галогена

Атомарный галоген — электрофильный радикал, поэтому маловероятно, что такая частица должна атаковать положительный фрагмент молекулы. Дезактивация  $\alpha$ -углеродного атома в реакциях галогенирования осуществляется не только галогенами, но и другими электроноакцепторными группами в составе молекулы.

**Радикалы, обладающие низколежащими ОЗМО, являются электрофильными (стремятся принять электрон). Радикалы, характеризующиеся высокой энергией ОЗМО, являются нуклеофильными (стремятся отдать электрон).**

Хотя селективность хлорирования невелика, бром-радикал преимущественно атакует водороды  $\beta$ -углеродных атомов. Такая региоселективность бромирования также объясняется механизмом, в котором бром содействует отщеплению водорода при  $C^\beta$  (рис. 5.26).

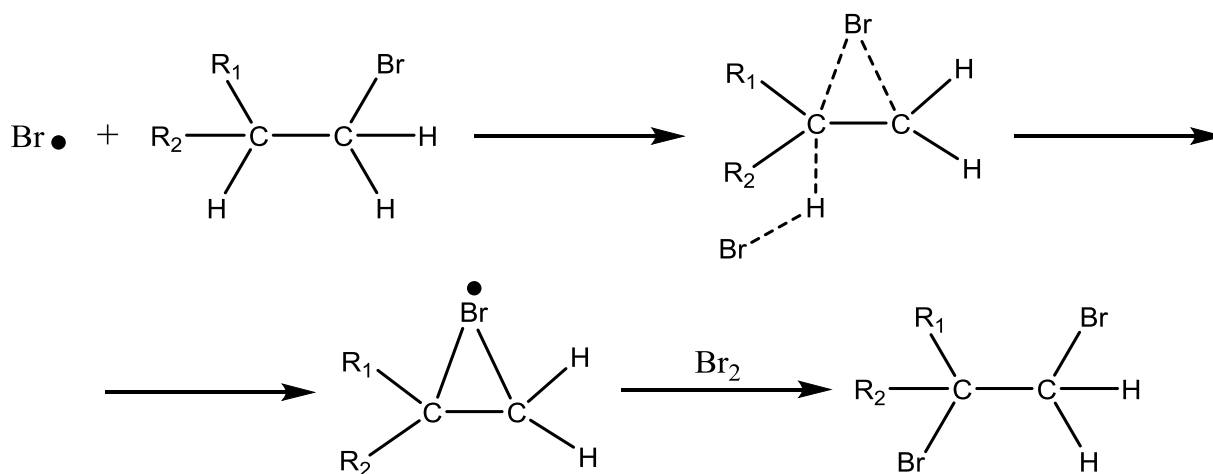


Рис. 5.26. Содействие брома

### Стереохимия галогенирования

В Главе 3, посвященной строению радикалов, мы говорили, что обычные алкильные радикалы — либо планарные частицы, либо практически плоские пирамиды, претерпевающие быструю инверсию через плоское переходное состояние. Экспериментально установлено, что такие простые радикалы, как метильный, этильный (первичный) и изопропильный (вторичный), являются плоскими частицами. *Трет*-бутильный радикал пирамидален с углом

отклонения  $20^\circ$ . Вне зависимости от того, пирамидальны ли алкильные радикалы или имеют планарное строение, им соответствует состояние  $sp^2$ -гибридизации. Тем не менее радикалы, которые отчетливо имеют форму пирамиды, например  $\bullet CF_3$ , являются  $sp^3$ -гибридными. Для объяснения стереохимии галогенирования мы будем рассматривать алкильные радикалы исключительно как плоские частицы, поскольку даже слегка «изогнутые» третичные радикалы инверсируют очень быстро через плоское состояние.

Если первая стадия роста цепи (см. (2), рис. 5.16) является лимитирующей и определяет реакционную способность галогенов и атомов углерода, то вторая стадия роста (см. (3), рис. 5.16) ответственна за стереохимию продуктов. Галогенирование нехиральных алканов, приводящее к появлению стереогенного центра в составе продукта, происходит с образованием рацемической смеси, то есть смеси энантиомеров в процентном соотношении 50 / 50. Такая стереохимия процесса соответствует равновероятному подходу молекулы галогена с одной и другой стороны от плоскости  $sp^2$ -гибридного радикального центра (рис. 5.27). Кроме того, поскольку энантиомеры — одинаковые вещества, то и энергии активаций, необходимые для их образования, будут тоже равными. В качестве примера рассмотрим хлорирование *n*-бутана до (*rac*)-2-хлорбутана.

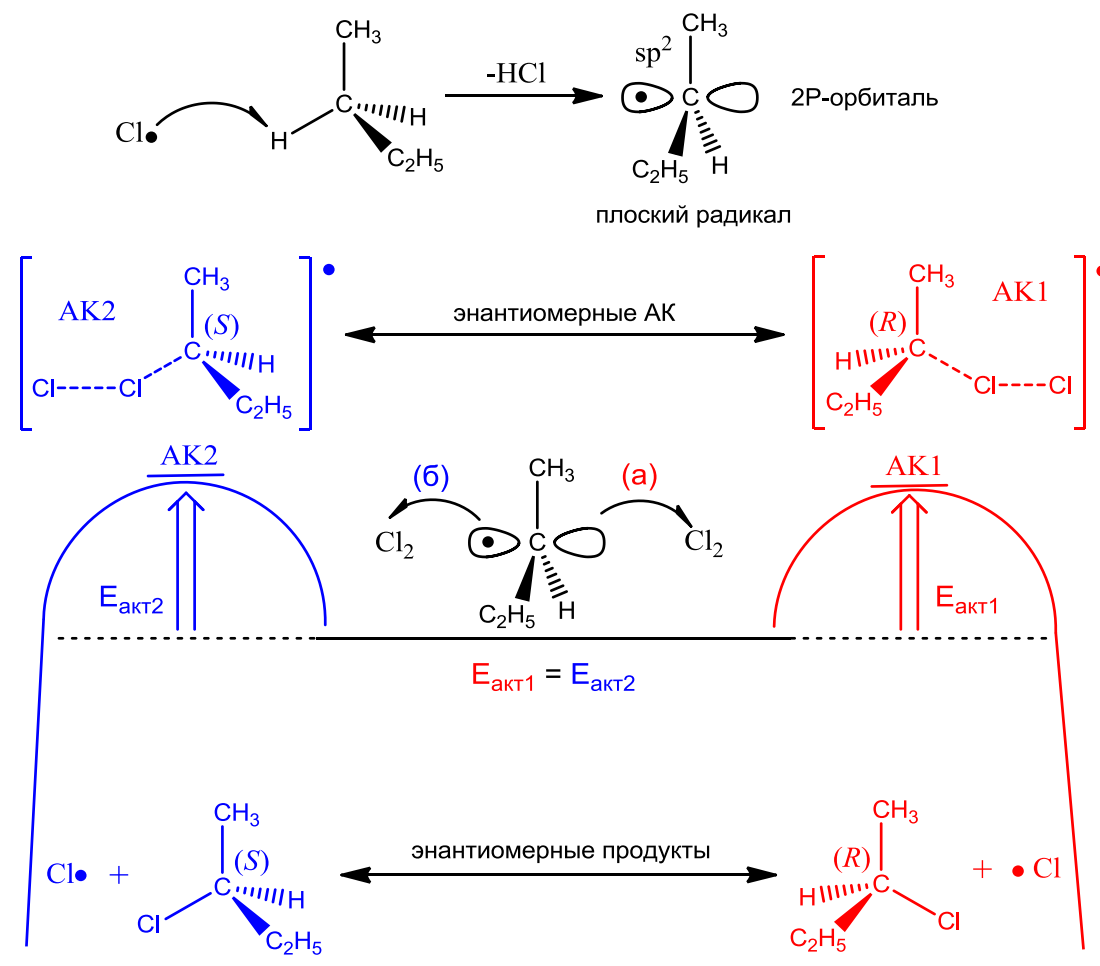


Рис. 5.27. Стереохимия галогенирования

Если в исходном субстрате уже присутствует хиральный центр, а в результате галогенирования образуется новый, то  $\sigma$ -диастереомерные продукты образуются не в равном количестве. Почему меняется соотношение продуктов: радикальный фрагмент перестает быть плоским, или становится затрудненным подход галогена с одной из сторон? Нет, строение радикала не меняется, как и одинаковая вероятность взаимодействия галогена с разных сторон плоскости. Причина кроется в неидентичном строении и энергии двух переходных со-

стояний. Рассматривая активированный комплекс, правомерно говорить о конфигурации возникающего хирального центра. Конфигурация нового стереогенного атома зависит от того, с какой стороны от плоскости радикального центра произойдет взаимодействие с галогеном. И в активированном комплексе выбор уже сделан. Если реализуется галогенирование энантио чистого соединения, например с (*R*)-конфигурацией хирального центра, то продукты реакции будут иметь либо (*R,R*)-, либо (*R,S*)-конфигурации, то есть являться  $\sigma$ -диастереомерами. Это разные вещества, с неодинаковым запасом энергии, а переходные состояния, которые ведут к их образованию, будут характеризоваться разной энергией активации. Сами активированные комплексы диастереомерны по отношению друг к другу. Активированный комплекс с меньшей энергией будет образовываться быстрее, а реакция пойдет в сторону накопления (преобладания) соответствующего стереоизомера.

На рисунке 5.28 заместители обозначены общим символом R, поскольку представленный энергетический профиль не соответствует какой-либо конкретной реакции, но правильно отражает стереохимию процесса. Причина такого различия двух АК заключается в наличии готового хирального центра в составе исходного соединения. Такой вспомогательный хиральный агент является необходимым условием для стереоселективного протекания реакции.

Примечательно, что атомы водорода H<sub>1</sub> и H<sub>2</sub> являются диастереотопными и будут отрываться с разной скоростью, образуя один и тот же радикал. Даже если образуется пирамидальный радикал, то он не сохраняет конфигурацию, претерпевая инверсию.

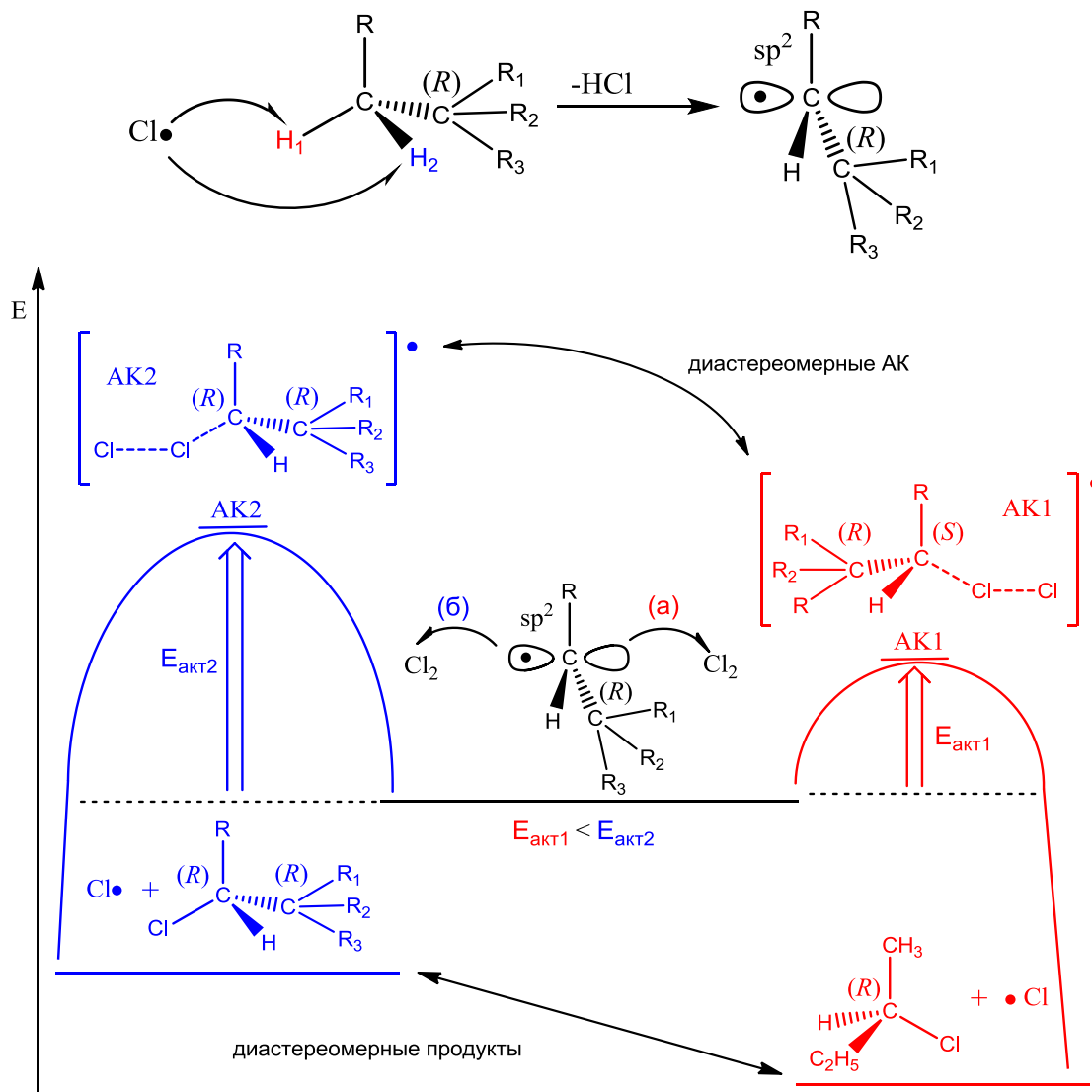


Рис. 5.28. Образование диастереомерных продуктов



## 2. Нитрование алканов

Нитрование алканов азотной кислотой возможно двумя вариантами.

