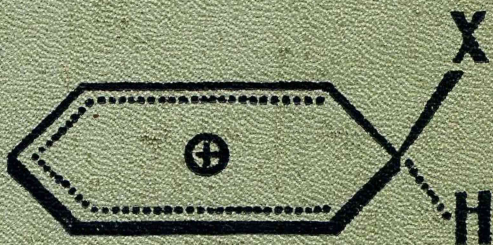
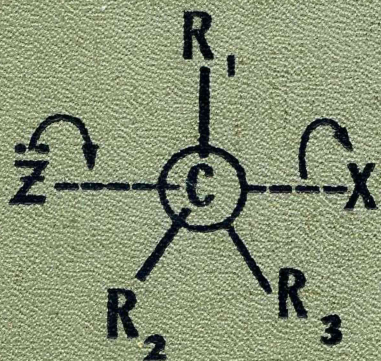
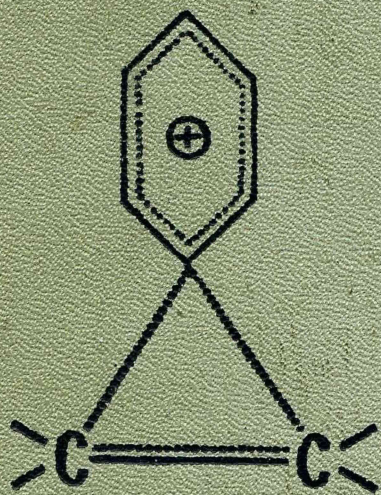


О.А. РЕУТОВ

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ



О. А. РЕУТОВ

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

*Допущено Министерством высшего и среднего
специального образования РСФСР в качестве
учебного пособия для университетов*

ИЗДАТЕЛЬСТВО
МОСКОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА
1964

Олег Александрович Реутов

**ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ
ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

Тематический план 1964 г. № 10

Редактор *Л. А. Яновская*

Переплет художника *В. Д. Петухова*

Технический редактор *М. С. Ермаков*

Корректор *Н. П. Стерина*

Сдано в набор 30/VII 1963 г.

Подписано к печати 11/VI 1964 г.

Л-111470.

Формат 70×108/16.

Физ. печ. л. 43,75

Усл. печ. л. 61,25.

Уч.-изд. л. 63,32.

Изд. № 324

Заказ 636

Тираж 13 000 экз.

Цена 2 р. 05 к.

Издательство Московского университета
Москва, Ленинские горы, Административный корпус.
Типография Изд-ва МГУ. Москва, Ленинские горы

ПРЕДИСЛОВИЕ

Настоящая книга является по существу вторым изданием монографии «Теоретические проблемы органической химии», опубликованной в 1956 г. на основе и в развитие курса лекций, читаемого автором в течение ряда лет на химическом факультете Московского университета.

В книге рассматривается в основном не строение тех или иных классов органических соединений, а химическая динамика — механизмы наиболее важных типов органических реакций.

В первой (вводной) главе изложены теория химического строения и основные современные электронные представления и понятия органической химии. Рассмотрен ряд современных физико-химических методов исследования органических веществ; в приложениях приведены полученные этими методами цифровые данные, чтобы читатель имел и сведения справочного характера.

В главах II—IX основное внимание уделено обсуждению зависимости механизмов различных типов органических реакций от трех факторов: химического строения реагирующих веществ, растворителя и условий реакции (катализаторы, температура и т. п.).

В главе X проведено совместное рассмотрение с единой точки зрения проблем таутомерии и двойственной реакционной способности в свете новых данных, полученных за последние два десятилетия.

Материал книги рассчитан на читателя, знакомого с органической химией в объеме общего курса.

Как легко увидит читатель, широта освещаемых в книге проблем вызвала необходимость определенных ограничений. Так, например, в книге обсуждаются преимущественно такие типы гомогенных реакций, в ходе изучения которых возникли современные теоретические представления органической химии. При обсуждении вопросов строения внимание сконцентрировано на органических молекулах в нормальном состоянии.

Естественно, что часть проблем, охватываемых названием книги, осталась не рассмотренной. Это обстоятельство может быть оправдано тем, что книга предназначена в первую очередь для студентов старших курсов и аспирантов.

За семь лет, истекших со времени выхода в свет «Теоретических проблем органической химии», получено большое количество принципиально важных результатов исследований, заставляющих нас по-новому рассматривать некоторые теоретические вопросы органической химии. Существенно изменились и получили новое развитие представ-

ления о механизме реакций замещения у насыщенного атома углерода, много нового появилось в результате интенсивных работ по изучению механизма молекулярных перегруппировок и перегруппировок свободных радикалов. Возникли такие новые самостоятельные области, как химия карбенов и химия дегидробензола, большое развитие получила проблема ароматичности небензоидных ароматических соединений и т. д.

При подготовке настоящего издания автор стремился отразить эти качественные изменения, возникшие в области теоретических представлений органической химии. Вместе с тем имелось в виду известное приближение материала книги к уровню студентов, специализирующихся по органической химии. Это нашло отражение и в изменении названия книги.

В ходе подготовки рукописи Министерство высшего и среднего специального образования СССР организовало обсуждение учебного пособия «Теоретические проблемы органической химии» в университетах страны, в результате чего автор получил много весьма ценных замечаний и предложений, за которые он выражает глубокую благодарность. В соответствии с полученными предложениями, в частности, был написан отдельный раздел о кислотно-основных свойствах органических соединений.

Во избежание значительного увеличения объема был изъят некоторый материал первого издания, не имеющий в настоящее время первостепенного значения.

Автор будет весьма благодарен за указания о недостатках книги.

Автор

ТЕОРИЯ ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ

ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ СТРУКТУРНОЙ ТЕОРИИ

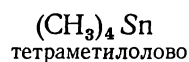
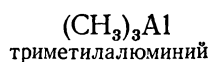
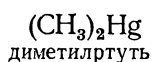
ВОЗНИКНОВЕНИЕ И РАЗВИТИЕ ТЕОРИИ ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ

К середине прошлого века в органической химии был накоплен огромный фактический материал. Вопросам же теории уделялось очень мало внимания, а существовавшие теоретические представления были односторонними, неспособными объяснить многие известные, а тем более предсказать новые факты и явления. Отставание теории стало тормозом развития науки.

Настроения, распространенные в то время среди химиков, образно выразил Велер. Он писал: «Органическая химия может в настоящее время кого угодно свести с ума. Она представляется мне дремучим лесом, полным чудесных вещей, огромной чащей без выхода, без конца, куда не осмеливаешься проникнуть».

Насущные задачи органической химии требовали неотложного разрешения основного вопроса: являются ли молекулы беспорядочным нагромождением атомов, удерживаемых силами притяжения, или же молекулы представляют собой частицы с определенной архитектурой, с определенным строением, которое можно установить, исследуя свойства вещества. Теория типов Жерара, которую с теми или иными оговорками признавало большинство химиков, принципиально отказывалась решать вопрос о строении молекул, по существу объявляя последнюю непознаваемой «вещью в себе». Между тем в органической химии к 60-м годам уже накопились факты и обобщения, которые могли служить основой для решения вопроса о строении молекул. Так, например, на основании эксперимента теорией радикалов было твердо установлено, что при химических реакциях некоторые группы атомов в неизменном виде переходят из молекулы исходного вещества в молекулу образующегося соединения. С другой стороны, теория типов внесла значительный вклад в изучение наиболее изменяющихся частей молекул и в некоторой степени объяснила причины этих изменений. Очень важным открытием явилось открытие Э. Франкландом (1825—1899) валентности элементов.

Исследуя состав металлоорганических соединений, Франкланд в 1853 г. нашел, что каждый металл образует соединения со строго определенным числом радикалов; это число и является валентностью данного металла. Так были получены следующие соединения:



После этого открытия стало ясно, что атомы могут соединяться в молекулы только в отношениях, определяемых валентностью атомов. В частности, А. Кекуле (1829—1896) установил, что углерод четырехвалентен (1857).

Открытие валентности непосредственно подводило к мысли, что молекулы имеют определенное строение. Оставался неясным вопрос, как определить строение молекул.

Ш. Жерар (1816—1856), основатель теории типов, а также его последователи считали, что структура молекул не может быть установлена путем изучения реакций вещества, так как молекула в реакции изменяется, становится иной. По их мнению, изучая химические свойства вещества, можно установить только его прошлое и будущее, но не настоящее*. Правда, они допускали, что физические методы исследования в будущем дадут возможность определять строение молекул. Однако в то время физические методы исследований были крайне слабо развиты, и подобная постановка вопроса была равносильна отказу от исследования структуры молекул.

Новая эпоха в органической химии наступила с возникновением теории химического строения, главная роль в создании и обосновании которой принадлежит знаменитому русскому ученому Александру Михайловичу Бутлерову (1828—1886).

А. М. Бутлеров выступил против положения теории типов о невозможности установления строения молекул химическим путем; он показал, что в молекуле имеется определенная последовательность химической связи атомов (химическое строение). Далее Бутлеров доказал, что строение молекулы можно установить, исследуя химические свойства вещества и, наоборот, зная строение, можно предсказать многие свойства соединения. Бутлеров не только обосновал это положение уже имевшимся фактическим материалом, но и предсказал на его основе возможность существования новых веществ, которые впоследствии были открыты им и другими химиками.

Основная идея теории А. М. Бутлерова сформулирована им в 1861 г. в статье «О химическом строении веществ». Он писал: «Исходя от мысли, что каждый химический** атом, входящий в состав тела, принимает участие в образовании этого последнего и действует здесь определенным количеством принадлежащей ему химической силы (сродства), я называю химическим строением распределение действия этой силы, вследствие которого химические атомы, посредственно или

* Согласно такой точке зрения при изучении химических свойств, например нитробензола, можно составить себе представление лишь примерно следующего рода относительно природы этого вещества: нитробензол — это вещество, получающееся при действии нитрующей смеси на бензол («прошлое нитробензола») и превращающееся при восстановлении в анилин («будущее нитробензола»). Естественно, что с этих позиций можно было дать и множество других определений нитробензолу, например, как вещества, получаемого из нитрозобензола при окислении и превращающегося при нитровании в *m*-динитробензол, и т. п. Отсюда возникла потребность изображать одно и то же вещество многими типическими реакционными формулами. Вопрос о том, как построена та или иная молекула, при этом вовсе не ставился.

** А. М. Бутлеров говорит не просто об «атомах», но и о «химических атомах», понимая под последними наименьшие количества элементов, входящих в состав молекул. Хотя А. М. Бутлеров и был сторонником атомистической теории (точнее, в то время — еще гипотезы), но так как в середине XIX в. существование физических атомов (мельчайших, далее химически неразделимых частиц) еще считалось недоказанным, то он предпочел пользоваться понятием «химические атомы». Такая осторожность в то время была вполне оправданной.

непосредственно влияя друг на друга, соединяются в химическую частицу» [1].

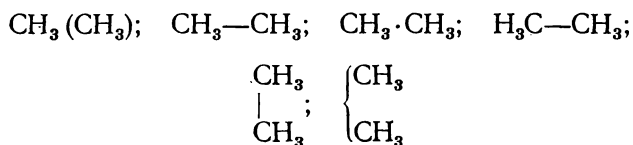
Центральным пунктом теории Бутлерова является идея о порядке химического взаимодействия атомов в молекуле. Этот порядок химического взаимодействия не включает представления о механизме химической связи и физическом расположении атомов. Эта важная особенность теории химического строения позволяет всегда опираться на нее при построении физической модели молекулы.

Установив понятие химического строения, А. М. Бутлеров дает новое определение природы вещества: «Химическая натура сложной частицы определяется натурой элементарных составных частей, количеством их и химическим строением» [2].

Таким образом, А. М. Бутлеров был первым, кто установил, что каждая молекула имеет определенное химическое строение, что строение определяет свойства вещества и что, изучая химические превращения вещества, можно установить его строение.

Взгляды А. М. Бутлерова на значение химических структурных формул вытекают из основных положений его теории. Бутлеров считал, что эти формулы должны быть не «типическими», «реакционными», а рациональными. В этом смысле для каждого вещества возможна лишь одна рациональная формула, на основании которой можно судить о химических свойствах.

Что же касается способа написания структурных формул, то Бутлеров справедливо считал этот вопрос второстепенным. «Помня, что дело не в форме, а в сущности, в понятии, в идее — и принимая во внимание, что формулами, обозначающими изомерию, логически необходимо выражать настоящее частицы, — т. е. некоторые химические отношения, в ней существующие, — не трудно прийти к убеждению, что всякий способ писания может быть хорош, лишь бы только он с удобством выражал эти отношения. Весьма естественно даже употреблять разные способы, предпочитая тот, который является более выразительным для данного случая. Например, этан C_2H_6 почти совершенно безразлично может быть изображен:



Однако же, при недостаточно определенном понимании, иной способ писания может повести к недоумениям» [3].

С возникновением теории химического строения органическая химия вышла из лабиринта типических формул; были показаны пути к познанию внутреннего строения молекул; появилась теоретическая основа для понимания химических процессов, для предсказания новых путей синтеза органических соединений. С самого момента своего возникновения теория химического строения дала возможность химикам проводить экспериментальные исследования направленно, целеустремленно.

Замечательным успехом теории химического строения явилось объяснение явления *изомерии*, открытого в первой четверти прошлого столетия.

Как известно, в конце XVIII в. был установлен закон постоянства состава, согласно которому каждое вещество имеет определенный, постоянный состав. В течение нескольких десятилетий этому закону придавалось и обратное значение, т. е. считалось, что данным составом обладает лишь одно определенное вещество. Неправильность последнего положения была показана в результате исследования ряда органических веществ. В 1823 г. Ю. Либих (1803—1873), исследовав серебряную соль гремучей кислоты, установил, что ее формула тождественна формуле полученного в 1822 г. Ф. Велером (1800—1882) и резко отличного от нее по своим свойствам изоциановоокислого серебра.

Этот замечательный факт лишь недолго оставался единичным; вскоре были обнаружены многие другие вещества, обладающие одинаковым составом, но разными свойствами. Открытое явление с 1830 г., по предложению И. Берцелиуса (1799—1848), стали называть изомерией (от греч. «составленный из одинаковых частей»), а вещества, у которых наблюдается это явление, — изомерами.

Попытки объяснить изомерию теорией радикалов и теорией типов были односторонними (как и сами эти теории), а потому не давали удовлетворительных результатов. Фактически в течение почти четырех десятилетий явление изомерии не находило теоретического объяснения.

Такое объяснение стало возможным только после создания теории химического строения, согласно которой природа вещества определяется не только характером и числом атомов, входящих в состав молекулы, но и ее структурой, химическим строением. Отсюда с несомненной очевидностью вытекает возможность существования веществ, имеющих одинаковый состав и молекулярный вес и тем не менее совершенно различных вследствие неодинакового химического строения. Таким образом, различие в химическом строении явилось естественным и простым объяснением явления изомерии.

Следует отметить, что А. М. Бутлеров открыл и впервые объяснил также явление *динамической изомерии*, заключающееся в том, что два или несколько изомеров в определенных условиях легко переходят друг в друга (явление это в настоящее время носит название *таутомерии*).

Проблема изомерии явилась серьезным испытанием для молодой теории химического строения и была ею блестяще решена.

Важной чертой учения А. М. Бутлерова является то, что в нем молекула отнюдь не считается каким-то каркасом, связывающим отдельные атомы в мертвую, безжизненную конструкцию. По этому поводу он писал: «...в настоящее время мы смотрим на химическое соединение не как на что-либо мертвое, неподвижное; мы принимаем, напротив, что оно одарено постоянным движением, заключенным в его самых мельчайших частичках, частные взаимные отношения которых подлежат постоянным переменам, суммируясь при этом в некоторый средний результат. Мы можем иметь здесь и постоянные изменения в химических частицах, составляющих массу веществ, но все это сводится к известному среднему состоянию самой массы. Словом, вообще мы имеем всегда перед собою состояние известного подвижного равновесия. С этой динамической точки зрения на натуру химического соединения и на химические реакции, мы ясно объясняем такие явления, которые, с прежней точки зрения, были совсем непонятны. Стоит указать, например, на диссоциацию, — на то, как легко мы теперь объясняем обратные реакции и т. п.» [3].

Ясные, неопровержимые положения теории химического строения в короткий срок обеспечили ей всеобщее признание.

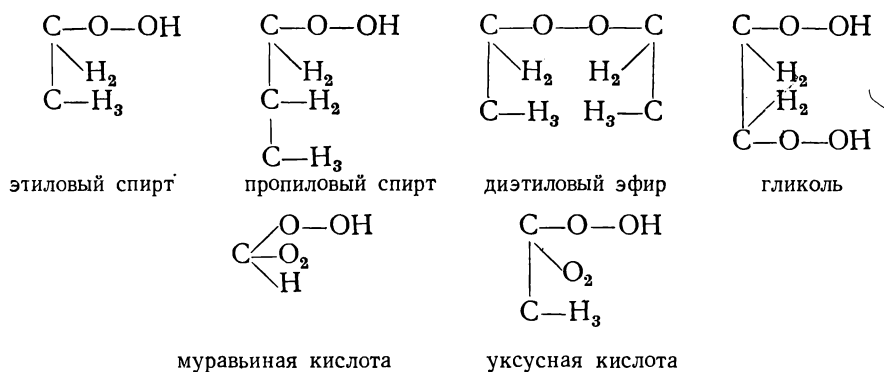
Однако вместе с тем появилась тенденция замолчать заслуги А. М. Бутлерова и представить главными авторами теории строения Кекуле и Купера.

Уже через несколько лет после создания теории строения А. М. Бутлерову пришлось выступить в защиту своего приоритета, так как некоторые зарубежные химики вначале не признавали и даже не понимали его теории, а впоследствии пытались приписать себе честь создания основных положений этой теории.

В 1858 г. Купер опубликовал статью «О новой химической теории», где он отбрасывает теорию типов и высказывает точку зрения, согласно которой все особенности органических веществ могут быть объяснены, если учитывать только два свойства атомов: «избирательное сродство» (связь атомов) и «степень сродства» (валентность атомов) [4].

Купер писал: «С моей точки зрения этих двух свойств достаточно для объяснения всего того, что характерно для органической химии: именно это я докажу ниже... В молекуле, состоящей из трех, четырех, пяти и т. д. атомов углерода и эквивалентного количества водорода, кислорода и др., последние могут быть заменены другими элементами, в то время как углерод образует взаимосвязанный узел. Это означает, что один углерод связан с другим углеродом. Такое свойство придает углероду, так сказать, своеобразную физиономию и дает возможность понять непонятный до этого факт наслоения атомов углерода в органических соединениях» [4].

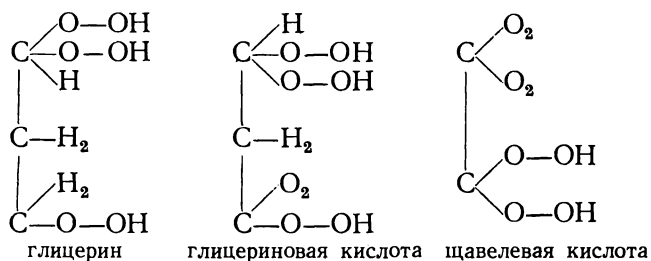
Придавая таким образом к важному представлению о цепи углеродных атомов, Купер выражает свои взгляды в графических формулах, которые, по его замыслу, должны дать картину строения соединений. В качестве примера его формул, которые были первыми структурными формулами, можно привести следующие*:



Из этих примеров видно, что Куперу удалось удивительно правильно передать строение этих соединений, а также некоторых более сложных и в то время мало исследованных веществ (винная и виноградная кислоты).

* Для правильного понимания формул Купера необходимо иметь в виду, что Купер считал атомный вес кислорода равным 8 (как было принято в то время) и что он всегда оперировал с кислородом как с двойным атомом со степенью сродства (валентностью), равной двум.

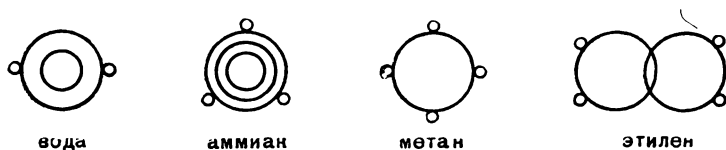
Однако все эти формулы были лишены опытного обоснования. Купер совершенно не ставил вопроса о возможности их экспериментальной проверки. Его формулы, как легко видеть, были основаны на формальной интерпретации понятий валентности и связи атомов, а отчасти просто на интуиции. Естественно, что при таком подходе невозможно избежать ошибок. Так, например, формулы глицерина, глицериновой кислоты и щавелевой кислоты, данные Купером, уже неверны:



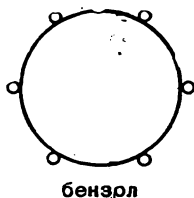
Таким образом, взгляды Купера, развитые им в его талантливой, интересной работе, не носят характера стройной теории.

Другая попытка изображения органических соединений структурными формулами была сделана в 1861 г. Лошмидтом [5]. При построении своих формул Лошмидт рассматривал атомы как мельчайшие материальные частицы, подвергающиеся действию сил притяжения и отталкивания. Эти силы при сближении атомов уравниваются, и различные атомы удерживаются друг около друга в некотором равновесном положении. Сферы действия атомных сил Лошмидт условно обозначил кружками (например, атомы углерода и водорода — простыми кружками, кислорода — двойными, азота — тройными).

Формулы Лошмидта имели следующий вид:



Не пытаясь составить какое-либо представление о способе связи шести углеродных атомов в молекуле бензола, Лошмидт обозначал бензол символом



В отличие от Купера, Лошмидт при выборе формул кроме валентности («полнентности» по его выражению) иногда руководствовался химическими соображениями. Однако в целом метод вывода формул Лошмидта был абстрактным, а зачастую просто спекулятивным. Так,

не располагая химическими данными, Лошмидт пытался вывести формулы таких сложных веществ, как индиго, мочева кислота и т. п. Естественно, что такие формулы оказались ошибочными. Несмотря на то что многие из предложенных Лошмидтом формул органических соединений оказались удачными, работа его осталась почти незамеченной химиками того времени и не оказала сколько-нибудь существенного влияния на развитие теории органической химии.

Большой вклад в создание структурной теории внес знаменитый немецкий химик Кекуле. Он установил четырехвалентность углерода, ввел тип метана, предложил известную формулу бензола и, что особенно важно, правильно сформулировал одну из основных задач органической химии того времени.

В статье «О строении и превращениях химических соединений и о химической природе углерода» в 1858 г. Кекуле писал: «Я считаю, что в настоящее время главной задачей химии не является обнаружение атомных групп, которые, вследствие некоторых своих свойств, могут быть рассматриваемы как радикалы, и причисление соединений к некоторым типам, которые едва ли при этом имеют иное значение, кроме как образца формулы.

Напротив, я полагаю, что необходимо распространить размышление и на строение самих радикалов; из природы элементов должна быть выведена как природа радикалов, так и их соединений» [6]. Исходным пунктом для этого Кекуле считал «основность элемента» (валентность), а в отношении органических соединений прежде всего — природу углерода. Кекуле высказал также ряд других верных суждений о связи атомов, выражая ее графическими формулами.

Однако Кекуле даже после 1861 г. не проводил своих взглядов последовательно. Так, например, второй том его учебника, вышедший в 1863 г., был построен все еще на основе теории типов.

Своим формулам Кекуле не придавал значения формул строения, он стремился выразить ими только реакционную способность. Так, он писал: «Рациональные формулы имеют своей целью дать определенное представление о химической природе соединения, следовательно, о его превращениях и отношениях, в которых оно находится к другим телам... При этом, естественно, необходимо иметь в виду, что рациональные формулы — это лишь формулы превращений, а не структурные формулы, что они являются лишь средством выражения для превращений тел и результатов сравнения различных веществ между собою: что они ни в коем случае не должны выражать строение, т. е. расположение атомов в соответствующем соединении» *.

Установление истинного строения молекул Кекуле также считал задачей химии, но, по его мнению, это может быть достигнуто не путем изучения химических превращений, а только сравнительным исследованием физических свойств соединений. Таким образом, и в этом вопросе Кекуле стоял на позиции Жерара.

Как и другие сторонники теории типов, Кекуле изображал вещество несколькими типическими формулами. Так, например, чтобы передать известные тогда химические свойства уксусной кислоты, Кекуле предлагал изображать ее восьмью формулами.

Таким образом, хотя взгляды Кекуле и были близки к новым

* A. Kekulé. Lehrbuch der organischen Chemie oder der Chemie der Kohlenstoffverbindungen. Erlangen, Bd. I, 1859—1861.

структурным воззрениям, хотя Кекуле и внес существенный вклад в построение теории химического строения, он так и не смог полностью освободиться от представлений теории типов*.

Решающую роль А. М. Бутлерова в создании теории химического строения подчеркнул в 1867 г. Д. И. Менделеев, рекомендуя его в Петербургский университет. Менделеев писал, что Бутлеров «вновь стремится, путем изучения химических превращений, проникнуть в самую глубь связей, скрепляющих разнородные элементы в одно целое, придает каждому из них прирожденную способность вступать в известное число соединений, а различие свойств приписывает различному способу связи элементов. Никто не проводил этих мыслей столь последовательно, как он, хотя они и проглядывали ранее... Для проведения того же способа воззрения через все классы органических соединений Бутлеров издал в 1864 г. книгу: «Введение к полному изучению органической химии», в прошлом году переведенную на немецкий язык. Бутлеров чтением и увлекательностью идей образовал вокруг себя в Казани школу химиков, работающих в его направлении. Имена Марковникова, Мясникова, Попова, двух Зайцевых, Моргунова и некоторых других успели получить известность по многим открытиям, сделанным преимущественно благодаря самостоятельности бутлеровского направления. Могу лично засвидетельствовать, что такие ученые Франции и Германии, как Вюрц и Кольбе, считают Бутлерова одним из влиятельнейших в наше время двигателей теоретического направления химии**». И далее: «Эти идеи проглядывали и ранее, они были изложены отрывочно, как у Купера, слышались у ряда ученых, не желавших знать Жерара, как указано или предвещалось в мемуарах таких ученых, как Кекуле, которые ясно доказали, что ничему не верят, что все теоретическое считают только одним способом систематики» [8].

А. М. Бутлеров справедливо считал, что теория химического строения будет развиваться по мере накопления нового фактического материала. Он писал: «...не могу не заметить, что те заключения, к которым ведет принцип химического строения, оказываются в тысячах случаев согласными с фактами. Как во всякой теории, и здесь, конечно, есть недостатки, несовершенства, — встречаются факты, которые не отвечают строго понятию о химическом строении. Разумеется, следует желать в особенности размножения таких именно фактов; факты, не объясняемые существующими теориями, наиболее дороги для науки, от их разработки следует по преимуществу ожидать ее развития в ближайшем будущем (разрядка моя. — О. Р.)» [9].

В другом месте А. М. Бутлеров указывал: «Тот кто проникается напрасным убеждением в непогрешимости своей научной теории, возвращается в сущности от науки к слепому верованию, т. е. к тому именно, против чего он думал бороться». И далее: «...слепое верование в непогрешимость научных теорий ведет к ненаучному, не оправдываемому ничем скептицизму и зачастую мешает видеть новые реальные истины, лежащие вне области излюбленных теорий» [10].

Теория химического строения в своем последующем развитии обогатилась рядом новых положений, среди которых в первую очередь

* О роли А. М. Бутлерова и А. Кекуле в создании теории химического строения см. [7].

** Журнал Министерства народного просвещения, 1868. (Усп. химии, № 1, 115, 1953).

следует указать на стереохимическую теорию голландского ученого Ю. Вант-Гоффа (1852—1911) и француза Ю. Ле-Беля (1847—1930) и электронные представления в органической химии.

Теория химического строения создала возможность научной систематизации фактического материала органической химии, объяснила ее важнейшие закономерности и дала ключ к предсказанию новых фактов. Теория химического строения явилась научной основой для создания современной органической химии.

ПРОБЛЕМА ВЗАИМНОГО ВЛИЯНИЯ АТОМОВ В МОЛЕКУЛАХ

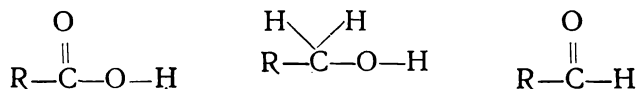
В органической химии известно огромное число явлений, которые с несомненностью указывают на взаимное влияние атомов или групп атомов в молекулах. Отличают взаимное влияние непосредственно связанных атомов и взаимное влияние атомов, непосредственно не связанных. Взаимное влияние непосредственно связанных атомов можно показать на примере четыреххлористого кремния SiCl_4 и четыреххлористого углерода CCl_4 . Атомы хлора в этих соединениях резко отличаются по своей реакционной способности. Так, например, хлор в SiCl_4 при действии воды легко замещается на гидроксил, а хлор в CCl_4 в этих условиях на гидроксил не обменивается. Причина такого различия кроется в различном влиянии, оказываемом кремнием и углеродом на непосредственно связанные с ними атомы галоида. В свою очередь атомы хлора оказывают определенное влияние на атомы углерода и кремния.

Взаимное влияние имеет место также между непосредственно не связанными атомами. Так, например, водород в цианистом водороде $\text{H}-\text{C}\equiv\text{N}$ по своему химическому характеру заметно отличается от

водорода в метане $\text{H}-\text{C}\begin{matrix} \nearrow \text{H} \\ \searrow \text{H} \end{matrix}$, хотя в обоих случаях он непосред-

ственно связан с углеродом. Здесь изменение характера водорода обусловлено различным влиянием атомов, связанных с ним посредством углерода (атома азота и атомов водорода соответственно).

Естественно, что сравнивая только два вещества, не удастся проследить взаимное влияние атомов друг на друга. Так, при сравнении $\text{H}-\text{CN}$ и $\text{H}-\text{CH}_3$ видно только влияние атома азота в первом случае и атомов водорода во втором на химический характер непосредственно не связанного с ними атома водорода. Остается нерешенным вопрос о том, как в свою очередь влияет рассмотренный атом водорода на атом азота в HCN и на остальные атомы водорода в CH_4 . Для того чтобы стала очевидной взаимность влияния атомов или групп атомов, необходимо сравнивать большее число соединений. Так, например, чтобы показать наличие взаимного влияния гидроксильной и карбонильной групп в молекуле жирной кислоты, необходимо сравнить по меньшей мере три соединения — кислоту, первичный спирт и альдегид:



Сравнивая кислоту с первичным спиртом, мы убеждаемся, что характер водорода гидроксильной группы при переходе от спирта к кислоте изменился (легкость диссоциации, способность замещаться на

металлы при действии гидроокисей и т. п.). Такое изменение обусловлено заменой двух водородных атомов первичного спирта у атома углерода, с которым связан гидроксил, на атом кислорода, и, следовательно, влиянием карбонильной группы на гидроксильную группу. С другой стороны, сравнивая альдегид и кислоту, мы обнаруживаем, что замена атома водорода в альдегиде на гидроксильную группу изменяет характер карбонильной группы, последняя в кислоте под влиянием гидроксильной группы становится менее реакционноспособной (не дает большинства реакций, типичных для карбонильной группы).

Вопрос о взаимном влиянии атомов, в том числе непосредственно не связанных, впервые принципиально поставил А. М. Бутлеров.

Согласно взглядам Бутлерова, молекула — это не совокупность отдельных механически связанных атомов, а единое целое, новое качество, в котором химически связанные атомы оказывают определенное влияние друг на друга.

Уже в 1861 г., дав понятие химического строения и природы вещества, А. М. Бутлеров писал: «...дальнейшее развитие выраженного здесь воззрения укажет, насколько химические свойства веществ зависят от химического строения, насколько высказанное правило недостаточно и какое взаимное влияние могут оказывать два атома, находящиеся внутри одной и той же химической частицы, но химически не действующие непосредственно друг на друга?» [1].

Возвращаясь к этому вопросу, А. М. Бутлеров в 1879 г. указывал: «Если водород и хлор, положим, по два атома каждого, — связаны с атомами угля, то из этого действительно следует, что они здесь не зависят один от другого в той степени, как от угля, между ними нет той зависимости, той связи, какая существует в частице соляной кислоты; как хлор, так и водород зависят от угля приблизительно так же, как в частице CH_4 и в частице CCl_4 . Но следует ли из этого, что в соединении CH_2Cl_2 между водородом и хлором нет никакой зависимости? Я отвечаю на это решительным отрицанием. Напротив, известная зависимость, хотя несравненно менее тесная, чем в хлороводороде, — зависимость другой категории, между ними несомненно существует» [11].

Проблема взаимного влияния атомов была развита учеником Бутлерова — Владимиром Васильевичем Марковниковым (1838—1904), который в 1869 г. защитил знаменитую диссертацию «Материалы по вопросу о взаимном влиянии атомов в химических соединениях».

«Вопрос о влиянии элементарных атомов на направление химических реакций сложного тела принадлежит к числу самых животрепещущих вопросов современной химии и, как уже заметно, овладевает более и более вниманием химиков. Он должен был естественно возникнуть, как скоро большинством было усвоено учение о химическом строении, и является непосредственным продолжением и дальнейшим развитием этого учения», — писал В. В. Марковников [12].

Основываясь на большом экспериментальном материале, В. В. Марковников дает в своей диссертации общую формулировку закона взаимного влияния атомов: «Если характер каждого сложного тела обуславливается характером и количеством его составных частей, то, в свою очередь, характер каждого из составляющих сложное тело элементарных паев обуславливается свойствами того элемента, с которым он вошел в соединение и наоборот... Влияние ослабляется по мере удаления их друг от друга в общей цепи химического действия» [13].

В процессе открытия и обоснования закона взаимного влияния

атомов В. В. Марковников высказал ряд положений, оказавшихся чрезвычайно важными для дальнейшего развития органической химии как в теоретическом, так и в практическом отношении. Таковы знаменитые «правила Марковникова» о порядке присоединения галоидоводородов и хлорноватистой кислоты к несимметрично построенным непредельным углеводородам (стр. 241), положения о большей легкости замещения атома водорода при третичном углеродном атоме сравнительно с атомами водорода у вторичного и первичного углеродных атомов и атома водорода при вторичном углеродном атоме сравнительно с водородным атомом у первичного углеродного атома (стр. 164). Таково положение о том, что при галогенировании карбоновых кислот в первую очередь замещается на галоген α -водородный атом. Эти положения во многих случаях были подтверждены В. В. Марковниковым экспериментальным путем.

Значение для органической химии идей В. В. Марковникова о взаимном влиянии атомов становится еще более ясным, если иметь в виду, что в то время поднятые им глубоко принципиальные вопросы не обсуждались совсем или же были до крайности запутаны.

Изучение проблемы взаимного влияния атомов, установление закономерностей этого взаимного влияния, вскрытие механизма, которым оно осуществляется, дают в наше время исключительно интересный материал для более глубокого понимания строения молекул и причин их реакционной способности.

Основные положения и следствия теории химического строения А. М. Бутлерова могут быть кратко сформулированы следующим образом:

1. В молекулах веществ существует определенная последовательность химической связи атомов, которая и носит, согласно А. М. Бутлерову, название химического строения.

2. Химические свойства вещества определяются составом и химическим строением его молекул.

3. Различие в химическом строении при одном и том же составе и молекулярном весе вещества обуславливает явление изомерии.

4. Строение вещества можно установить, изучая продукты химических превращений данного вещества, так как при отдельных реакциях изменяются не все, а только некоторые части молекулы.

5. Химический характер (т. е. реакционная способность) атомов, входящих в молекулу, меняется в зависимости от того, с какими атомами они связаны в данной молекуле. Это изменение химического характера обуславливается главным образом влиянием непосредственно связанных атомов. Взаимное влияние атомов, не связанных непосредственно, обычно проявляется значительно слабее.

СТЕРЕОХИМИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ

Понятие химического строения, данное А. М. Бутлеровым, включает порядок химической связи атомов и молекул и в своем первоначальном виде не содержит каких-либо положений о расположении атомов в пространстве. Однако А. М. Бутлеров сознавал неизбежность возникновения новой области органической химии — стереохимии. Совершенно справедливо полагая, что первоочередная задача заключается в установлении порядка химической связи атомов в молекулах и выяснении зависимости химических свойств вещества от его химиче-

ского строения, А. М. Бутлеров не считал возможным в то время специально заниматься вопросами расположения атомов в пространстве. Однако он выступал против всяческих попыток объявить это пространственное расположение принципиально непознаваемым. «Если же атомы действительно существуют, то я не вижу, почему, как думает Кольбе, должны быть тщетными все попытки определить пространственное расположение последних, почему будущее не должно научить нас производить подобное определение», — писал А. М. Бутлеров в 1863 г. [14].

В 1874 г. Ле-Бель и Вант-Гофф независимо друг от друга высказали предположение, что четыре атома или радикала, связанные с

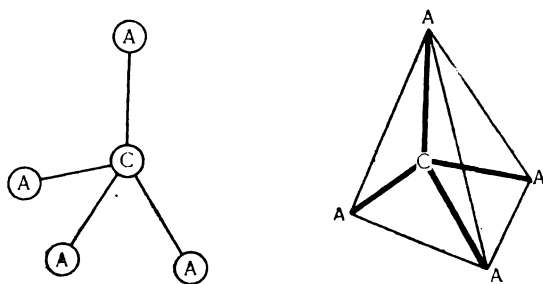


Рис. 1. Тетраэдрический атом углерода, связанный с четырьмя одинаковыми заместителями

углеродным атомом, расположены не в одной плоскости, а в пространстве по углам тетраэдра, в центре которого находится углеродный атом*. Пространственное расположение четырех атомов вокруг атома углерода изображено на рис. 1.

Если заменить любой из четырех атомов А на какой-либо иной атом В, то получатся пространственные фигуры, которые, после вращения в пространстве, при наложении совпадают друг с другом, а следовательно, изображаемые этими фигурами молекулы, тождественны между собой. То же будет происходить при замещении любого второго атома А на атом D. Но при замещении одного из двух оставшихся незамещенными атомов А на атом Е могут получаться два различных пространственных расположения, изображаемых фигурами I и II рис. 2 или их проекциями III и IV.

Эти фигуры ни при каком вращении в пространстве не могут совпасть друг с другом. Если из четырех точек А, В, D, Е две любые точки совпадают, то остальные две точки окажутся расположенными в противоположных углах тетраэдра. Молекулы, имеющие различное пространственное строение, аналогично изображенным схемам, следовательно, не тождественны, а различны.

* Гипотезы этих ученых несколько отличаются друг от друга. Ле-Бель исходил из наиболее общего предположения о любом расположении в пространстве четырех атомов, связанных с атомом углерода; его гипотеза приводила к неправильному тетраэдру. Вант-Гофф же исходил из предположения о наиболее симметричном из всех возможных положений четырех атомов в пространстве вокруг углеродного атома.

Таким образом, стереохимическая теория приводит к выводу, что если молекула асимметрична (не имеет элементов симметрии), то при одинаковой последовательности связей атомов в молекулах появляется изомерия, зависящая от различия в пространственном расположении атомов, так называемая пространственная изомерия, или стереоизомерия.

Внимательное рассмотрение моделей, изображенных на рис. 2, показывает, что в указанном случае молекулы обоего рода чрезвычайно сходны между собой и отличаются друг от друга только как несимметричный предмет (не имеющий плоскости симметрии) отличается от своего зеркального изображения. Так, зеркальное изображение левой перчатки не может совпасть с самой левой перчаткой, но может совпасть с правой перчаткой. Формы правой и левой рук не могут совпасть в пространстве, хотя они относятся друг к другу, как предмет к зеркальному изображению. Так же отличаются между собой винты с правой и левой нарезками.