*А. Нитрование по Коновалову (1888 г.).*

Нитрование разбавленным раствором азотной кислоты (10–25 %) при нагревании (рис. 5.29).

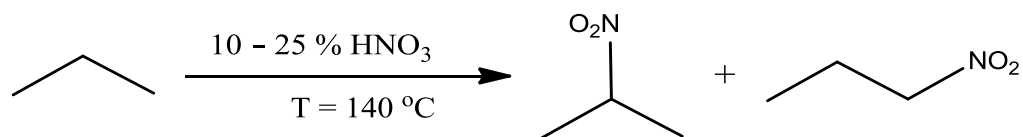


Рис. 5.29. Нитрование пропана

*Б. Парофазное нитрование.*

Другим вариантом нитрования алканов, применяющимся в промышленности, является парофазное нитрование по Хассу (1936 г.) Нитрование осуществляется в парах при 450 °С, нитрующим агентом выступает •NO<sub>2</sub>. При таких жестких условиях проведения реакции происходит разрыв углерод-углеродных связей с образованием смеси продуктов (рис. 5.30).

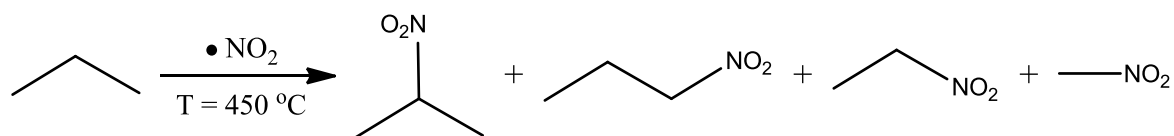


Рис. 5.30. Парофазное нитрование пропана

Механизм нитрования приведен на рис. 5.31.

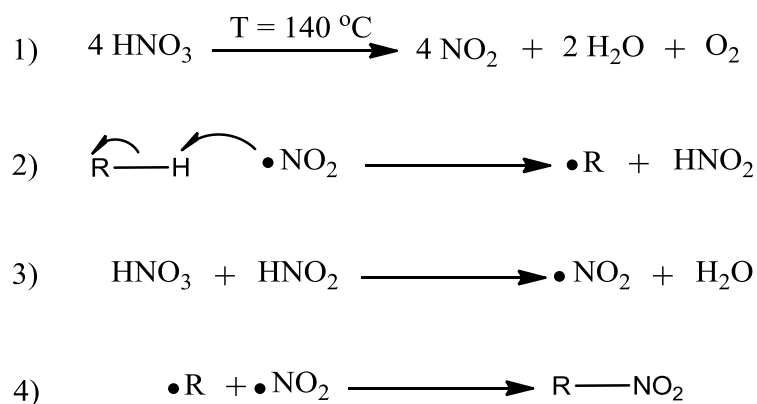


Рис. 5.31. Механизм нитрования

## 3. Сульфохлорирование алканов

Важной в практическом отношении реакцией является и сульфохлорирование алканов, при котором происходит замещение водорода на хлорсульфонильную группу -SO<sub>2</sub>Cl (рис. 5.32).

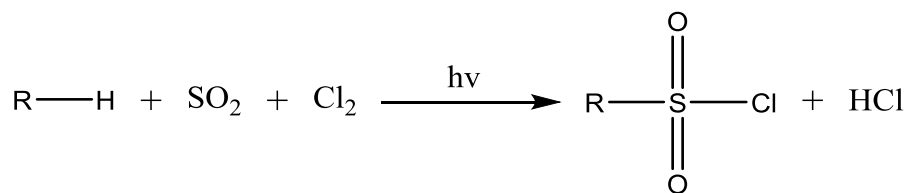


Рис. 5.32. Сульфохлорирование алканов

Механизм реакции очень близок к галогенированию. Селективность процесса невелика и подобна хлорированию. Реакция протекает как цепной свободнорадикальный процесс. Для успешной конкуренции  $\text{SO}_2$  с  $\text{Cl}_2$  на второй стадии роста цепи диоксид серы берут в избытке по отношению к хлору (номер (3), рис. 5.33).

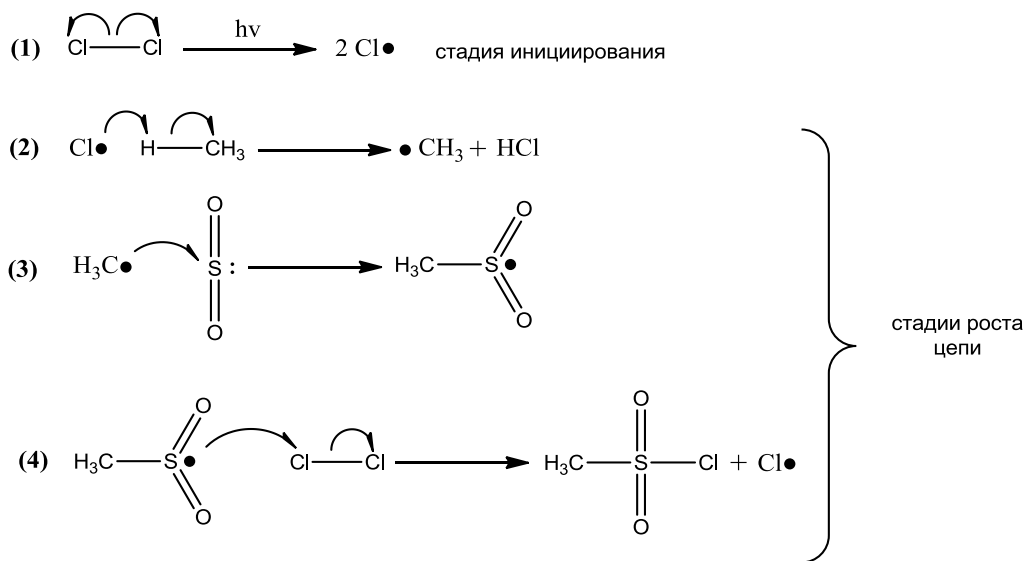


Рис. 5.33. Механизм сульфохлорирования

Алкансульфохлориды применяются для получения технических детергентов (моющие средства, рис. 5.34).

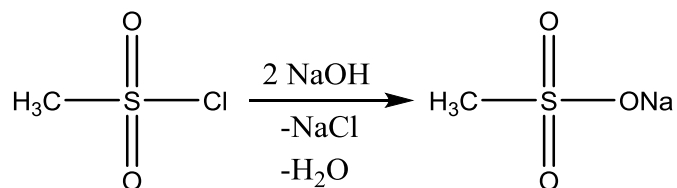


Рис. 5.34. Получение солей сульфокислот

Кроме того, алкансульфохлориды, в частности метилсульфохлорид, находят широкое применение в реакциях нуклеофильного замещения у  $\text{sp}^3$ -гибридного атома углерода.

#### 4. Крекинг алканов

Крекинг — распад молекул алканов под действием высоких температур. Крекинг подразделяют на термический и каталитический. При крекинге образуются углеводороды с меньшим и большим числом углеродных атомов.

##### А. Термический крекинг.

Термический крекинг протекает при  $T > 500^\circ\text{C}$  и сопровождается разрывом углерод-углеродных связей. При такой высокой температуре может осуществляться расщепление любой C—C-связи, но в случае с разветвленным алканом — преимущественно у третичного и четвертичного атома углерода. Крекинг, как и другие реакции алканов, протекает с участием радикалов (рис. 5.35).

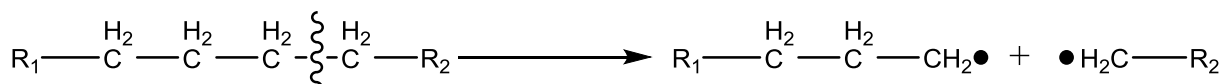


Рис. 5.35. Разрыв C—C-связей при крекинге

Образующиеся радикалы могут вступать в реакцию рекомбинации и диспропорционирования.

*а) Рекомбинация.*

При рекомбинации радикалы «схлопываются» с образованием нового алкана (рис. 5.36).



Рис. 5.36. Рекомбинация радикалов

Диспропорционирование радикалов может осуществляться двумя путями.

*б) Перенос цепи.*

При переносе цепи происходит отщепление радикалом водорода от алкана с образованием нового радикального центра (рис. 5.37).



Рис. 5.37. Перенос цепи

*в) β-распад.*

При β-распаде происходит разрыв связи между α- и β-углеродными атомами. Образуется радикал с неспаренным электроном на конце цепи. Новый радикал также претерпевает дальнейший распад, при котором происходит формирование этилена. β-распад может продолжиться до тех пор, пока не образуется метильный радикал или атом водорода, которые затем вступят в реакцию переноса цепи (рис. 5.38).

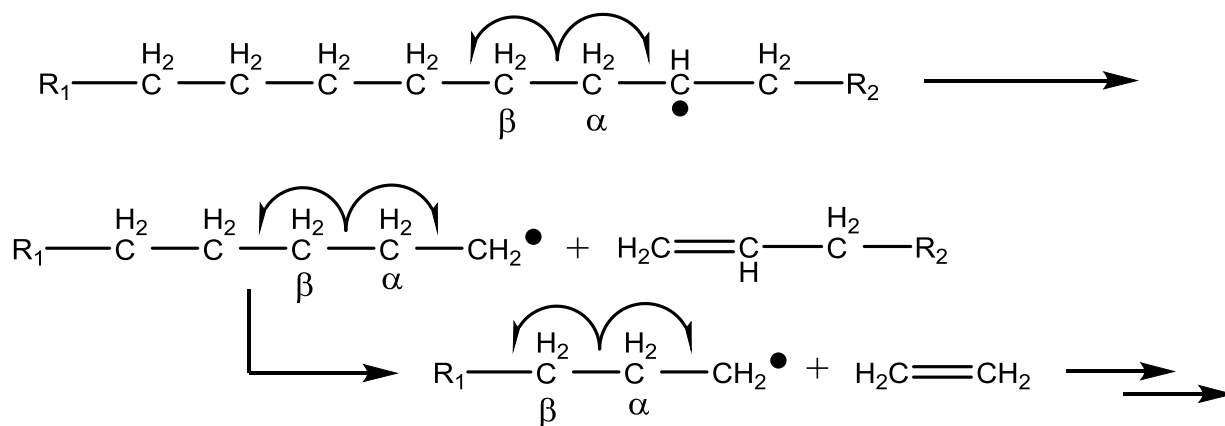


Рис. 5.38. β-распад радикалов

При  $T > 500^\circ C$  в крекинге преобладает β-распад, образуются газообразные алкены, накапливается этилен. При  $T = 500^\circ C$  и низком времени контакта с нагретой поверхностью происходит рекомбинация и перенос цепи, образуются жидкие углеводороды.

*Б. Каталитический крекинг.*

Применявшийся для увеличения количества бензиновой фракции в середине в середине XX в., термический крекинг вытеснен каталитическим вариантом. Каталитический крекинг проводится при  $T = 400^\circ C$  и  $P = 10-15$  атм., катализатором служит смесь оксидов  $SiO_2/Al_2O_3$  (87/13 %). Образуются алканы с разветвленной структурой и ароматические углеводороды.