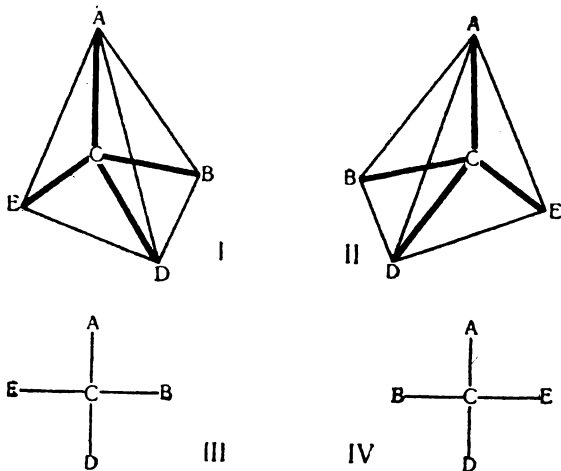
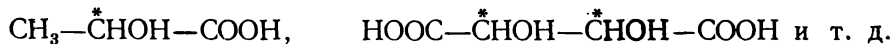


Рис. 2. Пространственные расположения четырех различных заместителей вокруг атома углерода

Наличие в молекуле углеродного атома, связанного с четырьмя различными атомами или группами, ведет к возможности существования двух изомерных форм молекул, относящихся друг к другу, как несимметричный предмет к своему зеркальному изображению. Поэтому такой атом называется *асимметрическим атомом углерода*. В структурной формуле вещества он обычно отмечается звездочкой, например



Вытекающая из стереохимической гипотезы как следствие необходимость существования особой изомерии при наличии в молекуле асимметрического атома углерода прекрасно согласуется с фактами. Такая изомерия еще до возникновения стереохимической гипотезы была открыта знаменитым французским ученым Пастером (1848) при изучении им винной кислоты, молекула которой содержит два асимметричных атома углерода. После создания стереохимической гипотезы этот вид изомерии получил естественное объяснение. В дальнейшем было изучено огромное число примеров пространственной изомерии.

Две изомерные формы, молекулы которых относятся друг к другу, как предмет к зеркальному изображению (антиподы), почти по всем химическим и физическим свойствам не отличаются друг от друга. Их удельные веса, температуры плавления и кипения, теплопроводность, электропроводность, показатель преломления и пр. совершенно одина-

ковы. Однако такие изомерные формы отличаются друг от друга двумя свойствами*.

Первое свойство — способность этих веществ кристаллизоваться в асимметрических или так называемых *энантиоморфных формах*, относящихся друг к другу так же, как и сами стереоизомерные молекулы, т. е. как предмет к зеркальному изображению.

Вторым важным свойством таких изомеров является их способность в жидком, газообразном состоянии и в растворах вращать плоскость поляризации света. Угол вращения плоскости поляризации для обоих изомеров одинаков, но направление вращения противоположно. Если один изомер вращает плоскость поляризации вправо, то второй вращает ее на такой же угол влево (при равной толщине слоя и одинаковой концентрации). Изомеры этого рода поэтому называются оптическими изомерами или оптическими антиподами, а сама изомерия носит название оптической изомерии.

Если смешать в жидком состоянии или в растворе равные количества обоих антиподов, то получится смесь, не вращающая вовсе плоскости поляризации, или оптически недеятельная (так как насколько одна из активных форм вращает плоскость поляризации вправо, настолько же другая — влево). При кристаллизации этой смеси, согласно общему правилу, каждое вещество должно было бы кристаллизоваться отдельно, в присущей ему кристаллической форме. Однако последнее явление наблюдается сравнительно редко. В этих случаях отдельные кристаллы состоят либо из правых, либо из левых энантиоморфных форм, и так как большая часть физических свойств антиподов тождественна, то и смесь кристаллов обладает рядом общих для обеих форм физических свойств, как например одинаковым удельным весом, растворимостью и др. В большинстве же случаев активные формы обладают способностью вступать друг с другом в определенное молекулярное химическое соединение, содержащее оба антипода в эквимолекулярных соотношениях. Эти соединения антиподов, напоминающие своей непрочностью кристаллизационные соединения, носят название *рацемических соединений***.

Как всякое молекулярное соединение, рацемическое соединение отличается всеми физическими свойствами от составляющих его веществ. Прежде всего оно кристаллизуется в формах, отличных от форм активных стереоизомеров. Температура плавления, удельный вес и прочие подобные физические свойства рацемического соединения отличны от свойств правого и левого изомеров.

Таким образом, при наличии в молекуле асимметрического атома углерода кроме структурной изомерии возможна еще и пространственная изомерия, или стереоизомерия***. При наличии в молекуле

* Оба этих свойства физические. Химические отличия (различная реакционная способность) антиподов проявляются только в том случае, когда с ними взаимодействуют соединения, молекулы которых также не имеют плоскости симметрии.

** Название произошло от первого вещества, для которого была обнаружена подобная форма, — от недеятельной винной, или виноградной, кислоты (*acidum gasepticum*).

*** Следует различать стереоизомерию и физическую изомерию (полиморфизм). Последняя наблюдается только у кристаллических веществ и обусловлена различным строением кристаллической решетки, т. е. различным расположением молекул или ионов в кристаллах (например, октаэдрическая и призматическая сера; кальцит и арагонит), а не различной конфигурацией самих молекул. При переходе таких полиморфных веществ в раствор или в неупорядоченное жидкое состояние различие между ними, естественно, исчезает.

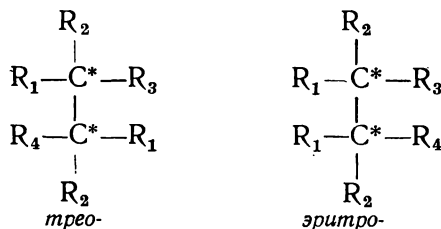
лишь одного асимметрического атома углерода возможно существование двух стереоизомеров, являющихся оптическими антиподами. В случае присутствия двух или более асимметрических атомов углерода число стереоизомеров возрастает (при наличии n асимметрических атомов углерода в общем случае число оптически деятельных стереоизомеров равняется 2^n . Если молекула по своему строению обладает отдельными элементами симметрии, то число стереоизомеров уменьшается, причем среди стереоизомеров появляются формы, действительно оптически недеятельные, т. е. не состоящие из молекул оптических антиподов (например, мезовинная кислота).

Стереоизомеры, не являющиеся оптическими антиподами, называются *диастереоизомерами*, или *диастереомерами*. Примерами диастереомеров могут служить, например, *L*-винная кислота и мезовинная кислота, *L*-борниловый эфир *L*-молочной кислоты и *L*-борниловый эфир *D*-молочной кислоты и т. п.

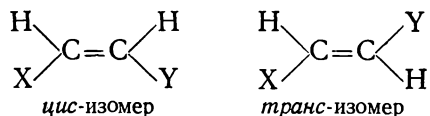
Так как диастереомеры не представляют собой зеркальных изомеров, то их физические свойства (температура плавления, температура кипения, растворимость, удельный вес и др.) неодинаковы.

В простейшем случае диастереомеры имеют два асимметрических атома углерода. Если радикалы, связанные с одним асимметрическим атомом, не все тождественны радикалам, связанным со вторым асимметрическим атомом, то различают два ряда диастереомеров: *трео*-ряд и *эритро*-ряд.

В *трео*-ряду заместители при обоих асимметрических атомах расположены в одной и той же последовательности; для соединений *эритро*-ряда характерно зеркальное расположение заместителей вокруг асимметрических атомов углерода:



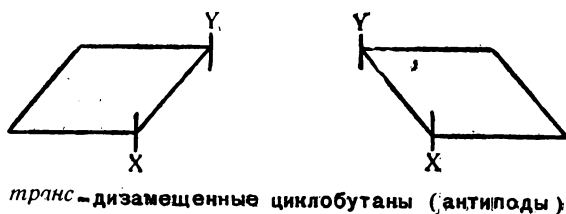
Оптическая изомерия представляет собой только одну из разновидностей пространственной изомерии. Существуют некоторые разновидности пространственной изомерии, не связанные с наличием несовместимого зеркального расположения атомов в молекуле. Это, например, так называемая геометрическая, или *цис-транс*-изомерия непредельных и циклических органических соединений, которая обусловлена различным расположением заместителей у углеродных атомов относительно двойной связи или плоскости кольца, например:



Легко видеть, что такого рода стереоизомеры не относятся друг к другу, как предмет к своему зеркальному изображению. Расстояния между заместителями у *транс*-изомеров всегда иные, чем у *цис*-изомеров. Отличия в строении *цис*- и *транс*-изомеров больше, чем в строе-

нии оптических антиподов. Вследствие этого *цис*- и *транс*-изомеры существенно различаются как по своим физическим, так и по химическим свойствам.

У циклических соединений геометрическая и оптическая изомерия зачастую встречается одновременно, например:

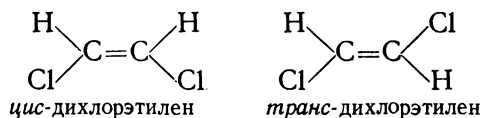


Пространственная изомерия, как оптическая, так и геометрическая, встречается не только у соединений углерода, но и у соединений некоторых других многовалентных элементов (азот, кремний, олово, сера, селен, теллур и др.).

Таким образом, из стереохимической теории вытекает, что не всегда достаточно установить последовательность связи атомов в молекуле, чтобы полностью выяснить строение вещества. При некоторых особенностях строения молекулы, кроме последовательности связи атомов, необходимо установить и их пространственное расположение, т. е. *конфигурацию молекулы*.

ПОНЯТИЕ О КОНФОРМАЦИИ И КОНФОРМАЦИОННОМ АНАЛИЗЕ

Согласно представлениям классической стереохимии, вокруг простых связей возможно вращение частей молекул. Следовательно, в отличие от дихлорэтилена, для которого возможны *цис*- и *транс*-изомеры,



дихлорэтан не должен иметь изомеров, обусловленных различным углом поворота групп CH_2Cl вокруг связи $\text{C}-\text{C}$. Действительно, обычными химическими методами не удастся ни выделить, ни обнаружить таких изомеров, за исключением некоторых специальных случаев (стр. 26). Однако подробное изучение физических свойств веществ (дипольные моменты, оптические свойства, термодинамические характеристики) показывает, что внутреннее вращение в молекулах вокруг простых связей обычно является не свободным, а заторможенным: повороты вокруг простых связей требуют определенной затраты энергии. Это обстоятельство и обуславливает возможность существования молекул в виде энергетически неравноценных форм с различным расположением

атомов в пространстве, переходящих друг в друга только за счет свободного вращения вокруг ординарной связи и обычно называемых *конформациями* (реже — констелляциями).

На рис. 3 приведено изменение потенциальной энергии внутреннего вращения в молекуле дихлорэтана.

Здесь видно, что по мере поворота групп CH_2Cl вокруг оси связи C—C энергетическая кривая проходит через минимумы и максимумы. Минимумы энергии отвечают термодинамически наиболее устойчивым конформациям (поворотным изомерам).

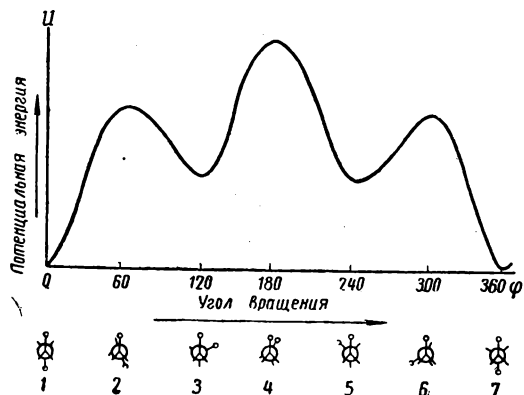


Рис. 3. Изменение потенциальной энергии внутреннего вращения в молекуле дихлорэтана

Таким образом, дихлорэтан представляет собой динамическую смесь трех конформаций: наиболее устойчивой *транс*-формы ($\varphi=0$ и 360°) и двух так называемых «скошенных» конформаций ($\varphi=120$ и 240°), которые обладают одинаковой энергией (рис. 4).

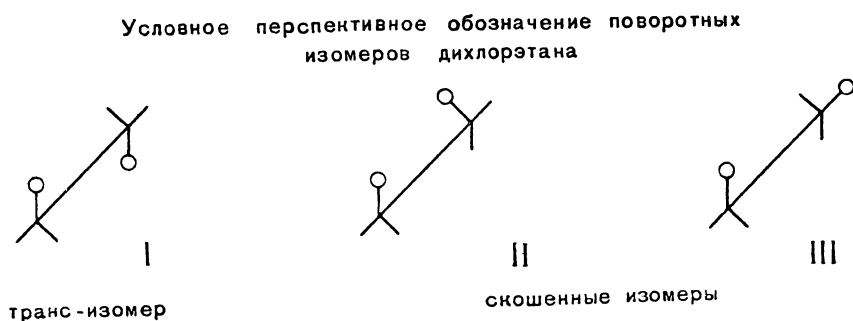
При обычных температурах преобладает более устойчивая *транс*-форма. Превращение ее в менее устойчивые «скошенные» формы может осуществляться при затрате определенной энергии, например при нагревании вещества. Поэтому при повышении температуры содержание «скошенных» форм возрастает (о чем, например, свидетельствует возрастание дипольного момента дихлорэтана с повышением температуры).

Строго говоря, любая органическая молекула, имеющая определенную стереохимическую конфигурацию, может существовать в виде различных конформаций. Теоретически количество конформаций для каждой такой молекулы может быть бесконечным, однако практически вещества состоят из динамической смеси молекул, находящихся в состояниях, которые отвечают наиболее энергетически выгодным конформациям.

В связи с этим имеется определенная связь между физическими свойствами и реакционной способностью вещества, с одной стороны, и тем, в виде каких конформаций существуют молекулы этого вещества.

Выяснение зависимости физических и химических свойств вещества от конформации называется *конформационным анализом* *.

* См. обзор: Н. Н. Лау. *Angew. Chem.*, 73, Nr. 12, 423, 1961.



П Р О Е К Ц И И

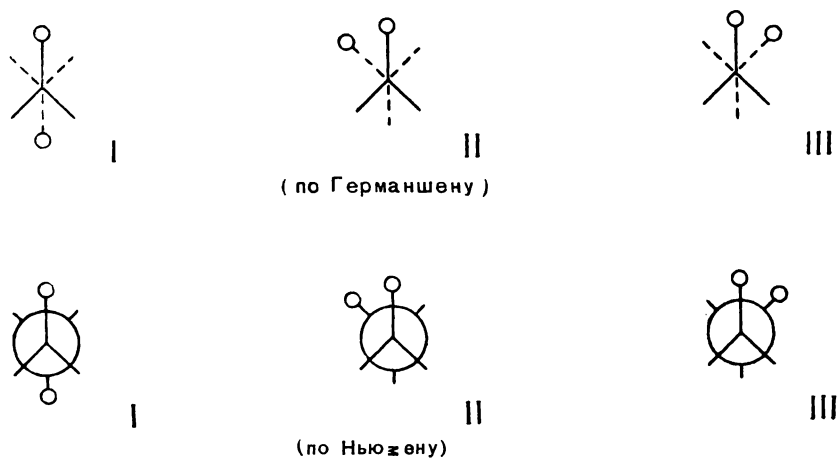


Рис. 4. Конформации молекулы дихлорэтана

КОНФОРМАЦИИ АЛИЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Из тетраэдрической модели атома углерода следует, что нормальные углы между валентностями атома углерода равны $109^{\circ}28'$. Естественно предположить, что любое изменение нормальных валентных углов будет связано с затратой энергии. Эта идея была положена А. Байером в основу так называемой *теории напряжения*.

Согласно теории напряжения Байера, легкость образования алициклов (соединений, в молекулах которых имеются кольца, составленные из насыщенных атомов углерода) и их устойчивость зависят от того обстоятельства, в какой степени валентные углы в цикле отличаются от $109^{\circ}28'$, т. е. от нормального валентного угла. Чем эти углы ближе к нормальному, тем цикл устойчивее и тем легче он образуется.

Согласно теории напряжения Байера, из трех углеродных циклов: циклопропанового, циклобутанового, циклопентанового — первый является наиболее, а последний — наименее напряженным (рис. 5). Экспериментальные факты вполне согласуются с этим выводом.

Однако теория напряжения Байера учитывает только деформацию нормальных валентных углов углерода, но не учитывает отталкивания атомов водорода соседних групп CH_2 . А между тем в молекулах алициклов взаимное расположение атомов отвечает самому невыгодному энергетическому состоянию («заслоненные» конформации).

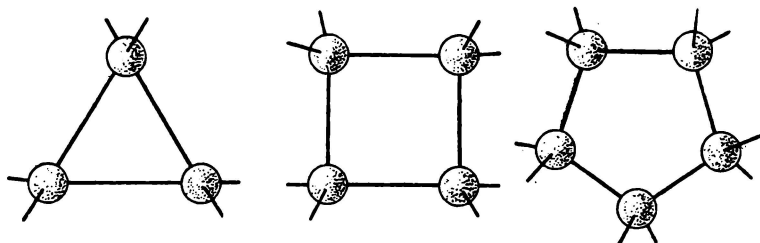


Рис. 5. Углеродные скелеты молекул циклопропана, цикlobутана и цикlopентана

Вследствие этого обстоятельства в молекулах алициклов, кроме байеровского напряжения, существует еще *торсионное* (поворачивающее) *напряжение*, стремящееся вывести молекулу из энергетически невыгодного конформационного состояния.

В молекулах цикlobутана и цикlopентана, где друг другу противостоят четыре или пять пар атомов водорода, торсионное напряжение настолько значительно, что углеродное кольцо уже не может оставаться плоским.

Так, например, в молекуле цикlopентана один из углеродных атомов находится вне плоскости кольца. При этом каждый из пяти атомов углерода выступает из плоскости цикла поочередно (со скоростью конформационных взаимопревращений). Отклонение от плоскости составляет около 0,2—0,3 Å.

Конечно, при выходе атома углерода из плоскости цикла возрастает байеровское напряжение, однако оно с избытком компенсируется благодаря тому, что одна из невыгодных заслоненных конформаций частично приближается к более выгодной — скошенной конформации.

Циклогексан, в молекуле которого имеется кольцо из 6 атомов углерода, и высшие циклы не могут быть плоскими без значительного изменения валентных углов.

Для шестичленного цикла возможны две формы без байеровского напряжения: форма «ванны» (C-форма) и форма «кресла» (Z-форма).

В обеих этих формах сохраняются нормальные валентные углы. Однако тем не менее энергетически «ванна» и «кресло» неравноценны.

Рассмотрение пространственных моделей этих двух форм показывает, что «кресло» построено из шести «скошенных» конформаций, а «ванна» из четырех скошенных и двух энергетически невыгодных — «заслоненных» конформаций. Невыгодные «заслоненные» конформа-

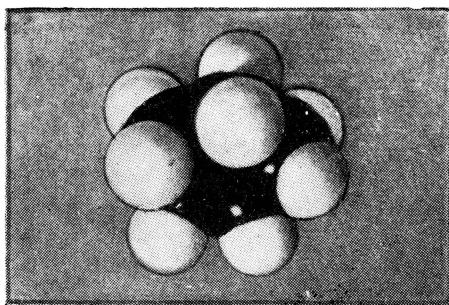


Рис. 6. Модель молекулы цикlopентана

ции хорошо видны на модели С-формы циклогексана по Стюарту—Бриггебу, изображенной на рис. 8. Поэтому форма кресла энергетически выгоднее (как показывает подсчет, на 5—6 ккал).

Циклогексан в обычных условиях почти целиком состоит из молекул в Z-форме. При повышении температуры равновесное содержание невыгодной С-формы в циклогексане, естественно, увеличивается.



Рис. 7. Две формы молекулы циклогексана («ванна» и «кресло») без байеровского напряжения

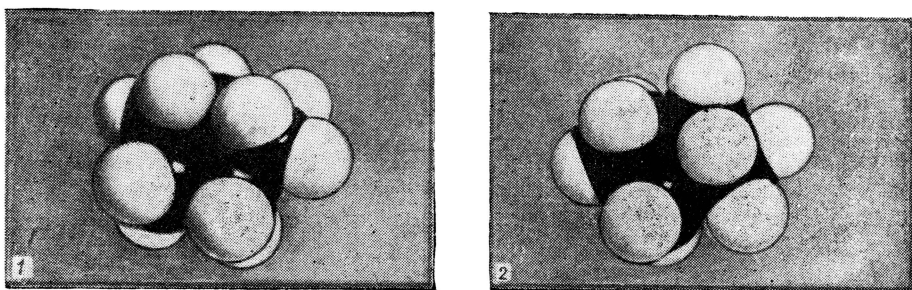


Рис. 8. Энергетически невыгодные «заслоненные» конформации (1 и 2) С-формы молекулы циклогексана

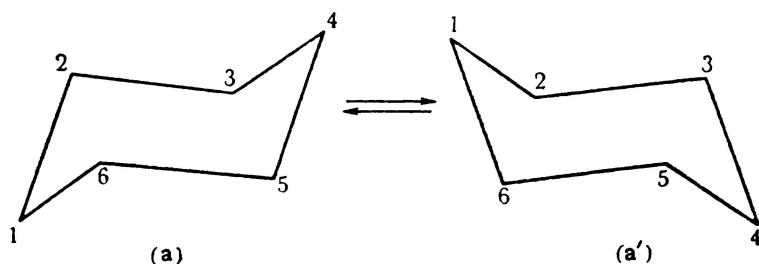


Рис. 9. Колебания внутри Z-формы молекулы циклогексана

Следует отметить, что внутри Z-формы молекулы за счет вращения вдоль углерод-углеродных связей со скоростью конформационных превращений происходят непрерывные колебания типа показанных на рис. 9.

В результате указанных колебаний, однако, конформация вещества не меняется (ибо исходная (a) и конечная (a') конформации идентичны).

Возможность двух различных конформаций для циклогексановой молекулы в форме кресла появляется, однако, при замещении одного

из атомов водорода на какой-либо другой атом. Причина этого явления заключается в следующем.

Если рассмотреть пространственные направленности связей углерод—водород в *Z*-форме, то эти связи можно разделить на 2 группы: связи, направленные к периферии молекулы, называемые *экваториальными связями (e-связи)*, и связи, параллельные оси симметрии, называемые *аксиальными (осевыми)*, или *полярными*, связями (*a-связи*).

Распределение этих связей видно на рис. 10.

Для молекулы циклогексана оба атома водорода, обозначаемые заштрихованными и незаштрихованными кружками, одинаковы, так

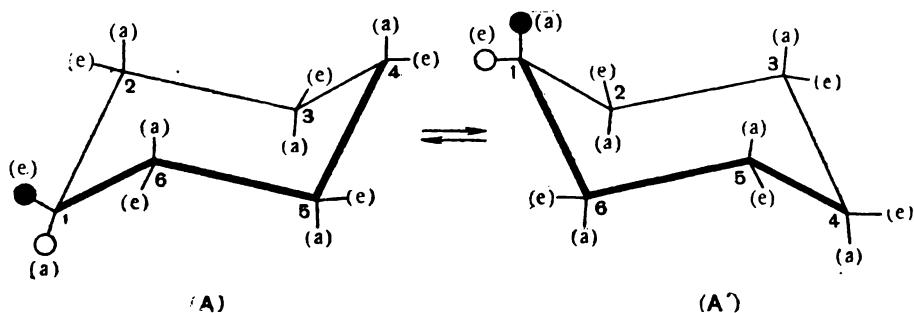


Рис. 10. Пространственная направленность связей углерод — водород в *Z*-форме

как обе конформации (*a* и *a'*) идентичны. Однако если заменить атом водорода на какой-либо заместитель (атом хлора, метильная группа и др.), то в зависимости от того, находится ли заместитель в аксиальном или экваториальном положении, одна из конформаций будет энергетически выгоднее и при обычных условиях будет преобладающей. Как правило, это экваториальная форма. Причина заключается в том, что если заместитель (всегда имеющий больший ван-дер-ваальсов радиус, чем у водорода) вступает в *a*-положение, то он заметно приближается к атомам водорода в положениях 2 и 6, в результате чего начинает сказываться действие сил отталкивания. В случае вступления заместителя в *e*-положение указанного взаимодействия не будет.

Конформационный анализ в алициклическом ряду имеет огромное значение для расшифровки структуры и направленного стереоспецифического синтеза сложных природных веществ.

ОПТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ БЕЗ АСИММЕТРИЧЕСКОГО АТОМА УГЛЕРОДА

Скорость превращения различных конформаций друг в друга уменьшается с понижением температуры.

При достаточно низких температурах вращение вокруг простой углерод-углеродной связи настолько затормаживается, что молекулы, обладающие различной конформацией, теряют возможность превращаться друг в друга.

Вместе с тем заторможенность вращения зависит также от размеров атомов (или групп атомов), связанных с двумя углеродами C—C, вокруг простой связи которых происходит вращение.

Известны случаи настолько заторможенного вращения вокруг про-

стой углерод-углеродной связи, что поворотные изомеры удается изолировать в индивидуальном состоянии и при обычных условиях.

Так, например, обстоит дело в случае производных бифенила, изображенных на рис. 11.

Как видно из рисунка, конфигурации *A* и *B* относятся друг к другу как несимметричный предмет к своему зеркальному изображению; другими словами молекулы *A* и *B* — оптические антиподы.

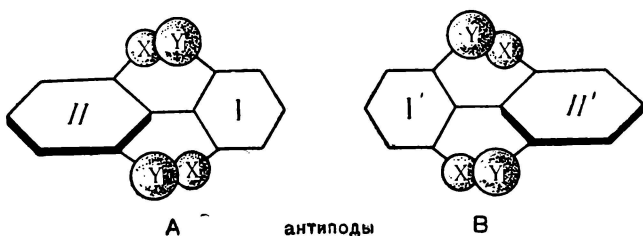


Рис. 11. Поворотные изомеры производных бифенила

Вследствие большого объема заместителей *X* и *Y* свободное вращение бензольных колец (*I* и *II*) вокруг связывающей их простой связи невозможно.

Поэтому конфигурации *A* и *B* не превращаются друг в друга при обычных условиях и соединения такого рода могут быть расщеплены на устойчивые антиподы.

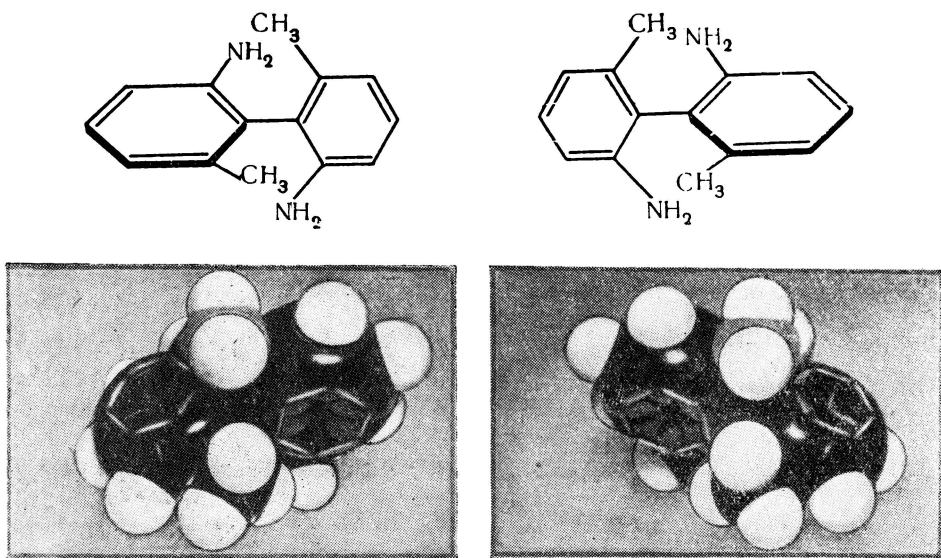


Рис. 12. Формулы и модели молекул атропоизомеров *o,o'*-диамино-*o,o'*-дитолила

Так, например, было расщеплено на оптические антиподы соединение, называемое *o,o'*-диамино-*o,o'*-дитолилом (рис. 12) и многие другие.

Таким образом, молекула, расположенная в двух плоскостях, при определенном характере и размещении заместителей не будет иметь

плоскости симметрии. Для таких молекул возможны две зеркальные пространственные структуры. В этих случаях вещество можно разделить на оптические антиподы.

Этот вид оптической изомерии, связанный с невозможностью свободного вращения из-за пространственных препятствий, называется *атропиоизомерией* (тропо — греч. «вращаю», а — отрицание).

Применительно к изучению органических веществ стереохимическая теория дала чрезвычайно плодотворные результаты. В громадном большинстве случаев, особенно поскольку это касается стереоизомерии соединений, содержащих асимметрические атомы углерода, предсказания, сделанные на основе этой теории, блестяще оправдались и дали ряд новых надежных методов исследования органических веществ.

При данном определенном составе молекул взаимное расположение атомов в пространстве является вторым по важности фактором (после последовательности химической связи атомов), определяющим химические и физические свойства вещества.

Поэтому можно расширить бутлеровское понятие химического строения, включив в него также пространственное строение молекулы. В этом случае сохраняет силу положение теории химического строения, согласно которому свойства вещества определяются его химическим строением.

СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ТЕОРИИ ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ. ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ *

Согласно общему положению теории химического строения, химические свойства вещества находятся в зависимости от химического строения его молекул. Изучение физических свойств соединений показало, что и физические свойства веществ находятся в тесной зависимости от строения молекул.

Физические методы исследования стали ценным дополнением химических методов исследования веществ. Использование физических методов оказывается особенно плодотворным в тех случаях, когда применение химических методов для определения строения веществ затруднительно или невозможно, а именно тогда, когда не может быть осуществлен принцип возможно малого изменения строения при химических реакциях.

Физические методы исследования дают весьма ценные результаты также в тех случаях, когда приходится устанавливать тонкие различия в характере связей между атомами вещества, которые обуславливают характерные различия в реакционной способности, наблюдаемые, например, в ароматических молекулах и в молекулах с сопряженными связями. Успех физического исследования в этих случаях обусловлен главным образом тем, что молекула в ходе такого исследования не изменяется, сохраняет свое строение.

Наконец, физическое исследование, применяемое в дополнение к химическому, значительно сокращает путь установления строения изо-

* За исключением определения теплот сгорания и молекулярной рефракции, в этом разделе дается общая характеристика только новейших физических методов, возникших в последние три-четыре десятилетия.

мерных веществ. Так как величины, характеризующие физические свойства вещества, различны для разных изомеров, точное определение некоторых физических свойств, как например удельного веса, показателя лучепреломления и др., часто позволяет сделать выбор между несколькими возможными структурными формулами изомерных веществ.

В последние десятилетия значение методов исследования чрезвычайно возросло вследствие успехов, достигнутых в теоретическом обосновании зависимости между строением и физическими свойствами. Возникшие новейшие физические методы исследования органических соединений (определение дипольных моментов, рентгенография, электронография, спектроскопия и др.) значительно углубили наши представления о строении органических молекул и тем самым существенно обогатили теорию химического строения.

ТЕПЛОТЫ СГОРАНИЯ

Измерение теплот сгорания, проводимое калориметрическим путем, дает возможность определить энергию образования органических соединений. Метод находит наиболее широкое применение при исследовании углеводородов. Так, например, зная теплоту сгорания углеводорода C_nH_{2n+2} , значения теплот сгорания n атомов углерода (реакция $C + O_2 \rightarrow CO_2$), $n+1$ молекул H_2 (реакция $H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$) и количество энергии, необходимое для получения свободных атомов углерода и водорода (теплота сублимации алмаза и энергия диссоциации молекулы водорода), можно вычислить теплоту образования молекул углеводорода из свободных атомов углерода и водорода. Определив эту величину для нескольких предельных углеводородов (по крайней мере для двух), можно вычислить энергию связей $C—C$ и $C—H$, считая, что ее значение не изменится при переходе от одного углеводорода к другому. Если вычислить энергию образования какого-либо другого углеводорода как сумму найденных ранее величин энергии связей $C—C$ и $C—H$, а затем определить эту энергию экспериментальным путем, получается хорошее совпадение результатов.

Это показывает, что энергия связей обладает свойством аддитивности.

Отклонения от аддитивности энергий связей встречаются особенно часто у веществ, содержащих сопряженные двойные связи, это указывает на определенные особенности в химическом строении молекул таких соединений. Характер этих особенностей можно выяснить, применяя для исследования различные химические и физические методы. Значения теплот образования ряда органических соединений приведены на стр. 665 (Приложения, табл. 1)*.

В. М. Татевский [15] показал, что энергии образования углеводородов могут быть вычислены точнее в том случае, если вместо трех типов углерод-углеродных связей ($C—C$, $C=C$, $C\equiv C$) и одного типа $C—H$ -связи ввести более детальную классификацию углерод-углеродных и углерод-водородных связей, учитывая валентные состояния химически связанных углеродных атомов.

Им введены типы связей для углеводородов жирного и жирно-ароматического рядов.

Типы связей дают возможность классифицировать химические связи данной кратности (простые, двойные, тройные) в зависимости от валентного состояния атомов, образующих данную связь.

* Приложения см. в конце книги.

Стремясь учесть влияние атомов, непосредственно не связанных с атомами, образующими рассматриваемую химическую связь, В. М. Татевский ввел представление о подтипах для каждого типа связей.

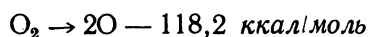
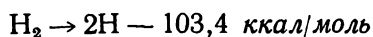
Критерием для выделения подтипов явился характер тех атомов, которые непосредственно связаны с одним из двух атомов, образующих рассматриваемую химическую связь, т. е. характер ближайшего окружения связи.

Выделение типов и подтипов различных углерод-углеродных связей позволило В. М. Татевскому вычислять энергии образования углеводородов во многих случаях точнее, чем это было возможно ранее по грубой аддитивной схеме, учитывающей только 3 типа углерод-углеродных связей (простые, двойные и тройные) и один тип C—H-связей.

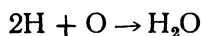
Использование вышеизложенных представлений о типах и подтипах связей позволило В. М. Татевскому вычислять также молекулярные рефракции и молекулярные объемы целого ряда углеводородов с большей точностью, чем это было возможно до сих пор.

Эмпирические значения энергий связей в двухатомных молекулах равны энергиям диссоциации, а поэтому могут быть определены непосредственным измерением последних термохимическим (или спектроскопическим) путем. В случае многоатомной молекулы термохимическим путем непосредственно определяют сумму энергий всех связей в молекуле как теплоту полной диссоциации молекулы на атомы. Определение энергии отдельных связей в этих случаях можно проиллюстрировать на примере определения энергии связи O—H.

Из теплоты образования газообразной воды из элементов (57,82 ккал/моль) и теплот диссоциации водорода и кислорода



следует, что теплота реакции



равна 220,32 ккал/моль ($103,4 + \frac{118,2}{2} + 57,82 = 220,32$). Эта величина

равна сумме энергий, которые нужно затратить, чтобы оторвать сначала один, а затем другой атом водорода от кислорода, т. е. разорвать обе связи O—H. Эти энергии хотя и неодинаковы, но близки друг к другу. Энергию связи O—H в воде обычно считают равной 110,2 ккал/моль.

Аналогичным путем определяют значения энергий связей в других многоатомных молекулах, где все связи одинаковы.

На стр. 667 (Приложения, табл. 2) приведены значения энергий ординарных и кратных связей; теплоты образования элементов в стандартных состояниях из одноатомных газов приведены там же (Приложения, табл. 3).

Следует отметить, что значения энергий связей для органических соединений являются значительно более достоверными, чем для неорганических. Это объясняется тем, что в органической химии имеется большее разнообразие молекул при сравнительно небольшом числе разных связей, в то время как в неорганической химии экспериментальных данных значительно меньше при большем разнообразии атомов и связей. В связи с этим установление значения энергии какой-либо связи в неорганических соединениях связано с большими трудностями, чем в органических соединениях.

МОЛЕКУЛЯРНАЯ РЕФРАКЦИЯ

Одним из наиболее важных, распространенных и доступных методов физического исследования органического вещества является определение показателя преломления и молекулярной рефракции.

Молекулярная рефракция является функцией показателя преломления и удельного веса вещества.

Для ее вычисления используется формула, теоретически обоснованная Лоренц-Лорентцом:

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

где n — показатель преломления, d — плотность. Показатель преломления и плотность измеряются при одинаковой температуре.

Недостаток молекулярной рефракции как физико-химической характеристики органических веществ заключается в том, что она не вполне независима от температуры; при повышении температуры она несколько возрастает, хотя различия в молекулярных рефракциях одного и того же вещества, определенных при различных температурах, ничтожны, не превышают 0,001 для 10°.

Молекулярная рефракция может быть вычислена как сумма атомных рефракций.

Однако молекулярная рефракция не является строго аддитивной функцией атомных рефракций, она зависит от строения, от характера связей атомов. Поэтому для аддитивного вычисления молекулярной рефракции не пользуются значениями атомных рефракций, найденными для свободных элементов, а применяют условные величины и поправки.

Так, например, для атома кислорода приходится вводить три различных значения атомной рефракции в зависимости от того, входит ли кислород в состав гидроксильной, эфирной или карбонильной групп. Для атома углерода новые атомные рефракции в зависимости от того, связан ли он простой, двойной или тройной связью, не вводятся, а дается инкремент для двойной $C=C$ и тройной $C \equiv C$ связей.

На стр. 668 (Приложения, табл. 4) приведены атомные рефракции, вычисленные Эйзенлором для желтой линии D натрия (длина волны $\lambda=5890\text{Å}$) и для линий водорода H_α ($\lambda=6583\text{Å}$), H_β ($\lambda=4861,5\text{Å}$) и H_γ ($\lambda=4360,6\text{Å}$).

Значения экспериментально найденных (расчет по формуле Лоренц-Лорентца) молекулярных рефракций, с одной стороны, и полученных с помощью аддитивной схемы, с другой — обычно совпадают с точностью до двух—четырех десятых во втором знаке. Так, например, экспериментально найденные MR_D^{20} и вычисленные по аддитивной схеме (даны в скобках) для n -пентана, n -гексана и пентена-2 равны соответственно 25,27 (25,29), 29,92 (29,91), 24,85 (24,82).

Следует иметь в виду, что инкременты кратных связей не всегда сохраняют постоянные значения. Часто изменение взаимного расположения кратных связей вызывает изменение этих инкрементов, называемое *экзальтацией*. Так, например, наличие в молекуле сопряженных кратных связей всегда вызывает экзальтацию молекулярной рефракции. (В случае гексадиен-1,3-она, например, равна $31,17 - 30,63 = 0,54$; в случае гексадиена-2,4: $31,17 - 30,56 = 0,61$; в случае бензола: $26,31 - 26,19 = 0,12$ и т. п.).

Вычисление молекулярных рефракций во многих случаях позволяет уточнить строение органического вещества, а иногда сделать выбор между несколькими изомерами. Кроме того, величина молекулярной рефракции позволяет судить о чистоте полученного соединения с известным строением.

Молекулярная рефракция является непосредственной мерой поляризуемости молекулы, т. е. подвижности зарядов под влиянием внешнего электрического поля (возбуждение светом, электрическим полем другой молекулы и т. д.). Зависимость между поляризуемостью и молекулярной рефракцией выражается уравнением

$$MR = \frac{4\pi}{3} N\alpha,$$

где MR — молекулярная рефракция, N — число Авогадро, α — поляризуемость.

Величина поляризуемости имеет существенное значение не только для характеристики строения молекулы, но и для понимания течения химических реакций.

ДИПОЛЬНЫЕ МОМЕНТЫ

Молекула называется полярной, если в ней центры тяжести положительных и отрицательных электрических зарядов не совпадают, а находятся на некотором расстоянии друг от друга. Величина поляризации молекулы может быть охарактеризована дипольным моментом *

$$\mu = el,$$

где μ — дипольный момент, e — заряд, l — расстояние между центрами тяжести зарядов.

Определение дипольных моментов обычно основано на измерениях молекулярной поляризации и молекулярной рефракции, т. е. в конечном счете на измерениях диэлектрической постоянной и показателя преломления исследуемого вещества.

Наиболее важными являются два метода измерения дипольных моментов. Один из них основан на зависимости молекулярной поляризации от температуры, выражающейся формулой Дебая:

$$P = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \cdot \frac{M}{\rho} = \frac{4\pi}{3} N \left(\alpha + \frac{\mu^2}{3kT} \right),$$

где P — молекулярная поляризация дипольного газа, ϵ — диэлектрическая постоянная, M — молекулярный вес, ρ — плотность, N — число Авогадро, α — поляризуемость молекулы (коэффициент поляризации), μ — дипольный момент, k — постоянная, T — температура.

Результат измерений диэлектрической постоянной при различных температурах представляют графически в виде прямой линии

$$P = a + \frac{b}{T}$$

(в координатах P и $\frac{1}{T}$). Из угла наклона этой прямой к оси $\frac{1}{T}$, тан-

* Величина дипольного момента выражается в так называемых единицах Дебая. Единица Дебая равна 10^{-18} электростатических единиц; она обозначается буквой D .

генс которого (b) равен $\frac{4\pi}{9} \cdot \frac{N}{K} \mu^2$, определяют величину дипольного момента:

$$\mu = 0,0127 \sqrt{b} \cdot 10^{-18} \text{ абс. ед.}$$

Так как точность измерения дипольного момента по этому методу зависит от точности определения угла наклона прямой $P = a + \frac{b}{T}$, то обычно приходится проводить измерения в достаточно широком температурном интервале.

Если эти измерения сопряжены со значительными экспериментальными трудностями, то применяют другой метод, позволяющий определять дипольный момент при постоянной температуре.

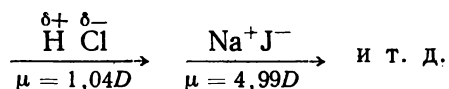
В этом случае из формулы

$$P - MR = \frac{4\pi}{9} \cdot \frac{N}{kT} \mu^2,$$

выражающей зависимость дипольного момента от молекулярной поляризации и молекулярной рефракции, т. е. в конечном счете от показателя преломления и диэлектрической постоянной при определенной (постоянной) температуре, легко определить величину дипольного момента:

$$\mu = 0,0127 \sqrt{(P - MR) T} \cdot 10^{-18} \text{ абс. ед.}$$

Дипольный момент — величина векторная; условно принято, что он направлен от положительного заряда к отрицательному, например:

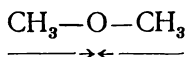


Суммарный дипольный момент многоатомных молекул в большинстве случаев можно разложить по отдельным связям, используя векторную схему аддитивности. Таким путем удалось определить дипольные моменты отдельных связей.

На стр. 669 (Приложения, табл. 7) приведены значения дипольных моментов различных связей; дипольные моменты сопоставлены с межатомными расстояниями и разностями в электроотрицательностях*.

Измерение дипольных моментов органических соединений дает возможность определить полярность различных групп атомов и в целом ряде случаев установить или уточнить конфигурацию молекулы.

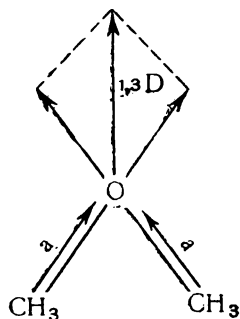
Так, например, определение дипольного момента диметилового эфира показывает, что два атома углерода и атом кислорода не расположены на одной прямой, так как в этом случае дипольный момент был бы равен нулю вследствие взаимной компенсации двух одинаковых, противоположно направленных дипольных моментов связей между метильными группами и кислородом:



* См. стр. 78.

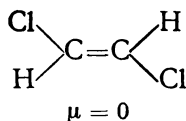
В действительности же дипольный момент молекулы диметилового эфира равен $1,3 D$, и, следовательно, эта молекула имеет изогнутую форму.

Дипольный момент диметилового эфира может быть представлен как результат сложения двух векторов (а) (дипольных моментов связей $\text{CH}_3\text{—O}$) по правилу параллелограмма.

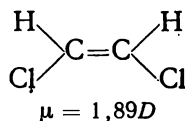


Измерение дипольных моментов часто дает возможность легко отличать *цис*- и *транс*-изомеры.

Так, например, *транс*-дихлорэтилен



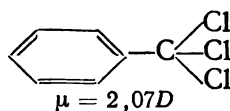
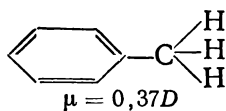
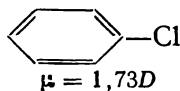
у которого векторы дипольных моментов всех связей C—Cl и C—H взаимно компенсируются, не имеет дипольного момента, в то время как *цис*-дихлорэтилен



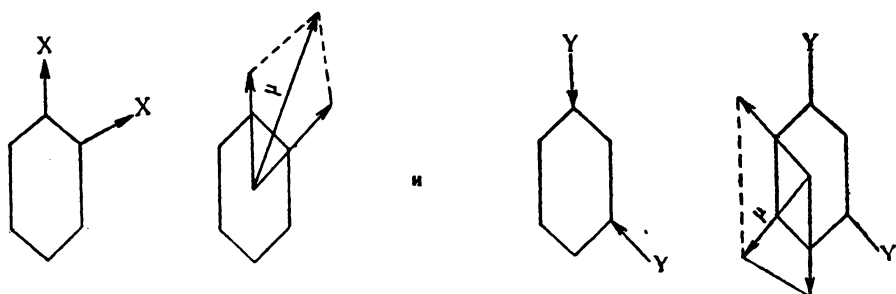
имеет дипольный момент.

Измерение дипольных моментов оказывает большую помощь при определении строения производных бензола и других ароматических углеводородов.

Дипольный момент бензола, молекула которого совершенно симметрична, равен нулю. Монозамещенные бензола имеют дипольный момент, например:

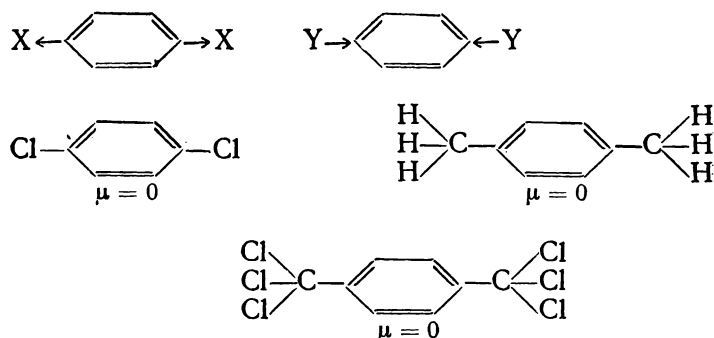


Орто- и метадизамещенные бензола с двумя одинаковыми заместителями также имеют определенные дипольные моменты



Так, например, дипольный момент *o*-динитробензола равен $6,0D$, *м*-динитробензола $3,79D$, *о*-ксилола $0,55D$, *м*-ксилола $0,4D$.

Наоборот, парадизамещенные с двумя одинаковыми заместителями обычно не имеют дипольных моментов, что является лишним доказательством плоского строения бензольного кольца



Однако известен ряд случаев, когда *п*-дизамещенные бензола с идентичными заместителями имеют значительный дипольный момент. Причина этого заключается в поворотной изомерии.

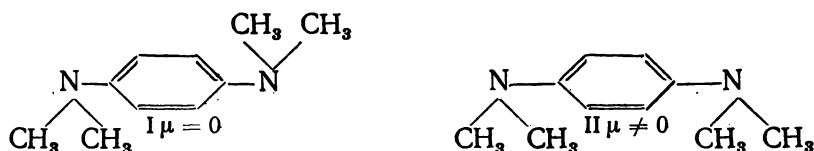
Так, например, *п*-дихлорметилбензол имеет $\mu = 2,2D$. Это объясняется тем, что свободное вращение групп CH_2Cl вокруг простой связи может приводить к возникновению любых конфигураций между предельными структурами I и II, из которых только структура I неполярна:



Совершенно аналогичной причиной обусловлено наличие дипольного момента у эфиров терефталевой кислоты ($\mu = 2,2D$)



n-фталальдегида ($\mu = 2,35D$), *n*-фенилендиамина ($\mu = 1,5D$) и его тетраметильного производного ($\mu = 1,2D$)



Отсутствие дипольного момента у *n*-динитробензола указывает на полную идентичность атомов кислорода в нитрогруппе, так как в противном случае было бы возможно существование поворотных изомеров:



На стр. 671 (Приложения, табл. 9) приведены дипольные моменты некоторых соединений алифатического, ароматического и гетероциклического рядов.

ПАРАХОР

Метод паракхора применяется для суждения о строении молекул жидких веществ. Паракхором называется не зависящий от температуры постоянный коэффициент P в эмпирической формуле

$$\sqrt[4]{\sigma} = P(d - \delta),$$

где σ — поверхностное натяжение чистой жидкости, d — ее плотность, а δ — плотность пара.

Паракхор является аддитивной константой — суммой отдельных слагаемых, характеризующих атомы и группы атомов (радикалы) в молекуле, а также различные структурные особенности молекулы. На стр. 680 (Приложения, табл. 15) приведены атомные и структурные величины паракхора (по Сэгдену).

Паракхоры структурных элементов могут быть использованы для вычисления паракхора исследуемого химического соединения.

Примеры подсчета паракхоров

C_4H_{10}	$P = 4,8 \cdot 4 + 17,1 \cdot 10 = 190,2$ (найденный 190,3);
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$	$P = 4,8 \cdot 2 + 17,1 \cdot 7 + 12,5 = 141,8$ (найденный $139,9 \pm 0,3$);
$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$	$P = 4,8 \cdot 4 + 17,1 \cdot 8 + 20,0 \cdot 2 + 23,2 - 3,2 = 216,0$ (найденный 216,6).

Влияние изомерии на величину паракхора видно из следующих примеров:

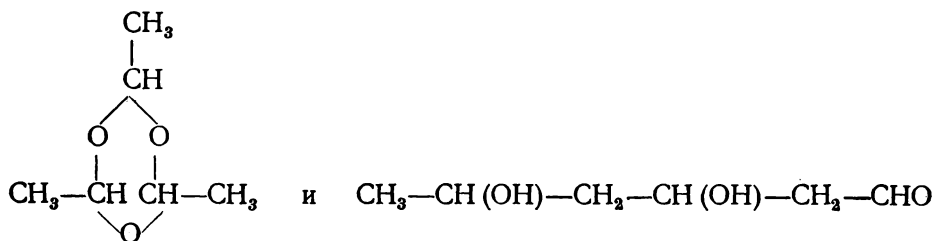
$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{---COOCH}_3 \end{array} \right.$	292,5
	$\left\{ \begin{array}{l} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_3 \end{array} \right.$	293,7
	$\left\{ \begin{array}{l} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \end{array} \right.$	295,3
	$\left\{ \begin{array}{l} (\text{CH}_3)_3\text{CHCOOC}_2\text{H}_5 \end{array} \right.$	292,9

$C_5H_{10}O$	$\left\{ \begin{array}{l} CH_3-CO-CH_2CH_2CH_3 \dots\dots\dots 238,0 \\ CH_3CH_2-CO-CH_2CH_3 \dots\dots\dots 236,8 \end{array} \right.$
$C_6H_{12}O$	$\left\{ \begin{array}{l} CH_3COCH_2CH_2CH_2CH_3 \dots\dots\dots 276,6 \\ CH_3CH_2COCCH_2CH_2CH_3 \dots\dots\dots 277,3 \end{array} \right.$
$C_7H_{14}O_2$	$\left\{ \begin{array}{l} CH_3CH_2CH_2CH_2COOCH_2CH_3 \dots\dots\dots 332,1 \\ (CH_3)_2CHCH_2COOCH_2CH_3 \dots\dots\dots 331,9 \\ CH_3CH_2CH_2COOCH_2CH_2CH_3 \dots\dots\dots 333,8 \\ (CH_3)_2CHCOOCH_2CH_2CH_3 \dots\dots\dots 332,6 \end{array} \right.$

Как видно, изомерия оказывает малое, но вполне определенное влияние на величину парахора. При современной точности измерений поверхностного натяжения эти влияния могут быть учтены.

Сравнивая вычисленное и измеренное значение парахора во многих случаях, можно судить о том, правильна ли структурная формула, приписываемая данному соединению.

Так, например, метод парахора показывает, что из двух возможных формул паральдегида правильной является первая. Вычисленное значение парахора для первого вещества равно 300,8, для второго 308,2. Парахор



определенный экспериментально, равен 298,7 и, следовательно, практически совпадает с вычисленным для циклического соединения.

Следует отметить, что парахор, в отличие, например, от рефракции или магнитной восприимчивости, не имеет прямого физического смысла.

СПЕКТРОСКОПИЯ

Спектры поглощения

В настоящее время для исследования строения органических веществ широко применяется изучение их инфракрасных, видимых и ультрафиолетовых спектров поглощения. Инфракрасные спектры связаны с колебательными и вращательными движениями атомов (точнее, ядер атомов), видимые и ультрафиолетовые спектры объяснены своим происхождением исключительно электронам.

Молекулярные спектры имеют значительно более сложную структуру по сравнению с атомными спектрами. Эта сложность молекулярных спектров обусловлена тем, что в процессах, связанных с оптическими переходами в молекуле, наряду с электронами участвуют и ядра, движение которых и находит свое отображение в инфракрасных спектрах. Ядра атомов в молекуле могут совершать два рода движений: вращательное движение вокруг центра тяжести молекулы и колебательное движение около некоторых положений равновесия. Оба рода движений

являются квантованными, что, в частности, проявляется в дискретной структуре молекулярных спектров.

Молекулярные спектры можно разделить на три класса: вращательные спектры, связанные с вращением молекулы; колебательные спектры, связанные с колебаниями ядер, и электронные спектры, связанные с движением электронов (электронные переходы). Первые два рода спектров лежат почти исключительно в инфракрасной области.

Если изучение атомных спектров дало ряд ценнейших сведений для создания теории атома, то изучение молекулярных спектров играет очень важную роль при исследовании строения молекул.

Изучение инфракрасных спектров нескольких тысяч молекул показало, что многие частоты колебания молекулы по существу являются частотами колебания очень маленьких групп атомов внутри молекулы. Эти частоты являются характеристическими для данных групп атомов и не зависят от остальной части молекулы. Этот факт имеет огромное значение для применения спектроскопии к изучению молекул, содержащих более трех или четырех атомов. Он является основой качественного анализа молекул и выяснения их структуры. С помощью спектроскопических исследований можно найти межатомные расстояния в молекулах, собственные частоты колебаний ядер и др. Эти данные (естественно, с одновременным теоретическим расчетом) вместе с данными рентгенографического и электронографического анализа и дипольными моментами дают возможность составить надежное детальное представление о строении молекул. Спектроскопическими методами можно определить энергию диссоциации молекул.

С помощью молекулярного спектрального анализа можно производить идентификацию химических соединений и измерение их концентрации.

Так как отдельным радикалам (например, OH , NH_2 , NO_2 , C_6H_5 и т. д.), а также отдельным связям внутри молекулы (например, $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}\equiv\text{C}$, $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}-\text{N}$ и т. д.) соответствуют определенные характеристические частоты в инфракрасных спектрах (мало изменяющиеся от соединения к соединению), то по инфракрасным спектрам можно судить о наличии в молекуле тех или иных радикалов или связей.

На стр. 677 (Приложения, табл. 10) приведены характеристические частоты колебаний групп атомов.

Имеется ряд преимуществ инфракрасных спектров по сравнению с видимыми и ультрафиолетовыми спектрами. Инфракрасные спектры богаче линиями, чем ультрафиолетовые, вследствие чего они дают больший экспериментальный материал. Они более чувствительны к изменениям в структуре молекул. Все органические соединения поглощают в инфракрасной области, в то время как многие из них прозрачны для видимых и ультрафиолетовых лучей. Наконец, инфракрасные спектры могут быть сняты для твердых веществ без применения растворителя, что часто является более удобным.

С другой стороны, работа с ультрафиолетовыми спектрами также имеет свои преимущества.

Так как многие жидкие вещества прозрачны для видимых и ультрафиолетовых лучей, то появляется возможность применять при снятии электронных спектров веществ широкий набор растворителей.

Далее следует отметить, что метод ультрафиолетовых спектров при благоприятных условиях значительно более чувствителен, чем метод инфракрасных спектров. Наконец, нужно иметь в виду еще одно (хотя

и временное) преимущество, заключающееся в том, что аппаратура для снятия видимых и ультрафиолетовых спектров значительно более совершенна, чем для инфракрасных.

КОМБИНАЦИОННОЕ РАССЕЯНИЕ СВЕТА

При облучении газа, жидкости или твердого тела достаточно мощным источником света с линейчатым спектром наряду с линиями, присущими спектру самого источника, в спектре рассеянного света наблюдаются новые смещенные по отношению к первым линии. Это явление, открытое в 1928 г. одновременно Л. И. Мандельштамом и Г. С. Ландсбергом в СССР и Раманом в Индии, носит название комбинационного рассеяния света, или эффекта Рамана.

Причина этого явления заключается в следующем: при освещении вещества монохроматическим светом с квантами $h\nu_0$ эти кванты поглощаются молекулами (расходятся на возбуждение их электронов), в результате чего сами молекулы становятся источником рассеянного света той же частоты (классическое рассеяние). Однако часть энергии падающего кванта $h\nu_0$ может расходоваться и на возбуждение колебаний частоты ω (собственные колебания внутри молекулы), и тогда в рассеянном свете появляются кванты меньшей величины: $h\nu_0 - h\omega$. Если квант $h\nu_0$ поглощается молекулой, в которой колебательный уровень уже был возбужден, то энергия этого возбуждения может добавиться к энергии кванта падающего света, и вследствие этого молекула излучает также кванты $h\nu_0 + h\omega$. В результате этого в спектре рассеяния наряду с основными линиями частоты ν_0 появляются симметрично расположенные по обеим их сторонам линии комбинационного рассеяния с частотами $\nu_0 \pm \omega$, расстояния от которых до основной линии падающего света ν_0 не зависят от ν_0 и соответствуют собственным частотам.

Наряду с линиями, соответствующими колебательным частотам, в спектре комбинационного рассеяния наблюдаются также линии, отвечающие вращательным квантам молекул. Таким образом, благодаря эффекту комбинационного рассеяния света, изучение структуры вращательных уровней молекул переносится из труднодоступной для изучения далекой инфракрасной области в легкодоступную для фотографирования область спектра.

При изучении комбинационного рассеяния света (как и при изучении инфракрасных спектров) было найдено, что каждая связь имеет свою характерную частоту, лишь незначительно изменяющуюся от соединения к соединению, например:

	см ⁻¹
C=C	1620
C≡C	1960
C=O	1720
C≡N	2249
C [∠] -H	2930
(алифатич.)	
C-H	3050
(ароматич.)	

Инфракрасная спектроскопия и комбинационное рассеяние света дополняют друг друга. Так, например, пульсация молекулы CCl₄ не проявляется в инфракрасном спектре, но обнаруживается в спектре

комбинационного рассеяния света; с другой стороны, пульсация ионов в кристаллической решетке хлористого натрия отражается в инфракрасном спектре и неактивна для спектра комбинационного рассеяния света.

Очень важно, что при помощи комбинационного рассеяния света можно обнаружить влияние соседних заместителей на ту или иную связь. Это можно, например, иллюстрировать на двойной связи $C=C$. Характеристическая частота этой связи однозначно изменяется с возрастанием степени алкилирования этилена

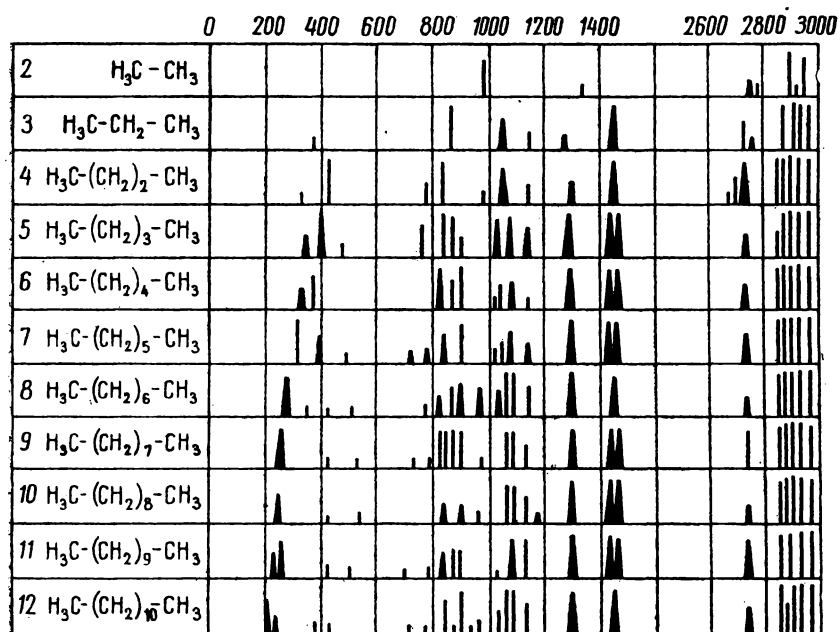
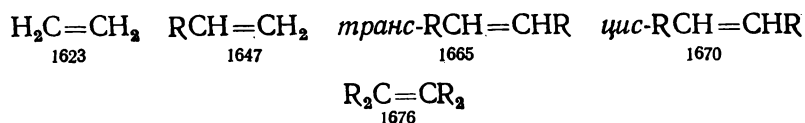


Рис. 13. Спектры комбинационного рассеяния света нормальных парафинов (этан — додекан)

Сопрежение с карбонильной группой всегда снижает частоту $C=C$ связи.

На рис. 13 приведены спектры комбинационного рассеяния света нормальных парафинов.

Из этих спектров особенно отчетливо видно, что частоты отдельных связей расположены в различных областях. Можно примерно выделить следующие четыре основные области частот:

- 200—600 cm^{-1} , связь $C=C$, деформационные колебания
- 700—1100 cm^{-1} , связь $C=C$, валентные колебания
- 1100—1500 cm^{-1} , связь $C-H$, деформационные колебания
- 2600—3600 cm^{-1} , связь $C-H$, валентные колебания

В последнее время метод комбинационного рассеяния света получил широкое применение для качественного и количественного анализа смесей углеводородов.

Характеристические групповые частоты колебаний атомов в спектрах комбинационного рассеяния света приведены на стр. 677 (Приложения, табл. 11).

РЕНТГЕНОГРАФИЯ

Этот метод применяется для исследования органических веществ главным образом в кристаллическом состоянии. Он основан на изучении дифракции рентгеновских лучей, проходящих через кристаллическую решетку вещества, которая играет роль системы дифракционных решеток.

С точки зрения геометрического расположения частиц всевозможные кристаллические решетки были сведены Е. С. Федоровым в 1891 г. к 230 типам и их комбинациям, число которых ограничено требованиями симметрии. Эти 230 типов решеток по своим элементам симметрии распадаются на 32 класса, которые в свою очередь можно разбить на 7 систем в соответствии с данными кристаллографии. В основе каждой системы лежит элементарная ячейка, последовательное повторение которой по трем пространственным координатам и образует пространственную решетку. Например, в основе кубической системы лежит кубическая элементарная ячейка, в основе гексагональной — ячейка с тремя осями a , b и c , образующими углы 90, 90 и 120° соответственно между осями a и b , b и c , a и c и т. д. Элементарная ячейка кристалла содержит целое число молекул. Это число обычно мало и ограничивается симметрией кристалла. Так, число молекул в элементарной ячейке ромбического кристалла обычно бывает 4, 8 или 16, моноклинного 2, 4 или 8 и т. д.

Рентгеновские лучи рассеиваются кристаллом неравномерно*. В тех направлениях, в которых молекулы кристалла рассеивают лучи в одной фазе, рассеянные лучи обладают большой интенсивностью. Наоборот, в тех направлениях, где рассеянные волны приходится горб к впадине, происходит погашение. В результате фотография картины рентгеновского рассеяния кристалла (рентгенограмма) состоит из пятен разной степени почернения (рис. 14).

Измеряя расстояния между пятнами рентгенограммы, можно определить размер и форму элементарной ячейки, а также молекулярный вес вещества по формуле:

$$Nm \cdot 1,65 \cdot 10^{-24} = \rho V,$$

где N — число молекул в элементарной ячейке, $m \cdot 1,65 \cdot 10^{-24}$ — вес молекулы, ρ — плотность вещества, V — объем элементарной ячейки.

Произведение Nm — число, кратное молекулярному весу. В зависимости от принадлежности кристалла к тому или иному виду симметрии N может обычно иметь два-три, а очень часто и одно значение. Большей частью молекулярный вес определяется однозначно. Для такого определения молекулярного веса требуется монокристалл весом всего лишь 10^{-4} г.

* Рентгеновские лучи рассеиваются на электронах, вследствие чего с их помощью можно определить положение «электронного центра атома»; последний обычно очень близок к положению ядра атома.

Рентгеноструктурный анализ дает возможность не только определить размеры, форму и симметрию элементарной ячейки, но и установить геометрическое строение самих молекул. Если исследователь уже имеет предварительное представление о строении и размерах молекулы, то во многих случаях возможно произвести выбор между несколькими стереохимическими конфигурациями молекулы. Часто уже абсо-

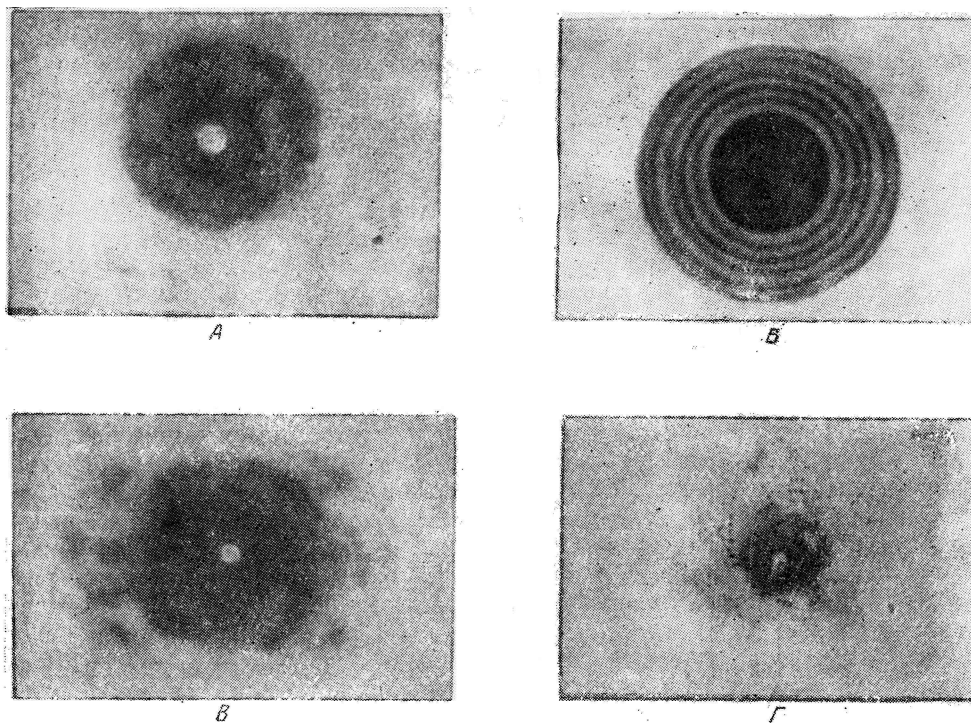


Рис. 14. Типичные рентгенограммы:

А — рентгенограмма аморфного вещества; Б — рентгенограмма порошка (крахмала); В — рентгенограмма волокна (саран); Г — рентгенограмма колебания монокристалла (γ -химотрипсин)

лютные значения постоянных элементарной ячейки налагают ограничения на размеры молекул.

Если все же возникает необходимость провести подробное исследование структуры молекулы, то это можно сделать, используя измерение интенсивностей пятен или колец рентгеновского спектра, так как эти величины определенным образом зависят от распределения атомов внутри элементарной ячейки. Таким образом удастся определить конфигурацию молекул и во многих случаях межатомные расстояния. Следует отметить, что рентгенографический метод не дает непосредственно положений атомов водорода; правда, большей частью эти положения могут быть вычислены из положений других атомов.

С помощью рентгенографического метода установлено, что расстояния между химически связанными атомами значительно меньше минимально возможных расстояний между атомами, принадлежащими

различным молекулам. На стр. 678 (Приложения, табл. 12) приведены ковалентные радиусы и ван-дер-ваальсовы радиусы элементов*.

Рентгеноструктурный анализ может оказать существенную помощь при установлении строения органических соединений.

Рентгеноструктурные исследования алмаза и ряда соединений типа CR_4 дали строгие экспериментальные подтверждения тетраэдричности связей у насыщенного углеродного атома, исследование многих ароматических соединений подтвердило плоское расположение атомов в молекулах этих соединений. Так, например, с помощью этого метода была установлена конфигурация ряда стероидов, расшифровано строение фталоцианина, из нескольких возможных формул пенициллина выбрана правильная, получены важные данные о строении высокополимерных соединений и т. д.

ЭЛЕКТРОНОГРАФИЯ

В основе метода лежит изучение дифракции электронов. Электронография как экспериментальный метод органической химии применяется главным образом для определения геометрического строения молекул. Таким путем удается непосредственно определить положение отдельных атомов, на основании чего можно рассчитать расстояния между химически связанными атомами, а также валентные углы, установить конфигурации определенных групп атомов, наименьшие расстояния между химически не связанными атомами и различные другие структурные параметры. Вследствие малой проникающей способности электронного пучка в твердом веществе электронографические исследования проводятся большей частью в газовой фазе, однако имеется ряд работ по дифракции электронов в тонких пленках органических высокомолекулярных веществ, имеющих аморфное или кристаллическое строение.

Электронографическим методом было исследовано более 300 органических веществ и в подавляющем большинстве случаев получены удовлетворительные результаты. Этим методом с большой степенью точности определены многие межатомные расстояния. На стр. 679 (Приложения, табл. 13 и 14) приведены величины межатомных расстояний, полученные экспериментальным путем.

Особенно интересные результаты получены при исследовании строения фторсодержащих органических соединений. Так, было показано, что длина связи $C-F$ в монофторидах на 0,05—0,06 Å больше, чем в полифторидах. В дальнейшем было установлено, что введение атомов фтора изменяет длину соседних связей. Так, в полифторэтанах расстояние между атомами углерода меньше, чем в незамещенном этане. В трифторуксусной кислоте расстояние $C-C$ равно 1,48 Å, в то время как в самой уксусной кислоте оно составляет 1,54 Å.

Достоинством электронографического метода является то, что он дает возможность непосредственно определять межатомные расстояния, а сопоставляя расстояния между атомами в соединении с его химическими свойствами, можно делать существенные выводы о строении молекулы.

* Ковалентный радиус — половина длины связи двух одинаковых атомов; ван-дер-ваальсов радиус — половина расстояния между двумя ближайшими одинаковыми атомами в двух соседних молекулах. Подробно см. стр. 66—67.

При помощи электронографического метода было доказано линейное строение молекул CO_2 , CS_2 ($\text{O}=\text{C}=\text{O}$, $\text{S}=\text{C}=\text{S}$), что согласуется с отсутствием у них дипольного момента, тетраэдрическое строение CCl_4 , $\text{C}(\text{CH}_3)_4$ и др. в соответствии со стереохимической теорией, пирамидальное — у NH_3 , PH_3 , октаэдрическое — у SF_6 , кубическое — у OsF_8 . Электронографическим методом было найдено, что молекулы бензола, гексаметилбензола и других подобных соединений представляют собой плоские шестичленные кольца. Все эти результаты подтверждают данные, которые были получены ранее при исследовании химических и различных физических свойств органических соединений.

НЕЙТРОНОГРАФИЯ

Этот метод, основанный на дифракции нейтронов, возник лишь в самое последнее время и еще не нашел заметного применения при исследовании органических веществ. Аппаратура состоит из достаточно мощного источника нейтронов, в качестве которого может служить ядерный реактор (котел), и нейтронного спектрометра. Имеющиеся различия в механизме рассеяния отдельными атомами нейтронов, электронов и рентгеновских лучей позволяют рассчитывать на то, что нейтронографический анализ может оказаться полезным как раз в тех случаях, когда рентгенографический и электронографический методы не дают хороших результатов. В частности, нейтронографический анализ позволит непосредственно определять положение атомов водорода*. Можно думать поэтому, что данный метод принесет большую пользу в тех случаях, когда для выяснения строения органических соединений важно точно знать положение водородных атомов.

МАГНИТНАЯ ВОСПРИИМЧИВОСТЬ**

Магнетохимический, или магнетометрический, метод исследования строения молекулы по своему характеру очень близок к методу парахора и рефрактометрическому методу.

Метод основан на том, что магнитная восприимчивость*** χ_m в первом приближении аддитивно складывается из атомных восприимчивостей χ_a , подобно тому как молекулярная рефракция складывается из атомных рефракций. Во втором приближении к сумме атомных восприимчивостей добавляется некоторое «конститутивное» слагаемое — инкремент λ , который отражает особенности строения данной молекулы (наличие кратных связей и т. п.).

Магнитная восприимчивость молекулы выражается формулой

$$\chi_m = \sum \chi_a + \lambda.$$

На стр. 680 (Приложения, табл. 16) приводятся значения атомных магнитных восприимчивостей и инкременты некоторых простейших связей.

Расчет молекулярных магнитных восприимчивостей может быть проиллюстрирован на примере нормального гексана и хлористого бензола.

* Этим методом, например, удалось установить расположение атомов водорода льда [16].

** Ряд исчерпывающих обзоров см. [17—21].

*** Магнитная восприимчивость определяется отношением магнитной поляризации вещества к напряженности приложенного магнитного поля.

В нормальном гексane имеется 6 атомов углерода и 14 атомов водорода, соединенных простыми связями, для которых $\lambda=0$. Следовательно,

$$\chi_m = 6\chi_C + 14\chi_H = -(6 \cdot 6,00 + 14 \cdot 2,93) \cdot 10^{-6} = -77,0 \cdot 10^{-6}.$$

Эксперимент дает величину $-77,1 \cdot 10^{-6}$.

В случае хлористого бензоила магнитная восприимчивость составит

$$\begin{aligned} \chi_m &= 7\chi_C + 5\chi_H + \chi_O + \chi_{Cl} + 6\lambda_{C_1} + \lambda_{\text{с трет}} = \\ &= -(7 \cdot 6,00 + 5 \cdot 2,93 - 1,73 + 20,1 + 1,44 + 1,29) \cdot 10^{-6} = -77,8 \cdot 10^{-6}. \end{aligned}$$

Экспериментально найдено $-77,9 \cdot 10^{-6}$. Магнетометрические измерения могут иметь серьезное значение при определении строения органических соединений.

Следует отметить, что изучение магнитных свойств играет важную роль в химии свободных радикалов; наличие свободных неспаренных электронов у последних обуславливает наличие постоянного магнитного момента, вследствие чего свободные радикалы обладают парамагнитными свойствами. Таким образом, парамагнетизм можно рассматривать как физическое свойство, являющееся надежным критерием свободнорадикального характера органического соединения.

ПАРАМАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС

Принцип метода парамагнитного резонанса основан на том, что парамагнитные вещества, помещенные в магнитное поле, могут давать характеристические спектры поглощения. По этим спектрам можно судить о возникновении и свойствах свободных органических радикалов. Метод открыт Завойским в 1945 г. [22].

Теория явления достаточно сложна, многие особенности тонкой структуры парамагнитных спектров до настоящего времени остаются непонятными.

Качественные основы теории заключаются в следующем.

Молекулярная магнитная восприимчивость χ_m , согласно квантовой механике и статистической теории, может быть разделена на две составляющие и представлена в виде следующего уравнения:

$$\chi_m = N \left(\alpha_0 + \frac{\mu_m^2}{3kT} \right),$$

где N — число Авогадро, k — константа Больцмана, α_0 — индуцированный момент, μ_m — постоянный магнитный момент единичной молекулы (или радикала).

Наличие в формуле второго слагаемого, обусловленного парамагнетизмом, показывает, что неспаренный электрон в магнитном поле испытывает действие силы, которая стремится ориентировать его спин определенным образом по отношению к магнитному полю.

В случае двух принципиально возможных ориентаций — «в направлении поля» и «против поля» — такие системы отличаются количеством энергии, пропорциональным внешнему полю.

Эта разность выражается уравнением

$$E = g\beta H,$$

где g — спектроскопический коэффициент расщепления термов, равный 2,0023 для свободного электрона, β — магнетон Бора, равный $0,927 \cdot 10^{-20} \text{ эрг/гс}$.

Если на рассматриваемые системы падает электромагнитное излучение подходящей частоты, так что $h\nu = g\beta H$, то электроны, находящиеся на нижнем энергетическом уровне, могут поглотить энергию и подняться на более высокий уровень.

Величина энергии, связанной с такими переходами, весьма мала и составляет 2,4 кал/моль при 9000 гс. При этом происходит соответствующее поглощение электромагнитного излучения в микроволновой области при частотах порядка $2,5 \cdot 10^{-10}$ гц.

Изучение спектров парамагнитного резонанса и проводится именно в этой области.

Хотя оборудование, требующееся при работе по парамагнитному резонансу, достаточно сложно [23—25], однако ценность получаемой информации определяет все большее его распространение.

Отличительная особенность метода — его чрезвычайная чувствительность. Согласно теоретическим расчетам, минимальные количества радикалов, которые еще можно обнаружить методом парамагнитного резонанса, составляют величину $2 \cdot 10^{-14}$ моль.

Минимальные количества радикалов (дифенилпикрилгидразил), спектры которых были экспериментально получены и расшифрованы, составляют $5 \cdot 10^{-11}$ моля [26].

Вид наблюдаемых парамагнитных спектров не зависит от диамагнитных свойств системы, поэтому, в отличие от измерений магнитной восприимчивости, здесь нет необходимости вводить поправки.

Наконец, очень важно то обстоятельство, что хотя для различных свободных радикалов середины полос спектров практически совпадают, ширина этих полос довольно значительно варьируется от радикала к радикалу.

Кроме того, у некоторых радикалов обнаруживается сверхтонкая структура (ряд пиков).

Ввиду этого в благоприятных случаях удается идентифицировать отдельные радикалы.

При определенных условиях имеется соответствие между шириной полос и временем жизни радикалов. Это обстоятельство позволяет измерять время жизни радикалов в интервале 10^{-6} — 10^{-10} сек.

Так, например, парамагнитные резонансные спектры были получены для свободных радикалов, участвующих в реакции винильной полимеризации [27].

Таким образом, необыкновенная чувствительность метода позволила впервые обнаружить непосредственно физическими методами кратковременно существующие в растворе свободные радикалы.

ЯДЕРНЫЙ МАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС

Открытие в 1946 г. [28, 29] и последующее развитие ядерной магнитнорезонансной спектроскопии — одно из наиболее важных событий в органической химии за последние 50 лет. Метод ядерного магнитного

резонанса (ЯМР) способствует решению многих трудных проблем органической химии.

Принцип метода заключается в следующем. Если образец вещества, содержащего атомы, ядра которых обладают определенными магнитными свойствами, находится между полюсами магнита и на него действует радиочастотное поле генератора, то при определенной частоте генератора и напряженности магнитного поля происходит резонансное поглощение радиочастотной энергии.

Ценная химическая информация может быть получена благодаря тому, что ядра атомов, находящиеся в различном химическом окружении, имеют также, как правило, различное магнитное окружение и дают резонанс при различных значениях приложенного магнитного поля (при постоянной частоте генератора).