## Глава 6

### РЕАКЦИИ НУКЛЕОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ (SUBSTITUTION NUCLEOPHILIC, S<sub>N</sub>) У НАСЫЩЕННОГО АТОМА УГЛЕРОДА (S<sub>N</sub>1-, S<sub>N</sub>2- МЕХАНИЗМЫ)

Реакции нуклеофильного замещения представляют собой реакции ионного замещения, в которых происходит атака нуклеофильным реагентом атома углерода субстрата (рис. 6.1).

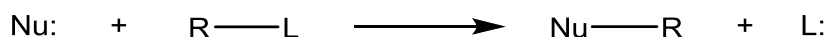


Рис. 6.1. Схема реакций нуклеофильного замещения

**Нуклеофильный реагент или нуклеофил (Nu:) — частица, являющаяся донором электронной пары.**

Нуклеофилом является анион или молекула, способная отдать НЭП любому атому любого элемента, кроме водорода, или содержащая центр с повышенной электронной плотностью. Такая частица образует новую связь с атомом углерода за счет электронной пары. Всякое *основание Льюиса* способно выступать в качестве нуклеофила. Примерами могут служить анионы (OH<sup>-</sup>, OR<sup>-</sup>, SH<sup>-</sup>, CN<sup>-</sup>, Hal<sup>-</sup>, RCOO<sup>-</sup> и др.) и нейтральные молекулы с неподеленной парой электронов (H<sub>2</sub>O, ROH, H<sub>2</sub>S, RSH, NH<sub>3</sub>).

Нуклеофил атакует наиболее электрон-дефицитный участок поляризованной ковалентной связи R<sup>δ+</sup>—L<sup>δ-</sup>. Атакуемый атом углерода в субстрате может нести частичный положительный заряд, иметь формальный заряд +1 или быть нейтральным. Такой субстрат по своей сути является электрофилом.

**Электрофил — частица, способная принять пару электронов.**

Для протекания нуклеофильного замещения в структуре субстрата важно наличие заместителя L, обладающего электроно-акцепторным действием. Такой заместитель называется уходящей группой (нуклеофуг).

**Уходящая группа (нуклеофуг, L) — частица, отщепляющаяся от молекулы с парой электронов.**

Возможно, посмотрев на схему (см. рис. 6.1) и прочитав определения, читатель уже задался вопросом о возможных случаях реакций нуклеофильного замещения, поскольку схема не дает нам представления о возможных зарядах на субстрате и нуклеофиле. Целесообразно предполагать о существовании четырех больших групп.

1. *Взаимодействие нейтрального субстрата с нейтральным нуклеофилом (рис. 6.2).*

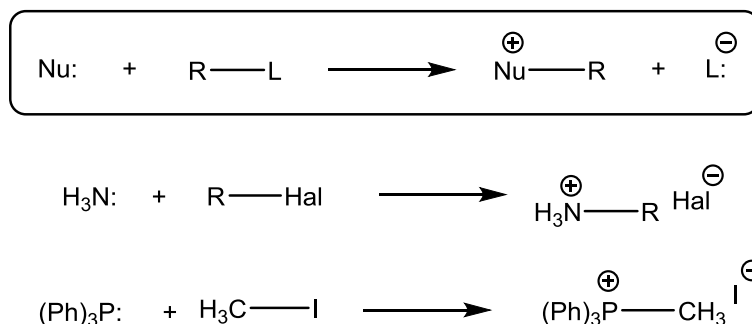


Рис. 6.2. Схема и пример реакций с участием нейтрального субстрата и нейтрального нуклеофила

2. Взаимодействие нейтрального субстрата с анионным нуклеофилом (Рис. 6.3).

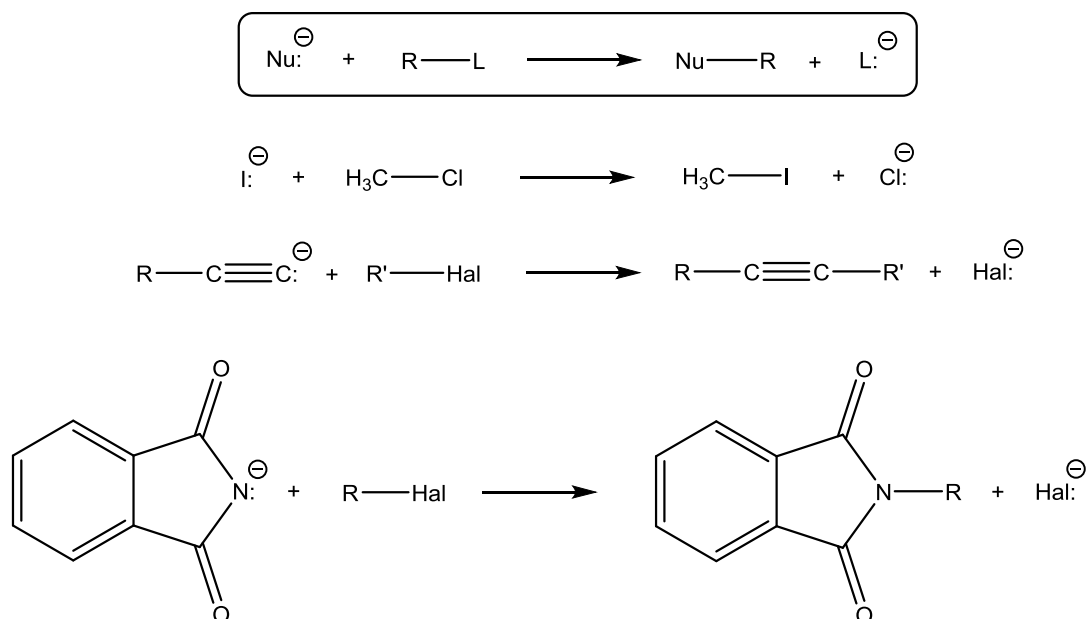


Рис. 6.3. Схема и пример реакций с участием нейтрального субстрата и анионного нуклеофила

3. Взаимодействие катионного субстрата с нейтральным нуклеофилом (рис. 6.4).

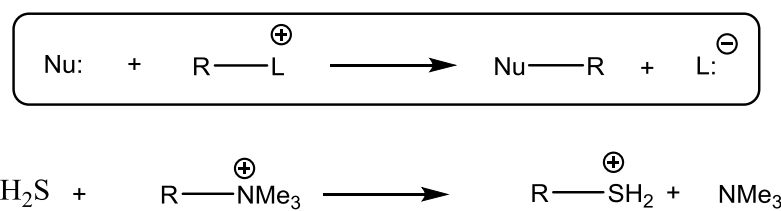


Рис. 6.4. Схема и пример реакций с участием катионного субстрата и нейтрального нуклеофила

4. Взаимодействие катионного субстрата с анионным нуклеофилом (рис. 6.5).

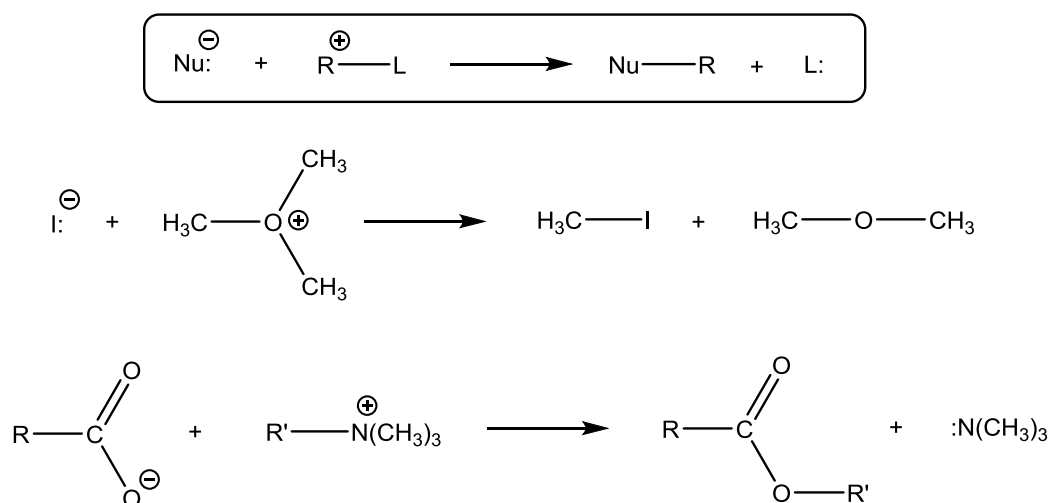
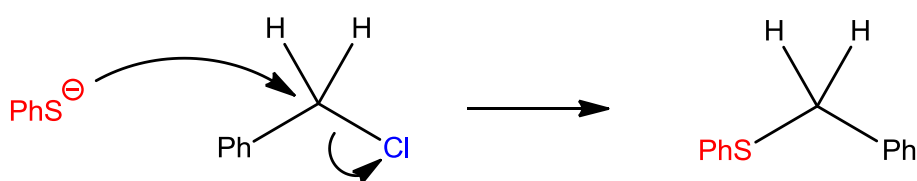


Рис. 6.5. Схема и пример реакций с участием катионного субстрата и анионного нуклеофила

Реакциям замещения принято давать название по группе, которая встает на место атома водорода, иного атома или заместителя. Это галогенирование, алкоксилирование, алкилирование, аминирование и многие другие реакции.

Реакции нуклеофильного замещения — обширный и *крайне важный класс органических реакций*. Существование большого круга потенциальных нуклеофилов и уходящих групп позволяет широко использовать  $S_N$ -реакции в органическом синтезе. Пожалуй, самыми распространенными являются реакции нуклеофильного замещения у насыщенного атома углерода, поэтому акцентируем на них особое внимание. Именно изучение этих реакций сыграло существенную роль в формировании фундаментальных знаний о механизмах органических реакций.  $S_N$ -процессы являются наиболее детально изученным типом реакций в органической химии. Первыми, кто предложил большинство механизмов, которые мы рассмотрим в этой главе, были С. К. Ингольд и Э. Д. Хьюз, изучавшие реакции нуклеофильного замещения в 1930-х гг. Их идеи впоследствии получили развитие и были значительно модернизированы. Однако предложенное выдающимися учеными разделение механизмов нуклеофильного замещения в алифатическом ряду на  $S_N2$ - и  $S_N1$ -типы является основой, с которой нужно начинать рассмотрение механизма нуклеофильного замещения у насыщенного атома углерода.

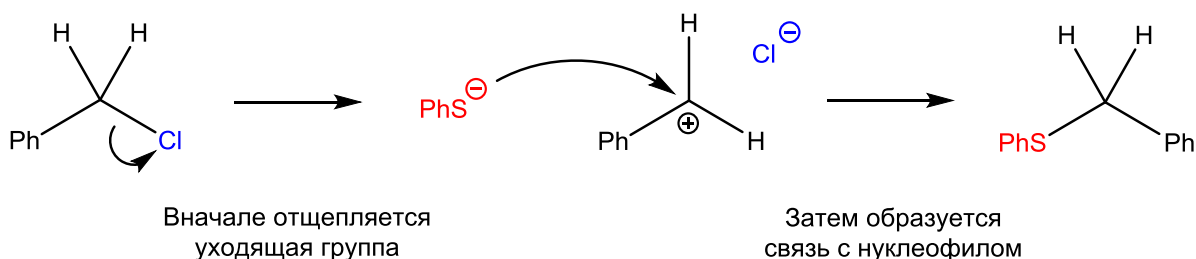
Если атом углерода принимает электроны от нуклеофила, одновременно отдавая имеющиеся у него электроны уходящей группе, то считают, что реакция реализуется по согласованному бимолекулярному  $S_N2$ -механизму (substitution nucleophilic bimolecular) (рис. 6.6).



Образование связи с нуклеофилом и разрыв связи с уходящей группой происходят одновременно

Рис. 6.6. Пример  $S_N2$ -механизма реакции

Если механизм включает разрыв связи между атомом углерода и уходящей группой на первой стадии и образование связи между этим атомом углерода и нуклеофилом — на второй, то считают, что реакция реализуется по мономолекулярному  $S_N1$ -механизму (substitution nucleophilic monomolecular) (рис. 6.7).



Вначале отщепляется уходящая группа

Затем образуется связь с нуклеофилом

Рис. 6.7. Пример  $S_N1$  механизма реакции

*Молекулярность* в общем случае представляет число частиц, взаимодействующих в одном элементарном акте химической реакции. Для органических реакций замещения и элиминирования использование терминов «мономолекулярное» и «бимолекулярное» и цифр 1 или 2 в условных обозначениях ( $S_N1$ ,  $S_N2$ ) показывает, сколько молекул участвуют (претерпевают ковалентные изменения) на лимитирующей (самой медленной) стадии.

## 6.1. S<sub>N</sub>2-реакции

Реакция, протекающая по S<sub>N</sub>2-механизму, начинается с атаки нуклеофила на реакционный центр с тыла. В этот же момент уходящая группа отщепляется с противоположной стороны (рис. 6.8).

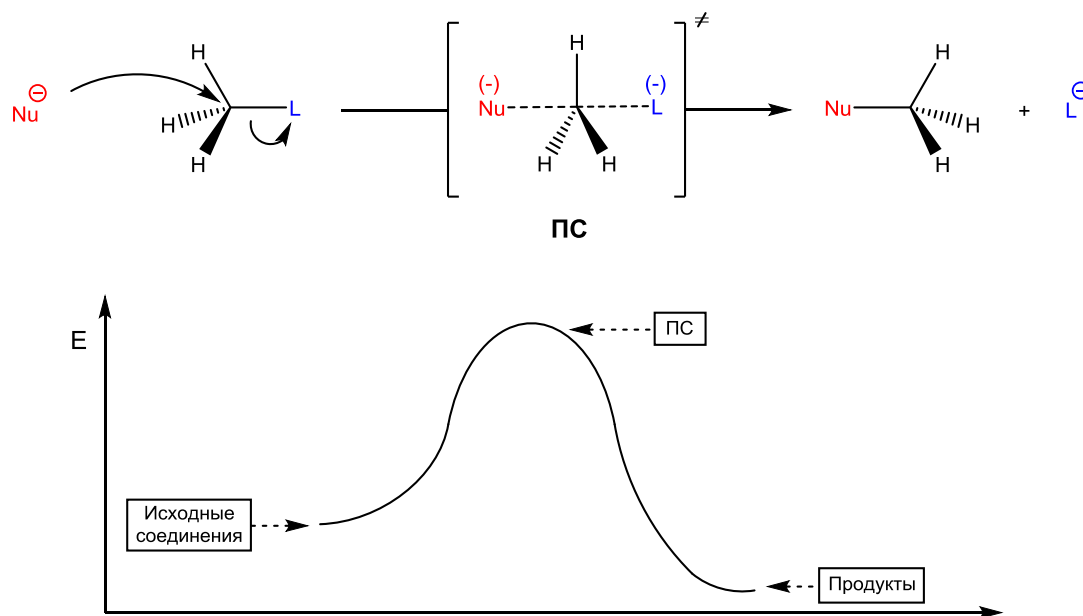


Рис. 6.8. S<sub>N</sub>2-замещение у нехирального атома углерода и его энергетическая диаграмма

Нуклеофильное замещение по S<sub>N</sub>2-механизму состоит только из одной стадии (присоединение нуклеофила и отщепление уходящей группы происходит одновременно, поэтому процесс называется *согласованным*). Ковалентным изменениям в реакции подвергаются две молекулы, следовательно она *бимолекулярна*.

Переходное состояние (ПС) и активированный комплекс (АК) не являются интермедиатом, их нельзя выделить, так как в случае любых изменений в структуре произойдет переход к состоянию с более низкой энергией (либо к продуктам реакции, либо обратно в сторону исходных веществ). К тому же ПС соответствует точка максимума энергии, что не выгодно. Активированный комплекс лежит приблизительно на середине пути перехода от реагентов к продуктам реакции, связь нуклеофила с электрофильным атомом углерода частично образована, а связь с уходящей группой частично разорвана. Энергетический профиль S<sub>N</sub>2-замещения представлен на рисунке 6.8.

Активированный комплекс в переходном состоянии имеет форму тригональной бипирамиды, а сам реакционный центр имеет почти плоскую геометрию и осуществляет частичные связи, показанные пунктирной линией, между нуклеофилом и реакционным центром за счет образовавшейся p-орбитали. В активированном комплексе нуклеофил и нуклеофуг несут частично отрицательные заряды, которые в сумме дают полный отрицательный заряд. Детально орбитальная картина замещения представлена на рисунке 6.9. Нуклеофил подает свой НЭП на тыльную сторону связи С–L.

При переходе от реагентов к продуктам реакции молекула как бы выворачивается наизнанку, совершая движение, аналогичное движению зонтика при сильном порыве ветра. Это крайне важно для случаев, когда атакуемый атом углерод является хиральным, и в ходе S<sub>N</sub>2-реакции происходит обращение (инверсия) конфигурации, называемое «вальденевским». Конфигурация не изменилась, если бы атака происходила с фронта. Однако это невозможно по стерическим причинам и вследствие электростатического отталкивания электронной пары нуклеофила и частично отрицательного заряда нуклеофуга.

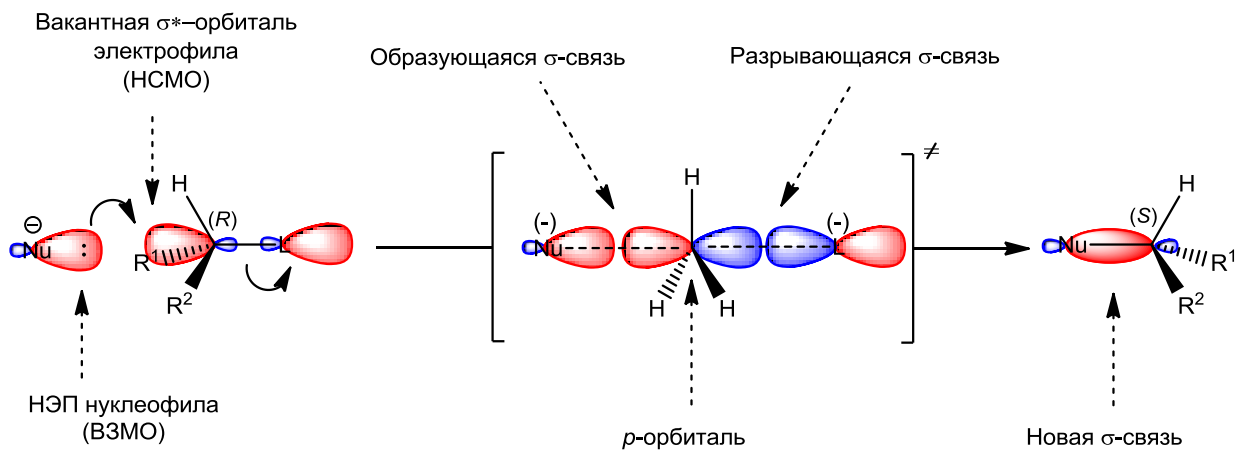


Рис. 6.9. Орбитальная картина  $S_N2$ -реакции

Приведем некоторые факты для лучшего понимания  $S_N2$ -механизма нуклеофильного замещения.

- При нагревании (*R*)-2-иодбутана в ацетоне с меченным иодидом натрия ( $\text{NaI}$ , содержащий радиоактивный изотоп  $^{131}\text{I}$ , который мы обозначим  $^*\text{I}$ ) (*R*)-2-иодбутан частично становится радиоактивным.
- При кратковременном нагревании реакционной смеси радиоактивный изотоп включается только в (*S*)-2-иодбутан.
- При продолжительном нагревании с большим избытком  $\text{Na}^*\text{I}$  образуется рацемический продукт (смесь энантиомеров), в котором радиоактивная метка равномерно распределена между обоими энантиомерами 2-иодбутана.

Меченый иодид-ион атакует связь  $\text{C}-\text{I}$  и вытесняет атом иода, вызывая инверсию конфигурации при образовании продукта со связью  $\text{C}-^*\text{I}$ .

Тем не менее возникает вопрос. Если предполагаемый механизм действительно является верным, то почему при продолжительном нагревании с большим избытком  $\text{Na}^*\text{I}$  образуется рацемический продукт, меченный  $^*\text{I}$ , а не исключительно меченый (*S*)-2-иодбутан, ведь механизм  $S_N2$  нуклеофильного замещения происходит с обращением конфигурации. Действительно, каждый акт  $S_N2$  реакции сопровождается инверсией, но по мере протекания реакции уменьшается количество (*R*)-2-иодбутана, а количество (*S*)-2-иодбутан возрастает, следовательно возрастает вероятность взаимодействия меченого иодид-иона с одной из образовавшихся молекул с меткой. Когда в реакционной смеси окажется эквимольное количество (*R*)- и (*S*)-2-иодбутана, взаимодействие иодид-иона с (*R*)- и (*S*)-энантиомерами станет равновероятным. С этого момента и далее состав реакционной смеси будет оставаться неизменным, то есть рацемическим.

Описанная реакция является частным случаем  $S_N2$  замещения, так как она полностью обратима и нуклеофил с уходящей группой идентичны, если не брать во внимание изотопные различия. Нуклеофил и уходящая группа могут различаться. В таком случае реакция может быть необратимой. На рисунке 6.10 представлена необратимая реакция по причине нерастворимости хлорида натрия в ацетоне.

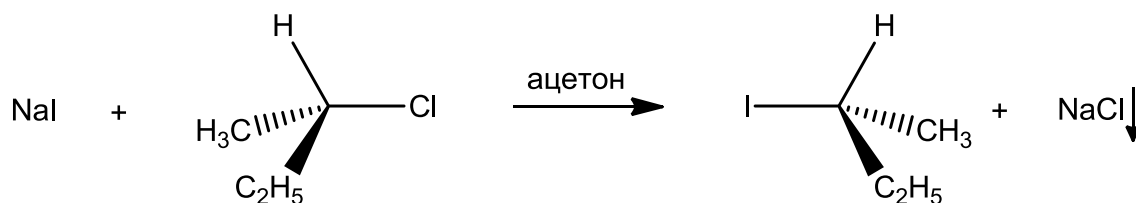


Рис. 6.10. Необратимая  $S_N2$ -реакция



## Кинетика $S_N2$ -реакций

Согласно кинетической теории, суммарная скорость реакции зависит только от скорости лимитирующей (самой медленной) стадии и пропорциональна концентрации реагирующих веществ. Мы выяснили, что  $S_N2$ -реакция — согласованный (однотайный) процесс. Тогда ее скорость равна скорости этой единственной стадии, а кинетическое уравнение выглядит так:

$$v = k [\text{субстрат}][\text{нуклеофил}],$$

где  $v$  — скорость реакции,  $k$  — константа скорости реакции, [субстрат] и [нуклеофил]-молярные концентрации.

Экспериментальные данные подтверждают, что скорость такой реакции зависит как от концентрации субстрата, так и от концентрации нуклеофила, а реакция имеет второй порядок (порядок реакции определяется эмпирически). Однако было установлено, что скорости некоторых реакций нуклеофильного замещения зависят только от концентрации субстрата и не зависят от концентрации нуклеофила. В таком случае скорость реакции будет подчиняться уравнению первого порядка:

$$v = k [\text{субстрат}].$$

Примером служит ситуация, когда растворитель одновременно является нуклеофилом, концентрация нуклеофильного реагента при этом очень высока, и небольшие изменения его концентрации почти не окажут влияния на скорость реакции (рис. 6.11).

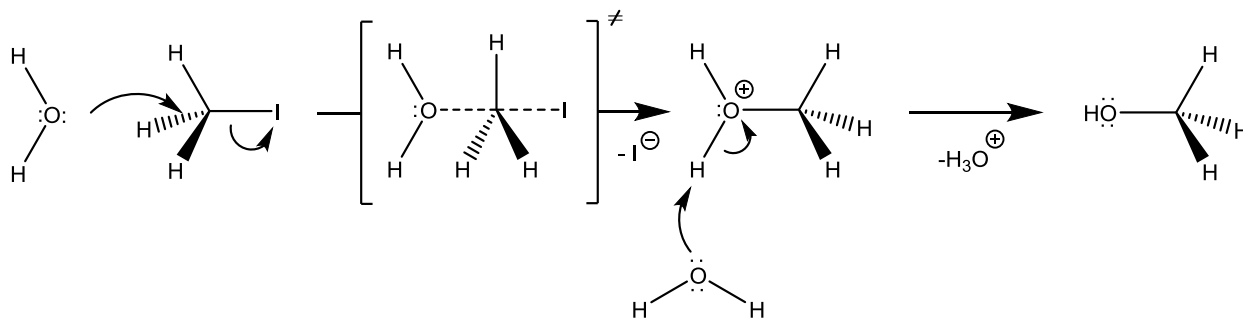


Рис. 6.11. Реакция псевдопервого порядка

В таком случае считается, что реакция имеет псевдопервый порядок, так как молекулярность, равная двум (на лимитирующей стадии ковалентным изменениям подвергаются молекулы H<sub>2</sub>O и CH<sub>3</sub>I), и порядок реакции, равный единице, не совпадают. Реакции, в которых реагент одновременно является и растворителем, и нуклеофилом, называются *сольволизом*. Помимо гидролиза (H<sub>2</sub>O), такими реакциями являются алкоголиз (ROH), ацидолиз (RCOOH), аммонолиз (NH<sub>3</sub>).