Сигналы ядерного резонанса дают ядра, имеющие определенный «ядерный спин». Так, спин, равный $1/2$, имеют ядра H^1 , C^{13} , N^{15} , F^{19} и P^{31} . Эти ядра наиболее пригодны для экспериментов по ядерному резонансу.

Многие очень важные для органической химии ядра, как C^{12} , O^{16} и другие, у которых и массовое число A и заряд четные, имеют «ядерный спин», равный нулю, и не дают сигналов ядерного резонанса. То, что C^{12} не дает сигналов ядерного резонанса — в большей мере положительное, чем отрицательное обстоятельство.

В противном случае спектры ЯМР органических соединений были бы гораздо более сложными. При необходимости же наблюдения радиосигналов углерода можно работать с изотопом C^{13} .

Для химиков наиболее интересны следующие характеристики ядерного резонанса:

1. Ширина линии и время релаксации. Эти характеристики могут дать сведения о движении и, в частности, о вращении групп внутри твердого тела, а в некоторых случаях — о расстоянии между соседними ядрами.

2. «Химические сдвиги» могут дать сведения о характере химических связей и являются основой анализа спектрограмм ЯМР.

3. Непрямое спин-спиновое взаимодействие через обменно-связанные магнитные моменты электронов также дает сведения о химических связях.

Ядерный магнитный резонанс выгодно применять для установления структуры сложных органических соединений и изучения сложных реакционных смесей.

Метод ЯМР при работе с соединениями, меченными C^{13} , дает огромную экономию труда и времени при изучении перегруппировок: отпадает необходимость выяснения положения меченого углерода путем многостадийных деструкций. Метод ЯМР позволяет установить положение C^{13} в молекуле непосредственно.

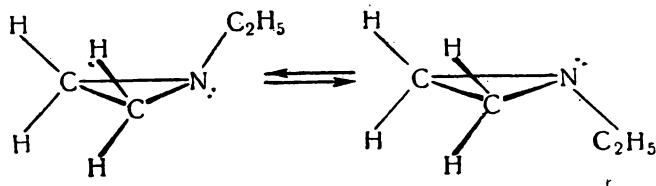
На рис. 15 в качестве примера приведена спектрограмма ЯМР для жидкого анилина.

Интересно, что с помощью спектрометра высокой разрешающей силы удается не только различить линии ЯМР NH_2 -группы от линий CN -групп в молекуле анилина, но и разрешить линии CN -групп в орто-, пара- и метоположениях.

На рис. 16 приведена спектрограмма ЯМР для N -этилэтиленимина.

Интересно, что кроме чисто качественной информации на основании этого спектра ЯМР можно сделать ряд количественных заключе-

ний о молекуле N-этилэтиленмина [30]: вращение метила эфирной группы вокруг его связи с метиленовой группой существенно быстрее чем 15 раз в секунду; имин обладает такой конфигурацией, при которой атом азота и непосредственно с ним связанные три атома углерода не лежат в одной плоскости; взаимопревращения конфигураций типа



происходят не чаще чем 80 раз в секунду.

Метод ЯМР позволяет получать такую информацию о строении молекул, которую невозможно получить легко иными путями. Поэтому, несмотря на сложность и дороговизну аппаратуры, метод ЯМР приобретает все большее значение в органической химии.

ДИСПЕРСИЯ ОПТИЧЕСКОГО ВРАЩЕНИЯ *

Дисперсией оптического вращения называется изменение величины оптического вращения вещества или его раствора с изменением длины волны падающего луча.

Хотя общие принципы, связывающие дисперсию оптического вращения с химической структурой, известны уже давно, метод оптической дисперсии получил широкое распространение только в последнее время. Быстрое развитие этого метода началось после того, как был сконструирован доступный фотоэлектрический спектрополяриметр, позволяющий быстро строить кривые дисперсии.

Измерение дисперсии оптического вращения применяется, естественно, для асимметрических соединений. Для большинства соединений,

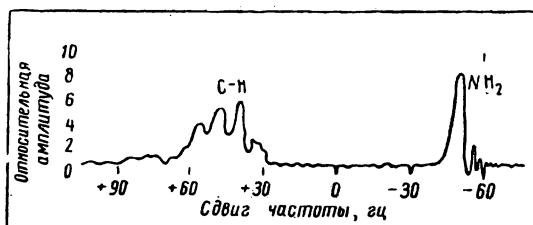


Рис. 15. Сигнал протонного резонанса жидкого анилина.

Крайний пик справа соответствует NH_2 -группе. Три близко расположенных друг к другу пика слева соответствуют орто-, мета- и пара- C-H -группам.

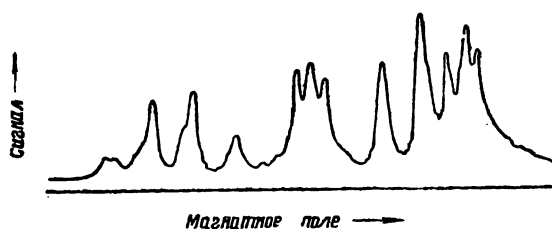


Рис. 16. Спектр протонного магнитного резонанса N-этилэтиленмина при частоте генератора 40 мгц и напряженности магнитного поля 9400 э

* Обзоры см. К. Джерасси. Дисперсия оптического вращения. ИЛ, М., 1962; В. Клайн. Усп. химии, 31, 385, 1962; J. Roy. Inst. Chem., 50, 1960; W. Купе. New Methods of Organic Chemistry, vol. I. New York, Interscience Publishers, Inc., 1960; T. M. Lowry. Optical Rotatory Power, London. Longman Green Std., 1935; W. Купе. Ann. Rev. Phys. Chem., 9, 417, 1958; С. С. Юфит, В. Ф. Кучеров. Усп. химии, 31, 397, 1962.

не адсорбирующих свет в изучаемой области, величина вращения равномерно увеличивается с уменьшением длины волны.

В этих случаях получаются простые кривые, не имеющие максимумов или минимумов в пределах изучаемых длин волн или имеющие только широкий максимум или минимум, не связанный с полосой поглощения. На рис. 17 приведены простые кривые четырех соединений.

Для соединений, адсорбирующих свет в изучаемой области, кривые имеют значительно более сложный характер. Эти кривые (*кривые Коттон-эффекта*) имеют один или несколько максимумов или минимумов в области поглощения.

Измерять оптическое вращение веществ непосредственно по полосам поглощения возможно лишь в том случае, если полоса поглоще-

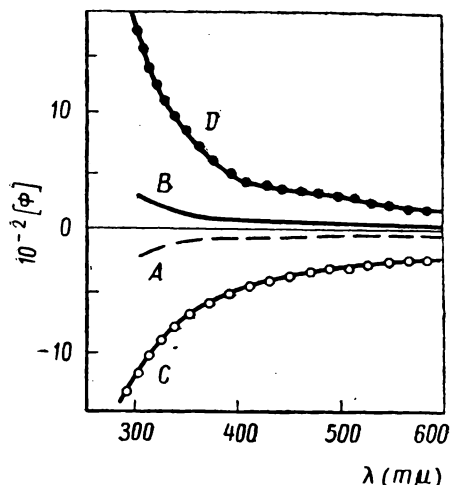


Рис. 17. Простые кривые (в метаноле):

A — 5α-андростан-17α-ол; B — 5α-андростан-17β-ол; C — бензоат 5α-андростан-17α-ола; D — бензоат 5α-андростан-17β-ола

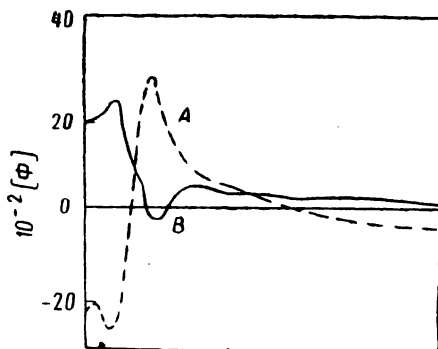


Рис. 18. Кривые Коттон-эффекта, показывающие различия в стереохимии насыщенных кетонов:

A — 5α-холестан-3-он; B — 5β-холестан-3-он (растворитель — метанол)

ния находится в доступной части спектра и если коэффициент экстинкции низок.

Наиболее удобной адсорбирующей группой, удовлетворяющей вышеуказанным условиям, является карбонильная группа. Поэтому соединения, содержащие карбонильную группу кетонов или альдегидов (но не кислот, сложных эфиров или лактонов), имеют кривые дисперсии оптического вращения с резко выраженными максимумами и минимумами.

На рис. 18 приведены кривые Коттон-эффекта двух соединений.

Кривые называются положительными или отрицательными в зависимости от того, имеют ли они пик или впадину при переходе от коротких к более длинным волнам (на рис. 18 кривая A — положительная, кривая B — отрицательная).

Метод дисперсии оптического вращения находит практическое применение для целей количественного анализа органических соединений, для обнаружения функциональных групп и установления их положения в молекуле, для установления относительных и абсолютных конфигураций.

Принцип использования метода дисперсии оптического вращения в количественном анализе заключается в следующем. Давно известно, что оптическое вращение соединения в растворе прямо пропорциональ-

но его концентрации. В случае высокого молекулярного вращения вещества в области линии *D* натрия концентрация его может быть иногда определена с достаточной точностью и с помощью обычного поляриметра.

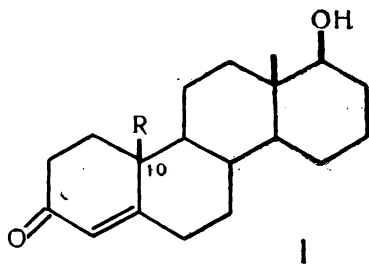
Однако в области полос поглощения молекулярное вращение многих соединений может быть почти в 100 раз больше, чем в области линии *D* натрия. Поэтому при длинах волн, соответствующих пикам или впадинам, точность измерения оптического вращения значительно возрастает.

Метод может применяться и для анализа смесей более сложных, чем двухкомпонентные, путем измерения оптического вращения при нескольких определенных длинах волн.

Метод дисперсии оптического вращения может быть с успехом использован для открытия карбонильной группы. В большинстве случаев эта задача легко решается с помощью ИК-спектров. Однако в некоторых специальных случаях однозначный ответ дает только измерение дисперсии оптического вращения. Так, например, карбонильная группа цикlopentanонов и ацетоксигруппа абсорбируют почти в одной и той же области ($\sim 1740 \text{ см}^{-1}$). Поэтому в соединениях цикlopentanового ряда, содержащих ацетоксигруппу и инертную карбонильную группу, последняя может быть легко открыта только методом измерения дисперсии оптического вращения.

Установление относительной и абсолютной конфигурации производится путем сравнения кривых дисперсии вращения.

Так, например, большое сходство кривых дисперсии оптического вращения природного мужского полового гормона тестостерона (I, $R=\text{CH}_3$) и его 19 *nor* аналога (I, $R=\text{H}$) указывает на то, что конфигурация атома углерода C-10 одинакова в обоих случаях [31].



Помимо решения структурных вопросов метод дисперсии оптического вращения может быть немаловажным средством при решении проблем механизмов органических реакций*.

НАБЛЮДЕНИЕ ОТДЕЛЬНЫХ МОЛЕКУЛ С ПОМОЩЬЮ ЭЛЕКТРОННОГО МИКРОПРОЕКТОРА

Хотя проблема непосредственного наблюдения молекул и установления их формы давно стоит перед электронной микроскопией, однако в настоящее время при существующей разрешающей способности электронных микроскопов в лучшем случае удастся заметить отдель-

* Применение метода для изучения кинетики некоторых реакций см. К. Джерасси. Дисперсия оптического вращения. ИЛ, М., 1962.

ные крупные, органические молекулы, состоящие из тысяч атомов, но не судить об их форме.

Впервые удалось непосредственно наблюдать отдельные молекулы с помощью так называемого электронного микропроектора, дающего возможность получать увеличение объекта в миллион раз и более.

Электронный микропроектор (рис. 19) в простейшей форме представляет собой запаянный стеклянный баллон, из которого выкачан воздух до разрежения 10^{-8} мм рт. ст. Внутри баллона находится ме-

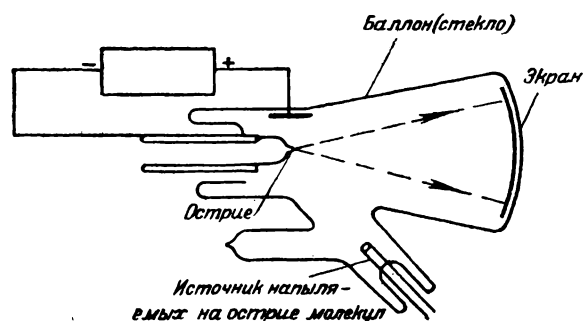


Рис. 19. Схема электронного микропроектора

таллическое (вольфрамовое, молибденовое) острие с весьма малым радиусом закругления*, служащее катодом, и вспомогательный электрод. На стенки сосуда нанесен флуоресцирующий экран. Когда градиент электрического поля у острия достигает порядка 10^{-7} в/см, из металла начинают вырываться электроны, летящие практически из одной точки и бомбардирующие экран.

Если на пути электронов находится препятствие, на экране возникает его теневое изображение; наибольшее увеличение достигается в том случае, когда объект находится на поверхности острия.

В 1950 г., пользуясь электронным микропроектором, удалось получить теневое изображение молекулы фталоцианина меди; характер теневого изображения подтверждает правильность строения, приписанного молекуле фталоцианина меди на основании изучения ее химических и физических свойств.

В настоящее время, однако, еще трудно судить, в какой мере этот метод будет пригоден для изучения строения молекул.

ЭЛЕКТРОННЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ В ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ВВЕДЕНИЕ

Открытие электронов и появление теории Бора (1913) строения атома способствовали дальнейшему развитию теории химического строения, так как в органической химии возникли электронные представления**. Одну из первых электронных гипотез в органической химии предложил в России в 1914—1916 гг. А. М. Беркенгейм. В основе его взглядов лежали электростатические представления. Согласно гипотезе Беркенгейма, углерод выполняет смешанные функции, являясь электроположительным по отношению к таким атомам, как хлор, и электроотрицательным по отношению к таким атомам, как водород. Эти смешанные функции атом углерода выполняет одновременно по отношению к разным атомам, с которыми он связан. Согласно гипотезе Беркенгейма, химическая связь осуществляется одним валентным электроном. В неорганических соединениях этот электрон может перейти от одного атома к другому, после чего атомы будут удерживаться только электростатическими силами. В органических молекулах валентный электрон полностью не переходит от одного атома к

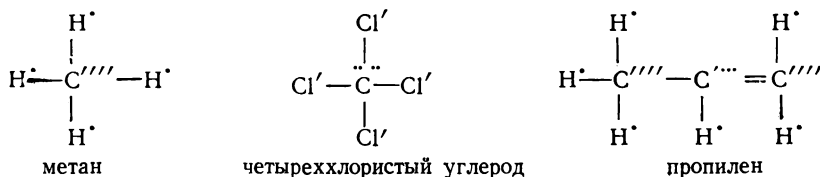
* Радиус закругления вольфрамового острия, изготовленного путем электролитического травления в разбавленном растворе щелочи переменным током и последующей ионной бомбардировки, составлял в некоторых опытах 180 и даже 110 Å. Конец такого острия невидим при наблюдении в электронный микроскоп.

** О периодизации в развитии электронных представлений см. [32].

другому, а только смещается по направлению к одному из них, например от углерода к хлору, от водорода к углероду и т. п. *.

«Мы уже знаем, что электроны со своего нормального положения в электронейтральном атоме только оттягиваются к точке соприкосновения его с другим реагирующим с ним атомом таким образом, что электрическое поле электрона теперь заходит в этот чужой атом, не оставляя, однако, в то же время и своего коренного атома», — писал Беркенгейм [33].

Формулы органических соединений А. М. Беркенгейм изображал следующим образом **:



В метане атом углерода проявляет полностью свою отрицательную, а в четыреххлористом углероде — положительную валентность. В пропилене центральный атом углерода проявляет смешанную валентность, будучи в целом положительно заряженным.

Беркенгейм считал, что любая органическая реакция проходит через стадию предварительной диссоциации молекулы на ионы.

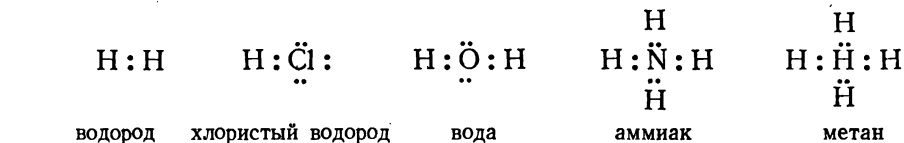
Электронная гипотеза Беркенгейма основывалась на предположении, что в органических молекулах действуют только электростатические силы. Вследствие такой ограниченности она во многих случаях приводила к ошибочным выводам и была оставлена.

Ограниченность знаний о характере химической связи и природе валентности наложила отпечаток и на другие электронные теории и гипотезы начала нынешнего столетия (Фрэй, Фальк и Нельсон, Форлендер). Авторы этих гипотез распространяли представления об электростатических гетерополярных связях (справедливые для большинства неорганических соединений) и на такие симметричные двухатомные молекулы, как молекулы водорода (изображая их как H^+H^-), а также на молекулы углеводородов и других органических веществ, для которых никогда не были обнаружены явления электролитической диссоциации, т. е. на те связи, которые получили название гомеополярных связей. Чтобы объяснить электростатическими силами свойства соединений с гомеополярными связями, авторы этих гипотез были вынуждены прибегнуть к ряду не оправдавших себя добавочных гипотетических представлений.

Все эти сходные между собой гипотезы не могли служить основой электронной интерпретации широкого круга явлений органической химии.

ОКТЕТНАЯ ТЕОРИЯ

Идея об одновременном участии электронов электронных оболочек двух соседних атомов в образовании связей между атомами явилась основой так называемой октетной теории, или теории электронных пар, возникшей в результате работ Косселя, а затем Льюиса и Лангмюра. Основное положение этой теории состоит в том, что связь (простая) между атомами всегда образуется не за счет одного, а за счет двух валентных электронов, которые в результате этого становятся общими для двух атомов. При изображении электронов точками формулы молекул водорода, хлористого водорода, воды, аммиака, метана будут иметь следующий вид:



* По современной терминологии валентный электрон смещается к более электроотрицательному атому.

** Положительные заряды атомов обозначаются точками, отрицательные — штрихами.

Как видно уже из этих формул, атомы электроотрицательных элементов и в этом случае предполагаются окруженными, подобно атомам инертных газов, кольцом из восьми электронов*, называемым октетом, откуда и произошло название самой теории. Но, как уже сказано, самым характерным положением этой теории является предположение, что химическая связь (простая) осуществляется парой электронов. В соответствии с этим было предложено изображать простую связь не валентной черточкой, а двумя точками.

Октетная теория явилась существенным прогрессом в уяснении природы химической связи. Она отразила различие между ионной и гомеоплярной, или ковалентной связью, точнее охарактеризовала валентность некоторых элементов в их соединениях, в частности азота, кислорода и серы в окисных соединениях, ввела понятие о координационной связи и необобщенных, или свободных, электронных парах. Все это позволило более успешно связать химическое строение органических веществ с их реакционной способностью и с их физическими свойствами. Изучение физических свойств органических веществ, проводимое с 20-х годов нашего столетия новейшими физическими методами, позволило дать количественную характеристику химических связей, т. е. определить их длину, энергию, валентные углы и т. д.

Слабая сторона октетной теории заключалась в том, что она вступила в известное противоречие с распространенными в то время представлениями о строении атома. Согласно этим представлениям, электроны атома не фиксированы в каком-либо определенном месте пространства, а вращаются вокруг ядра с огромными скоростями. В связи с этим было непонятно, как может электронная пара образовать устойчивую определенно направленную связь между двумя атомами.

Это противоречие было разрешено квантовой теорией химической связи, которая, исходя из основных положений электронной теории, дала возможность объяснить на примере молекулы водорода (1927 г.) образование ковалентной связи и рассчитать энергию образования этой молекулы. В дальнейшем успешные расчеты были произведены и для некоторых других простейших молекул.

Наглядная трактовка результатов квантовомеханических расчетов в высшей степени затруднительна, так как квантовые свойства электронов не имеют аналогии в классической физике.

Все же можно попытаться дать приближенную картину образования ковалентной связи в молекуле водорода. Вследствие взаимодействия электронов и ядер распределение плотности электронного облака, соответствующего системе электронов двух атомов водорода, с уменьшением расстояния между ядрами изменяется. Характер этого изменения существенно зависит от квантовых свойств электронов. В случае антипараллельных электронных спинов электронная плотность в пространстве между ядрами становится больше суммы электронных плотностей двух изолированных атомов. При этом до определенного расстояния между атомами энергия системы уменьшается. Это означает, что атомы притягиваются друг к другу и образуется химическая связь. В случае параллельных спинов электронная плотность в межъядерном пространстве двух атомов уменьшается, энергия системы при сближении атомов повышается, т. е. атомы взаимно отталкиваются и, следовательно, связь между ними не образуется.

* Заполненная электронная оболочка атома водорода состоит только из двух электронов.

В настоящее время создана целая отрасль науки — квантовая химия, занимающаяся применением квантовомеханических методов к химическим проблемам. В этом направлении уже достигнуты значительные успехи. Естественно, однако, что отнюдь не все вопросы строения и реакционной способности органических соединений могут быть решены методами квантовой механики. Квантовая механика изучает законы движения электронов и ядер, т. е. законы низшей формы движения, сравнительно с той, которую изучает химия (движение атомов и молекул), а высшая форма движения не может быть сведена к низшей. Даже для весьма простых молекул такие вопросы, как реакционная способность веществ, механизм и кинетика их превращений не могут быть изучены только методами квантовой механики. Поэтому важная задача заключается в правильном сочетании химических методов исследования с методами квантовой механики и физическими методами исследования органических соединений и их реакций.

ТИПЫ ХИМИЧЕСКИХ СВЯЗЕЙ

Существует большое разнообразие химических связей, отличающихся друг от друга по тем или иным признакам. Все связи могут быть подразделены на несколько типов по принципу их электронного строения. Ниже приводится принятая в настоящее время классификация химических связей.

Гетерополярная (электровалентная) связь. Связь называется гетерополярной, или электровалентной, если между двумя атомами или двумя группами атомов имеет место электростатическое взаимодействие, приводящее к образованию химической связи.

Наиболее важной из всех связей этого типа является ионная связь, обусловленная электростатическим притяжением избыточных электрических зарядов противоположно заряженных ионов. Атомы металлов, например, легко теряют свои внешние электроны, а атомы неметаллов, наоборот, стремятся присоединить добавочные электроны. Таким образом, могут возникнуть устойчивые катионы и анионы, которые в основном сохраняют свое электронное строение при приближении друг к другу и при образовании молекулы или кристалла. В кристаллах галогенидов щелочных металлов нет отдельных молекул MeX . Кристаллы состоят из катионов металла и анионов галоида. Кристаллическая решетка большинства галогенидов построена так, как это изображено на рис. 20 для хлористого натрия.

Между каждым из ионов и шестью ионами с зарядами противоположного знака, образующими октаэдр вокруг данного иона, существует сильное взаимное притяжение*. Иными словами, каждый ион

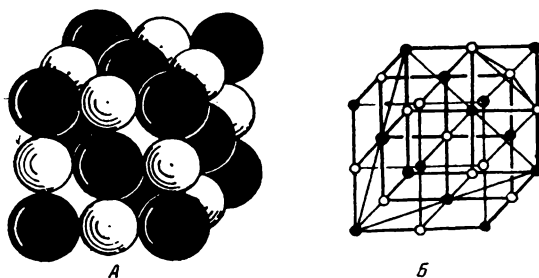


Рис. 20. Кристаллическая решетка хлористого натрия:

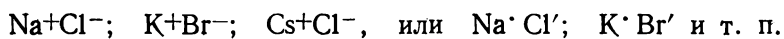
А — модель ионной решетки (ионы изображены в виде соприкасающихся сфер); Б — положения центров ионов

* Естественно, что между одноименными ионами, хотя они и не расположены рядом, действуют силы отталкивания.

образует ионные связи с шестью своими соседями. Эти связи объединяют все ионы в кристалле в одну гигантскую «молекулу». В таких кристаллах координационное число ионов равно шести, причем под координационным числом подразумевается число ближайших соседей.

В хлористом, бромистом и йодистом цезии кристаллическая решетка имеет другое строение: все ионы в вершинах куба одинаковы, а ионы противоположного знака образуют подобную же систему кубов, вершины которых находятся в центрах кубов первой системы. В этом случае координационное число равно восьми.

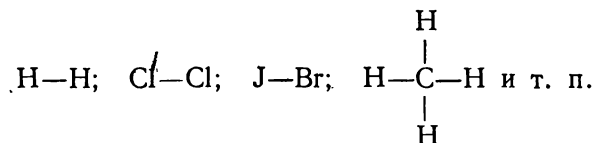
Ионно построенные молекулы обычно изображаются следующим образом:



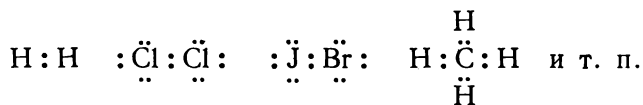
Гетерополярные связи могут быть также обусловлены притяжением между ионом и молекулой, обладающей постоянным или наведенным диполем, а также взаимным притяжением постоянных диполей двух молекул. Некоторые из таких связей будут подробно рассмотрены ниже.

Гомеополярная (ковалентная) связь. Связь называется гомеополярной, или ковалентной (последний термин употребляется в настоящее время чаще), если атомы, образующие эту связь, обладают близким по своему значению сродством к электрону*.

Ковалентная связь в химических соединениях



осуществляется общей парой электронов между двумя связанными атомами (электроны обычно изображаются точками)



Вопрос об отличии ковалентных связей от ионных можно решить, пользуясь несколькими критериями. Важным критерием является полярность, т. е. наличие постоянного дипольного момента.

Дипольный момент гомеополярных связей невелик, а для гомеополярных связей между одинаковыми атомами он близок или равен нулю. Ионная связь, напротив, обладает большой полярностью. В предельном случае результирующие положительный и отрицательный заряды сосредоточены в центрах ионов и находятся на сравнительно большом расстоянии друг от друга. Дипольный момент ионной связи равен примерно 9—12 D, так как заряд электрона равен $4,8 \cdot 10^{-10}$ электростатических единиц, а длина ионной связи составляет 2—3 Å.

* Различие между гетерополярными и ковалентными связями может быть охарактеризовано следующим образом: в гетерополярных связях силы притяжения в основном обусловлены простым электростатическим (кулоновским) взаимодействием зарядов атомов или атомных групп.

В ковалентных (гомеополярных) связях силы притяжения в основном обусловлены «деформацией» электронных оболочек непосредственно взаимодействующих атомов.

Опытные данные соответствуют этой величине (для $\text{KCl} - 8D$, для $\text{KBr} - 9,07 D$, для $\text{CsJ} - 10,2 D$).

Наиболее характерной особенностью ковалентной связи является ее насыщенность. Важным свойством ковалентной связи, в отличие от ионной, является также ее неизменная пространственная направленность*. Так, в ковалентно построенных симметричных молекулах CH_4 , CCl_4 , $\text{C}(\text{CH}_3)_4$ угол между направлениями связей равен $109^\circ 28'$, в молекулах $\text{CH}_2=\text{CH}_2$, $\text{CCl}_2=\text{CCl}_2$ он равен 120° и т. п.

Ковалентные связи кислорода, серы, азота, фосфора, мышьяка и некоторых других элементов также имеют определенное взаимное направление в пространстве.

Гетерополярные соединения склонны образовывать ионные кристаллические решетки, строение которых определяется размерами ионов, величиной сил отталкивания и другими факторами. Характерной особенностью таких решеток является одинаковая прочность связи иона с каждым из ближайших соседей. Гомеополярные соединения дают в твердом состоянии молекулярные кристаллические решетки, построенные из отдельных молекул, удерживаемых в кристалле небольшими силами Ван-дер-Ваальса. Наличие в узлах решетки молекул как дискретных единиц объясняется присущей ковалентным связям насыщенностью, т. е. тем, что ковалентно связанные атомы одной молекулы уже не могут дополнительно связаться с атомами другой молекулы**. Отличия в строении ионных и молекулярных решеток внешне проявляются в различных физических свойствах твердых ионных и твердых ковалентных соединений. Так, энергии сублимации ионных соединений (переход от твердого тела к газообразным молекулам) обычно велики, например, для солей типа NaCl $50-60 \text{ ккал/моль}$. Энергия сублимации кристаллических ковалентных соединений составляет всего примерно 10 ккал/моль . Ионные соединения имеют высокие точки плавления, например точка плавления солянокислого этиламина

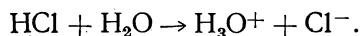
$\text{C}_2\text{H}_5-\overset{+}{\text{NH}_3}\text{Cl}^-$ равна 108° , точка плавления бромистоводородного анилина $\text{C}_6\text{H}_5\overset{+}{\text{NH}_3}\text{Br}^-$ равна 286° , а точка плавления бетаина $(\text{CH}_3)_3\overset{+}{\text{N}}\text{CH}_2\text{COO}^-$ равна 293° . Несложные ковалентные соединения (H_2 , Cl_2 , CH_4) при обычных условиях — газообразные вещества.

Отличия ионных соединений от ковалентных в известной мере проявляются также при растворении их в воде. Водные растворы ионных соединений способны проводить электрический ток вследствие

* В ионно построенном кристалле связи между разноименными ионами также имеют вполне определенную пространственную направленность. Однако часто замена одного из ионов кристаллической решетки каким-либо другим вызывает изменение пространственной направленности связей (вследствие изменения координационного числа). Так, например, при переходе от CsF к CsCl строение кристаллической решетки из октаэдрического (координационное число 6) превращается в кубическое (координационное число 8). Более того, пространственная направленность ионных связей в данном соединении может меняться в зависимости от условий кристаллизации вещества. Так, например, CsCl , обычно кристаллизующийся в кубической системе, при температуре выше 460° кристаллизуется в октаэдрической системе. Октаэдрическая кристаллическая решетка RbCl , RbBr и RbI под давлением в 5000 кг/см^2 превращается в кубическую.

** Исключение составляют молекулы веществ, способных образовывать водородные связи (стр. 62). Кристаллические решетки таких веществ построены из молекул, которые дополнительно к силам Ван-дер-Ваальса связаны друг с другом водородными связями.

наличия в таких растворах свободных (точнее гидратированных) ионов. Ковалентные соединения часто вовсе не растворимы в воде. В тех же случаях, когда ковалентные соединения растворяются в воде, их растворы не содержат ионов, а потому не проводят электрического тока. Следует, впрочем, применять этот критерий с осторожностью. Так, например, молекула хлористого водорода, построенная ковалентно, распадается в воде на ионы вследствие большого сродства воды к протону (180 ккал); здесь происходит уже не простое растворение, а химическая реакция:



Критерием ковалентности или ионности связи может также служить ее энергия.

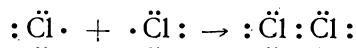
Если принять, что энергия ковалентной связи A—B равна полусумме энергий связей A—A и B—B

$$E_{AB} = \frac{1}{2} E_{AA} + \frac{1}{2} E_{BB},$$

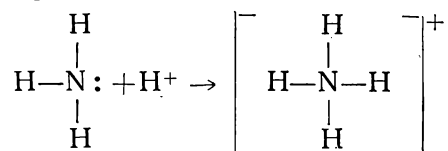
то для ковалентно построенных соединений удастся получить хорошее совпадение значений вычисленной энергии связи с найденными экспериментально. Так, например, для молекул Br_2 , Cl_2 , JCl , JBr , NaK вычисленные энергии составляют (в ккал) 51; 46; 40 и 14,5, а энергии, определенные экспериментальным путем, — соответственно 52; 49; 42 и 14,5. В случае ионных связей наблюдается резкое расхождение величины, вычисленной таким образом энергии с найденной опытным путем. Так, например, для молекулы NaCl вычисленная энергия составляет 37 ккал, а найденная экспериментально 98 ккал.

Как при всякой классификации вообще, при классификации химических связей на ионные и ковалентные оказывается, что имеются многочисленные промежуточные формы связи между ионной и ковалентной*. Однако наличие качественных отличий в электронном строении типично ионных и типично ковалентных связей, а также некоторые типичные отличия в свойствах ионно и ковалентно построенных соединений являются подтверждением правильности и законности такой классификации.

Наиболее часто ковалентная связь образуется за счет обобщения электронов, ранее принадлежавших двум отдельным атомам, например:



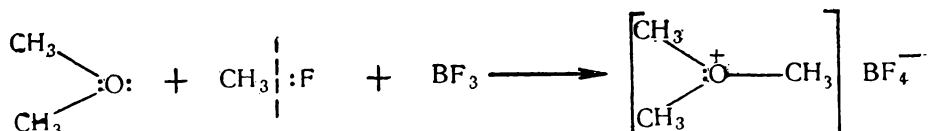
Однако возможен и иной механизм образования ковалентной связи, играющей особенно важную роль в химии комплексных соединений. Так, при присоединении протона к аммиаку образуется ион аммония, вновь образовавшаяся связь N—H ковалентна и ничем не отличается от трех остальных, имевшихся в исходной молекуле аммиака. Эта четвертая связь N—H могла образоваться только за счет неподеленной, или свободной, электронной пары азота аммиака:



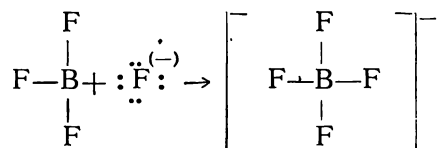
* Отсюда целесообразно подразделить ковалентные связи на: а) *полярные* (с дипольным моментом $\mu=1-2D$) и б) *гомополярные* ($\mu \sim 0$).

Вновь образовавшаяся ковалентная связь N—H ничем не отличается от трех остальных связей, кроме своего происхождения.

Сходным путем при взаимодействии смеси фтористого метила и трехфтористого бора с простым эфиром за счет свободной электронной пары кислорода образуется ковалентная связь O—CH₃ в ионе триметиллоксония:



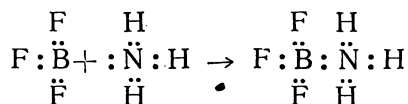
При реакции трехфтористого бора с анионом фтора четвертая ковалентная связь B—F в анионе BF₄[−] образуется за счет неподеленной электронной пары иона фтора:



и здесь вновь образовавшаяся ковалентная связь B—F ничем не отличается от трех других, как и в случае симметрично построенного катиона аммония.

Такая ковалентная связь, которая образуется за счет электронной пары только одной из реагирующих частиц, согласно предложению Льюиса и Сиджвика, носит название *координационной* (иначе *семиполярной*, *донорно-акцепторной*) связи. Атом или ион, отдающий свою электронную пару для образования связи, называется *донором* (атом азота — в первой реакции, атом кислорода — во второй и анион фтора — в третьей). Атом или ион с незаполненной внешней электронной оболочкой, обобщающий чужую электронную пару, называется *акцептором* (протон в первой реакции, метил-катион — во второй, атом бора — в третьей)*.

Координационная связь может образовываться при соединении двух молекул, например:



Так как связь B—N образуется путем обобщения электронной пары, ранее принадлежавшей азоту, простой арифметический подсчет показывает, что на атоме азота появляется положительный, а на атоме бо-

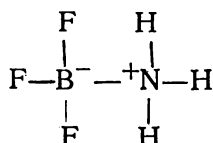
* Все химические реагенты могут быть разделены на три группы. Реагенты, образующие новую связь за счет электронной пары реагирующего с ними вещества, называются *электрофильными*, или *электроноакцепторными* (реже — катионоидными).

Реагенты, образующие новую связь за счет своей неподеленной электронной пары, называются *нуклеофильными*, или *электронодонорными* (реже — анионоидными). Подробнее см. стр. 129—130.

В приведенных реакциях H⁺, CH₃⁺, BF₃ — электрофильные, а NH₃, (CH₃)₂O и F[−] — нуклеофильные реагенты.

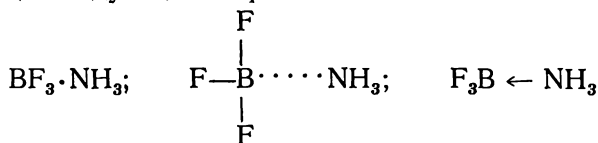
Реагенты, имеющие нечетный неспаренный электрон, называются *радикальными*.

ра — отрицательный заряд (так называемые эффективные заряды). Поэтому соединение BF_3 с NH_3 можно также изобразить следующим образом:



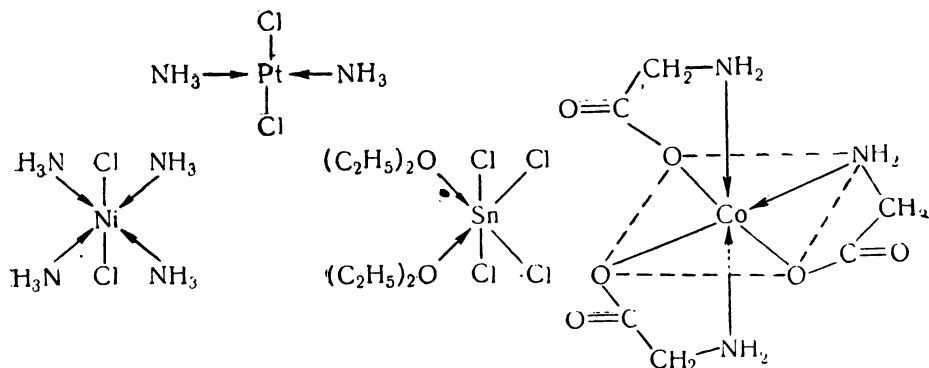
При таком написании соединения BF_3 с NH_3 становится понятным, что координационная связь $\text{B}-\text{N}$ может быть названа также семиполярной (или полуполярной), так как она представляет как бы комбинацию ковалентной и электрoвалентной связи.

Координационная связь, образуемая при соединении двух вышеуказанных молекул (в отличие от случаев, симметричных NH_4^+ и BF_4^-), имеет некоторые отличия от других ковалентных связей вследствие отсутствия полной симметричности образовавшейся молекулы. Эта молекула отличается, например, повышенным дипольным моментом (2,4—3,5 D). Поэтому для изображения координационной связи часто применяют иные графические приемы, чем при изображении остальных типов ковалентных связей. Так, соединение BF_3 с NH_3 может быть изображено еще следующим образом:



Последний способ изображения отражает механизм образования координационной связи (предоставление атомом азота электронной пары для образования связи).

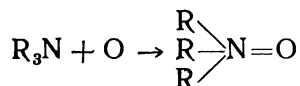
Огромное число примеров координационной связи дает химия комплексных соединений. Таковы комплексы:



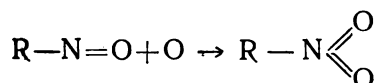
и многие другие*.

* Не следует, однако, считать, что комплексные соединения всегда построены за счет координационных связей. Так, например, многие кристаллогидраты образуются за счет электростатического притяжения центрального катиона соли металла и диполя молекулы воды (ион-дипольная связь).