Знание уравнения скорости необходимо, поскольку позволяет распознать  $S_N2$ -механизм реакции путем серии экспериментов и показывает, что протекание  $S_N2$ -реакции зависит и от природы нуклеофила, и от субстрата. Кроме того, на скорость нуклеофильного замещения влияет температура, природа растворителя и уходящей группы.

## 6.2. Нуклеофилы и нуклеофильность

Чем сильнее атом удерживает пару электронов, тем меньше вероятность того, что он сможет действовать в качестве нуклеофила. Валентные электроны атома могут быть несвязывающими либо находиться на связывающей орбитали и участвовать в образовании  $\pi$ - или  $\sigma$ -связи. Наиболее сильно удерживаются электроны, участвующие в образовании  $\sigma$ -связи. Наименее прочно удерживаются несвязывающие электроны, откуда следует, что атом, вы-

ступая в качестве нуклеофила, использует, как правило, несвязывающие электроны. Довольно часто занятые несвязывающие МО нуклеофила (n-МО) соответствуют р-орбиталям гетероатома, на которых располагается НЭП. Несвязывающие МО равны по энергии исходным атомным орбиталям (р-орбиталям) и не принимают участие в образовании связей в частице.

Любой донор электронной пары является нуклеофилом, когда он атакует сравнительно электронодефицитный центр. Но когда электронной парой нуклеофила атакуется атом водорода, реакция рассматривается как кислотно-основная, а нуклеофил называется основанием.

Терминами «нуклеофил» и «основание» могут быть описаны одни и те же частицы, но участвующие в разных реакциях (рис. 6.12).

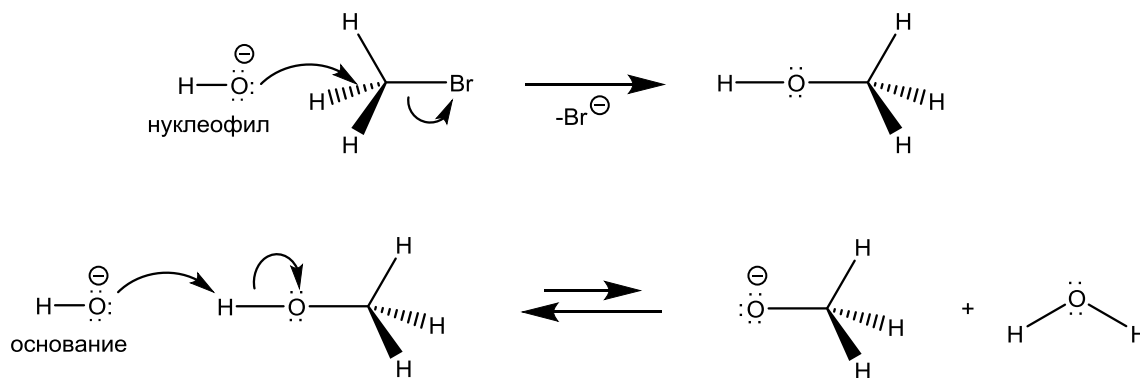


Рис. 6.12. Гидроксид-ион в качестве нуклеофила и основания

В кислотно-основной реакции перенос протона обычно осуществляется быстро, поэтому основность определяется положением равновесия реакции, а не скоростью достижения равновесия. Ввиду того что положение любого равновесия является функцией разности энергий конечного и исходного состояний, основность часто описывают как «термодинамическое свойство».

**Основность — термодинамическая характеристика, которая определяет положение кислотно-основного равновесия реакции данного реагента с кислотой.**

Нуклеофильность частицы является мерой того, как быстро она может реагировать в процессах замещения.

**Нуклеофильность — кинетическая характеристика, которая определяет скорость нуклеофильной реакции с электрофилом.**

Нуклеофильность и основность — не одно и то же, хотя эти свойства часто связаны друг с другом. Основность — сродство к протону, нуклеофильность — сродство к электрофилу. Сильный нуклеофил не всегда является сильным основанием.

### ***Основные закономерности изменения реакционной способности нуклеофила***

#### *1. Анионный характер.*

Нуклеофил атакует наиболее электроположительный участок поляризованной связи  $R^{\delta+}-L^{\delta-}$ , поэтому чем выше электроотрицательность нуклеофила, тем ему легче найти необходимый атом углерода для атаки. Следовательно, отрицательно заряженные нуклеофилы  $Nu:^-$  сильнее своей сопряженной кислоты (протонированной формы)  $NuH$ ,  $OH^- > H_2O$ ;  $RO^- > ROH$ ;  $Cl^- > HCl$ .

## 2. Основность нуклеофила.

Нуклеофильность и основность одготипно построенных соединений зависят от положения атакующего атома в периодической системе Д. И. Менделеева, где основность и нуклеофильность гетероатома увеличивается в периодах при движении влево.

В ряду нуклеофилов одного сорта, например в группе О-нуклеофилов, с увеличением основности гетероатома происходит увеличение нуклеофильности. Поэтому нуклеофильность алкоголят-анионов  $\text{RO}^-$  выражена сильнее, чем гидроксид-ионов  $\text{OH}^-$ . Однако в погоне за нуклеофильностью, увеличивая основность частицы, можно перейти черту, и основные свойства соединения начнут доминировать. В таком случае частица начнет вступать в конкуретные взаимодействия с субстратом, отнимая у него протоны и выступая в качестве основания.

## 3. Природа растворителя.

На скорость нуклеофильного замещения, выход целевых продуктов (а иногда и стереохимию) огромное влияние оказывает выбор среды. Поскольку  $\text{S}_{\text{N}}2$ -процесс зависит от природы нуклеофила, то стоит рассмотреть влияние растворителя на нуклеофильность. Но для начала нужно выяснить, какие существуют типы растворителей.

### А. Неполлярные апротонные.

Молекулы таких растворителей являются неполярными и не образуют водородных связей (углеводороды, третичные амины, метиленхлорид).

### Б. Полярные апротонные.

Молекулы полярны и не могут служить донорами протона для образывания водородных связей (ацетон, диметилсульфоксид (ДМСО), диметилформамид (ДМФА), диоксан, ацетонитрил, нитрометан) (рис. 6.13).

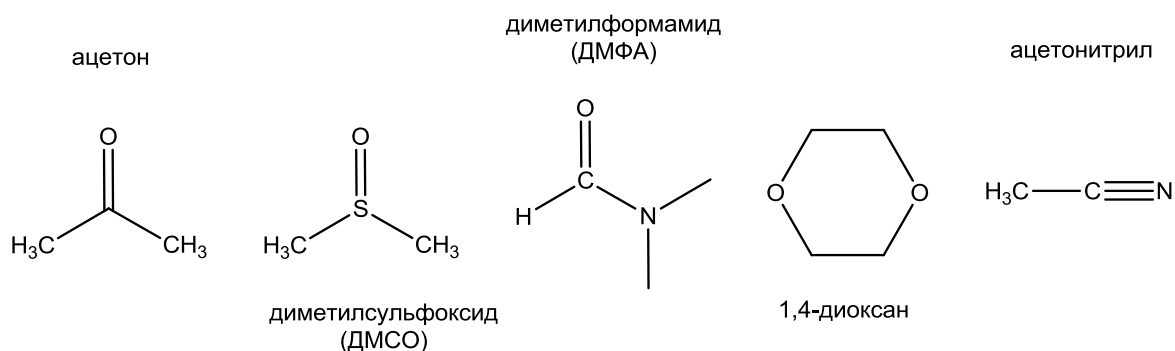


Рис. 6.13. Примеры полярных апротонных растворителей

### В. Полярные протонные.

Молекулы полярны и могут служить донорами протона для образования водородных связей (вода, спирты, карбоновые кислоты, аммиак). Водородные связи прочные, а их образование является проявлением одного из наиболее сильных видов межмолекулярного взаимодействия. Механизм образования водородной связи описывается двумя положениями. Одно представляет собой электростатическое взаимодействие положительно заряженного протона и отрицательно заряженного гетероатома. Однако такой механизм образования связи является недостаточным для объяснения ее высокой прочности, поэтому другое положение предусматривает быстрый обмен протона. Между подвижным протоном функциональной группы ( $-\text{OH}$ ,  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $\text{H}-\text{Hal}$ ) и гетероатомом с НЭП происходит образование связи по донорно-акцепторному типу. По сути, протон становится общим и обслуживает сразу два ядра. Такое поведение протона при образовании водородной связи можно сравнить с шариком для пинг-понга, скачущим между двумя ракетками — НЭП гетероатома и парой электронов полярной связи  $\text{C}-\text{H}$ .

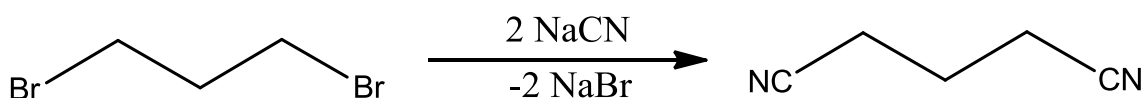
Таким образом, есть две большие группы растворителей — *протонные* и *апротонные*, при этом среди последних особое внимание стоит обратить на полярные. Частицы растворенного вещества и растворителя вступают во взаимодействие, образуя межмолекулярные связи, то есть происходит сольватация.

**Сольватация — межмолекулярное взаимодействие между частицами растворенного вещества и растворителя.**

Сольватация может происходить по средствам электростатического взаимодействия (ион-ионного, ион-дипольного, диполь-дипольного). Вспоминая правило «подобное в подобном», мы понимаем, почему ионные соединения хорошо растворимы в средах с высоким индексом полярности (например, КОН растворим в ДМСО). Однако эффективная сольватация ионов реализуется не за счет электростатических сил. Анионы, являясь частицами с НЭП, сольватируются за счет образования водородных связей, катионы — полярными растворителями с НЭП, где растворитель по сути выступает лигандом по отношению к катиону, обладающему вакантной орбиталью. Важно, что сольватация понижает энергию иона, а растворитель либо донирует электронную плотность, либо «перенимает» избыточный отрицательный заряд на себя.

**Сольватация — стабилизирующий фактор.**

При  $S_N2$ -реакции происходит атака нуклеофила на субстрат. В момент атаки нуклеофил должен быть «голым», то есть свободным от сольватной оболочки. Энергия, необходимая для освобождения от молекул растворителя, повышает энергию активации процесса и понижает нуклеофильность частицы. Поэтому протонные растворители, «вяжущие» нуклеофил, не являются оптимальными для проведения  $S_N2$ -реакции (рис. 6.14).



В ДМСО скорость реакции в 1000 раз больше, чем в воде

Рис. 6.14. Сравнение скорости  $S_N2$ -реакции в разных средах

4. *Электронодонорные заместители* увеличивают нуклеофильность реагента, а электроноакцепторные ослабляют (рис. 6.15).

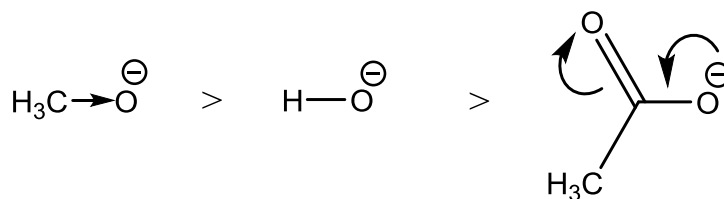


Рис. 6.15. Изменение реакционной способности нуклеофила в зависимости от природы заместителя

Если рядом с нуклеофильным атомом находится другой, который несет одну или несколько неподеленных электронных пар, то наблюдается так называемый  $\alpha$ -эффект (существенное увеличение нуклеофильности за счет взаимного влияния соседних электронных пар). Например, гидразин  $\text{NH}_2\text{-NH}_2$  и гидроксилламин  $\text{NH}_2\text{-OH}$  значительно активнее аминов  $\text{R-NH}_2$ .

5. *Пространственные факторы*, способствующие экранированию пары электронов нуклеофила, снижают его активность. Например, третичные амины являются самыми слабыми нуклеофилами.

### 6. Поляризуемость.

Под поляризуемостью понимают способность внешнего электронного облака нуклеофила деформироваться под влиянием положительного заряда. Поскольку нуклеофил атакует тыльную сторону связи углерод — уходящая группа, то он должен «отыскать» этот положительный фрагмент молекулы. Чем выше поляризуемость нуклеофила, тем быстрее происходит его атака на положительный атом углерода. Поляризуемость увеличивается с ростом атомного радиуса и уменьшением электроотрицательности.

### 7. Энергия p-орбиталей.

Если рассмотреть нуклеофильное замещение с позиции МО, то атака нуклеофила осуществляется путем подачи пары электронов на вакантную  $\sigma^*$ -МО связи C–L. Разрыхляющие МО лежат высоко по энергии, а поскольку эффективное взаимодействие орбиталей осуществляется при их энергетической близости, то p-орбитали (n-МО) нуклеофила должны быть также высокоэнергетическими. Нуклеофильные атомы второго периода (C, N, O, F) располагают 2p-орбиталями, в то время как нуклеофилы третьего (P, S, Cl) содержат НЭП на 3-орбиталях и поэтому должны быстрее реагировать с тетраэдрическим атомом углерода (рис. 6.16).

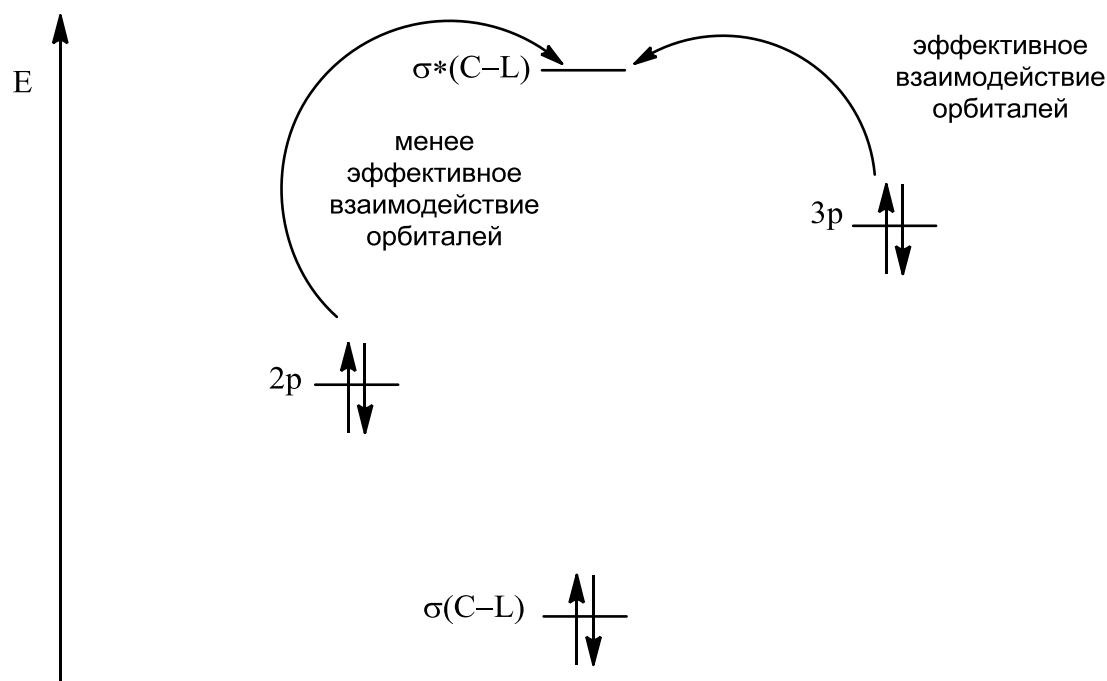


Рис. 6.16. Нуклеофильное замещение с позиции МО

На основе вышеизложенного нуклеофилы (как и основания) подразделяют на *мягкие* и *жесткие*.

Мягкие нуклеофилы — атомы с большим радиусом, относительно низкой электроотрицательностью, высокой поляризуемостью, обладающие высокоэнергетическими внешними орбиталями с НЭП. К таким нуклеофилам относятся атомы S, P, I.

Жесткие нуклеофилы — атомы с маленьким радиусом, высокой электроотрицательностью, низкой поляризуемостью и энергией орбиталей, которые несут НЭП. К таким нуклеофилам относятся атомы N, O, F.

**В реакциях нуклеофильного замещения у  $sp^3$ -гибридного атома углерода наибольшей активностью обладают мягкие нуклеофилы.**

В связи с этим сера (S) — один из лучших нуклеофилов  $S_N2$ -реакциях.

### 6.3. Уходящие группы

Сильные основания — плохие уходящие группы. К таким группам относят  $\text{OH}^-$ ,  $\text{NH}_2^-$ ,  $\text{RO}^-$ ,  $\text{CH}_3^-$ ,  $\text{H}^-$ . Наоборот, слабые основания — хорошие уходящие группы. Поэтому стабильные анионы, характеризующиеся крайне низкой основностью, — лучшие уходящие группы. Часто это анионы кислотных остатков сильных кислот. Даже при наличии первичного субстрата и сильного нуклеофила реакция не произойдет, если уходящая группа является сильным основанием. Тем не менее, если есть нужная уходящая группа, можно провести замещение с применением слабого нуклеофила (рис 6.17).

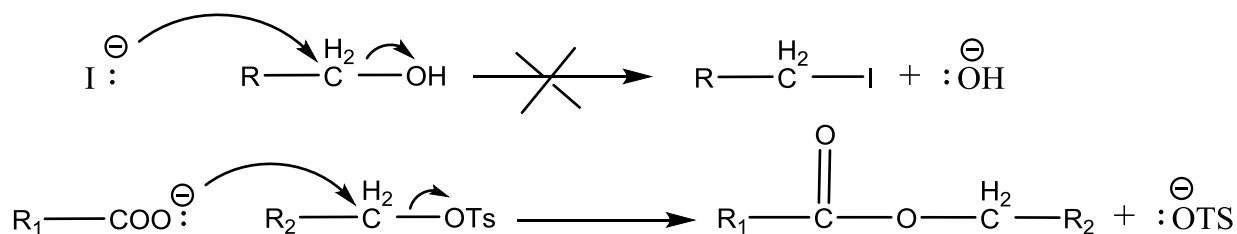
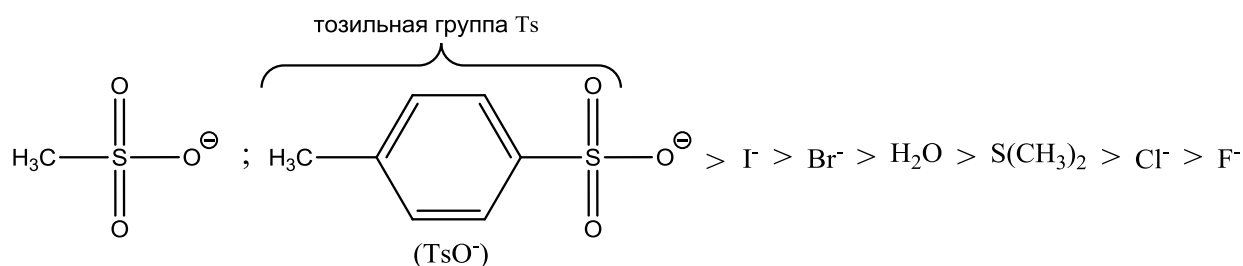


Рис. 6.17. Влияние уходящей группы на протекание реакции

Способность частиц выступать в качестве уходящих групп убывает в ряду представленном на рисунке 6.18.



уходящие группы  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{S}(\text{CH}_3)_2$  в составе субстрата несут положительный заряд —  $\text{H}_2\text{O}^+$  и  $\text{S}(\text{CH}_3)_2^+$  соответственно

Рис. 6.18. Ряд уходящих групп

Анионы алкансульфонокислот (метансульфонат-анион, тозилат-анион) — одни из лучших уходящих групп.

### 6.4. $\text{S}_{\text{N}}1$ -реакции

Такие реакции протекают в две стадии через образование карбокатиона. На первой осуществляется ионизация, на второй — непосредственно атака нуклеофила (рис. 6.19, 6.20).

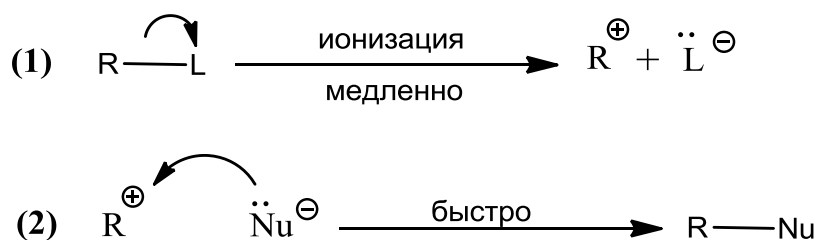


Рис. 6.19. Реакция  $\text{S}_{\text{N}}1$  в общем виде

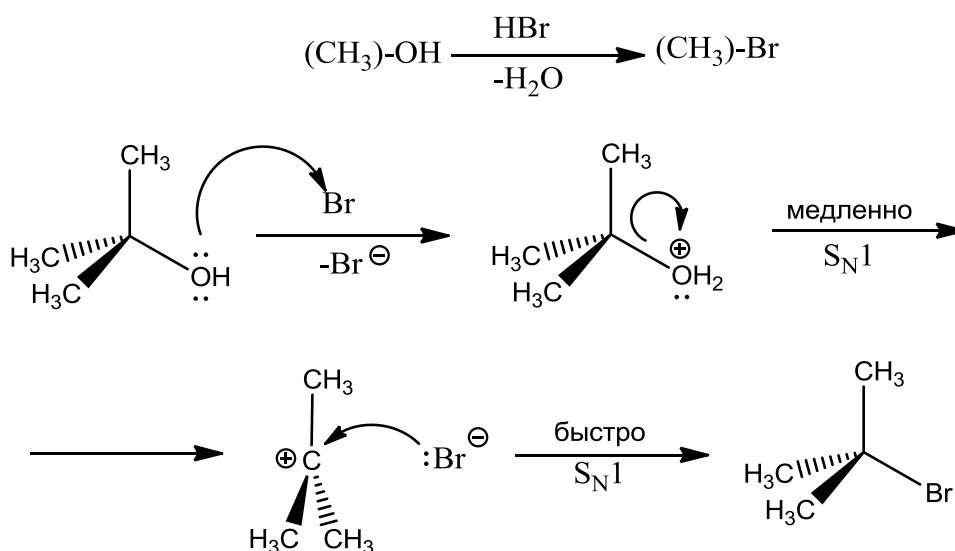


Рис. 6.20. Пример  $\text{S}_{\text{N}}1$ -замещения у нехирального атома углерода

Весьма полезным для понимания  $\text{S}_{\text{N}}1$ -замещения является рассмотрение энергетического профиля реакции (рис. 6.21).

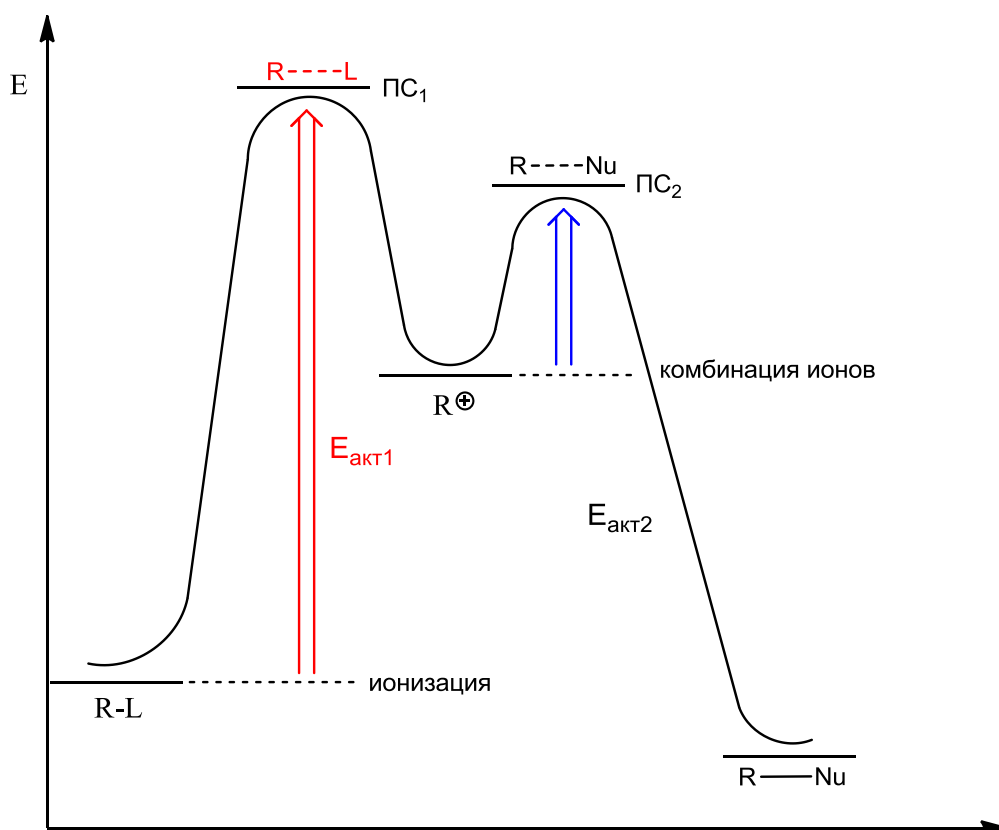


Рис. 6.21. Энергетический профиль  $\text{S}_{\text{N}}1$ - замещения

Из двух последовательных стадий (ионизация и рекомбинация ионов) ионизация является наиболее трудной: происходит под действием растворителя гораздо медленнее второй, поскольку требуется затрата энергии на разрыв ковалентной связи  $\text{C}-\text{L}$ , а значит первая стадия является лимитирующей (в ней участвует только одна частица, поэтому реакция *мономолекулярна*). Образующийся карбокатион является главным интермедиатом  $\text{S}_{\text{N}}1$ -замещения. При сближении противоположно заряженных ионов и образовании новой ковалентной связи

должна выделяться энергия (это происходит на второй стадии). Характерной особенностью АК, распад которого ведет к образованию ионов, является увеличение длины связи между углеродом и уходящей группой.