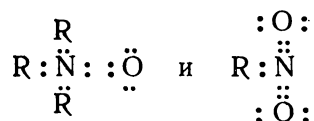
Примерами важных для органической химии семиполярных связей могут служить связи азота с кислородом в окисях аминов и нитросоединениях. Для того чтобы выяснить строение этих веществ, рассмотрим две химические реакции, применяя вначале обычные, неэлектронные структурные формулы. Одна из них — окисление третичного амина перекисью водорода в окись амина



вторая — окисление нитрозосоединений в нитросоединения

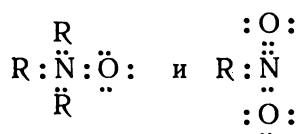


Если теперь изобразить электронное строение полученных соединений, заменив валентные черточки электронными парами

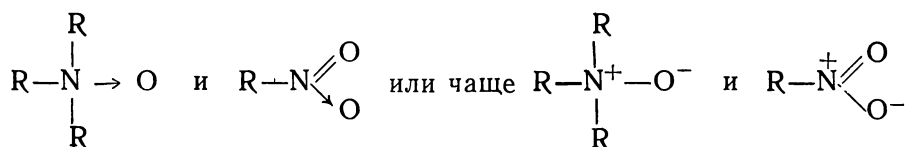


то легко видеть, что в каждом из этих соединений атом азота окружен не восемью, а десятью электронами, и, следовательно, изображенные нами электронные и соответствующие им классические структурные формулы с точки зрения октетной теории неверны.

Для того чтобы выполнялось правило октета, следует переписать электронные формулы следующим образом:

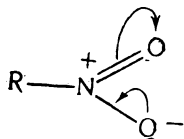


Простой подсчет электронов убеждает нас в том, что в окиси амина азот заряжен положительно, а кислород — отрицательно; в нитросоединении азот заряжен положительно, а один из атомов кислорода — отрицательно. Обычно сокращенная запись таких формул производится следующим образом:



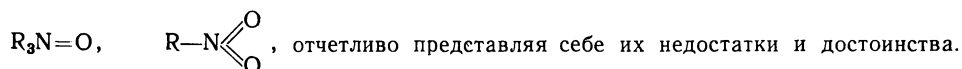
В приведенной формуле нитросоединения связи азота с кислородом неравноценны. В действительности же, как показывают результаты физических (см., например, стр. 35) и химических исследований, эти связи совершенно одинаковы и, следовательно, электронная пара, обуславливающая отрицательный заряд, не сосредоточена целиком на каком-либо одном кислородном атоме, а несколько смещена к азоту при одновременном смещении от азота ко второму кислородному атому одной

из электронных пар (π -электронной пары) двойной связи. Эти смещения ограничены требованиями, согласно которым у каждого из трех рассматриваемых атомов должно быть внешнее электронное облако, заряд которого равен заряду восьми электронов, и, кроме того, обе связи $N-O$ должны быть одинаковы по электронной плотности. Все эти требования к электронному строению нитрогруппы обычно отражаются следующим образом:

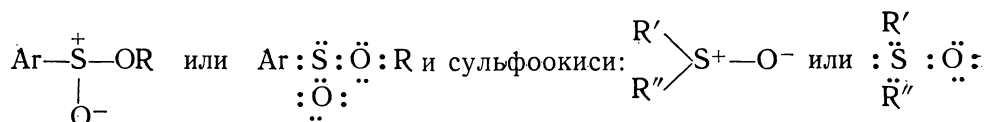


Изогнутыми стрелками, показывающими направления смещения электронов, исправляется несимметричная формула нитрогруппы, которую мы вывели, опираясь только на правило октета.

Следует отметить, что все эти уточненные формулы окисей аминов и нитро-соединений обычно применяются только при рассмотрении строения и реакционной способности, связанной с тонкими особенностями строения этих веществ. Во всех остальных случаях для упрощения пользуются обычными структурными формулами:

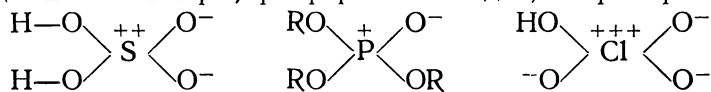


Другим примером соединений, у которых имеются семиполярные связи, могут служить эфиры сульфоновых кислот:

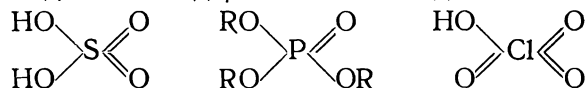


Эфиры сульфоновых кислот и несимметричные сульфоокиси можно разделить на оптические антиподы. Это вполне согласуется с предположением о наличии у этих соединений семиполярных связей, так как только в этом случае атом серы имеет свободную электронную пару, облако которой направлено в пространстве совершенно определенным образом, играя роль четвертого, отличного от всех трех других заместителя; это и приводит к появлению оптической изомерии у эфиров сульфоновых кислот и несимметричных сульфоокисей аналогично соединениям с асимметрическим атомом углерода.

Вопрос о том, имеются ли семиполярные связи у высших окислов и кислородных кислот серы, фосфора и галоидов, например:



или же такие соединения содержат обычные двойные связи

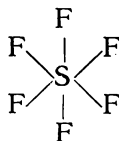


в настоящее время не решен еще окончательно*.

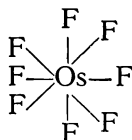
* Совершенно очевидно, что вторая электронная пара (p -электроны) каждой двойной связи центрального атома с кислородом значительно смещена в сторону последнего. Остается нерешенным только следующий вопрос: принадлежит ли эта электронная пара целиком кислороду или же она отчасти «обслуживает» также и центральный атом (S, P или Cl)? Эта альтернатива и отражается двумя типами приведенных формул.

Против наличия в таких молекулах семиполярных связей свидетельствует то, что длина этих связей приближается к длине обычных двойных, в то время как длина семиполярных связей близка к длине простых; дипольные моменты рассматриваемых соединений значительно меньше дипольных моментов, рассчитанных при допущении семиполярных связей; связи серы, фосфора и хлора с кислородом в рассматриваемых соединениях химически прочнее, чем типичные семиполярные.

Существование семиполярных связей вытекает из необходимости соблюдения правила октета, однако, по-видимому, для элементов третьего и высших периодов периодической системы Д. И. Менделеева правило октета может и не выполняться. Так, например, сера в соединении SF_6 является шестиковалентной:

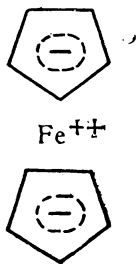


Об этом свидетельствует большая прочность SF_6 по отношению к химическим реагентам (не гидролиззуется крепкой щелочью при нагревании). Шестиковалентен кремний в кремнефторидах типа Na_2SiF_6 ; восьмиковалентен осмий в восьмифтористом осмии:



В молекуле дициклопентадиенилжелеза (ферроцена) все 6 π -электронов каждого циклопентадиенильного кольца (в виде аниона C_5H_5^-) образуют со свободными d^2sp^3 орбитами иона металла Me^{2+} приблизительно октаэдрически направленные координационные ковалентные связи. Вокруг атома железа создается устойчивая 36-электронная оболочка благородного газа (криптона), обуславливающая большую прочность соединения.

Такие же связи существуют в молекулах всех циклопентадиенильных и бензольных производных других переходных металлов *. Атомы



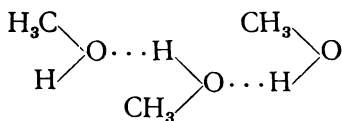
* Указанные представления о природе связей в соединениях типа ферроцена (металлоценах) развиты в работах Е. О. Фишера с сотр. [34—41]. Другие авторы, рассматривающие электронную структуру ферроцена на основе метода молекулярных орбит, считают, что в образовании связей с железом участвует лишь часть π -электронов циклопентадиенильных колец [42—45].

металлов в молекулах этих веществ (металлоценов) находятся в таком же состоянии, как атом железа в гексацианоферрат-ионе.

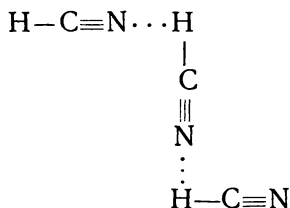
Водородная связь. Помимо различных гетерополярных и гомеополарных связей существует еще один особый вид связи, который в последние два десятилетия привлекает все большее внимание химиков. Это — так называемая водородная связь. Оказалось, что атом водорода может образовывать связь между двумя электроотрицательными атомами (F, O, N, реже Cl и S). Известны случаи, когда эту связь образует водородный атом, связанный с атомом углерода в соединениях типа HCX_3 , где X — электроотрицательный атом или группа (например, в HCN , во фторуглеводородах).

Хотя в настоящее время природа водородной связи еще до конца не выяснена, однако определенное представление о ней уже можно составить.

Водородная связь образуется между электроотрицательными атомами, из которых хотя бы один имеет свободную электронную пару, например:



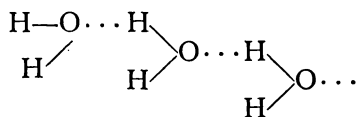
метиловый спирт



синильная кислота

(водородная связь обозначается тремя точками).

Таким образом, водородная связь по своему характеру является, по-видимому, в основном электростатической; она образуется вследствие притяжения ковалентно связанного протона свободными электронами атома другой молекулы. При этом протон находится не посередине между связываемыми им атомами (даже если они одинаковы), а ближе к тому атому, с которым он связан ковалентно. Так, в случае воды



одно расстояние $\text{O}-\text{H}$ равно 0,99, а другое — 1,76 Å.

Вопрос о том, находится ли водород в фиксированном положении или он совершает колебания между двумя положениями равновесия, в общем случае еще неясен, хотя исследование хингидрона методом меченых атомов свидетельствует о фиксированном положении водорода водородной связи в этом соединении [46].

Энергия водородной связи мала — порядка 5—10 ккал/моль, в то время как, например, энергия нормальной связи $\text{O}-\text{H}$ равна

$$\begin{array}{c} \text{O} \cdots \text{H}-\text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H}-\text{C} \quad \text{C}-\text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O}-\text{H} \cdots \text{O} \end{array}$$

	Т. кип.
CHF_3	— 82°
CF_4	— 130°
CF_3CHF_2	— $48,5^\circ$
CF_3-CF_3	— 78°

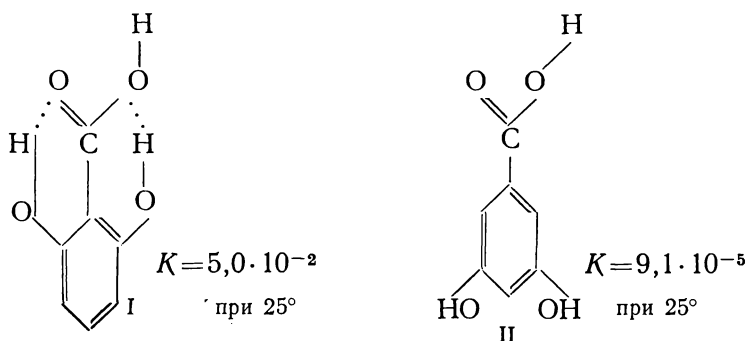
$$\begin{array}{rcl} \text{C}_6\text{H}_{11}\text{F} & \vdash & 100^\circ \\ \text{C}_6\text{HF}_{11} & \vdash & 62^\circ \\ \text{C}_6\text{F}_{12} & \vdash & 50^\circ \end{array}$$

В спектрах комбинационного рассеяния света гидроксилсодержащих соединений в случае межмолекулярных водородных связей вместо

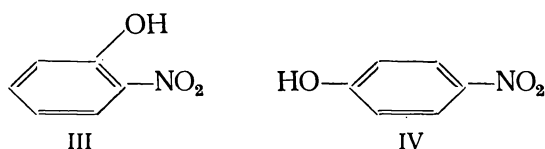
обычно наблюдаемой узкой полосы с частотой около 3670 см^{-1} появляется широкая полоса, смещенная в сторону более низких частот.

Интересными особенностями обладают соединения, у которых имеются внутримолекулярные водородные связи.

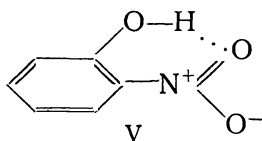
Ярким примером может служить 2,6-диоксибензойная (γ -резорциловая) кислота (I), константа диссоциации которой в 550 раз больше, чем константа диссоциации изомерной 3,5-диоксибензойной (α -резорциловой) кислоты (II), в которой нет внутримолекулярных водородных связей



Интересное влияние внутримолекулярных связей на физические свойства вещества обнаруживается при сравнении орто- и паранитрофенолов (III и IV)



Водородные связи есть у обоих изомеров, однако у ортонитрофенола эти связи внутримолекулярные



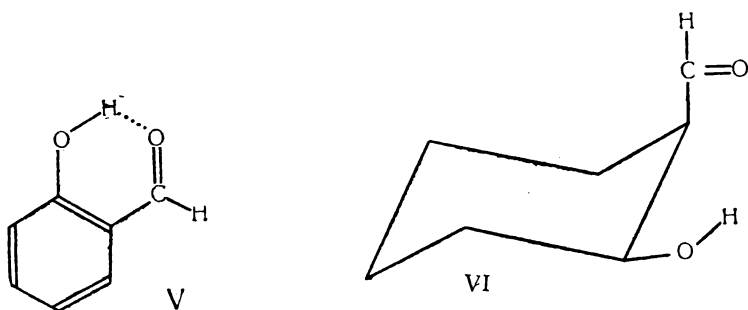
а у паранитрофенола — межмолекулярные.

В результате параизомер ассоциирован, а ортоизомер — нет. Кроме того, ортоизомер значительно более летуч и растворим в неполярных растворителях, чем параизомер.

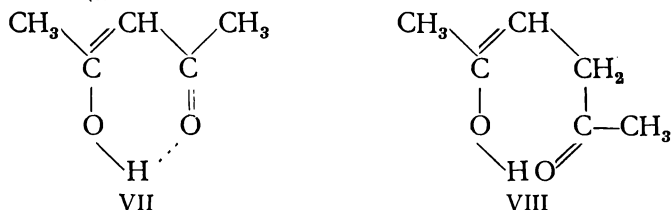
В большинстве случаев, когда была констатирована внутримолекулярная водородная связь, атом водорода является звеном шестичленного плоского кольца; каждый из остальных пяти атомов кольца имеет по одному π -электрону.

Внутримолекулярная водородная связь не образуется в тех случаях, когда возникновение плоского цикла невозможно или же затруднено.

Так, водородная связь имеется в молекуле салицилового альдегида (V), но ее нет в молекуле алициклического аналога этого вещества (VI)



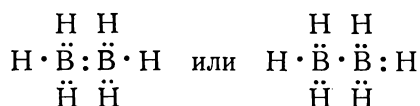
Водородная связь есть в молекуле енольной формы ацетоуксусного эфира (стр. 644), в молекуле енольной формы ацетилаcetона (VII), но ее нет в молекуле енольной формы ацетонилаcetона (VIII), где ее образование было бы связано с возникновением неплоского семичленного кольца



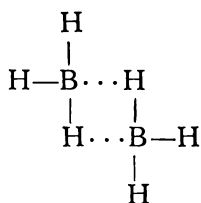
Водородные связи широко распространены особенно в органической химии, где они играют важную роль; их изучение должно пролить дополнительный свет на строение и свойства многих органических соединений.

Одноэлектронная и трехэлектронная связи. Существование одноэлектронной связи приходится допустить в ионе H_2^+ , у которого два протона связываются одним электроном.

Иногда считают, что одноэлектронные связи имеются в молекуле диборана, в связи с чем этой молекуле приписывают одну из следующих формул:



Против такого строения, однако, свидетельствует диамагнитность диборана, указывающая на отсутствие неспаренных электронов. Повидимому, более правильным будет допустить, следуя Б. Н. Некрасову, наличие в диборане особых связей, формально напоминающих водородные. Однако механизм образования таких связей, несомненно, иной, чем механизм образования водородных связей:



В ионе He_2^+ приходится допустить наличие трехэлектронной связи.

Связь между атомами углерода во многих ароматических соединениях по существу также осуществляется с помощью трех электронов.

Ковалентные и ван-дер-ваальсовы радиусы атомов. Стереохимические модели. При сближении двух молекул без образования между ними химической связи начинают действовать небольшие силы притяжения, происхождение которых обязано взаимной деформации электронных облаков обеих молекул. Эти силы называются «силами Ван-дер-Ваальса», или дисперсионными силами. Для газообразного состояния эти силы имеют небольшое значение в связи с относительно значительным удалением молекул друг от друга. Однако силами Ван-дер-Ваальса удерживаются вместе молекулы жидкости, а в кристаллическом состоянии этими же силами удерживаются молекулы на своих местах в кристаллической решетке. У многих полярных веществ ван-дер-ваальсово взаимодействие

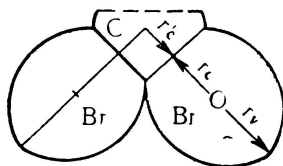


Рис. 21. Ковалентные и ван-дер-ваальсовы радиусы брома в группе CBr_2 (в молекуле CBr_4)

возрастает за счет диполь-дипольного притяжения. Однако даже в этом случае молекулы не могут сблизиться более чем на определенное минимальное расстояние вследствие возрастающего при дальнейшем сближении отталкивания электронных облаков.

Для каждого атома, не входящего в состав молекулы, характерно определенное оптимальное расстояние от ядра, ближе которого не может

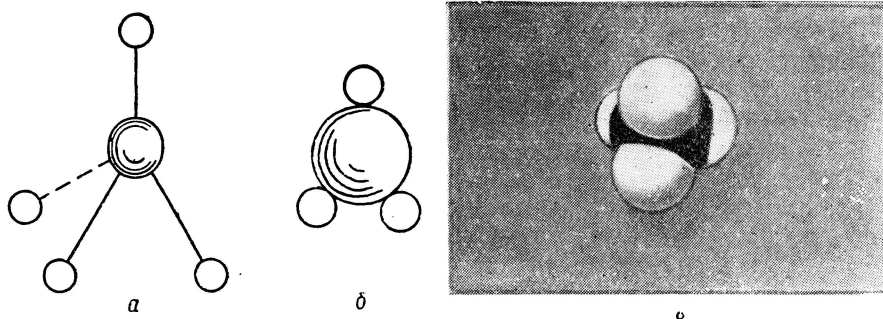


Рис. 22. Модели молекулы метана:

a — с учетом валентных углов; *б* — с учетом ковалентных радиусов; *в* — с учетом ковалентных и ван-дер-ваальсовых радиусов

легко подойти какой-либо другой атом. Это расстояние называется *ван-дер-ваальсовым радиусом атома* или *эффективным радиусом действия атома*. Понятие ван-дер-ваальсовых радиусов применяется также и к группе атомов (CH_3 , CH_2 и т. д.).

При кристаллохимическом исследовании гексахлорбензола и гексабромбензола были определены ван-дер-ваальсовы радиусы хлора и брома как половина кратчайших расстояний между атомами галогенов соседних молекул. Они оказались равными 1,80 Å (Cl) и 2,02 Å (Br).

Ван-дер-ваальсовы радиусы метильной и метиленовой групп в первом приближении оказались одинаковыми (около 2,0 Å). Они были определены как половина кратчайшего расстояния между атомами углерода метильных и метиленовых групп соседних молекул.

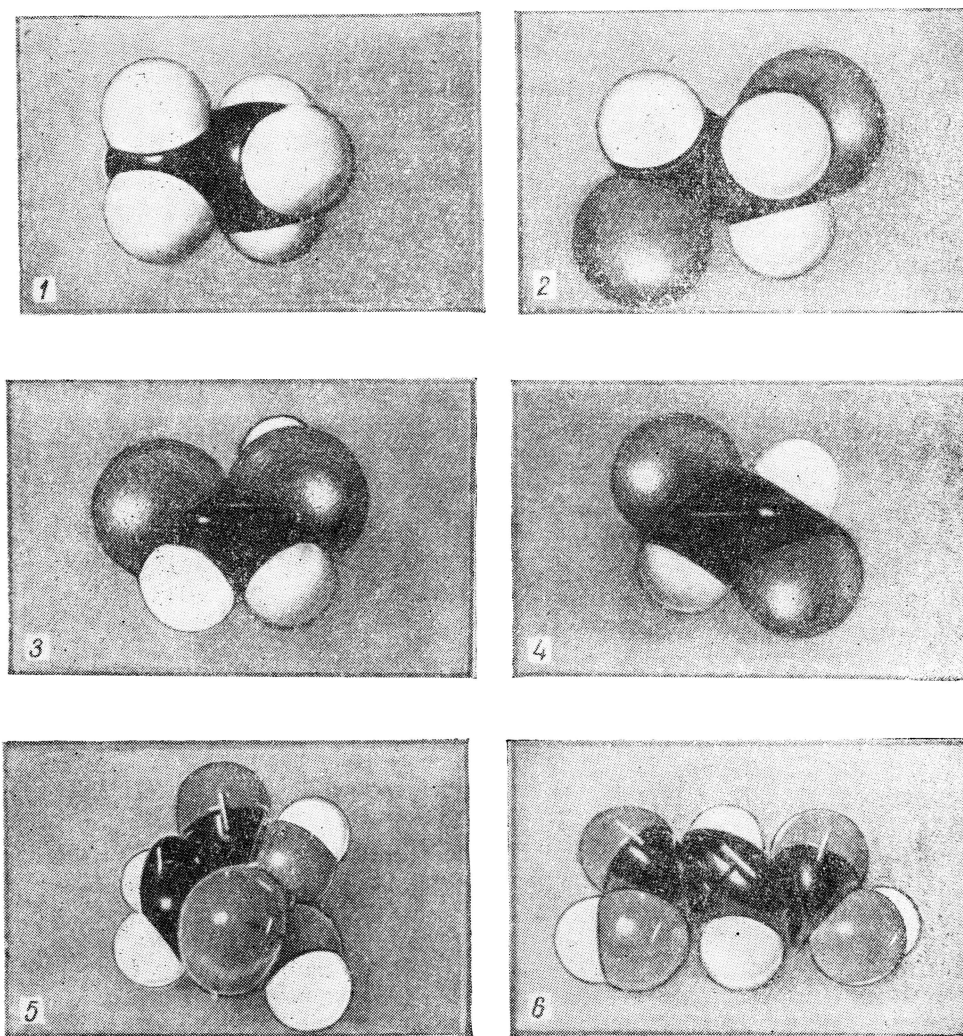


Рис. 23. Модели по Стюарту — Бриглебу этана (1), дихлорэтана (2), *цис*-дихлорэтилена (3), *транс*-дихлорэтилена (4), малеиновой кислоты (5) и фумаровой кислоты (6)

Ковалентные радиусы представляют собой половину длины связи двух одинаковых атомов. Так, например, длина простой углерод-углеродной связи $C-C$ равна $1,54\text{\AA}$, а ковалентный радиус тетраэдрического атома углерода равен $0,77\text{\AA}$.

В табл. 12 (см. Приложения, стр. 678) приведены ковалентные и ван-дер-ваальсовы радиусы элементов.

На рис. 21 видно различие ковалентных и ван-дер-ваальсовых радиусов брома в группе CBr_2 (в молекуле CBr_4).

Ковалентные и ван-дер-ваальсовы радиусы учитываются в настоящее время при конструировании моделей молекул, например моделей по Стюарту—Бриглебу. В результате этого такие модели приобретают чрезвычайную наглядность, так как хорошо передают «заполненность пространства».

На рис. 22 для сравнения приведены три модели молекулы метана. На рис. 23 изображены модели этана, дихлорэтана, *цис*-дихлорэтилена, и *транс*-дихлорэтилена, маленной и фумаровой кислот по Стюарту—Бриглебу.

В качестве примера наглядности моделей Стюарта—Бриглеба приведем модель молекулы 2,6,2',6'-тетрахлордифенила.

Из рис. 24 видно, что оба бензольных кольца почти перпендикулярны друг другу; объемистые атомы хлора препятствуют свободному вращению бензольных колец по связи С—С. Модель наглядно иллюстрирует причины появления оптической изомерии у производных дифенила, описанной на стр. 26.

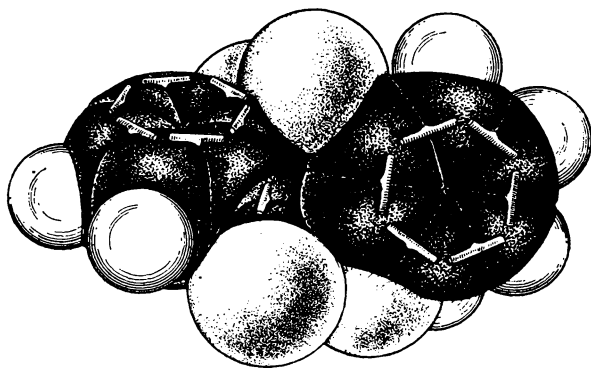


Рис. 24. Модель по Стюарту — Бриглебу молекулы 2,6,2',6'-тетрахлордифенила

КВАНТОМЕХАНИЧЕСКИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О СТРОЕНИИ ЭЛЕКТРОННОЙ ОБОЛОЧКИ АТОМА УГЛЕРОДА

Согласно принципам квантовой механики, состояние электрона в атоме характеризуется четырьмя так называемыми квантовыми числами: n , l , m и s , где n — главное квантовое число, в основном определяющее энергию электрона; l — орбитальное (побочное) квантовое число, характеризующее момент количества движения электрона; m — магнитное квантовое число, характеризующее проекцию момента количества движения на направление внешнего магнитного поля и ориентацию орбиты электрона по отношению к внешнему магнитному полю; s — спиновое квантовое число, характеризующее некоторый момент количества движения электрона, возникающий вследствие его вращения вокруг собственной оси (спина). На квантовые числа l , m и s накладываются следующие ограничения: l не может быть больше, чем главное квантовое число минус единица; m может принимать $2l + 1$ различных значений; s может принимать только два значения $+\frac{1}{2}$ и $-\frac{1}{2}$.

Электронная оболочка многоэлектронного атома построена так, что всегда выполняется принцип Паули, согласно которому в атоме не может быть двух электронов, у которых все четыре квантовых числа были бы одинаковы.

Возможные значения l , m и s при заданном n приведены в табл. 1. Из приведенных данных видно, что в атоме могут быть лишь два

Таблица 1
Возможные значения квантовых чисел l , m и s при заданном n

n	l	m	s
1	0	0	$+\frac{1}{2}; -\frac{1}{2}$
2	0	0	$+\frac{1}{2}; -\frac{1}{2}$
	1	-1; 0; +1	$+\frac{1}{2}; -\frac{1}{2}$
3	0	0	$+\frac{1}{2}; -\frac{1}{2}$
	1	-1; 0; +1	$+\frac{1}{2}; -\frac{1}{2}$
	2	-2; -1; 0; +1; +2	$+\frac{1}{2}; -\frac{1}{2}$

электрона с $n = 1$, восемь с $n = 2$, восемнадцать с $n = 3$ и вообще $2n^2$ электронов с данным главным квантовым числом n .

Следующее условное обозначение электронов является общепринятым: значение главного квантового числа n указывается впереди цифрой (или буквой K, L, M, N и т. д.), а орбитальные квантовые числа l , равные 0, 1, 2, 3 и т. д., обозначаются буквами соответственно s, p, d, f и т. д. Число электронов, имеющих одинаковые значения n и l (а следовательно, разные m и s), указывается цифрой, которая записывается аналогично показателю степени. Так, электрон атома водорода, для которого $n = 1$ и $l = 0$, записывается в виде $1s$, электронная оболочка атома гелия, состоящая из двух электронов с одинаковыми n и одинаковыми l ($n = 1, l = 0$), записывается в виде $1s^2$. Электронная оболочка лития состоит из трех электронов; два из них такие же, как и у атома гелия ($n = 1, l = 0$), а третий характеризуется главным квантовым числом $n = 2$ и орбитальным $l = 0$. Поэтому электронная оболочка лития записывается следующим образом: $1s^2 2s$.

Следуя этому принципу, можно записать строение электронных оболочек атомов, составляющих два первых периода периодической системы Д. И. Менделеева:

H	. $1s$	C	. $1s^2 2s^2 2p^2$
He	. $1s^2$	N	. $1s^2 2s^2 2p^3$
Li	. $1s^2 2s$	O	. $1s^2 2s^2 2p^4$
Be	. $1s^2 2s^2$	F	. $1s^2 2s^2 2p^5$
B	. $1s^2 2s^2 2p$	Ne	. $1s^2 2s^2 2p^6$

Ниже изображены формы облаков электронов в зависимости от квантовых чисел n и l (рис. 25). Можно также схематически представить распределение электронов в атомах по энергетическим уровням, размещая стрелки, изображающие электроны, в клетках, обозначающих возможные состояния этих электронов ($1s, 2s, 2p$ и т. д.). Отличие в спинах электронов изображается различным направлением стрелок. Согласно принципу Паули, в каждой клетке могут быть два электрона только с антипараллельными спинами.

Таблица 2

Распределение электронов в атомах по энергетическим уровням

Атом	Состояние электрона					Валентность
	1s	2s	2p			
H	↑					1
He	↑↓					0
Li	↑↓	↑				1
Be	↑↓	↑↓				0 (2)
B	↑↓	↑↓	↑			1 (3)
C	↑↓	↑↓	↑	↑		2 (4)
N	↑↓	↑↓	↑	↑	↑	3
O	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	2
F	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	1
Ne	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	0

Согласно квантовой теории, число неспаренных электронов атома данного элемента является его валентностью, т. е. водород, литий и фтор одновалентны, азот трехвалентен, кислород двухвалентен; это хорошо согласуется с опытными данными. Все электроны атомов гелия и неона спарены, что согласуется с инертностью этих атомов.

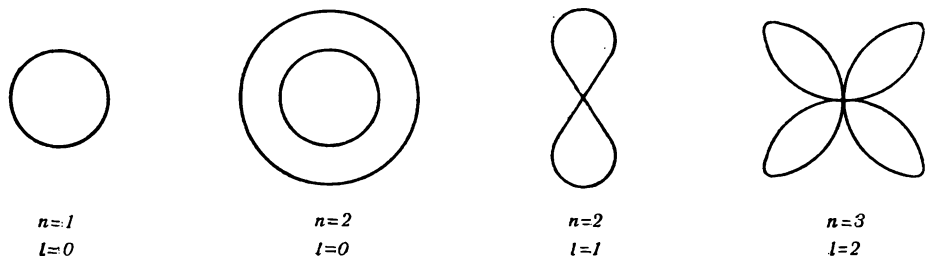
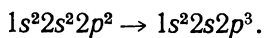


Рис. 25. Электронные облака и квантовые числа

В случае бериллия, бора, углерода полученные таким путем числа валентности противоречат опытными данным (истинные валентности указаны в скобках).

Для органической химии в первую очередь представляет интерес валентность углерода. В квантовой механике предполагается, что двухвалентный углерод, возбуждаясь, превращается в четырехвалентный:



Возможность такого процесса, связанного с большой затратой энергии (161,5 ккал/моль), объясняется тем обстоятельством, что такая затрата энергии должна быть с избытком компенсирована при образовании двух новых связей четырехвалентного углерода (186 ккал/моль).

Следует отметить, что вышеприведенное рассуждение о возбуждении углерода и превращении его из двухвалентного в четырехвалентный имеет существенное значение только для наглядности, так как оно позволяет устранить кажущееся противоречие с опытом. В действительности же возбуждение углерода от двухвалентного до четырехвалентного — процесс воображаемый. Химик всегда имеет дело с углеродом в первом, втором или третьем валентном состояниях, которые условно считаются состояниями четырехвалентного углерода

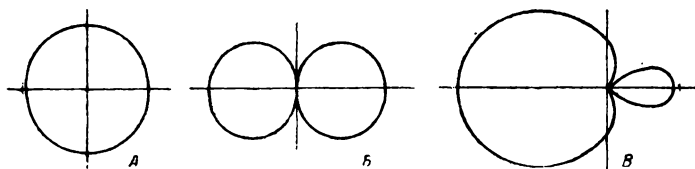


Рис. 26. Формы электронных облаков:

А — облако s -электрона; Б — облако p -электрона; В — гибридное облако

(стр. 72—73), даже если это элементарный углерод в виде графита или алмаза.

При рассмотрении атома углерода с позиций квантовой механики возникает, на первый взгляд, и другое затруднение: электронные облака s - и p -электронов имеют различную пространственную конфигурацию — электронное облако s -электрона имеет форму шара, а облако p -электрона — форму объемной восьмерки (рис. 26, А, Б).

Легко видеть, что четыре связи возбужденного атома углерода ($1s^2 2s 2p^3$) с другими атомами должны образоваться за счет трех p -электронов и одного s -электрона, а следовательно, одна из валентных связей по своей пространственной конфигурации должна отличаться от трех остальных, что противоречит всему опыту органической химии. При помощи квантовой механики было, однако, показано, что орбиты трех p -электронов и одного s -электрона углерода «гибридизуются», причем образуются четыре одинаковые «гибридные» электронные орбиты, направленные из центра правильного тетраэдра к его вершинам.

Такая гибридизация обозначается как sp^3 -гибридизация. Направления валентностей, имеющие место при такой гибридизации, — направления осей тетраэдра с углом $109^\circ 28'$.

Для сравнения на рис. 26 приводятся формы облаков s - и p -электронов, а также гибридного облака.

ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ ПРОСТЫХ И КРАТНЫХ УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНЫХ СВЯЗЕЙ

Согласно современным представлениям, электрон образует связь в том направлении, в котором расположена наибольшая часть его облака, так что при этом осуществляется максимальное перекрывание

орбит двух связующих электронов. На рис. 27 изображены схемы связей.

В случае простой связи (изображаемой одной валентной черточкой) максимальное перекрывание осуществляется по прямой, соединяющей два атома (рис. 27). Такая простая ковалентная связь называется σ -связью, а электроны, ее образующие, — σ -электронами.

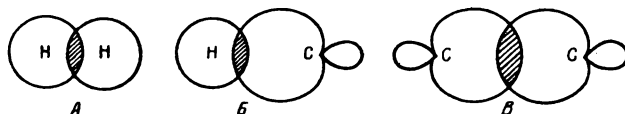
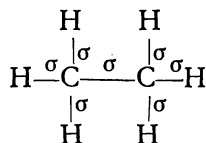


Рис. 27. Схема простых σ -связей:

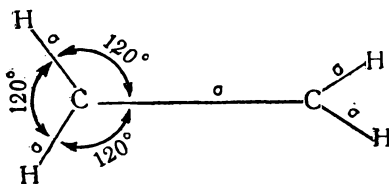
А — схема простой (σ)-связи, образованной двумя s -электронами (H_2); Б — схема простой (σ)-связи, образованной s -электроном и гибридным электроном ($H-C$); В — схема простой (σ)-связи, образованной двумя гибридными электронами ($C-C$). Заштрихованы области перекрывания электронных облаков

В молекуле этана, например, имеется семь σ -связей



расположенных друг относительно друга под углом $109^\circ 28'$. Атомы углерода в таких соединениях, как говорят, находятся в первом валентном состоянии (sp^3 -гибридизация).

В молекуле этилена, как это было установлено с помощью спектроскопических исследований, пять σ -связей расположены друг относительно друга под углом 120° и находятся в одной плоскости:



Однако при таком расположении связей в этилене у каждого атома углерода остается по одному неспаренному электрону. Они уже не могут образовать между атомами углерода вторую σ -связь. Поэтому такие неспаренные электроны атомов углерода образуют качественно иную связь за счет перекрывания двух электронных облаков, восьмерки которых перпендикулярны плоскости молекулы этилена (рис. 28). Такая связь называется π -связью, а электроны, ее образующие, — π -электронами. Так как предполагается, что три σ -связи углеродного атома этилена образуются с участием гибридных электронов, а π -связь — с участием «чистого» p -электрона (т. е. из четырех электронов углеродного атома гибридованы один s -электрон и только два из трех p -электронов), то имеющая место в молекуле этилена гибридизация электронов углеродного атома обозначается как sp^2 -гибридизация.

Строение молекулы этилена может быть также схематически представлено, как показано на рис. 29.

В молекуле этилена мы встречаемся с атомами углерода во *втором валентном состоянии*. В этом же валентном состоянии углерод находится и в ароматических соединениях (подробно см. главу VIII).

В молекуле ацетилена углерод находится в *третьем валентном состоянии*. В этой молекуле все четыре атома расположены на одной прямой, и углы между σ -связями составляют 180° (*sp*-гибридизация). Две π -связи расположены вдоль пересекающихся взаимно перпендикулярных плоскостей (рис. 30).

Таким образом, согласно данным квантовой механики, две углерод-углеродные связи в молекуле этилена и три — в молекуле ацетилена (одна σ - и две равноценные π -связи) по своему электронному строению не одинаковы*.

До сих пор, однако, неизвестно никаких химических или физических экспериментальных фактов, которые могли бы подтвердить это различие. Тот факт, что углеродные атомы, связанные двойными связями, способны легко присоединять только два атома водорода, галогена и т. п., так что одна из углеродных связей сохраняется, легко согласуется также и с предположением, что обе углерод-углеродные свя-

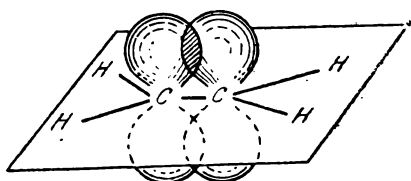


Рис. 28. Схема π -связей в молекуле этилена

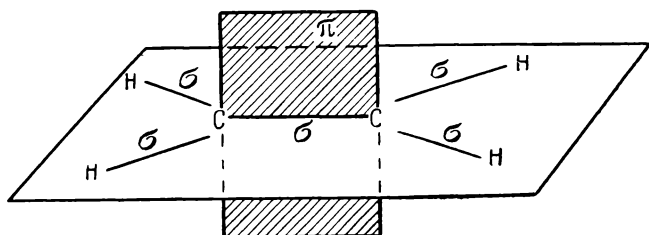


Рис. 29. Схема расположения σ - и π -связей в молекуле этилена

Заштрихована плоскость π -связи, перпендикулярная плоскости σ -связей молекулы

зи одинаковы. В самом деле, если по одной из таких одинаковых углерод-углеродных связей присоединяются, например, два атома водорода, то в результате этого характер второй оставшейся углерод-углеродной связи может измениться, и она, отличаясь от двух имевшихся связей в исходном соединении, может быть прочнее, чем каждая из них. С помощью такого предположения можно объяснить, почему двойная связь легко присоединяет только два, а тройная — только четыре эквивалента. Неравноценность связей могла бы быть установлена физиче-

* Полинг указал на возможность иного квантовомеханического описания строения двойной связи [47]. В этом случае двойная связь представляется как совокупность двух одинаковых изогнутых связей («bent-bonds»). По данным Полинга, такое описание предпочтительнее σ , π -описания, так как при этом достигается лучшее приближение к правильной волновой функции для двойной связи.

скими методами исследований, из которых важное значение имеет, например, определение энергии связей $C-C$, $C=C$ и $C\equiv C$. Значения энергии этих связей составляют соответственно 79,3; 140,5; 196,7 ккал/моль (средние значения). Как видно, при образовании второй связи между углеродными атомами общая энергия связи между двумя атомами не становится вдвое больше, а возрастает лишь на 61,2 ккал/моль; отсюда обычно делается вывод, что π -связь слабее σ -связи. Еще меньше увеличивается энергия связи между атомами углерода при возникновении третьей связи — на 56,2 ккал/моль.

Однако и из этих данных все же нельзя сделать однозначного вывода о неравноценности σ - и π -связей. Строго говоря, приведенный ход возрастания энергии связей между двумя атомами может свидетельствовать о различии σ - и π -связей только в том случае, если предварительно сделать допущение, что энергия простой связи $C-C$ по крайней мере существенно не меняется, если рядом с ней возникает вторая связь (при переходе $C-C \rightarrow C=C$), а затем — и третья (при переходе $C=C \rightarrow C\equiv C$). Без такого предварительного допущения аргументация

различия σ - и π -связей приведенными величинами энергии их образования не имеет силы.

π -Связи широко распространены в органических соединениях, причем ими могут быть связаны друг с другом не только атомы углерода, но и атомы азота, сурьмы, мышьяка и т. п., а также атомы углерода с атомами кислорода, азота, серы и др.