Поскольку скорость многостадийного процесса равна скорости самой медленной стадии, то скорость  $S_N1$ -реакции будет зависеть только от концентрации субстрата:

$$v = k [\text{субстрат}].$$

Реакция имеет первый порядок.

Интересна и стереохимия реакции  $S_N1$ -замещения. На первой стадии происходит ионизация, на второй — образовавшийся плоский карбокатион равновероятно атакуется нуклеофилом с обеих сторон от плоскости катионного центра (происходит атака нуклеофильным реагентом на р-орбиталь карбокатиона), что ведет к рацемизации при протекании реакции у хирального атома углерода (рис. 6.22, 6.23).

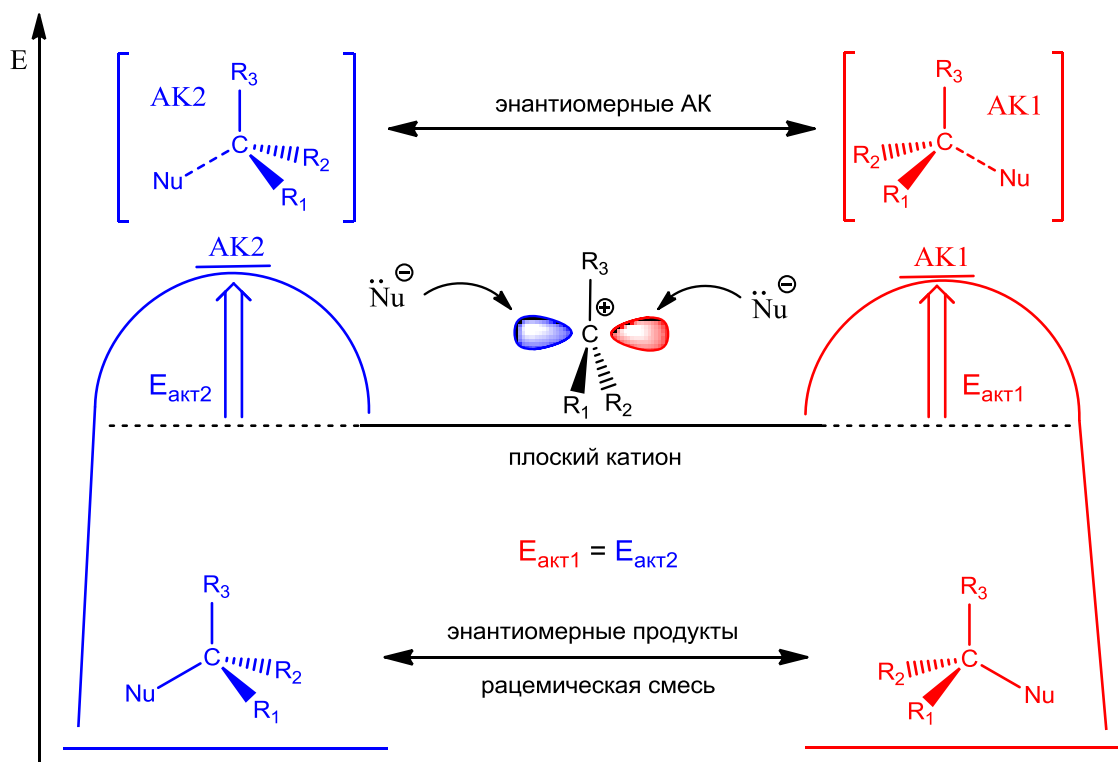


Рис. 6.22. Стереохимия  $S_N1$ -реакции

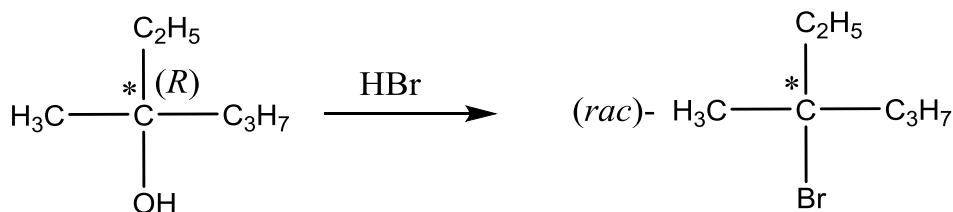


Рис. 6.23. Образование рацемической смеси при  $S_N1$

Иногда обнаруживается неполная рацемизация. Это происходит, если уходящая группа, ионизируясь, не перемещается в среду, а образует контактную ионную пару с карбокатионом. Уходящая группа затрудняет нуклеофильную атаку со стороны ее отщепления. В таком случае в продуктах наблюдается избыток энантиомера с противоположной конфигурацией (рис. 6.24). Однако не стоит ожидать больших энантиомерных избытков. Возможность образования контактной ионной пары определяется сольватационной способностью среды. Реакции в полярных



протонных растворителях, как правило, заканчиваются рацемизацией, но если сольватирующая способность ограничена, например при использовании смесей ацетон/вода с большим процентным содержанием кетона, то можно ожидать подобное соотношение энантиомерных продуктов.

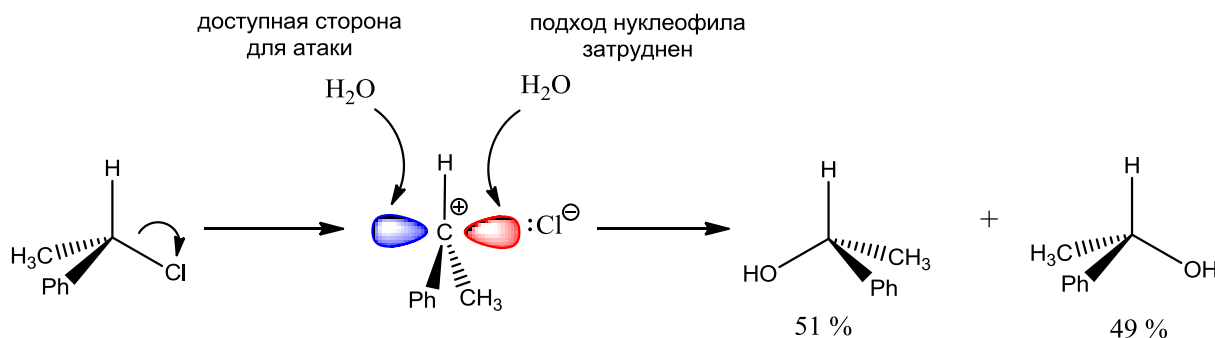


Рис. 6.24. Гидролиз 1-фенилэтилхлорида с получением избытка энантиомера с относительной конфигурацией, противоположной исходному соединению

### Перегруппировка углеродного скелета

Некоторые  $S_N1$ -реакции ведут к изомеризации углеродного скелета. В реакции 3-метил-2-бутанола с соляной кислотой, помимо ожидаемого 2-хлор-3-метилбутанола, образуется еще один — 2-хлор-2-метилбутанол (рис. 6.25).

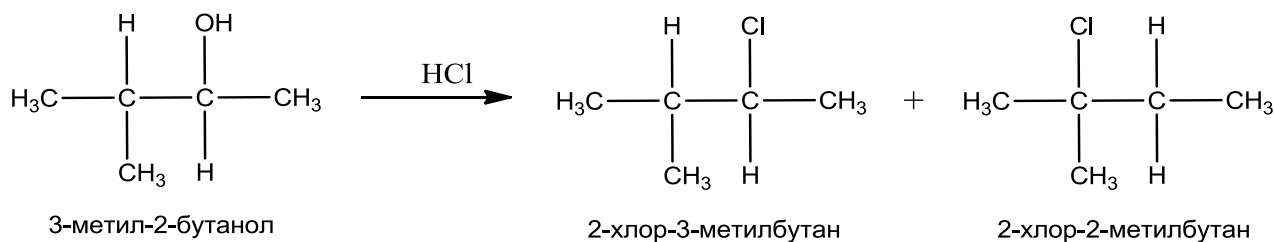


Рис. 6.25. Реакция 3-метил-2-бутанола с соляной кислотой

Реакция протекает в солянокислой среде, поэтому сначала происходит протонирование ОН-группы с формированием хорошей уходящей группы  $H_2O^+$ , что не только заметно ускоряет реакцию, но и делает процесс принципиально возможным (рис. 6.26).

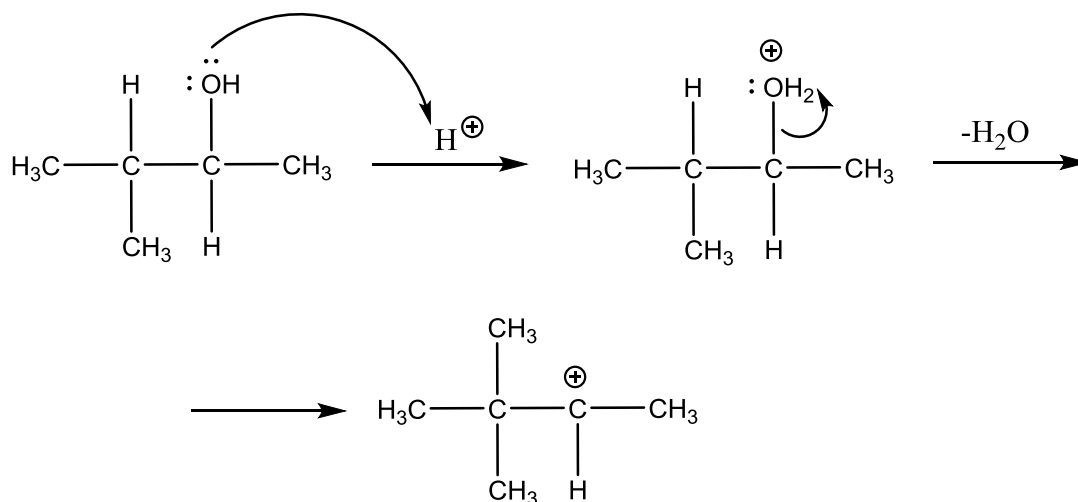


Рис. 6.26. Протонирование 3-метил-2-бутанола и отщепление НОН в качестве уходящей группы

В образовавшемся карбокатионе происходит свободное вращение, одна из конформаций имеет свободную р-орбиталь в положении, параллельном соседней связи С–Н, что обеспечивает максимальное взаимодействие между ними. Далее осуществляется миграция водорода вместе с электронной парой для образования более устойчивого третичного катиона из вторичного (рис. 6.27).

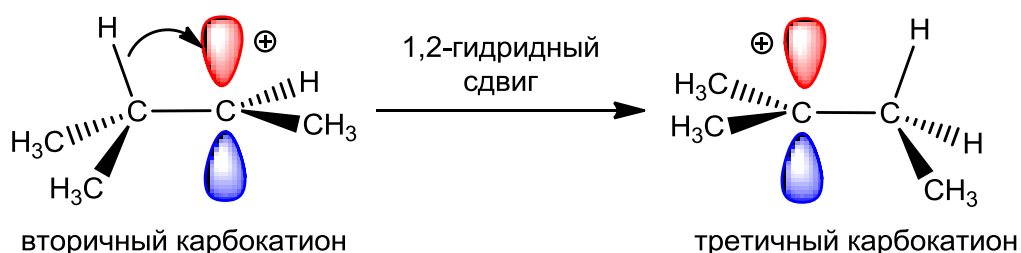


Рис. 6.27. Перегруппировка карбокатиона

Новый третичный катион реагирует с хлорид-ионом с образованием 2-хлор-2-метилбутанола (рис. 6.28), что объясняет появление данного неожиданного продукта как результата перегруппировки первоначально образующегося вторичного катиона в более устойчивый третичный.

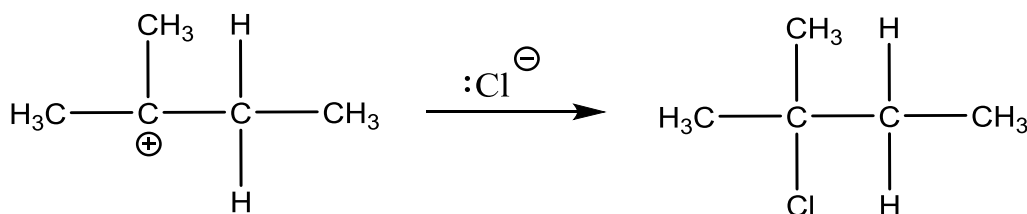


Рис. 6.28. Образование 2-хлор-2-метилбутанола

Итак, сравним  $S_N1$ - и  $S_N2$ -реакции и установим влияющие на механизм и скорость реакции факторы.

### 1. Природа субстрата.

Строение исходного субстрата определяет путь протекания замещения (табл. 6.1). Если исходное соединение способно давать достаточно стабильный катион, то реакция обычно проходит по  $S_N1$ -механизму. Катион может быть стабилизирован резонансом, индуктивным эффектом алкильных заместителей, гиперконъюгацией и т. п. Поэтому  $S_N1$ -реакции *требовательны* к электронным эффектам и *легко протекают* в случае третичных субстратов, но не реализуются у первичных. Напротив,  $S_N2$ -реакции *требовательны* к стерическим факторам, легко протекают у первичных субстратов и невозможны для третичных.

Таблица 6.1

Возможность реализации  $S_N1$ - и  $S_N2$ -механизмов для простых структур

Структура	$H_3C-L$	$R-CH_2-L$	$R_2CH-L$	$R_3C-L$
Тип субстрата	Метил	Первичный	Вторичный	Третичный
Реакция $S_N1$	Не реагирует	Не реагирует	Реагирует	Очень хорошо реагирует
Реакция $S_N2$	Очень хорошо реагирует	Хорошо реагирует	Реагирует	Не реагирует

### 2. Природа растворителя.

Чем в большей степени выражена способность растворителя стабилизировать анион и катион, тем более вероятно осуществление  $S_N1$ -механизма реакции, поэтому для реакций с  $S_N1$ -механизмом подходят полярные протонные растворители из-за возможности появления сольватов промежуточно образующихся катиона и аниона с растворителем, а значит стабилизации продуктов лимитирующей стадии. Величина диэлектрической проницаемости растворителя также играет важную роль в стабилизации иона. Чем выше диэлектрическая проницаемость растворителя, тем больше его полярность (дипольный момент), тем лучше он способствует протеканию  $S_N1$ -реакций. Растворители, не способные сольватировать анионы (нуклеофилы), используются в проведении  $S_N2$ -реакций. Для этих реакций характерны полярные апротонные растворители.

### 3. Природа нуклеофила.

Скорость реакции  $S_N1$  не зависит от концентрации и силы нуклеофильного реагента, однако повышение его нуклеофильности увеличивает вероятность изменения механизма с  $S_N1$  на  $S_N2$  в случае вторичных и аллильных субстратов. От нуклеофильности реагента и его концентрации зависит скорость  $S_N2$ -реакции. Повышение же основности реагента способствует протеканию элиминирования (отщепления) — реакциям, побочным  $S_N1$ - и  $S_N2$ -замещению.

Различия в протекании и условиях реакций  $S_N1$  и  $S_N2$  представлены в таблице 6.2.

Таблица 6.2

Сравнение  $S_N1$  и  $S_N2$

<i>№</i>	<i>S<sub>N1</sub></i>	<i>S<sub>N2</sub></i>
1. Требование к субстрату	Третичный субстрат или способный образовывать устойчивый карбокатион	Первичный субстрат
2. Стереохимия	Образование рацемической смеси	Инверсия
3. Природа растворителя	Полярные протонные растворители	Апротонные растворители
4. Требование к нуклеофилу	Не зависит от природы нуклеофила	Активный нуклеофил (как правило, анион)
5. Молекулярность	Мономолекулярный процесс	Бимолекулярный процесс

## Заключение

В учебном пособии рассмотрены разделы органической химии, посвященные теории химической связи, стереохимии, основным промежуточным реакционноспособным частицам, кислотам и основаниям, строению и свойствам алканов, а также реакциям нуклеофильного замещения в алифатическом ряду ( $S_N1$  и  $S_N2$ ).

Теории химической связи, кислотности и основности встречаются и на более ранних этапах изучения химии, однако мы начали изучение именно с этих тем, поскольку они лежат в основе восприятия и понимания этой непростой, но увлекательной науки. Мы постарались доступно и наглядно изложить механизм и принципы образования ковалентных связей, теорию гибридизации, основы методов валентных схем и молекулярных орбиталей, а также концепцию делокализованных связей и сопряжения. Настоятельно рекомендуем не упускать эти главы из виду, осмыслить их и надежно закрепить в своем сознании, поскольку дальнейшее изучение органической химии без этого фундамента невозможно.

Отдельная глава посвящена основам стереохимии, являющейся неотъемлемой частью современной органической химии. Наверное, вы не встретите ни одного раздела учебной литературы, где не упоминались бы понятия энантиомерии и хиральности. Более того, живые организмы построены из хиральных молекул, а наиболее востребованные лекарственные препараты, средства защиты растений, парфюмерные композиции производятся в энантио-чистой форме. Мы коротко привели строение и свойства основных промежуточных частиц, а также рассмотрели факторы, влияющие на их стабилизацию. Изложенные идеи пригодятся при изучении механизмов реакций. В химии алканов особое внимание было уделено механизму радикального галогенирования, потому что он отражает принципы и закономерности, по которым протекают реакции этого класса соединений. Вместе с тем радикальное галогенирование знакомит с таким важным аспектом органической химии, как механизмы реакций. Наконец, мы выявили два основных механизма нуклеофильного замещения в алифатическом ряду –  $S_N2$  и  $S_N1$ . Это одни из наиболее часто реализующихся механизмов, и в целом большинство превращений в органической химии связано со взаимодействием нуклеофилов и электрофилов.

Авторский коллектив искренне надеется, что учебное пособие приоткроет красоту предмета, а также поможет вооружить базовыми знаниями в области органической химии, которые пригодятся при изучении других разделов. Органическая химия – это живая, динамичная, сложная и молодая наука, в которой есть разные взгляды на механизмы реакций и теории. Это означает, что огромную роль играет понимание предмета, а не запоминание фактов, что очень ценно для каждого из нас.

## Список использованных источников

1. Ахметов Н. С. Общая и неорганическая химия : учеб для вузов. — 4-е изд., испр. — М. : Высшая школа : Академия, 2001. — 743 с.
2. Галочкин А. И., Ананьина И. В. Органическая химия : учеб. пособие. — Кн. 1 : Теоретические основы. Ациклические углеводороды. — 2-е изд., испр. — СПб. : Лань, 2019. — 436 с.
3. Илиел Э., Вайлен С., Дойл М. Основы органической стереохимии : пер. с англ. / под ред. А. А. Бредихина. — М. : БИНОМ, 2007. — 703 с.
4. Кери Ф., Сандберг Р. Углубленный курс органической химии : пер. с англ. : в 2 кн. Кн. 1 : Структура и механизмы / под ред. В. М. Потапова. — М. : Химия, 1981. — 520 с.
5. Кери Ф., Сандберг Р. Углубленный курс органической химии : пер. с англ. : в 2 кн. Кн. 2 : Реакции и синтезы / под ред. В. М. Потапова. — М. : Химия, 1981. — 456 с.
6. Колтунов К. Ю. Энантиоселективный синтез органических соединений : учеб. пособие. — Новосибирск : Новосибир. гос. ун-т, 2010. — 41 с.
7. Потапов В. М. Стереохимия : учеб. пособие для вузов. — 2-е изд., перераб. и доп. — М. : Химия, 1988. — 464 с.
8. Реутов О. А., Курц А. Л., Бутин К. П. Органическая химия : в 4 ч. — Ч. 1. — 9-е изд. — М. : Лаборатория знаний, 2021. — 567 с.
9. Реутов О. А., Курц А. Л., Бутин К. П. Органическая химия : в 4 ч. — Ч. 2. — 10-е изд. — М. : Лаборатория знаний, 2021. — 623 с.
10. Реутов О. А., Курц А. Л., Бутин К. П. Органическая химия : в 4 ч. — Ч. 3. — 8-е изд. — М. : Лаборатория знаний, 2021. — 544 с.
11. Реутов О. А., Курц А. Л., Бутин К. П. Органическая химия : в 4 ч. — Ч. 4. — 6-е изд. — М. : Лаборатория знаний, 2019. — 726 с.
12. Робертс Дж., Касерио М. Основы органической химии : пер. с англ. : в 2 т. / под ред. А. Н. Несмеянова. — Т. 1. — 2-е изд. доп. — М. : Мир, 1978. — 842 с.
13. Робертс Дж., Касерио М. Основы органической химии : пер. с англ. : в 2 т. / под ред. А. Н. Несмеянова. — Т. 2. — 2-е изд. доп. — М. : Мир, 1978. — 888 с.
14. Смит М. Органическая химия Марча. Реакции, механизмы, строение : углубл. курс : в 4 т. ; пер. с англ. / под ред. М. А. Юровской. — Т. 1. — 2-е изд. — М. : Лаборатория знаний, 2020. — 458 с.
15. Смит М. Органическая химия Марча. Реакции, механизмы, строение : углубл. курс : в 4 т. ; пер. с англ. / под ред. М. А. Юровской. — Т. 2. — 2-е изд. — М. : Лаборатория знаний, 2020. — 539 с.
16. Смит М. Органическая химия Марча. Реакции, механизмы, строение : углубл. курс : в 4 т. ; пер. с англ. / под ред. М. А. Юровской. — Т. 3. — 2-е изд. — М. : Лаборатория знаний, 2020. — 550 с.
17. Смит М. Органическая химия Марча. Реакции, механизмы, строение : углубл. курс : в 4 т. ; пер. с англ. / под ред. М. А. Юровской. — Т. 4. — 2-е изд. — М. : Лаборатория знаний, 2020. — 511 с.
18. Терней. А. Современная органическая химия : в 2 т. : пер. с англ. / под ред. Н. Н. Суворова. — Т. 1. — М. : Мир, 1981. — 678 с.
19. Терней. А. Современная органическая химия : в 2 т. : пер. с англ. / под ред. Н. Н. Суворова. — Т. 2. — М. : Мир, 1981. — 652 с.
20. Щеголев А. Е., Чернов Н. М. Органическая химия. Механизмы реакций : учеб. пособие. — 2-е изд., стер. — СПб. : Лань, 2020. — 132 с.
21. Эткинс П. Физическая химия : в 2 т. : пер. с англ. — Т. 1. — М. : Мир, 1980. — 570 с.
22. Эткинс П. Физическая химия : в 2 т. : пер. с англ. — Т. 2. — М. : Мир, 1980. — 584 с.
23. Clayden J., Greeves N., Warren S. Organic Chemistry. — 2nd ed. — Oxford, 2001. — 1261 p.

Учебное издание

Гаврилов Владислав Константинович,  
Чучелкин Илья Валерьевич,  
Рудь Екатерина Сергеевна

## ВВЕДЕНИЕ В ОРГАНИЧЕСКУЮ ХИМИЮ

Учебное пособие

Редактор *К. А. Красовская*  
Технический редактор *Н. В. Кулешова*

5,17 МБ. Подписано к использованию 24.05.2022. Тираж 20 CD-ROM.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования

«Рязанский государственный университет имени С. А. Есенина»  
390000, г. Рязань, ул. Свободы, 46; info@365.rsu.edu.ru  
Тел.: +7 (4912) 28-03-89 (канцелярия)

Редакционно-издательский центр РГУ имени С. А. Есенина  
390023, г. Рязань, ул. Ленина, 20а



Минимальные системные требования:  
тип компьютера: IBM/PC, процессор x86, частота: 1,3 ГГц,  
256 MB RAM, свободное место на HDD 26 MB, Windows XP и выше,  
Acrobat Reader 3.0 или старше, дисковод для оптических дисков, мышь