В тех случаях, когда π -связь осуществляется между атомами, отличающимися по своей электроотрицательности, она поляризована, т. е. π -электроны, ее образующие, смещены в сторону более

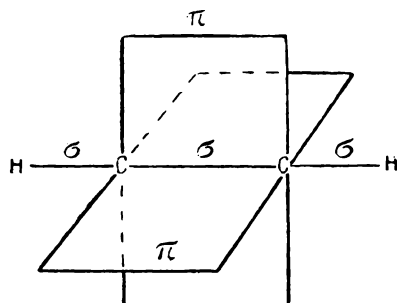


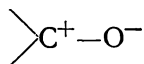
Рис. 30. Схема расположения σ - и π -связей в молекуле ацетилена

электроотрицательного атома. При этом поляризация π -связи всегда больше поляризации σ -связи между теми же атомами. Вместе с тем при такой поляризации π -электроны не переходят целиком из электронной оболочки одного атома в оболочку другого, как это имеет место в случае семиполярной связи.

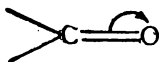
Поляризованная π -связь может быть рассмотрена на примере карбонильной группы >C=O . На основании экспериментальных исследований дипольных моментов большого числа альдегидов и кетонов известно, что дипольный момент карбонильной группы составляет примерно $2,7D$. Известно также, что дипольный момент σ -связи $C-O$ (на основании исследования простых эфиров) равен $1,2D$. Если бы поляризация π -связи была такого же порядка, то для карбонильной группы следовало бы ожидать дипольного момента, равного $1,2 + 1,2 = 2,4D^*$. Однако дипольный момент карбонильной группы в действительности превышает эту величину, а следовательно, π -связь поляризована в большей мере, чем σ -связь $C-O$. Если, с другой стороны, пред-

* Точнее, в этом случае для карбонильной группы следовало бы ожидать еще меньшего дипольного момента, чем $2,4 D$, так как межатомные расстояния в $C=O$ -группе несколько меньше, чем в $C-O$ -группе.

положить, что π -связь поляризована до предела и, следовательно, в карбонильной группе имеется семиполярная связь

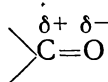


то в таком случае следовало бы ожидать дипольного момента порядка $5,7D$ ($\mu = 4,8 \cdot 10^{-10} \cdot 1,2 \cdot 10^{-8} = 5,7D$). Следовательно, в карбонильной группе имеется лишь частичная поляризация π -связи. Обычно это изображают следующим образом:



Изогнутая стрелка указывает направление смещения π -электронов, т. е. направление поляризации π -связи.

В результате такой поляризации (а также отчасти и поляризации σ -связи) атом углерода приобретает некоторый (неполный) положительный заряд, а атом кислорода — некоторый (также неполный) отрицательный заряд:



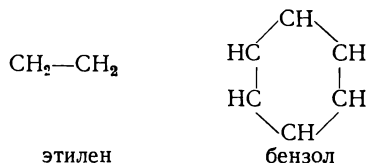
Наличие этих зарядов во многом определяет химическое поведение карбонильных соединений.

Отметим особо точку зрения А. Е. Чичибабина* на природу этиленовых, ацетиленовых и ароматических соединений. Сущность этой точки зрения заключается в следующем.

В неорганической химии, как известно, для многих элементов считается общепринятым существование переменной валентности. В то же время в органической химии обычно принято считать, что в органических соединениях всех типов (будь то парафиновые, этиленовые, ацетиленовые, ароматические углеводороды или их производные) углерод обязательно четырехвалентен. Если же углеродный атом связан не с четырьмя, а только с тремя какими-либо атомами, его четырехвалентность сохраняется путем признания наличия между ним и каким-либо связанным с ним атомом двойной связи. Аналогичным образом если атом углерода связан только с двумя какими-либо атомами, то с целью сохранения его четырехвалентности допускается наличие при нем одной тройной или двух двойных связей. Тем не менее и при допущении двойных и тройных связей принцип четырехвалентности углерода не удастся провести во всех случаях. Так, в молекуле окиси углерода и в изонитрилах углерод не четырехвалентен, а, по-видимому, двухвалентен; в трифенилметиле углерод, связанный с тремя фенильными остатками, трехвалентен. Таким образом, имеющиеся факты заставляют хотя бы в принципе допустить существование углерода с различной валентностью.

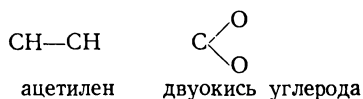
А. Е. Чичибабин определял валентность, как «число, означающее, сколько атомов находится в непосредственном соединении (связи) с данным атомом». Такое определение делает невозможным допущение двойных и тройных связей, так как никакой атом не может дважды или трижды находиться в связи с атомом углерода.

С точки зрения А. Е. Чичибабина, оба атома углерода в этилене и все шесть в бензоле — трехвалентны:

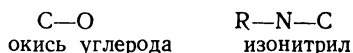


* Эта точка зрения высказывалась рядом ученых (например, А. Вернером, С. С. Наметкиным и др.), однако наиболее последовательно она развивалась А. Е. Чичибабиным.

углеродные атомы в ацетилене и двуокиси углерода — двухвалентны:



а в окиси углерода и изонитрилах — одновалентны:



Во избежание путаницы А. Е. Чичибабин предлагал отличать валентность, в употребляемом им смысле от обычной условной постоянной валентности и обозначать первую словами «атомность», или «связанность».

В эти понятия А. Е. Чичибабин вкладывал фактически тот же смысл, который мы в настоящее время вкладываем в понятие «координационное число».

Вышеизложенные взгляды А. Е. Чичибабина [48] в настоящее время представляют только исторический интерес.

СОВРЕМЕННЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О ХИМИЧЕСКОМ СТРОЕНИИ МОЛЕКУЛ И ИХ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ

Как и всякая научная теория, теория химического строения развивается по мере накопления нового фактического материала.

В последние два-три десятилетия был получен большой экспериментальный материал, который потребовал дальнейшего развития теории химического строения. Основная масса новых фактов относится к проблеме взаимного влияния атомов в молекулах. Важнейшие из этих фактов связаны с взаимным влиянием непосредственно не связанных атомов, передачей взаимного влияния по цепи сопряженных связей, нарушением взаимного влияния вследствие пространственных препятствий, реакционной способностью ароматических и диеновых соединений, а также с устойчивостью некоторых свободных радикалов, цветностью органических соединений и с многими другими явлениями.

Накопление нового фактического материала в органической химии, применение новейших физических методов исследования и использование квантовомеханических методов изучения строения молекул привели к обогащению и развитию бутлеровского понятия химического строения, включающего в себя в настоящее время не только порядок химической связи атомов, но и конфигурацию молекулы. При таком понимании химического строения основное положение теории химического строения, согласно которому химические свойства молекулы определяются ее составом и химическим строением, полностью остается в силе.

Проблема взаимного влияния атомов в молекуле получила значительное развитие. Этой проблеме в последнее время уделяется все большее внимание.

На основе большого опытного материала и его трактовки с точки зрения современных представлений о строении атома и природе химической связи оказалось возможным разработать некоторые общие положения о взаимном влиянии атомов. В этом разделе будут рассмотрены наиболее важные из таких положений.

Огромное значение имеет широко исследованное явление взаимного влияния атомов, непосредственно связанных друг с другом. В качестве одного из многочисленных примеров такого взаимного влияния можно указать на изменение химического характера атома водорода в зави-

симости от того, с каким другим атомом он связан*. Так, если атом водорода связан с атомом углерода в первом валентном состоянии (связь С—Н), то он лишь с большим трудом способен отрываться в виде протона и замещаться на металл при действии щелочных металлов; под действием едких щелочей такой атом водорода обычно не способен замещаться на металл. Атом водорода, связанный с кислородом (связь О—Н), уже значительно более «подвижен» и способен, например, замещаться на металл при действии металлического натрия. Если же водород связан с атомом фтора (или другого галоида), то он способен легко замещаться на металл уже при действии гидроокисей различных металлов; связь Н—F разрывается даже под действием воды.

Причина различного химического характера водорода в связях С—Н, О—Н и F—Н кроется в различной полярности и поляризуемости этих связей.

Полярность связи определяется электроотрицательностью атомов, образующих связь, т. е. способностью атомов в молекуле притягивать к себе электроны**.

Чем больше электроотрицательность атома, тем сильнее он притягивает электроны.

Приведем для примера величины электроотрицательности некоторых элементов (в электронвольтах):

H 2,1	Si 1,8	As 2,0
C 2,5	P 2,1	Se 2,4
N 3,0	S 2,5	Br 2,8
O 3,5	Cl 3,0	J 2,5
F 4,0		

Следует отметить, что понятие «электроотрицательность» и «электроотрицательный элемент» должно применяться с достаточной осторожностью [51], так как даже самые «электроотрицательные» элементы в некоторых соединениях проявляют известные электронодонорные свойства.

Так, например, для самого электроотрицательного элемента 6-й группы таблицы Менделеева — кислорода — весьма характерны соединения, в которых он проявляет себя как донор своих двух неподеленных $2s^2$ - и $2p^2$ -электронов.

Элементы седьмой группы имеют значительное сродство к электрону и стремяние образовать оболочку инертного газа s^2p^6 . Однако строение большого числа соединений определяется донорными свойствами Cl, Br и J, например всех мостиковых соединений типа $PdCl_2$, в которых хлор образует две равноценные связи (таким образом, хлор с электроотрицательностью, равной 3,0, является донором, а палладий с электроотрицательностью 1,35 — акцептором электронов).

Не следует также понимать упрощенно самое электроотрицательность хлора исключительно как стремление к образованию аниона с s^2p^6 -оболочкой. Хлор может быть акцептором на свои пустые d -орбиты, если другой партнер проявляет донорные свойства (например, в молекулах хлористого винила и хлорбензола).

Незначительные донорные свойства, по-видимому, могут проявляться даже у фтора, например в молекулах шестифтористой серы [52] и в ацетилфториде.

* Важное значение имеют валентные состояния атомов. Необходимо также отметить, что иногда весьма сильно проявляется взаимное влияние непосредственно не связанных атомов (см. подробнее стр. 82 и далее).

** Такое понятие электроотрицательности сформулировано Полингом [49].

По-иному сформулировано понятие электроотрицательности Б. В. Некрасовым [50]. Согласно Некрасову, электроотрицательность атома — это энергия притяжения данным атомом электронного облака валентной связи. Другими словами, это энергия притяжения системой, состоящей из ядра и окружающих ядро законченных электронных слоев, одного нового электрона, начинающего образование очередного кваантового слоя.

Более широкое распространение получило понятие электроотрицательности по Полингу.

Важными характеристиками атомов являются энергия сродства к электрону и потенциал ионизации.

Сродство атома к электрону определяется энергией, выделяющейся при присоединении электрона к нейтральному атому. Приведем для примера некоторые величины энергии сродства к электрону (в электронвольтах): Н (0,754), С (1,1), О (1,47), F (3,6), Cl (3,8), Br (3,5), J (3,2).

Потенциал ионизации — напряжение поля, при котором происходит отрыв электрона от нейтрального атома; потенциал ионизации находится в прямом соответствии с энергией ионизации.

Ниже приведены потенциалы ионизации некоторых нейтральных атомов (в электронвольтах)

H 13,6	Be 9,3	C 11,2	F 17,42
He 24,5	Mg 7,6	Si 8,1	Cl 13,0
Li 5,4	Ca 6,1	N 14,5	Br 11,8
Na 5,1	Hg 10,4	P 11,0	J 10,5
K 4,3	B 8,3	O 14,3	
Cu 7,7	Al 6,0	S 10,3	
Ag 7,6			

Естественно, что существует вполне определенное соответствие между величинами сродства данного атома к электрону, его потенциала ионизации и электроотрицательности.

Так, например, чем больше сродство атома к электрону, тем больше его потенциал ионизации и электроотрицательность.

Полярность различных связей можно количественно охарактеризовать разностью электроотрицательностей атомов, образующих эти связи. Чем больше эта разность, тем связь полярнее.

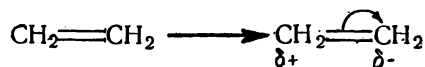
Ниже сопоставлены разности электроотрицательности (Δ) связей между некоторыми атомами:

Связь	Δ	Связь	Δ
C—H	0,4	C—N	0,5
Si—H	0,3	C—O	1,0
N—H	0,9	C—S	0,0
O—H	1,4	C—F	1,5
H—F	1,9	C—Cl	0,5
H—Cl	0,9	C—Br	0,3
H—Br	0,7	C—J	0,0
H—J	0,4	Br—Cl	0,2

Из приведенных значений Δ , в частности, видно, что полярность связей водорода с углеродом, кислородом и фтором возрастает в порядке C—H < O—H < F—H.

Другим важным фактором, который необходимо учитывать при рассмотрении взаимного влияния непосредственно связанных друг с другом атомов, является поляризуемость атомов и определяемая ею поляризуемость связей.

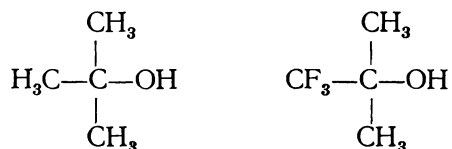
Так, например, молекула этилена неполярна, однако она легко присоединяет электрофильные соединения, так как π -связь легко поляризуется под действием атакующего реагента:



Высокая реакционная способность йодистых алкилов (например, в реакциях нуклеофильного замещения) может быть целиком отнесена за счет легкой поляризуемости связи C—J, ибо в нереагирующей молекуле эта связь (в отличие от связей C—F, C—Cl и C—Br) практически неполярна ($\Delta = 0$). Поляризуемость атома растет с уменьшением его электроотрицательности, так как, естественно, чем труднее оторвать электроны от атома, тем труднее и деформировать его электронную оболочку, поляризовать ее. С другой стороны, поляризуемость возрастает с увеличением размеров электронной оболочки атома.

Таким образом, взаимное влияние атомов, непосредственно связанных друг с другом, определяется их природой (в частности, электроотрицательностью), или, иными словами, полярностью и поляризуемостью связи между ними.

Весьма важной и крайне интересной является проблема взаимного влияния атомов, непосредственно не связанных друг с другом, а разделенных системой простых связей. Органической химии известно большое число фактов, подтверждающих взаимное влияние атомов, не связанных друг с другом. Примером подобного влияния у спиртов может служить различие свойств триметилкарбинола и трифторметилдиметилкарбинола:



В то время как кислотные свойства триметилкарбинола выражены чрезвычайно слабо, трифторметилдиметилкарбинол является кислотой, вытесняющей угольную кислоту из ее солей.

Наиболее характерным является различие в силе кислот и оснований, например, различная сила жирных кислот в случае замещения одного из атомов водорода в углеводородной цепи на F, Cl, Br, J, NO₂, CN, CH₃ и др.

Так, например, константы диссоциации замещенных уксусных кислот, приведенные ниже, показывают, что галоиды, непосредственно не связанные с атомом водорода карбоксильной группы, оказывают на него влияние, отличное в каждом конкретном случае.

Опытные данные показывают, что такое влияние ослабляется с увеличением цепи промежуточных атомов, как это можно видеть на примере ряда ω-хлорзамещенных кислот:

	$K \cdot 10^5$
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$	1,35—2
$\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{COOH}$	155
$\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$	8,5
$\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$	~3,0
$\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$	~2,0

Константа диссоциации δ-хлорвалериановой кислоты уже близка к значению этой константы у незамещенных жирных кислот.

Более электроотрицательные галоиды сильнее влияют на константу диссоциации кислот.

Константы диссоциации ди- и тригалоидзамещенных кислот уже сравнимы с константами диссоциации неорганических кислот.

	$K \cdot 10^5$
$\text{H}-\text{CH}_2-\text{COOH}$	1,76
$\text{J}-\text{CH}_2-\text{COOH}$	75
$\text{Br}-\text{CH}_2-\text{COOH}$	138
$\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{COOH}$	155
$\text{F}-\text{CH}_2-\text{COOH}$	217
$\text{Cl}_2\text{CH}-\text{COOH}$	5 140
$\text{Cl}_3\text{C}-\text{COOH}$	121 000
$\text{H}_3\text{PO}_4(K_1)$	752
$\text{H}_3\text{SO}_3(K_1)$	1 540
HJO_3	16 900

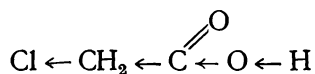
Влияние галоида на непосредственно не связанный с ним карбоксил осуществляется следующим образом.

Связь $\text{C}-\text{Cl}$ обладает электрической асимметрией, которая проявляется, например, в определенном дипольном моменте, причем Cl является отрицательным концом диполя.

Связанный с атомом хлора углеродный атом несет небольшой положительный заряд. Вследствие этого по направлению к нему смещается электронная пара от соседнего атома углерода, который в свою очередь приобретает некоторый положительный заряд, и т. д.

Таким образом, электрическая асимметрия связи $\text{Cl}-\text{C}$ не локализуется в пределах двух атомов, а передается по всей молекуле, в результате чего водород карбоксильной группы приобретает способность более легко удалиться в виде протона (например, в хлоруксусной кислоте сравнительно с уксусной кислотой).

Такого рода влияние непосредственно не связанных атомов называется *индукционным влиянием* и обычно изображается следующим образом:

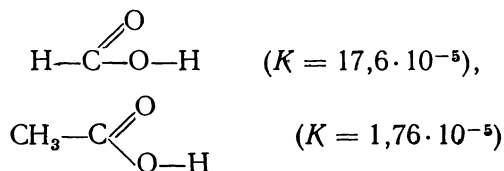


(стрелки указывают направление индукционного смещения электронных пар).

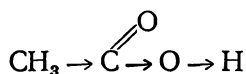
Характерной особенностью индукционного влияния является то, что оно быстро ослабевает, «затухает» вдоль цепи простых связей.

Если атом или группа атомов обладают электроотрицательным характером, они несколько оттягивают электронную пару от соседнего атома, что вызывает последовательно убывающее индукционное смещение электронных пар других связей в том же направлении (как в хлоруксусной кислоте). В таком случае говорят, что атом или группа атомов проявляет *отрицательный индукционный эффект* ($-\text{J}$). Если же, наоборот, атом или группа атомов отталкивает электронную пару, то они проявляют *положительный индукционный эффект* ($+\text{J}$).

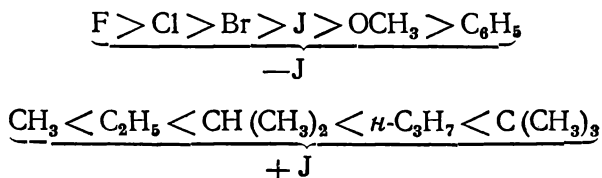
Примером группы атомов, проявляющей положительный индукционный эффект, может служить метильная (или любая другая алкильная) группа. Это легко видеть из сравнения константы диссоциации муравьиной и уксусной кислот



Замена водорода, связанного с углеродом, в молекуле муравьиной кислоты на метильную группу приводит к уменьшению константы диссоциации в 10 раз. Следовательно, метильная группа оказывает влияние на подвижность не связанного с ней непосредственно водорода карбоксильной группы. Водород в карбоксиле уксусной кислоты связан с кислородом прочнее, чем в муравьиной кислоте, вследствие положительного индукционного эффекта метильной группы:



Данные, полученные при изучении силы различных замещенных кислот, а также некоторые другие опытные факты позволяют расположить заместители в зависимости от величины индукционного эффекта в следующий ряд:



Индукционный эффект водорода считается равным нулю. Он выбран основой для сравнения с другими атомами и группами атомов.

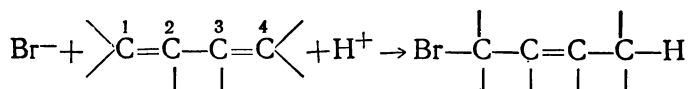
То, что в ряду $\text{H} < \text{CH}_3 < \text{C}_2\text{H}_5 < \text{CH}(\text{CH}_3)_2 < \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2 < \text{C}(\text{CH}_3)_3$ возрастает положительный индукционный эффект (падает электроотрицательность), видно, например, из сравнения первых ионизационных потенциалов (атома хлора) следующих соединений:

HCl	12,84 эв	
CH ₃ Cl	11,25	CH ₃ CH ₂ CH ₂ Cl 10,7 эв
C ₂ H ₅ Cl	10,89	(CH ₃) ₃ CCl 10,2

Такая же последовательность найдена по возрастанию дипольных моментов алкилбензолов.

В молекулах алифатических соединений, содержащих сопряженные связи, а также в молекулах ароматических соединений взаимное влияние атомов осуществляется преимущественно другим путем, качественно отличающимся от индукционного взаимного влияния атомов. Для того чтобы уяснить характер такого влияния, рассмотрим, например, свойства систем с сопряженными двойными связями в жирных соединениях.

Среди химических особенностей систем с двумя сопряженными двойными связями наиболее характерным является протекание реакций 1,4-присоединения. В таких реакциях атакующие молекулы или их части (ионы, радикалы) присоединяются к крайним (первому и четвертому) атомам сопряженной системы, причем между вторым и третьим атомами возникает новая двойная связь, например:



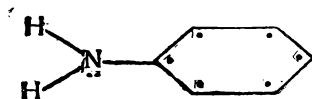
Кроме того, в целом такие системы более реакционноспособны (в первую очередь за счет повышенной реакционной способности первого и четвертого атомов) и могут вступать в реакции, не свойственные молекулам с изолированными двойными связями. Таковы восстановления систем $\overset{1}{\text{C}}=\overset{2}{\text{C}}-\overset{3}{\text{C}}=\overset{4}{\text{C}}$ и $\overset{1}{\text{O}}=\overset{2}{\text{C}}-\overset{3}{\text{C}}=\overset{4}{\text{C}}$ водородом в момент выделения, присоединение к первым системам щелочных металлов и их металлоорганических соединений, присоединение анионов CN^- , SO_3H^- и R^- (при действии RMgX) к четвертому (углеродному) атому системы второго рода и др.

Химические свойства сопряженных систем показывают, что содержащиеся в них двойные связи отличаются от изолированных двойных связей. Это отличие обусловлено особым характером взаимного влияния ненасыщенных атомов сопряженных систем, качественно отличным от индукционного влияния: его можно объяснить взаимодействием обобществленных π -электронов двух или нескольких сопряженных двойных связей. Вследствие этого такой вид взаимного влияния атомов предложено называть *сопряжением связей*.

Молекулы с сопряженными двойными связями характеризуются и некоторыми физическими особенностями, например повышенной энергией образования сравнительно с изомерными молекулами, имеющими изолированные двойные связи, некоторым выравниванием межатомных расстояний и высокой поляризуемостью электронной системы связей.

Эти физические константы характеризуют строение нереагирующей молекулы, следовательно, они указывают на то, что сопряжение двойных связей имеет место и в нереагирующей молекуле. Результат сопряжения связей в нереагирующей молекуле предложено называть *статическим эффектом сопряжения*.

Как мы уже указывали, природу сопряжения двойных связей можно интерпретировать как результат большой подвижности π -электронов, смещение которых происходит во всей сопряженной системе в целом. Роль π -электронной пары одной из связей сопряженной системы может играть необобщенная пара p -электронов таких атомов, как N, O, S и т. п., например в молекуле анилина:

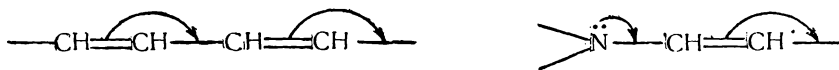


Здесь необобщенная пара p -электронов азота взаимодействует с π -электронами бензольного кольца, результатом чего является пониженная основность аминогруппы анилина (сравнительно с таковой у жирных аминов) и повышенная нуклеофильная реакционная способность орто- и парауглеродных атомов ароматического кольца сравнительно с реакционной способностью углеродных атомов молекулы бензола.

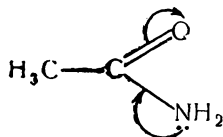
Этот пример ясно показывает, что под термином «сопряжение связей» в сущности понимается определенного рода взаимодействие электронных систем атомов, и в первую очередь такое взаимодействие, в котором участвуют валентные электроны.

Для того чтобы изобразить этот вид взаимного влияния структурными формулами, смещения π -электронов отмечают изогнутыми стрелками, проведенными, например, от кратной $\text{C}=\text{C}$ связи к простой $\text{C}-\text{C}$

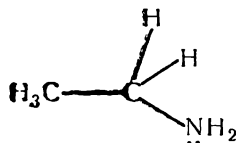
связи или от атома с неподеленной парой p -электронов к простой связи в направлении смещения:



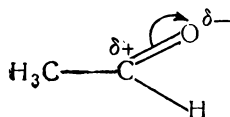
В молекуле ацетамида, например, имеется сопряжение неподеленной пары электронов с π -связью, что обычно выражается следующим образом:



Распределение электронной плотности в молекуле ацетамида определяется конкуренцией атомов О и N в соответствии с их родством к электрону; смещение неподеленной пары электронов атома азота к углероду является причиной понижения основных свойств аминогруппы ацетамида сравнительно с аминогруппой в амине:



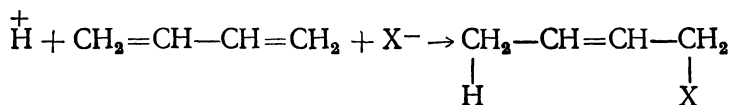
и вместе с тем — причиной понижения электрофильной реакционной способности карбонильной группы (точнее, атома углерода этой группы) сравнительно, например, с карбонильной группой в альдегидах:



Из изложенного вытекает, что для выяснения характера статического сопряжения (как и для выяснения характера взаимного влияния атомов вообще) необходимо сравнивать свойства веществ, в той или иной мере сходных по своему химическому строению.

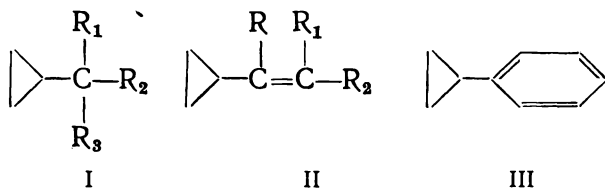
Когда вещества, содержащие сопряженные двойные связи, вступают в реакции, то наряду со статическим эффектом сопряжения проявляется также динамический эффект сопряжения, который играет обычно большую роль. Он выражается в перераспределении электронной плотности в системе с сопряженными связями (поляризуемость) в момент химической реакции под влиянием атакующего реагента. Так как динамические влияния в молекулах с сопряженными связями, по-видимому, в огромном большинстве случаев ведут к тем же следствиям (см., однако, главу IV, стр. 242) для реакционной способности вещества, как и статические, и так как их обычно нелегко отличить от статических, их также изображают изогнутыми стрелками. Примером реакции, в которой проявляется динамическое сопряжение, может слу-

жить взаимодействие галоидоводородных кислот с бутадиеном, молекула которого неполярна:

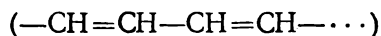


Очень интересно, что циклопропановое кольцо, сопряженное с двойной связью (или с бензольным кольцом), проявляет повышенную реакционную способность.

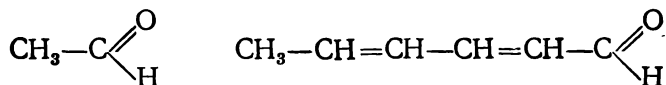
Так, Б. А. Казанский с сотр. [53—56] показал, что системы II и III гидрируются водородом в присутствии палладия с размыканием трехчленного цикла, в то время как система I не реагирует:



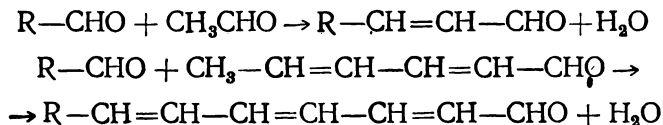
Замечательной особенностью взаимного влияния атомов в системах с сопряженными двойными связями является то, что это влияние без значительного ослабления передается по цепи сопряженных связей



Такая передача взаимного влияния осуществляется настолько полно, что различие во взаимном влиянии атомов, непосредственно связанных друг с другом и разделенных системой сопряженных связей, в ряде случаев в известной мере стирается, как это видно из сравнения химических свойств соответствующих соединений. Так, например, два альдегида — ацетальдегид и сорбиновый альдегид

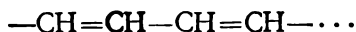


отличаются друг от друга тем, что в первом из них метильная группа непосредственно связана с карбонильной группой, а во втором она отделена от карбонильной группы цепью из четырех углеродных атомов. Несмотря на это, метильная группа сорбинового альдегида подвергается воздействию далеко отстоящей карбонильной группы так же, как и в ацетальдегиде. Так, например, ее водородные атомы «подвижны» и сорбиновый альдегид (подобно ацетальдегиду) способен к конденсации:



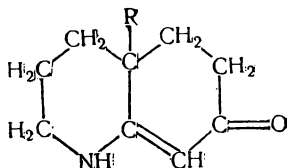
Эфиры сорбиновой кислоты $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOR}$ способны к конденсации за счет ϵ -водородных атомов так же, как и эфиры уксусной кислоты CH_3-COOR за счет α -водородных атомов. Это заме-

чательное, довольно широко распространенное в органической химии явление, обычно называемое винилогией, заключается в том, что система



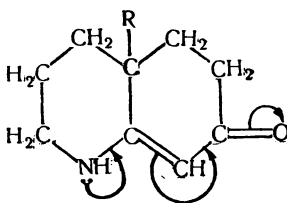
ведет себя не как совокупность двойных связей, а как единое целое, эффективно передающее взаимное влияние атомов.

Характерный пример сопряжения двойных связей представляет собой соединение:



Судя по структурной формуле, это соединение должно обладать свойствами вторичного амина и кетона. В действительности же по своим химическим свойствам это вещество представляет собой амид (оно лишено основных свойств и не дает обычных реакций карбонильной группы).

Амидные свойства этого соединения обусловлены сопряжением, в котором участвует свободная электронная пара азота:

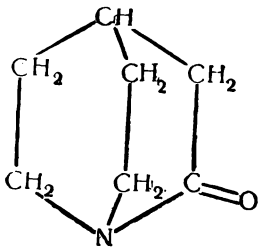


Взаимное влияние азота и карбонильной группы здесь аналогично взаимному влиянию в ацетамиде (стр. 83) — отсюда амидные свойства соединения.

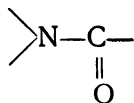
Необходимым условием сопряжения является параллельность осей облаков π -электронов (и p -электронов), так как только в этом случае происходит взаимное перекрывание электронных облаков и образуется единая электронная система, хорошо передающая взаимное влияние атомов.

Если параллельность осей электронных облаков нарушается, сопряжение ослабляется. Сопряжение невозможно, если оси электронных облаков располагаются перпендикулярно.

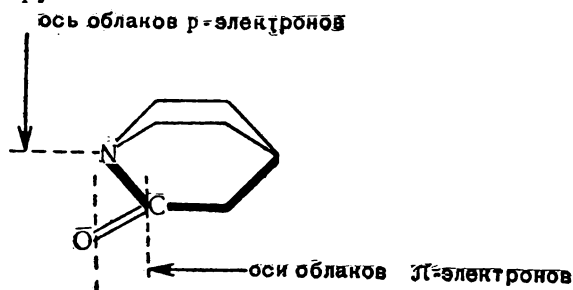
Чрезвычайно интересным примером в этом отношении может служить хинуклидон-2 [57]



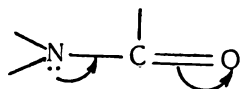
Рассуждая формально, можно было бы ожидать амидных свойств от хинуклидона-2, так как в молекуле этого соединения имеется амидная группа



Однако в этой жесткой бициклической системе конфигурация атома азота закреплена так, что оси облаков свободных *p*-электронов атома азота расположены перпендикулярно к осям облаков π -электронов карбонильной группы.

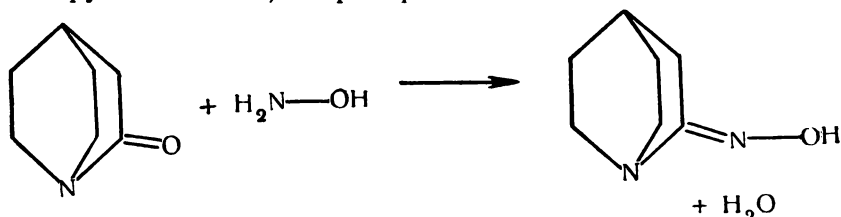


Поэтому здесь сопряжение типа



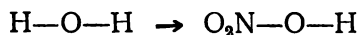
обычно характерное для амидной группы, невозможно.

Отсюда аминокетонные свойства хинуклидона-2. Хинуклидон-2 обладает основным характером и дает реакции, характерные для карбонильной группы кетонов, например:



Хотя бензольное кольцо (см. главу VIII) не содержит чередующихся двойных и простых связей (все связи в нем равноценны), однако по способности передачи взаимного влияния атомов оно ведет себя, как система сопряженных связей.

Это можно показать на следующем простом примере: известно, что замещение в молекуле воды одного атома водорода на нитрогруппу

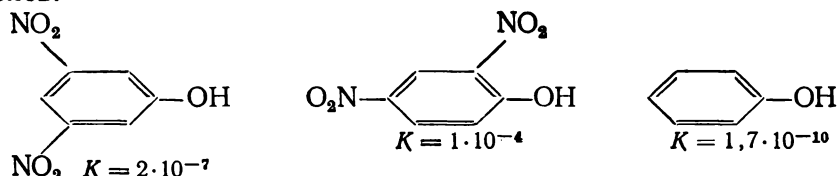


приводит к резкому увеличению способности оставшегося атома водорода к отщеплению в виде протона. Совершенно аналогичное, хотя и ослабленное влияние нитрогруппы, проявляется и в том случае, когда она отделена от гидроксила бензольным кольцом, например в *p*-нитрофеноле, который представляет собой кислоту, в 565 раз более сильную, чем фенол.

Поведением бензольного кольца как системы сопряженных двойных связей главным образом объясняется также то обстоятельство, что взаимное влияние атомов или групп атомов, введенных в бензольное кольцо, проявляется значительно сильнее, когда они расположены в орто- и паразположениях друг относительно друга, чем в случае метарасположения.

Так, сравнение констант диссоциации изомерных нитрофенолов показывает, что для ортоизомера $K=0,75 \cdot 10^{-7}$, для пара-изомера $K=0,96 \cdot 10^{-7}$, в то время как для метаизомера $K=1,0 \cdot 10^{-8}$ (при 25°).

Еще более яркая картина наблюдается в случае 3,5- и 2,4-динитрофенолов:

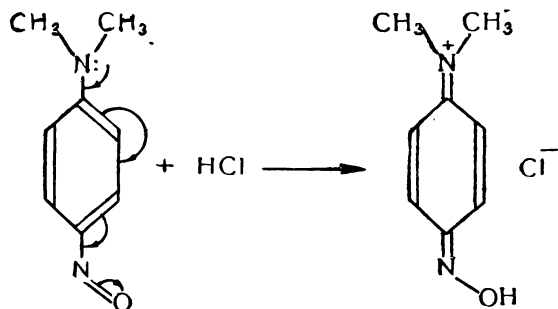


Если сравнить эти данные с константой диссоциации самого фенола $K=1,7 \cdot 10^{-10}$, то видно, что наличие нитрогруппы в орто- и паразположениях сильнее сказывается на константе диссоциации фенола, чем наличие ее в метазположении. Таким образом, влияние нитрогруппы, оттягивающей электроны, эффективнее передается бензольным кольцом из орто- и паразположений, чем из метазположения. Если бы в этом случае имело место только индукционное влияние, то несомненно, что влияние нитрогруппы ослабевало бы в порядке орто>мета>пара.

Известно множество других примеров, когда взаимное влияние атомов в бензольном кольце резко сказывается, если они расположены в орто- и паразположениях друг к другу и значительно слабее — в метазположении. Так, реакционная способность хлора в орто- и паранитрохлорбензолах значительно выше (по отношению к нуклеофильным реагентам), чем в метанитрохлорбензоле, соли орто- и паранитроанилина, в отличие от солей метанитроанилина, неустойчивы, у орто- и паранитрофенолов наблюдается таутомерия (при отсутствии таутомерии у метаизомеров) и т. п.

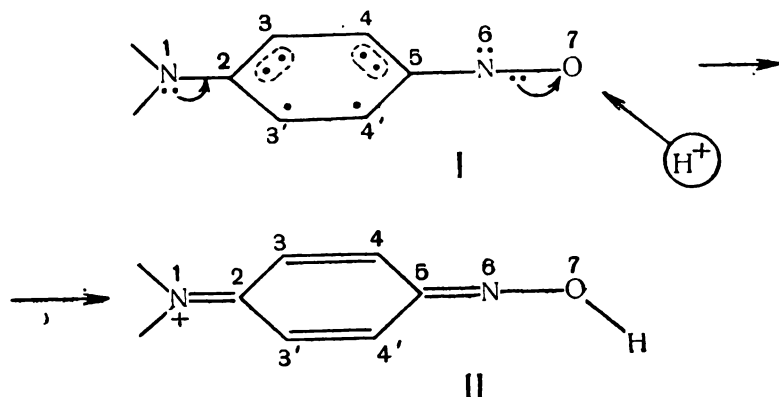
Некоторые особенности взаимного влияния атомов, осуществляемого через бензольное кольцо, можно проследить на несколько более сложных случаях.

Так, например, ярким примером взаимного влияния атомов азота и кислорода, осуществляемого путем сопряжения через бензольное кольцо, может служить взаимодействие нитрозодиметиланилина с кислотой:



В этом случае имеет место *перенос реакционного центра** от атома азота диметиламинной группы, обладающего основными свойствами, к атому кислорода, основные свойства которого обычно выражены крайне слабо. Из этого примера очевидно, что совершенно безразлично, изображать ли бензольное кольцо в виде системы, содержащей чередующиеся двойные и простые связи, или с помощью шестиугольника и шести π -электронов (по одному у каждого атома).

Рассмотрим систему II, полученную после присоединения протона к нитрозодиметиланилину I,



Протон присоединяется к атому кислорода 7 за счет двух электронов — $\text{N}=\text{O}$ — группы. В таком случае электронная пара, необходимая для образования двойной связи $\text{C}=\text{N}$ (5, 6), получена из бензольного кольца (π -электроны 5 и 4 или, что совершенно безразлично, π -электроны 5 и 4'), которое вследствие этого приобрело хиноидное строение. Двойная связь 3, 4 в системе II могла образоваться только за счет π -электронов 2 и 3, а двойная связь $\text{N}=\text{C}$ (1, 2) — только за счет свободной электронной пары аминного атома азота.

Итак, хотя молекула бензола включает систему равномерно распределенных π -электронов, однако в момент реакции в бензольном кольце происходят электронные смещения, соответствующие правилам сопряжения двойных связей**.

Мы рассмотрели широко распространенное в органической химии и уже давно обнаруженное химиками явление сопряжения двойных связей (π, π -сопряжение).

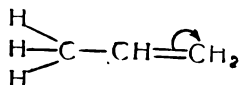
Представления о сопряжении простой связи с двойной (σ, π -сопряжение) и двух простых связей (σ, σ -сопряжение) развиты в последнее время А. Н. Несмеяновым, указавшим на ряд аналогий химического поведения π, π -, σ, π - и σ, σ -сопряженных систем, например, в реакциях 1,4-присоединения [68].

Некоторые фактические данные о сопряжении простой и двойной связи были получены в органической химии уже давно. Впервые эффект этого рода был изучен В. В. Марковниковым на примере взаимодействия метильной группы и группы $-\text{CH}=\text{CH}-$ олефинов, что привело к открытию известного «правила Марковникова» о порядке присоединения галоидоводородных кислот к непредельным углеводородам.

* Это понятие предложено А. Н. Несмеяновым.

** В нашем рассмотрении мы, естественно, пренебрегаем тем обстоятельством, что бензольное кольцо в молекуле нитрозодиметиланилина, в отличие от молекулы бензола, уже не имеет совершенно симметричного облака π -электронов.

С точки зрения современных электронных представлений порядок присоединения элементов галоидоводорода, например, к пропилену объясняется электрической асимметрией его двойной связи, обусловленной влиянием метильной группы:



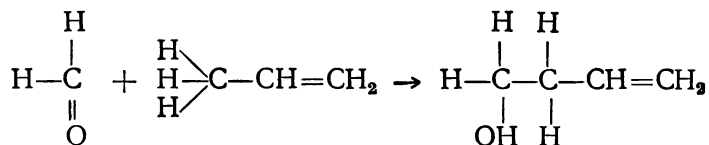
Эта асимметрия выражается, например, в дипольном моменте молекулы пропилена ($0,35 D$). Смещение π -электронной пары, очевидно, связано с некоторым смещением σ -электронов $\text{C}-\text{H}$ -связей метильной группы в том же направлении. Обычно это изображают следующим образом:



В этом и заключается статический эффект сопряжения простых и двойных связей (σ, π -сопряжение).

Очевидно, такое распределение электронного облака в молекуле должно привести не только к некоторому изменению химического характера двойной связи, но и к некоторому изменению химического характера $\text{C}-\text{H}$ -связей метильной группы. Следует ожидать, что атомы водорода метильной группы пропилена будут более реакционно-способны, чем, например, в пропане. Экспериментальные данные подтверждают это предположение; так, например, атомы водорода метильной группы пропилена способны легко отщепляться в виде протонов в среде жидкого дейтероаммиака (ND_3) и замещаться при этом на дейтерий.

Пропилен способен вступать с формальдегидом в реакцию типа альдольной конденсации*:



подобно тому, как это, например, имеет место в случае альдегидов, содержащих α -водородные атомы.

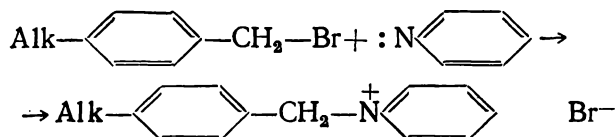
Известны и другие реакции, иллюстрирующие большую реакционную способность атомов водорода, связанных с α -углеродным атомом (относительно двойной связи), сравнительно с атомами водорода предельных углеводородов.

Естественно поставить вопрос: не имеют ли положительный индукционный эффект алкильных групп, с одной стороны, и σ, π -сопряжение с участием $\text{C}-\text{H}$ -связей, с другой стороны, одну и ту же природу? Другими словами, не идентичны ли эти эффекты? На этот вопрос следует ответить отрицательно прежде всего потому, что последовательность величин индукционных эффектов алкильных групп, выведенная

* Реакция протекает в присутствии трехфтористого бора или галогенидов меди, серебра, бериллия как катализаторов.

на основании изучения соединений с простыми связями, не соблюдается при переходе к сопряженным (σ, π) непредельным, а также к ароматическим соединениям.

В 1935 г. Бэкер и Натан [58] изучили влияние алкильных заместителей в молекулах параалкилбензилбромидов на скорость реакции этих веществ с пиридином:



Во всех случаях реакция шла быстрее, чем для незамещенного бензилмеркуробромид, однако последовательность влияния оказалась обратной той, которую следовало ожидать, принимая во внимание индукционные эффекты алкильных групп. Быстрее всего реакция шла в случае метильного замещенного, медленнее всего — для *трет*-бутильного:



На основании этих фактов авторы пришли к выводу, что алкильные группы кроме индукционного влияния способны проявлять еще другое (слабое) влияние, которое обусловлено способностью σ -электронов С—Н-связей взаимодействовать с π -электронами соседней связи. Это явление Бэкер и Натан называли *гиперконъюгацией* — «сверхсопряжением».

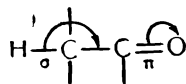
В дальнейшем изучение гиперконъюгации (см., например, [59, 60]) было сосредоточено большей частью на исследовании взаимодействия метильной или метиленовой групп с двойными связями, т. е. на сопряжении Н—С и С=С (или С=О)-связей, вследствие чего термины «эффект Натана—Бэкера», или «гиперконъюгация», получили частное применение к С—Н-связи.

Гиперконъюгация — очень важный, но частный случай σ, π -сопряжения.

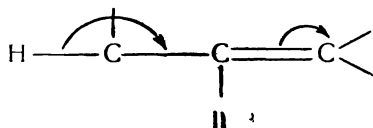
Следует отметить, что в настоящее время нет сколько-либо убедительных данных о влиянии гиперконъюгации на физические свойства веществ (теплоты образования, длины связей).

Вместе с тем существование динамической гиперконъюгации, проявляющейся в реакционной способности веществ, не подлежит сомнению, хотя природа ее нуждается в дальнейшем изучении [60—65].

В случае системы I

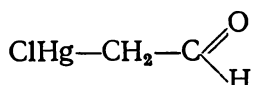


сопряжение σ - и π -связей выражено ярче, чем в системе II вследствие

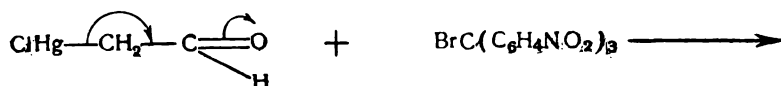
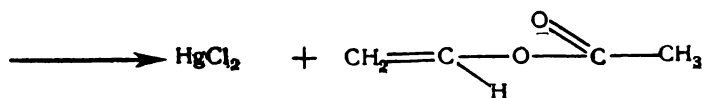
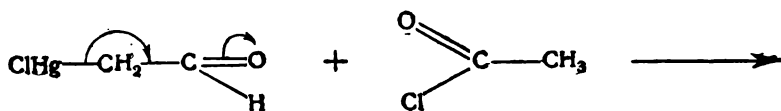


большей электроотрицательности кислородного атома сравнительно с атомом углерода. Так, хорошо известна значительная реакционная способность α -атомов водорода у альдегидов, кетонов и сложных эфиров. Если заменить в такой системе водородный атом на другой, более поляризуемый, например на атом ртути, σ, π -сопряжение будет выражено сильнее.

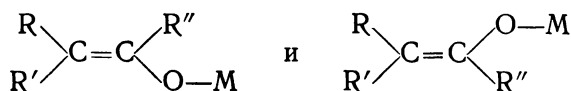
Такая картина наблюдается, например, в случае хлормеркурацетальдегида:



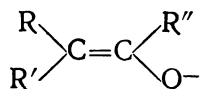
Сопряжение связей $\text{Hg}-\text{C}$ и $\text{C}=\text{O}$ достигают здесь такой степени, что ряд реакций этого вещества с элиминированием ртути идет не по месту разрыва связи $\text{Hg}-\text{C}$, а по кислородному атому группы $\text{C}=\text{O}$, т. е. с переносом реакционного центра, например [66]:



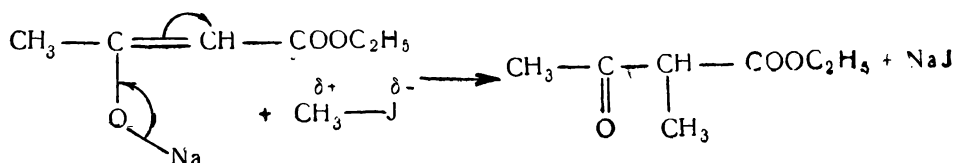
Сопряжением простой и двойной связи объясняется ряд важных особенностей в реакционной способности молекул, содержащих систему $\text{M}-\text{O}-\text{C}=\text{C}$, т. е. систему енолята (в частности, фенолята) металла. А. Н. Несмеяновым и В. А. Сазоновой [67] на примере литиевых, натриевых и магниевых енолятов β, β -дифенилпропиомезитилена было доказано, что связь $\text{M}-\text{O}$ не ионная, а ковалентная, так как указанные еноляты существуют в двух стереоизомерных (*цис-транс*-) формах:



Следовательно, все более ранние гипотезы, объясняющие двойственную реакционную способность (по O и по C) таких соединений различными свойствами аниона



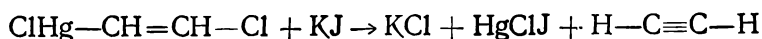
в общем случае неверны*. В действительности же эта двойственная реакционная способность обусловлена сопряжением М—О и С=С-связей, как например, в исключительно важном случае натрийацетоуксусного эфира:



Сопряжение двух простых связей, разделенных одной двойной или одной простой связью, было изучено А. Н. Несмеяновым и его учениками главным образом на продуктах присоединения солей тяжелых металлов (HgCl_2 , SbCl_3 , AsCl_3 и др.) к этилену и ацетилену:



В этих системах ярко проявляется сопряжение М—С и С—Х-связей. Так, например, в соединении $\text{ClHg}-\text{CH}=\text{CH}-\text{Cl}$ под влиянием целого ряда реагентов ClHg легко уходит в виде катиона, а $\text{Cl}-$ в виде аниона, причем выделяется ацетилен, например:

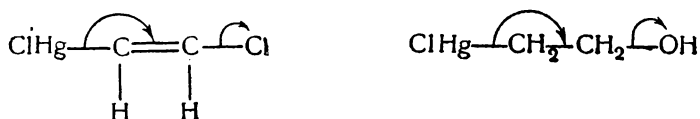


В реакции



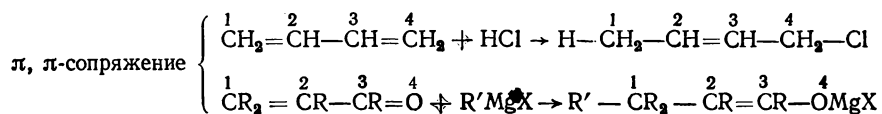
хлормеркургруппа легко отщепляется в виде катиона, а гидроксил — в виде аниона.

Такого рода легко протекающие реакции объясняются сопряжением связей $\text{Hg}-\text{C}$ и $\text{C}-\text{Cl}$ в первом случае и $\text{Hg}-\text{C}$, $\text{C}-\text{OH}$ — во втором:

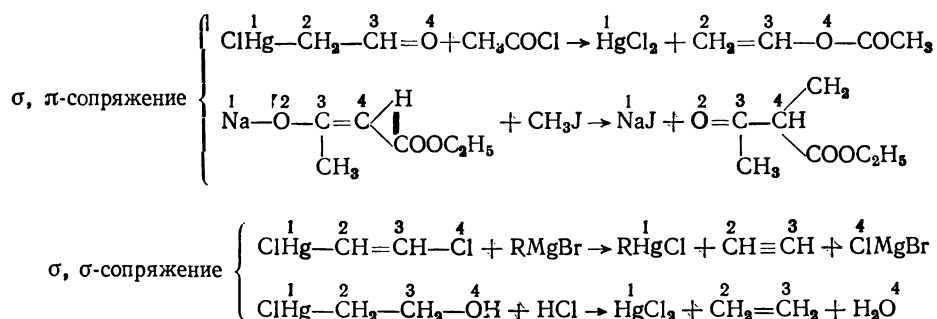


Таким образом, σ, π -сопряжение и σ, σ -сопряжение в своих главных чертах подобны π, π -сопряжению, хотя они и выражены слабее [68].

Это сходство особенно ясно видно при сопоставлении типичных реакций π, π -сопряженных систем, с одной стороны, и σ, π и σ, σ -сопряженных систем — с другой.



* Известно, однако, большое число случаев, когда енолаты металлов реагируют в условиях, при которых они должны подвергаться ионизации (например, в водно-спиртовых растворах); в этих случаях причину двойственной реакционной способности, по-видимому, действительно следует искать в свойствах аниона енолата.



Необходимо отметить, что *сопряжение связей* следует понимать как проявление определенного рода *взаимного влияния атомов*.

Представления о сопряжении связей являются дальнейшим развитием проблемы взаимного влияния атомов в молекулах. С их помощью удастся уже в настоящее время понять и объединить большой круг явлений органической химии, казавшихся ранее совершенно загадочными.

Представления о сопряжении связей позволяют вскрыть характер взаимного влияния атомов и систематизировать имеющийся фактический материал. Вопрос о сопряжении связей нельзя отрывать от проблемы взаимного влияния атомов. Химическая связь есть только форма взаимодействия атомов и, естественно, не может рассматриваться независимо от самих атомов.

КВАНТОВОМЕХАНИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ РАСЧЕТА МОЛЕКУЛ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Успехи теоретической химии, развитие квантовой механики создали возможность приближенных количественных расчетов молекул. Известны два важнейших метода расчета: метод электронных пар, называемый также методом валентных связей, и метод молекулярных орбит. Первый из этих методов, разработанный Гейтлером и Лондоном для молекулы водорода, приобрел широкое распространение в 30-х годах нынешнего столетия. В последние годы все большее значение приобретает метод молекулярных орбит (Гунд, Э. Хюккель, Мулликен, Герцберг, Ленард-Джонс).

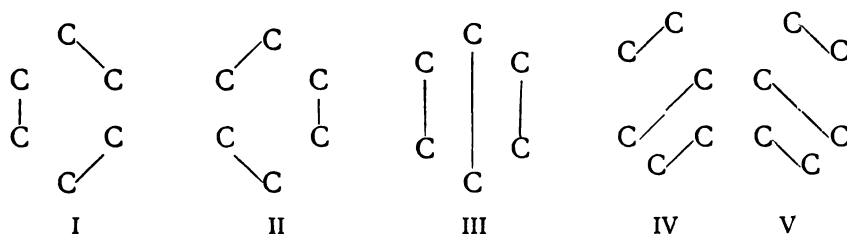
Метод электронных пар (метод валентных пар). В этом приближенном методе расчета состояние молекулы описывается так называемой волновой функцией ψ , которая составляется по определенному правилу из ряда слагаемых:

$$\psi = C_1\psi_1 + C_2\psi_2 + C_3\psi_3 + \dots$$

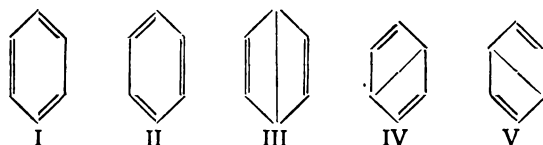
Сумма этих слагаемых должна учитывать все возможные комбинации, возникающие в результате попарного связывания атомов углерода за счет π -электронов.

Для того чтобы облегчить расчет волновой функции ψ , отдельные слагаемые ($C_1\psi_1$, $C_2\psi_2$ и т. д.) условно изображаются графически в виде соответствующих валентных схем, которые используются как вспомогательные средства при математическом расчете. Например, когда указанным способом рассчитывают молекулу бензола и прини-

мают во внимание только π -электроны, то таких слагаемых получается пять. Этим слагаемым соответствуют следующие валентные схемы:



Часто приведенные валентные схемы изображают с учетом σ -связей, например для бензола:

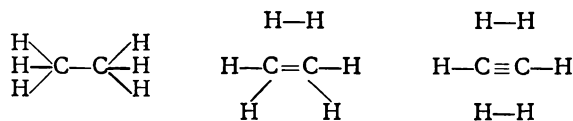


Такие валентные схемы называют «невозмущенными структурами» или «предельными структурами»*.

Функции ψ_1, ψ_2, ψ_3 и т. д. различных предельных структур входят в волновую функцию ψ с тем большими коэффициентами (с тем большим весом), чем меньше энергия, рассчитанная для соответствующей структуры. Электронное состояние, соответствующее волновой функции ψ , наиболее устойчиво, сравнительно с электронными состояниями, изображаемыми функциями ψ_1, ψ_2, ψ_3 и т. д.; энергия же состояния, изображаемого функцией ψ (реальной молекулы), естественно, является наименьшей сравнительно с энергиями предельных структур. При расчете молекулы бензола по методу электронных пар учитываются пять предельных структур (I—V). Две из них тождественны классической структурной формуле Кекуле и три — формуле Дьюара. Так как энергия электронных состояний, соответствующих предельным структурам III—V, выше, чем для структур I и II, то вклад структур III, IV и V в смешанную волновую функцию молекулы бензола меньше, чем вклад структур I и II. В первом приближении поэтому для изображения распределения электронной плотности в молекуле бензола достаточно двух эквивалентных структур Кекуле.

Около тридцати лет назад Полинг развил качественные эмпирические представления, имеющие некоторые аналогии с методом электрон-

* Если в том же приближении рассчитывать молекулу этана, то в числе других следует учесть и такие распределения электронных спинов по атомам, для которых валентные схемы имеют следующий вид:



В отличие от случая бензола, эти схемы, кроме первой, уже совсем непохожи на структурную формулу этана. Из изложенного видно, что вообще валентные схемы имеют совершенно иное содержание, чем обычные структурные формулы.

ных пар; эти представления были им названы «теорией резонанса»*. Согласно основному постулату этой теории, любая молекула, для которой можно написать несколько классических структурных формул, не может быть правильно изображена ни одной из этих отдельно взятых формул (предельных структур), а только их набором, суперпозицией.

Качественная картина распределения электронной плотности в молекуле описывается суперпозицией предельных структур (каждая из которых представлена с определенным весом).

Предельные структуры не соответствуют каким-либо реальным электронным состояниям в невозбужденных молекулах, однако не исключено, что они могут осуществляться в возбужденном состоянии или в момент реакции.

Вышеизложенная качественная сторона теории резонанса совпадает с концепцией мезомерии, несколько ранее развитой Ингольдом [81] и независимо от него Арндтом.

Согласно этой концепции, истинное состояние молекулы является промежуточным («мезомерным») между состояниями, изображенными двумя или несколькими «предельными структурами», которые можно написать для данной молекулы, пользуясь правилами валентности.

Кроме этого основного положения теории мезомерии к ее аппарату относятся хорошо разработанные представления об электронных смещениях, в обосновании, интерпретации и опытной проверке которых важная роль принадлежит Ингольду [82]. Согласно Ингольду, механизмы электронных смещений (электронных эффектов) различны в зависимости от того, осуществляется ли взаимное влияние атомов через цепь простых или сопряженных двойных связей. В первом случае имеет место *индукционный эффект* I , или I^s , во втором случае — *мезомерный эффект* M (статический эффект сопряжения). В реагирующей молекуле поляризуемость электронного облака может обеспечиваться индукционным механизмом; такое электронное смещение называется *индуктомерным эффектом* I_d . В молекулах с сопряженными двойными связями (и в ароматических молекулах) поляризуемость электронного облака в момент реакции обусловлена *электромерным эффектом* E (динамический эффект сопряжения).

Пока речь идет о способах изображения молекул, концепция резонанса не вызывает никаких принципиальных возражений. Однако эта концепция имеет и большие претензии. Аналогично тому, как в методе электронных пар волновая функция описывается линейной комбинацией других волновых функций ψ_1, ψ_2, ψ_3 и т. д., теория резонанса предлагает описывать истинную волновую функцию ψ молекулы в виде линейной комбинации волновых функций предельных структур.

Однако эта аналогия с химической точки зрения беспредметна, так как математика не дает критериев для выбора тех или иных «резонансных структур»: ведь в методе электронных пар волновую функцию можно представить не только как линейную комбинацию волновых функций ψ_1, ψ_2, ψ_3 и т. д., но и как линейную комбинацию

* Иногда в понятие теории резонанса включают и метод электронных пар, называя его методом резонанса. Наиболее обстоятельно теория резонанса в ее первоначальном виде изложена в книге Полинга «Природа химической связи» [49].

Уэландом [69] дана формулировка четырех условий резонанса: 1) резонанс может иметь место только между структурами, соответствующими одинаковым или примерно одинаковым относительным положениям всех атомных ядер; 2) резонанс не может иметь места между структурами, очень сильно отличающимися по положению электронов; 3) резонанс не может иметь места между структурами с разным числом неспаренных электронов; 4) если предыдущие условия выполнены, то резонанс вообще может иметь место, но большое значение он будет иметь только в том случае, если различные структуры имеют одинаковую или примерно одинаковую стабильность (т. е. энергию).

любых других функций, подобранных с определенными коэффициентами*. Выбор же предельных структур может быть сделан только на основе химических соображений и аналогий.

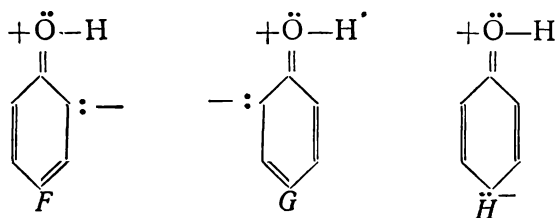
Таким образом, здесь концепция резонанса по существу не дает ничего нового по сравнению с концепцией мезомерии.

Сторонники теории резонанса часто приводят следующую грубую, но наглядную аналогию этой концепции. Для того чтобы описать мула человеку, который его не видел, но знает лошадь и осла, описывают мула как суперпозицию обоих, в которой лошадь представлена со своим весом (коэффициент C_1), а осел — со своим (коэффициент C_2). Продолжая эту грубую иллюстрацию, можно утверждать, что концепция резонанса не может предсказать, что мул является гибридом именно лошади и осла. Это нужно знать независимым путем. В противном случае можно, например, в качестве одного из родителей взять слона и подобрать второго родителя таким образом, чтобы математически все сошлось.

При изображении распределения электронной плотности в молекулах с помощью предельных структур необходимо постоянно иметь в виду, что отдельно взятые предельные структуры не соответствуют какому-либо реальному физическому состоянию и что никакого явления «электронного резонанса» не существует.

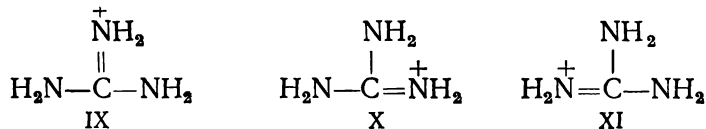
Из литературы известны многочисленные случаи, когда сторонники концепции резонанса по существу приписывали резонансу смысл физического явления и объявляли ответственными за определенные свойства веществ те или иные отдельные предельные структуры.

Приведем два примера. Полинг объясняет [49, стр. 204] кислотные свойства фенола следующим образом: «Константа кислотности фенола $1,7 \cdot 10^{-10}$ много больше, чем у алифатических спиртов. Мы приписываем это резонансу (структур фенола типа I—V.—O. P.) со структурами F, G, H:



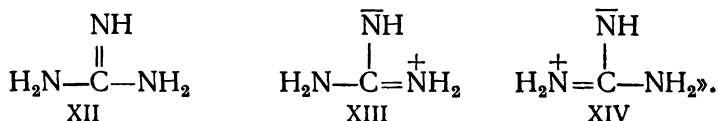
в которых атом кислорода имеет формальный положительный заряд».

Уэланд дает следующее объяснение основности гуанидина: «В некоторых веществах влияние резонанса увеличивает основность. Так, например, гуанидин является сильным основанием с $pK=13,5$, по-видимому, вследствие того, что резонанс в ионе между тремя равноценными структурами IX, X и XI



* Сам Уэланд справедливо отмечает [69, стр. 49]: «Более того, если в уравнении (1) ($\psi = k_1\phi_1 + k_2\phi_2 + \dots + k_n\phi_n$ — O. P.) использовать другой набор ϕ , то молекула, волновая функция которой приближается к функции ψ , будет описана иначе — как резонирующая между совершенно другим рядом структур.

играет гораздо более существенную роль, чем резонанс между соответствующими неравноценными структурами XII, XIII и XIV в нейтральной молекуле:



Возможность возникновения подобного рода толкований заложена во многих пунктах концепции резонанса. Так, когда говорят о «различных вкладах предельных структур» в реальное состояние молекулы, легко может возникнуть представление о реальном существовании этих соотношений. Реальная молекула в концепции резонанса считается «резонансным гибридом»; этот термин может навести на мысль о якобы реальном взаимодействии предельных структур, подобно гибридизации атомных орбит.

Наконец отметим, что так называемая «стабилизация за счет резонанса» не обусловлена несуществующим резонансом, но представляет собой физическое явление, характерное для сопряженных систем. Целесообразно поэтому это явление называть *стабилизацией за счет сопряжения*.

Энергия сопряжения (энергия делокализации, или энергия мезомерии) может быть определена экспериментальным путем, независимо от «энергии резонанса», вытекающей из квантовомеханических расчетов. Энергия сопряжения — разность энергий гипотетической молекулы с формулой, соответствующей одной из предельных структур, и реальной молекулой.

С вышеизложенными оговорками метод описания распределения электронной плотности в молекулах с помощью нескольких предельных структур несомненно может быть использован наряду с двумя другими наиболее распространенными способами (см. стр. 106 и далее).

Теория резонанса критиковалась в СССР и за рубежом [70, 71, 72].

В 1956 г. Полинг опубликовал статью «Природа теории резонанса» [73], которая представляет собой ответ на критику теории резонанса советскими учеными и Хюккелем.

Прежде всего Полинг справедливо констатирует, что, хотя теория резонанса существует 25 лет, в вопросе о том, что же она собой представляет, имеются различные мнения.

Далее Полинг выдвигает и стремится обосновать следующие два положения:

1. Критика теории резонанса русскими учеными и Вальтером Хюккелем, основной пункт которой, по мнению Полинга, заключается в отрицании правомерности оперирования отдельными реально не существующими резонансными структурами, не обоснована, так как в органической химии издавна и успешно используются такие «теоретические построения, идеализации», как связи $\text{C}-\text{C}$, $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}-\text{N}$ и т. п.; эти связи, по мнению Полинга, сами по себе нереальны, так как невозможно, например, изолировать простую углерод-углеродную связь и подвергнуть ее экспериментальному исследованию.

2. Теория резонанса не является собственно ветвью квантовой механики; она по преимуществу — качественная теория, часть структурной теории.

Ни с одним из этих положений согласиться нельзя.

Проведение аналогии между резонансными структурами и химическими связями ($\text{C}-\text{C}$, $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}-\text{N}$ и т. д.) как одинаковыми «теоретическими построениями» и «идеализациями» неправомерно. В химии вообще и в теории химического строения в частности исходная методологическая позиция заключается в том, что в реально существующих молекулах реально существующие атомы связаны в определенной последовательности. Следовательно, химические связи атомов в молекулах (понимаемые

нами как определенная форма взаимодействия атомов в молекулах) также реальны и объективно существуют*.

Конечно, рассматриваемые вне какой-либо конкретной молекулы связи $C-C$, $C=C$, $C-H$ и т. п. являются абстракциями.

Однако это совершенно иные абстракции, чем резонансные структуры. Дело здесь в степени абстрагирования. Понятиям связей $C-C$, $C=C$, $C-H$ и т. п. соответствует определенная объективная реальность (определенные отношения атомов в реальных молекулах). Понятиям же отдельных резонансных структур ничего объективно не соответствует. Это чисто субъективные построения.

Ясно, что аналогия между резонансными структурами и структурными элементами органической химии незаконна.

Выше уже упоминалось, что Полинг в своей статье развивает мысль, согласно которой теорию резонанса нельзя рассматривать как ветвь квантовой механики, что это — качественная теория, часть структурной теории.

Так, Полинг пишет [73]: «Классическая структурная теория развивалась на основе только химических фактов без какой-либо помощи со стороны физики. Теория резонанса также находилась в процессе становления еще до открытия квантовой механики...» (стр. 16) и далее: «Теория резонанса является частью этой химической структурной теории, которая имеет в сущности эмпирическую (индуктивную) основу; она не является просто областью квантовой механики» (стр. 17).

Нельзя не видеть, что точка зрения Полинга в этом вопросе претерпела известную эволюцию. Раньше он отмечал, что основы теории резонанса находятся в квантовой механике.

Так, он писал: «В квантовой механике есть один фундаментальный принцип, имеющий существенное значение для большинства вопросов, относящихся к основным состояниям молекул. Этот принцип лежит в основе концепции резонанса» [49, стр. 19].

Другие сторонники теории резонанса также подчеркивали то, что теория резонанса опирается на квантовую механику. Так, Уэланд пишет: «...основы этой теории (теории резонанса. — О. Р.) надо искать в математических недрах квантовой механики, и поэтому изложить теорию полно и строго можно только на математическом языке» [69, стр. 8].

Наконец, не касаясь далее вопроса об отношении теории резонанса к квантовой механике, следует отметить, что теорию резонанса вряд ли следует считать частью «классической структурной теории», т. е. теории химического строения. Они существенно отличаются по своему духу. Теория химического строения оперирует только объективно существующими частицами (молекула, атом) и формами их взаимодействия (химическая связь, взаимное влияние и т. п.). Она отражает важнейшие объективные закономерности.

Для теории же резонанса характерны элементы субъективизма.

Этот субъективизм легко видеть лишний раз на примере грубых, но наглядных образов теории резонанса, приведенных Уэландом (один из них: с мулом, ослом и лошастью — уже упоминался на стр. 96).

Другая аналогия [74]: средневековый путешественник, впервые встретивший носорога, мог бы описать его как нечто среднее между драконом и единорогом. Эта аналогия кажется Уэланду наиболее удачной: молекула бензола и носорог существуют реально, описываются же они с помощью структур Кекуле (и Дьюара), дракона и единорога, реально не существующих.

Однако недостаток такого метода описания не в том, что реально существующий объект описывается с помощью абстракций. Дело здесь в том, что средневековый путешественник (в зависимости от национальности, культуры и т. д.) мог бы описать носорога десятками других, резко отличных друг от друга, сравнений, помимо приведенного Уэландом.

Соответствующий же подход к описанию молекул, как уже указывалось ранее, неизбежно связан с внесением элементов субъективизма в науку.

Кратко сформулировать основное отличие теории резонанса от теории химического строения можно следующим образом: теория химического строения — это теория о молекулах, а теория резонанса — это система представлений о том, как можно изображать строение молекул определенным образом.

Таким образом, под термином «теория резонанса» в настоящее время фактически подразумевается определенный способ написания структурных формул.

* То, что химические связи объективно существуют, можно утверждать с таким же основанием, как то, что объективно существует всемирное тяготение, электростатическое притяжение и отталкивание, а также другие виды взаимодействия материи.

Метод молекулярных орбит (метод МО). В последние годы все более широко применяется приближенный квантовомеханический метод расчета, называемый методом молекулярных орбит [75, 76]. При использовании этого метода нет необходимости оперировать с какими-либо валентными схемами типа «резонансных структур».

Метод МО отличается от метода валентных связей, или метода электронных пар, разработанного Гейтлером и Лондоном, тем, что в нем используются не волновые функции, описывающие электронные пары, а волновые функции одного электрона в поле всех ядер и остальных электронов. При этом электроны молекулы размещаются по соответствующим одноэлектронным уровням с учетом принципа Паули, т. е. на одной молекулярной орбите могут находиться два электрона с противоположными спинами.

Вид молекулярной орбиты отличается от соответствующей атомной орбиты тем, что функция здесь является не одноцентровой, а многоцентровой, в простейшем случае — двухцентровой. Для нахождения ψ -функции делается допущение, что данный электрон вблизи атома a имеет волновую функцию, сходную с собственной функцией этого атома ψ_a ; вблизи атома b — волновую функцию, сходную с ψ_b (используется метод линейных комбинаций атомных орбит (ЛКАО)):

$$\psi = \sum_i C_i \psi_i,$$

где ψ_i — атомная орбита электрона у i -того атома; суммирование производится по всем i атомам, а коэффициенты C_i определяются вариационным методом таким образом, чтобы энергия оказалась минимальной.

Для иона H_2^+ получается следующее волновое уравнение:

$$\psi = \psi_{(a:1s)} + C\psi_{(b:1s)},$$

в котором $1s$ означает состояние электрона, ответственного за осуществление связи. Минимум энергии для состояния, при котором осуществляется связь, получают в том случае, когда атомные орбиты — компоненты молекулярной орбиты — имеют одинаковую энергию (вырождение).

Коэффициент C для H_2^+ становится равным ± 1 , и из приведенного выше уравнения получают две функции*:

$$\psi_g = \psi_{(a:1s)} + \psi_{(b:1s)},$$

$$\psi_u = \psi_{(a:1s)} - \psi_{(b:1s)}.$$

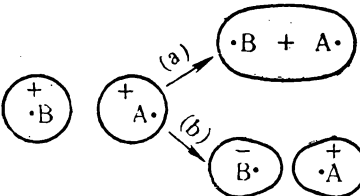
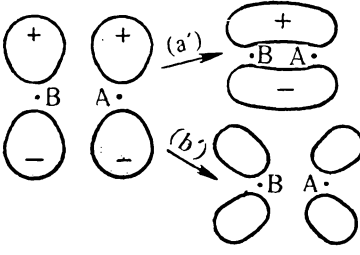
Линейная комбинация собственных функций атомов снова приводит к двум решениям с двумя различными величинами энергии. Из этих решений лишь одно описывает связывающее состояние, другое же относится к разрыхляющему состоянию. Различие в энергии этих двух состояний описывается резонансным интегралом β , который соответствует интегралу I метода валентных связей. Резонансный интеграл отрицателен, так что $E = E_a + \beta$ соответствует связывающему, а $E = E_a - \beta$ — разрыхляющему состоянию данного электрона.

Существенно, в каких электронных состояниях находятся оба электрона, участвующие в образовании атомной связи.

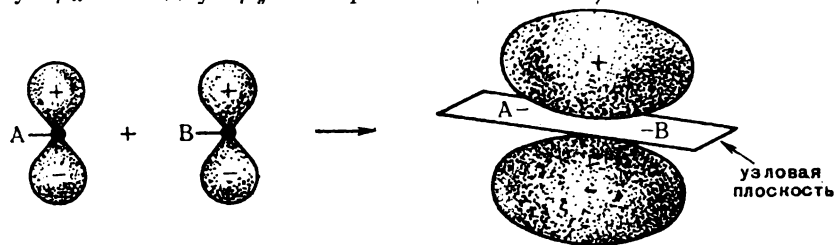
* Индекс g в ψ_g означает «четный», индекс u в ψ_u — «нечетный».

Таблица 3

Связывающие (σ и π) и несвязывающие (σ^* и π^*) молекулярные «орбиты» и их образование из атомных «орбит»

атомные «орбиты»	молекулярные «орбиты»	волновая функция	символ
	σ 1s	$\Psi_g = \Psi(A:1s) + \Psi(B:1s)$	σ 1s
	σ^* 1s	$\Psi_u = \Psi(A:1s) - \Psi(B:1s)$	σ^* 1s
	π_z 2p	$\Psi_u = \Psi(A:2p_z) + \Psi(B:2p_z)$	π_z 2p
	π_z^* 2p	$\Psi_g = \Psi(A:2p_z) - \Psi(B:2p_z)$	π_z^* 2p

В табл. 3 [75, стр. 89] приведены контуры связывающих (σ и π) и несвязывающих (σ^* и π^*) молекулярных «орбит», образующихся из атомных «орбит» (для комбинации двух s - и двух p_z - или соответственно двух p_x - или двух p_y -электронных состояний)*.



Образование связывающей
 π -молекулярной орбиты

Рис. 31

Образование связывающей π -молекулярной орбиты из двух p_y - или двух p_z -орбит (процесс (a') в табл. 3) можно представить более наглядно, как это сделано на рис. 31.

Плоскость AB является узловой плоскостью, все в целом — «молекулярной орбитой» двух p_y - или двух p_z -электронов (замена ком-

* + и — означают знак ψ (физический смысл ψ^2 этим не затрагивается).

бинации двух p_y -орбит на две p_z -орбиты дает ту же самую картину π -молекулярной «орбиты», но повернутую на 90°).

Молекулярные орбиты могут быть классифицированы:

- 1) по их симметрии относительно оси молекулы;
- 2) по их связывающему или несвязывающему характеру;
- 3) по собственным функциям атомов, на которые распадается собственная функция молекулы при больших расстояниях между ядрами.

Молекулярные орбиты, обладающие цилиндрической симметрией относительно оси молекулы, называются σ -орбитами. Молекулярные орбиты, образующиеся в результате комбинации p_y или p_x собственных функций атомов, называются π -орбитами и обозначаются π_y или π_z .

Ранее рассматривалось (стр. 68) описание собственных функций атомов с помощью главного, побочного, магнитного и спинowego квантовых чисел. Этот способ описания применяется и для молекулярных орбит, причем n и l имеют те же значения. Магнитное квантовое число имеет здесь отличное значение и поэтому обозначается иначе (λ вместо m). Направление магнитного квантового числа определяется в этом случае относительно оси. Молекулярные орбиты с $\lambda=0$ симметричны относительно оси $A-B$ (это σ -орбиты). Для π -орбит $\lambda=\pm 1$, для δ -орбит $\lambda=\pm 2$. σ -Орбиты не вырождены, другие типы орбит характеризуются двойным вырождением, соответствуя компоненте с движением электронов вокруг $A-B$ в положительном или отрицательном направлении.

Вторая возможность классификации соответствует обоим решениям волнового уравнения по методу линейных комбинаций собственных функций атомов. Несвязывающее состояние обозначается греческой буквой со звездочкой, например σ^* и π^* . При этом σ и π соответствуют симметричному, а σ^* и π^* — антисимметричному характеру функции; первый случай называется также четным (ψ_g), второй — нечетным (ψ_u), если речь идет о связи между одинаковыми атомами.

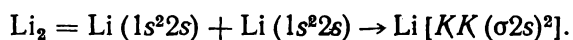
Третий способ классификации дает возможность установить, из каких собственных функций атомов составлена собственная функция молекулы или на какие атомные орбиты распадается молекулярная орбита при большом расстоянии между ядрами.

Поэтому молекулярные орбиты, образованные из $1s$ -орбит, обозначают также $\sigma 1s$ или $\sigma^* 1s$ или, соответственно, $\pi_z 2p$ или $\pi_z 2p$. σ -Орбита, состоящая из двух s -орбит (например, в связи $H-H$), кратко обозначается как σ^2 -орбита.

Различные электронные уровни заполняются электронами поочередно в порядке возрастания энергии. Этот порядок для молекул, состоящих из атомов второго ряда периодической системы Менделеева, следующий (величины энергий $\sigma 2p$ - и $\pi 2p$ -орбит очень близки):

$$\sigma 1s < \sigma^* 1s < \sigma 2s < \sigma^* 2s < \sigma 2p < \pi_y 2p = \pi_z 2p < \pi_y^* 2p = \pi_z^* 2p < \sigma^* 2p.$$

Существует еще один способ сокращенного обозначения молекулярных орбит, который может быть продемонстрирован на примере Li_2 и Na_2 . У относительно тяжелых атомов (подобно Li и Na) обозначение внутренних электронных орбит, не принимающих участия в образовании атомной связи, например $(\sigma 1s)^2(\sigma^* 1s)^2$, заменяют обозначением KK , что указывает на полное заполнение обеих K -оболочек:



Аналогично L -оболочка в случае Na_2 :

$$\text{Na}_2 = [\text{KKLL}(\sigma 3s)^2].$$

Если молекулярная орбита уже занята двумя электронами, то приближение третьего электрона с такой же собственной атомной функцией ведет к отталкиванию. Это — причина насыщения валентности.

Для молекулярных орбит справедлив принцип Паули, ограничивающий число возможных электронов в каждой молекулярной орбите. В σ - и σ^* -состояниях размещаются по 2 электрона, в каждом из π - и π^* -состояний — по 4 электрона (2 электрона на орбите с $\lambda = +1$ и два на орбите с $\lambda = -1$).

Метод МО дает приближенные решения, так как для упрощения расчета не учитывается возмущение собственных атомных функций под влиянием других атомов.

Для двухатомной молекулы $\psi = C_a \psi_a + C_b \psi_b$. При наличии двух электронов каждый из них описывается функцией приведенного выше типа, так что для молекулы водорода по методу МО получается следующее уравнение (в случае одинаковых атомов $C_a = C_b$ и его можно положить равным 1):

$$\begin{aligned} \psi &= [\psi_a(1) + \psi_b(1)] \cdot [\psi_a(2) + \psi_b(2)] = \\ &= \psi_a(1)\psi_b(2) + \psi_a(2)\psi_b(1) + \psi_a(1)\psi_a(2) + \psi_b(1)\psi_b(2). \end{aligned}$$

При сравнении этого уравнения с уравнением, получаемым для молекулы водорода по методу валентных связей, видно, что кроме двух характерных для гомеоплярной связи членов, в волновом уравнении появляются еще два ионных члена, обусловленных состояниями H^-H^+ и H^+H^- . Следует отметить, что при таком расчете наряду с преимуществом, заключающимся в учете ионных состояний, имеется определенный недостаток: всем членам волновой функции придается одинаковый вес. Это объясняется тем, что в методе МО переоцениваются ионные состояния.

Приложение метода МО к многоатомным молекулам связано с определенными трудностями. В некоторых случаях эти трудности можно преодолеть, сделав дополнительное допущение о локализованных молекулярных орбитах, в других случаях, например в возбужденных состояниях или в системах с сопряженными связями, приближенный расчет возможен лишь при использовании нелокализованных молекулярных орбит. Локализованные молекулярные орбиты (в случае π -связей) возможны только между двумя ядрами. Нелокализованные π -связи возникают в тех случаях, когда имеется несколько ядер (например, в молекуле бензола имеется 6 π -электронов в поле 6 ядер), причем π -электроны не сгруппированы парами между двумя С-атомами, а составляют общую молекулярную орбиту, охватывающую все 6 атомов углерода.

Несмотря на известные трудности, применение метода МО к расчету многоатомных молекул уже в настоящее время дает весьма важные результаты.

Для большого числа молекул получены характеристики π -электронных систем — полные энергии π -электронов, энергии отдельных молекулярных орбит, энергии возбуждения и т. д. Так, для 6 π -электронов в бензоле расчет приводит к шести молекулярным орбитам

$$c_1\psi_1 + c_2\psi_2 + c_3\psi_3 + \dots + c_6\psi_6,$$

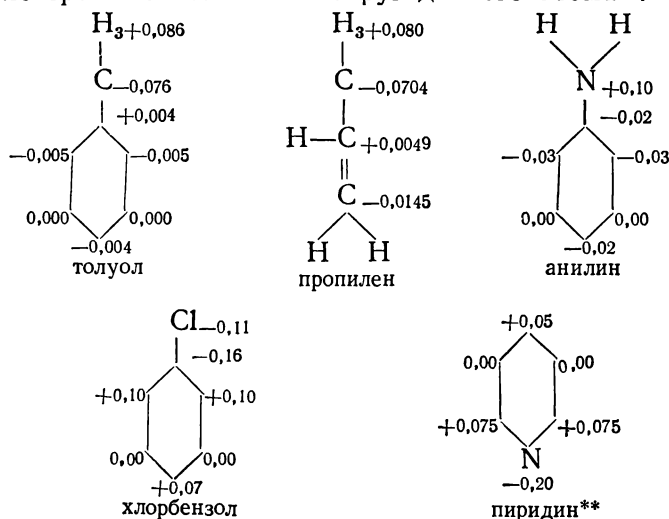
$$c = \int \psi_i H \psi_i d\tau, \quad \beta = \int \psi_i H \psi_j d\tau, \quad i \text{ и } j —$$

соседние атомы, H — оператор Гамильтона, включающий кинетическую энергию π -электрона и его взаимодействие со всеми ядрами и остальными электронами.

В основном состоянии молекулы бензола 6π -электронов занимают попарно три нижние орбиты. Суммарная энергия этих электронов равна $6c+8\beta$, тогда как энергия изолированной π -связи (2 электрона на двухцентровой МО $\psi_1+\psi_2$ с энергией $c+\beta$) равна $2c+2\beta$, а энергия трех таких изолированных связей $6c+6\beta$. Как видно, нахождение электронов в поле всех шести атомов углерода дает выигрыш энергии, равный 2β .

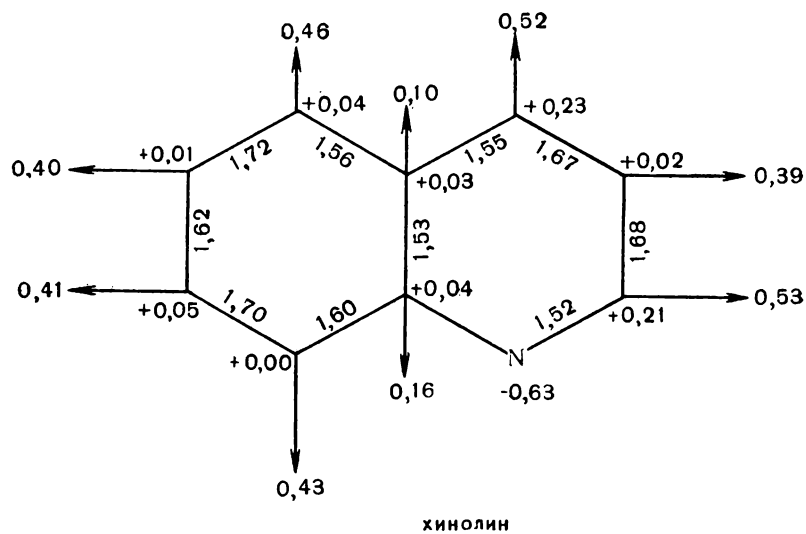
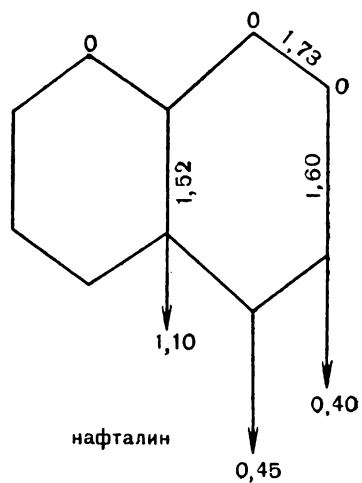
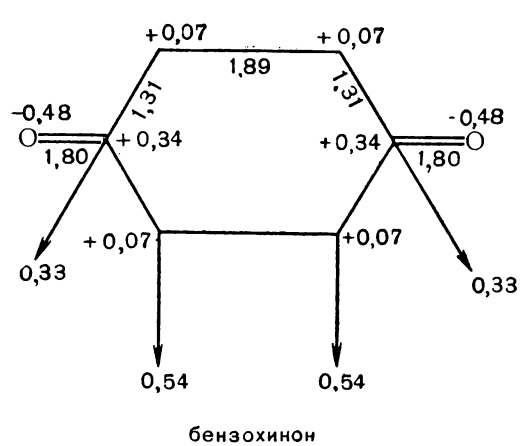
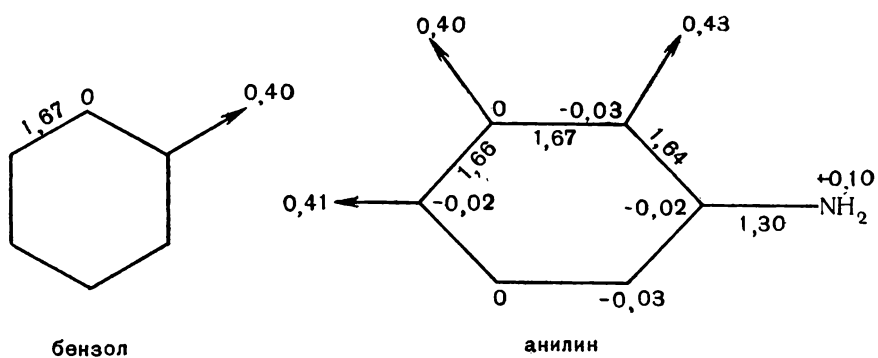
Метод МО дает возможность получить картину распределения π -электронной плотности в молекуле. В настоящее время для многих молекул рассчитаны так называемые молекулярные диаграммы, в которых указываются электронные, или эффективные заряды, характеризующие относительную величину электронной плотности вокруг данного атома, порядки связей и индексы свободной валентности атомов, отражающие степень ненасыщенности.

Ниже приведены диаграммы, полученные для толуола, пропилена, анилина, хлорбензола и пиридина (цифрами обозначены электронные, или эффективные заряды атомов, характеризующие относительную величину электронной плотности вокруг данного атома *).



* Для расчета электронных зарядов в соединениях типа толуола и пропилена «псевдоатом H₃» и связанный с ним углерод метильной группы рассматривают так, как будто они являются донорами π -электронов. Таким образом, при расчете принимается, например, для молекулы пропилена не два, а четыре π -электрона.

** На диаграммах распределения электронных зарядов в молекулах анилина, хлорбензола и пиридина приведены эффективные заряды, обусловленные распределением только π -электронов. На это распределение накладывается индукционное смещение σ -электронов, обусловленное наличием заместителя или гетероатома. Это смещение вызывает появление на заместителе (или гетероатоме) и на непосредственно связанном с ним атоме углерода эффективного заряда, абсолютная величина которого, по-видимому, обычно больше эффективного заряда, обусловленного распределением π -электронов. Заряд более удаленных атомов С определяется в основном только распределением π -электронов, так как индукционное влияние быстро затухает по цепи атомов.



С помощью метода МО была проведена оценка относительной активности молекул с сопряженными связями и молекул ароматических соединений в реакциях со свободными радикалами.

Исходным пунктом служит предположение, что в этих реакциях наиболее активными являются наименее насыщенные атомы. В связи с этим была введена величина «индекс свободной валентности» (F), характеризующая «степень ненасыщенности» данного атома (в известной мере сходная с «парциальной валентностью» Тиле).

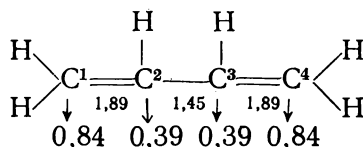
Индекс свободной валентности F определяется следующим образом. Принимается, что в этане порядок связи * CC равен 1, в этилене 2, в ацетилене 3. При этом связи CC в сопряженных и ароматических системах характеризуются дробными порядками.

На основании понятия о порядке связи вводится особая величина N — степень связанности (степень насыщенности) данного атома. Эта величина N определяется как сумма порядков всех связей данного атома (порядок связи $C-H$ принимается за 1).

Максимальное значение степени связанности углерода (вычисляемое теоретически) $N_{\max} = 4,73$. Вычитая величину N данного атома углерода из максимального значения N_{\max} , получают величину индекса свободной валентности F

$$(F = N_{\max} - N).$$

Ниже приведены порядки связей и индексы свободной валентности* (обозначенные стрелками) атомов углерода в молекуле бутадиена, вычисленные по методу МО.



Для первого атома углерода $F_1 = 0,84$, для второго $F_2 = 0,39$. В соответствии с этим радикалы должны легче присоединяться к первому атому, чем ко второму.

Порядки связей и индексы свободной валентности рассчитаны по методу МО для многих ароматических соединений. Для примера приведем молекулярные диаграммы для бензола, анилина, бензохинона, нафталина и хинолина (стр. 104).

Такого рода диаграммы могут иметь важное значение для предсказания и объяснения реакционной способности органических соединений.

Несмотря на большую сложность математического аппарата метода молекулярных орбит, он быстро завоевывает доминирующее положение среди других приближенных квантовомеханических методов расчета [77—79].

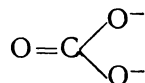
В последнее время проведены расчеты распределения σ -электронной плотности в предельных соединениях [80].

* Порядок связи — величина, характеризующая степень отклонения данной связи от простой связи и приблизительно пропорциональная электронной плотности в середине расстояния между двумя непосредственно связанными атомами.

СПОСОБЫ ИЗОБРАЖЕНИЯ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ В МОЛЕКУЛАХ

Классические структурные формулы ароматических соединений и соединений алифатического ряда с сопряженными связями, правильно передавая последовательность связи атомов (химическое строение), в одном отношении недостаточны: эти формулы не отражают истинного распределения электронной плотности.

Так, например, из классической формулы карбонат-аниона

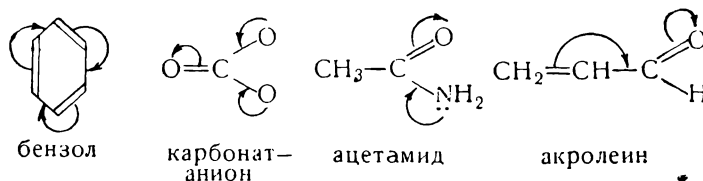


следует, что в нем с атомом углерода простой связью связаны два равноценных атома кислорода, несущих отрицательные заряды, а двойной связью — нейтральный атом кислорода.

В действительности же все три атома кислорода в карбонат-анионе равноценны: все три межатомных расстояния C—O одинаковы, а два отрицательных заряда равномерно распределены между тремя атомами кислорода.

В настоящее время наиболее распространены три способа изображения распределения электронной плотности в молекулах.

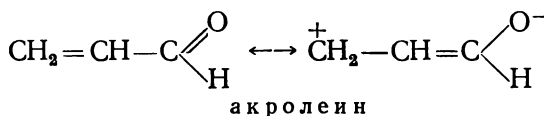
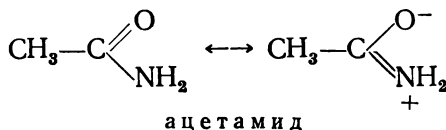
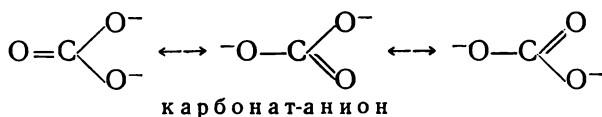
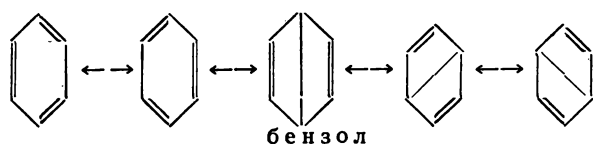
Сущность первого из них заключается в том, что в классические структурные формулы вводится поправка с помощью изогнутых стрелок, указывающих направление, в котором смещены электроны (сравнительно с той картиной распределения электронной плотности, которую дает классическая структурная формула). Этот способ предложен английской школой химиков. На стр. 83 этим способом изображена карбонильная группа; ниже приведены формулы бензола, карбонат-аниона, ацетамида и акролеина



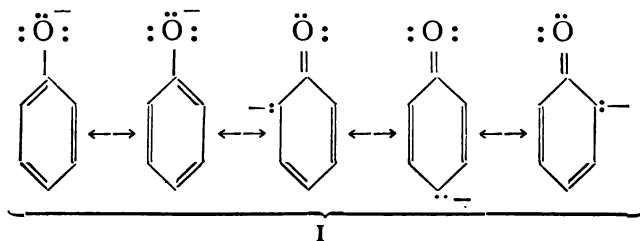
Рассматриваемый способ в большинстве случаев удобен, о чем, в частности, свидетельствует его широкое применение в химической литературе.

Необходимо, однако, отметить одно неудобство этого способа общего характера, заключающееся в том, что одинаковыми изогнутыми стрелками изображаются также сдвиги электронов в момент реакции (электромерные сдвиги), а иногда и сумма обоих эффектов — статического и динамического.

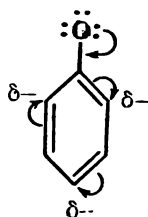
Второй возможный способ изображения распределения электронной плотности в молекулах заключается в том, что выписываются несколько возможных классических структурных формул для данной молекулы (между этими структурами ставятся обоюдоострые стрелки); при этом принимается, что истинное строение молекулы является промежуточным, «гибридным» между этими «предельными структурами» и описывается их совокупностью, например:



Многоструктурный способ изображения распределения электронной плотности в молекулах в большинстве случаев мало удобен сравнительно с другими предложенными. Так, например, формула (I) фенолят-аниона представляла бы в соответствии с этим способом комбинацию из пяти предельных структур:



Удобнее написать формулу (II) фенолят-аниона, используя изогнутые стрелки:

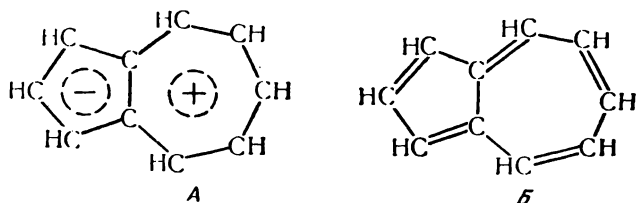


II

Однако можно привести примеры, когда многоструктурный способ написания формул, по-видимому, является наиболее наглядным.

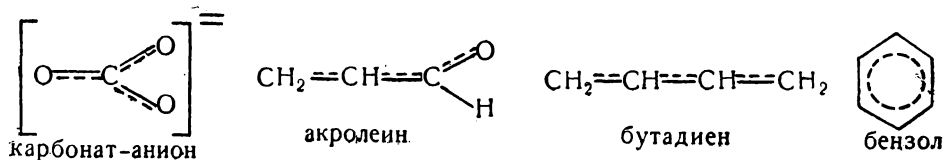
Так, химик, написав для молекулы азулена две структуры: бипольную (А) и классическую (Б), — по-видимому, наиболее просто мо-

жет представить себе строение этой молекулы как промежуточное между двумя написанными «крайними», предельными структурами:

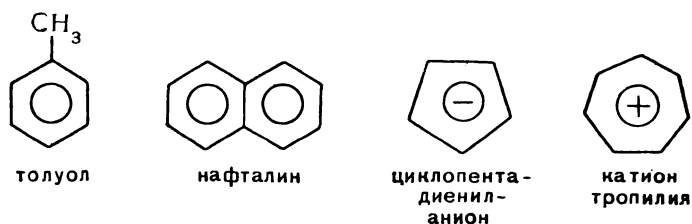


Изобразить структуру азулена формулой, подобной формуле (II) фенолят-аниона с использованием изогнутых стрелок, весьма сложно.

Наконец, третий возможный способ изображения распределения электронной плотности в сопряженных алифатических системах и ароматических молекулах заключается в применении пунктирных линий для отражения выровненности связей, например:



Для изображения ароматических систем в настоящее время все чаще применяют не пунктирные, а сплошные линии, например:



Иногда в формулах такого рода указывают число обобщенных π -электронов, а в конденсированных ароматических системах вписывают не изолированные окружности, а сплошные кривые, символизирующие общие π -электронные облака, например:



В настоящее время последний из трех рассмотренных способов изображения распределения электронной плотности, несмотря на некоторую его необычность, быстро приобретает широкое распространение.

КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Согласно классическому определению (Аррениус), *основаниями* называются соединения, дающие при растворении в воде ионы гидроксила, а *кислотами* — соединения, дающие ионы водорода. Таким об-

разом, понятия «основание» и «кислота» первоначально относились только к области реакций в водной среде.

Однако концепция кислотно-основных свойств веществ оказалась настолько важной и полезной, что были предприняты многочисленные попытки пересмотреть приведенные выше и дать более общие определения кислот и оснований [83—86].

Наиболее важными для органической химии являются представления Бренстеда и Льюиса.

ТЕОРИЯ ПРОТОЛИТИЧЕСКОГО КИСЛОТНО-ОСНОВНОГО РАВНОВЕСИЯ (ТЕОРИЯ БРЕНСТЕДА)

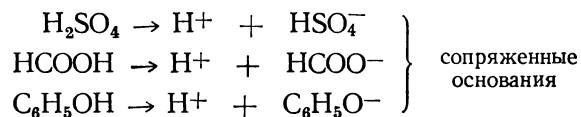
Согласно Бренстеду, кислоты представляют собой вещества, дающие протоны, а основания — вещества, присоединяющие протоны.

Бренстед проводит аналогию между окислительно-восстановительными и кислотно-основными реакциями.

При окислительно-восстановительных реакциях от восстановителя к окислителю переходит электрон, а при кислотно-основных реакциях кислота отдает основанию протон.

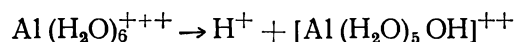
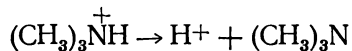
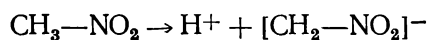
Восстановитель, потеряв электрон, становится окислителем; кислота, отдав протон, превращается в основание.

Таким образом, классические кислоты по Бренстеду также относятся к кислотам



Анионы (HSO_4^- , HCOO^- , $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$), образующиеся после удаления протонов из молекул кислот, называются *сопряженными основаниями* соответствующих кислот.

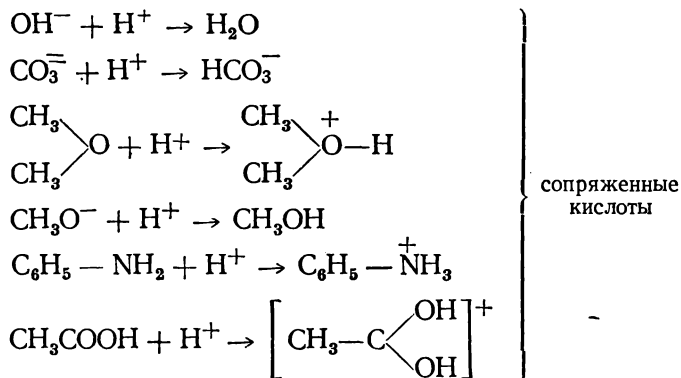
Хотя определение кислот по Бренстеду весьма сходно с классическим определением, однако среди кислот Бренстеда имеется большое число таких, которые не являются кислотами в классическом смысле, например:



Диссоциации такого рода, однако, идут не самопроизвольно, а под влиянием оснований.

Бренстедовские основания — вещества, присоединяющие протон; обычно — это отрицательные ионы или нейтральные молекулы, хотя известно небольшое число случаев, например, $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_3\text{OH}]^+$, когда основанием являются положительно заряженные ионы.

Ниже приведены примеры оснований по Бренстеду:



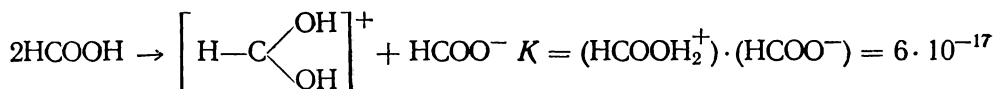
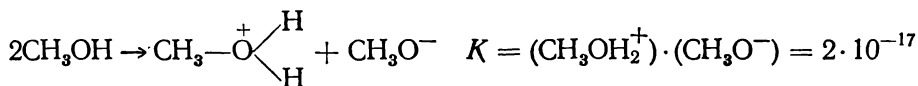
Ионы или молекулы, образующиеся в результате присоединения протона к основаниям, называются *сопряженными кислотами* этих оснований.

Полная кислотно-основная реакция представляет собой переход протона от кислоты к основанию, например:

Кислота	Основание	Сопряженное основание	Сопряженная кислота
1. H_3O^+	$+ \text{OH}^-$	$\rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$	$+ \text{H}_2\text{O}$
2. H_2O	$+ \text{H}^-$	$\rightarrow \text{OH}^-$	$+ \text{H}_2$
3. H_2SO_4	$+ \text{H}_2\text{O}$	$\rightleftharpoons \text{HSO}_4^-$	$+ \text{H}_3\text{O}^+$
4. HCOOH	$+ \text{HCO}_3^-$	$\rightleftharpoons \text{HCOO}^-$	$+ \text{H}_2\text{CO}_3$
5. H_2O	$+ \text{H}_2\text{O}$	$\rightleftharpoons \text{OH}^-$	$+ \text{H}_3\text{O}^+$

Отсюда видно, что вода, подобно многим другим гидроксилсодержащим веществам, может играть роль либо кислоты, либо основания; молекулы воды могут терять или присоединять протоны в зависимости от присутствия веществ основного или кислого характера.

Реакции «самоионизации», подобно реакции 5 *автопротолиза* воды, в той или иной степени присущи и другим полярным растворителям. При этом образуются равные количества *лионий-ионов* (сопряженная кислота растворителя) и *лиат-ионов* (сопряженное основание растворителя), например, для метилового спирта и для муравьиной кислоты:



Согласно представлениям Бренстеда, очень сильные кислоты должны быть очень слабыми сопряженными основаниями и, наоборот, сильные основания должны быть слабыми сопряженными кислотами.

Таким образом, если кислота HX сильнее кислоты HY , то основание Y^- будет сильнее основания X^- .

Типы растворителей. Выше приводились примеры реакций, иллюстрирующие амфотерные свойства воды. Амфотерность воды объясняется тем, что одна молекула выполняет функцию основания, а другая — кислоты.

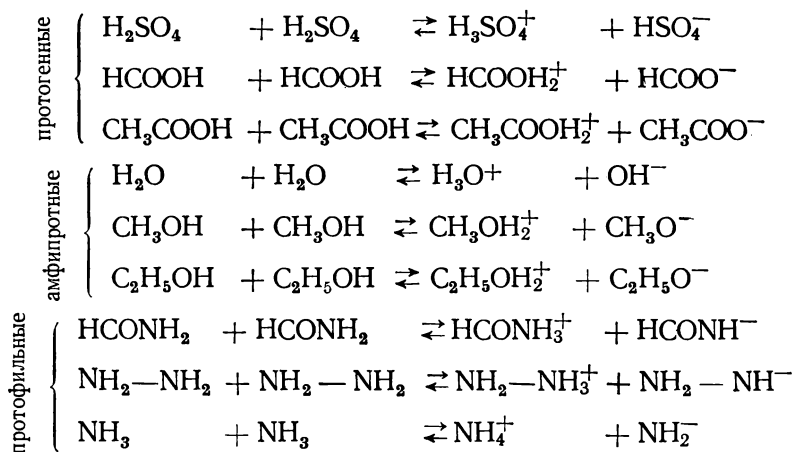
Амфотерные растворители (например, вода, спирты) называются *амфипротными*.

Растворители (типа бензола, циклогексана, хлорбензола и др.), молекулы которых не способны ни отдавать, ни присоединять протоны, называются *апротными*.

Растворители основного характера, молекулы которых обладают большим сродством к протону (жидкий аммиак, амины, пиридин), называются *протофильными*.

Растворители кислого характера, молекулы которых легко отдают протон (безводная муравьиная кислота, безводная серная кислота, жидкий фтористый водород), называются *протогенными*.

Следует, однако, иметь в виду, что даже растворители с явно преобладающими основными или кислотными свойствами обычно проявляют также амфотерные свойства, например:



Положения равновесия в приведенных реакциях ионизации растворителей различных типов могут быть охарактеризованы константами автопротолиза (произведение концентрации лионий-ионов и лиатионов).

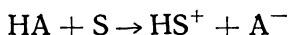
Таблица 4

Константы автопротолиза некоторых растворителей

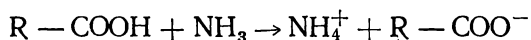
Растворитель	K	Растворитель	K
Серная кислота	$1 \cdot 10^{-5}$	Метиловый спирт	$2 \cdot 10^{-17}$
Муравьиная кислота	$5 \cdot 10^{-7}$	Этиловый спирт	$8 \cdot 10^{-20}$
Уксусная кислота	$2,5 \cdot 10^{-13}$	Формамид	$1 \cdot 10^{-17}$
Вода	$1 \cdot 10^{-14}$	Гидразин	$2 \cdot 10^{-25}$
		Аммиак	$3 \cdot 10^{-33}$

Выше приведены константы автопротолиза ряда растворителей (при 25°).

Влияние природы растворителя на силу кислот и оснований. В том случае, когда мы говорим о полной ионизации кислоты HA в растворителе S , мы имеем в виду, что молекулы кислоты полностью прореагировали с молекулами растворителя:



Таким образом, наблюдаемая сила кислоты зависит от протон-акцепторной способности растворителя или, другими словами, от основных свойств растворителя. Так, например, карбоновые кислоты, за немногими исключениями, — слабые кислоты в воде, однако они полностью ионизируются при растворении в жидком аммиаке, так как их реакция с этим растворителем основного характера практически проходит до конца:



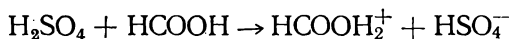
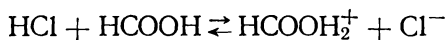
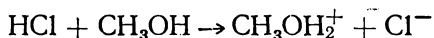
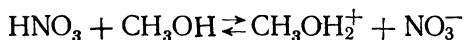
Жидкий аммиак в силу его ярко выраженных основных свойств оказывает «выравнивающее влияние» на силу растворенных в нем кислот: все карбоновые кислоты, растворенные в жидком аммиаке, ионизированы в одинаковой степени и кажутся столь же сильными кислотами, как и обычные минеральные.

Для того чтобы различить силу кислот, необходимо взять растворители менее основного характера.

Уже при переходе к воде становится ясным, что минеральные кислоты — более сильные кислоты, чем карбоновые.

Для того чтобы решить вопрос, какие из минеральных кислот являются более сильными и какие более слабыми, нужно перейти к растворителям, обладающим еще более слабыми основными свойствами сравнительно с водой либо более низкой ионизирующей способностью, или к растворителям, сочетающим оба эти свойства.

Так, например, в метиловом спирте азотная кислота ионизирована частично, а хлористый водород — полностью; в безводной муравьиной кислоте хлористый водород ионизирован частично, а серная кислота — полностью [87].



В ледяной уксусной кислоте константа диссоциации $HClO_4$ равна $1,6 \cdot 10^{-4}$, HBr $4 \cdot 10^{-5}$, H_2SO_4 $6 \cdot 10^{-7}$, HCl $1,4 \cdot 10^{-7}$, HNO_3 $4,2 \cdot 10^{-8}$, CCl_3COOH $2,3 \cdot 10^{-10}$

(по Н. А. Измайлову [88]).

Из сравнения ряда различных кислот в одном и том же растворителе вытекает, что наиболее сильной кислотой является та, которая ионизирована в наибольшей степени.

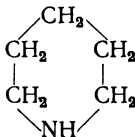
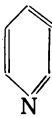
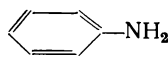
Изучение же кислотности растворов одной и той же кис-

лоты в различных растворителях показывает, что наиболее кислым раствором является тот раствор, где кислота ионизирована в наименьшей степени. Поясним это на примере водного и бензольного раствора хлористого водорода. В воде хлористый водород существует преимущественно в виде ионов H_3O^+ и Cl^- , т. е. как бы в виде продуктов нейтрализации HCl водой.

В бензоле HCl находится практически в неионизированном виде.

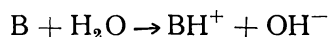
Если на оба раствора подействовать одним и тем же индикатором, то будет констатирована более высокая кислотность бензольного раствора хлористого водорода. Причина этого заключается в том, что в процессе присоединения протона (и превращения в сопряженную кислоту) молекулам индикатора приходится в случае водного раствора конкурировать с молекулами H_2O , а в случае бензольного раствора — со значительно менее основными анионами Cl^- . Таким образом, бензольный раствор хлористого водорода является лучшим донором протонов, чем водный раствор.

Ниже приведены константы ионизации некоторых кислот и оснований в воде (при 25°):

H_3PO_4	$7,6 \cdot 10^{-3}$		
H_3BO_3	$5,8 \cdot 10^{-10}$		
H_2CO_3	$3,5 \cdot 10^{-7}$		
H_2S	$5,7 \cdot 10^{-8}$		
	HCOOH	$2,1 \cdot 10^{-4}$	
	CH_3COOH	$1,8 \cdot 10^{-5}$	
	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$	$6 \cdot 10^{-6}$	
	$\text{CCl}_3\text{—COOH}$	$3 \cdot 10^{-1}$	
	HCN	$7,2 \cdot 10^{-10}$	
Гуанидин	$\text{H}_2\text{N—C—NH}_2$ $\quad \parallel$ $\quad \text{NH}$	$3 \cdot 10^{-1}$	
Пиперидин		$1,6 \cdot 10^{-3}$	
Триэтиламин	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$	$6 \cdot 10^{-4}$	
Аммиак	NH_3	$1,7 \cdot 10^{-5}$	
Гидразин	$\text{NH}_2\text{—NH}_2$	$8,5 \cdot 10^{-7}$	
Пиридин		$2,3 \cdot 10^{-9}$	
Анилин		$3 \cdot 10^{-10}$	
Мочевина	$\text{H}_2\text{N—C—NH}_2$ $\quad \parallel$ $\quad \text{O}$	$1,5 \cdot 10^{-14}$	
Ацетамид	$\text{CH}_3\text{—C—NH}_2$ $\quad \parallel$ $\quad \text{O}$	$3,1 \cdot 10^{-15}$	

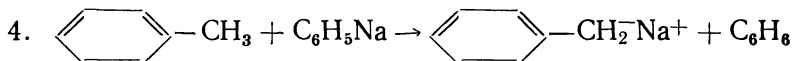
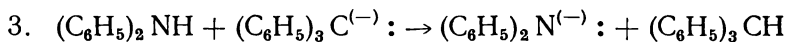
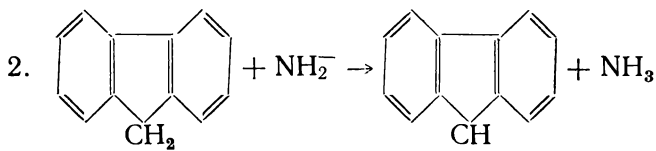
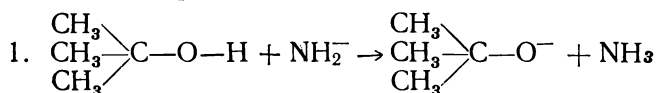
Очень слабые кислоты. Среди органических соединений имеются очень слабые кислоты; даже при растворении в жидком аммиаке они ионизированы в такой малой степени, которая не поддается измерению.

Очевидно, что для отрыва протона от таких веществ требуется более сильное основание, чем аммиак. Таким основанием, например, является анион гидроксид-иона OH^- , однако и его основные свойства недостаточно сильны, чтобы очень слабые кислоты под действием гидроксид-ионов превратились в сопряженные основания. Тем самым исчерпываются возможности ионизации очень слабых кислот в водных растворах, так как если бы мы попытались применить в водных растворах более сильное основание В, чем гидроксид-ион, это основание сразу же реагировало бы с молекулами воды с образованием OH^- -ионов:



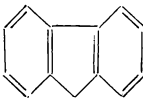
Ионизация многих очень слабых кислот с превращением их в сопряженные основания (спирты, амины, некоторые углеводороды) была осуществлена под действием амид-аниона NH_2^- в жидком аммиаке. Превращение веществ — еще более слабых кислот, чем аммиак, — в их сопряженные основания может быть осуществлено в среде простых эфиров или углеводородов.

Приведем некоторые примеры превращения очень слабых органических кислот Бренстеда в их сопряженные основания.



Ионизация *трет*-бутилового спирта и флуорена под действием амид-аниона (реакции 1—2), а также ионизация дифениламина под действием трифенил-аниона (реакция 3) могут быть проведены в жидком аммиаке или в простом эфире [89], а переход протона от метильной группы толуола к фенил-аниону фенилнатрия может быть осуществлен в углеводородных растворителях [90].

Ниже приводятся константы ионизации некоторых очень слабых кислот (растворителем условно считается вода)

Метильный спирт	CH_3OH	10^{-16}	Трифенилметан	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CH}$	10^{-23}
Ацетофенон	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_3$	10^{-19}	Дифенилметан	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}_2$	10^{-35}
Фенилацетилен	$\text{C}_6\text{H}_5\text{C} \equiv \text{CH}$	10^{-23}	Кумол	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	10^{-37}
Флуорен		10^{-25}	Этан	$\text{CH}_3 - \text{CH}_3$	10^{-40}

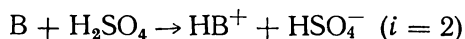
Очень слабые основания. Если расположить органические соединения в ряд по их кислотно-основным свойствам, то на противоположном конце от очень слабых кислот будут находиться очень слабые основания, подобно сложным эфирам, карбоновым кислотам, амидам, кетонам, нитросоединениям и некоторым ароматическим углеводородам.

Хотя некоторые из этих соединений в заметной степени растворимы в воде, однако в водных растворах их основные свойства не могут быть изучены: прибавление сильной кислоты к водному раствору рассматриваемых веществ приводит к одинаковому результату — почти исключительно к образованию иона гидроксония H_3O^+ — сопряженной кислоты воды. Так как при этом образуются только ничтожные количества сопряженных кислот очень слабых органических оснований, необходимо искать другие условия обнаружения основности последних.

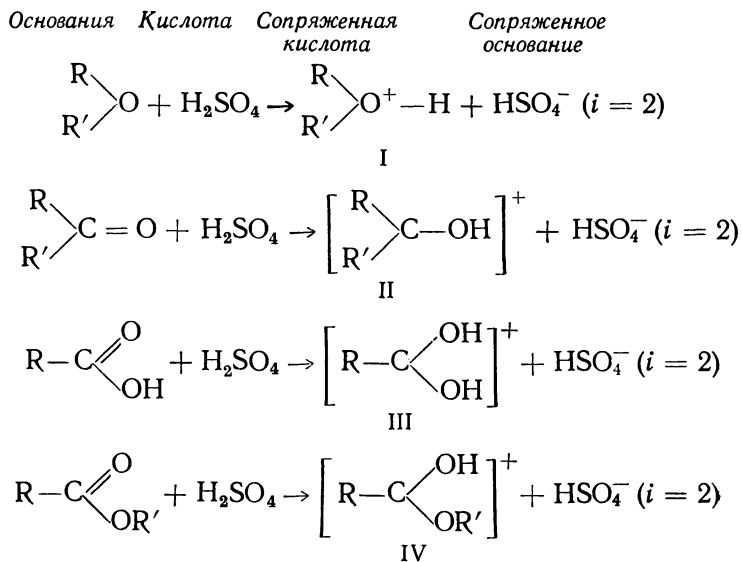
Наиболее широко применяемым растворителем для этой цели является 95—100%-ная серная кислота, а методом — метод криоскопии.

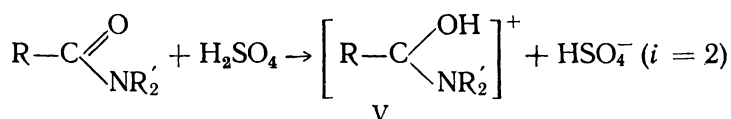
При такого рода исследованиях [91] сравнивается экспериментально наблюдаемое понижение точки замерзания с депрессией, которую вызывает недиссоциированное растворенное вещество в той же концентрации. По соотношению величин этих двух депрессий (i -фактор) судят о количестве частиц, образующихся при переходе в раствор одной молекулы вещества.

Так, например, для трифторуксусной и хлорной кислот, которые не ионизируются в серной кислоте ни по типу кислоты, ни по типу основания, фактор i близок к единице. С другой стороны, для соединений, которые ведут себя как одноосновные основания, в серной кислоте фактор i равен 2.



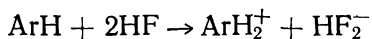
К соединениям такого рода относятся одноосновные амины, простые эфиры, образующие оксониевые соединения типа R_2OH^+ (I), кетоны, простые монокарбоновые кислоты, их эфиры и амиды, превращающиеся в катионы типа II—V:





Для нитросоединений, циклических ангидридов дикарбоновых кислот и сульфокислот значения i -фактора колеблются между 1 и 2. Отсюда следует, что эти соединения в растворах серной кислоты полностью превращены в свои сопряженные кислоты [92].

Бензол и его гомологи почти нерастворимы в серной кислоте, однако они растворяются во фтористоводородной кислоте, давая электропроводящие растворы [93]; это указывает, что бензол и его гомологи ведут себя как основания в реакции с HF:



При разбавлении раствора ArH в HF водой углеводород выделяется в свободном виде.

Основные свойства бензола обнаруживаются и другим путем: бензол вступает в реакцию дейтерообмена с D_2SO_4 [94]. Этот обмен, вероятнее всего, идет через стадию промежуточного образования катиона $\text{C}_6\text{H}_6\text{D}^+$:

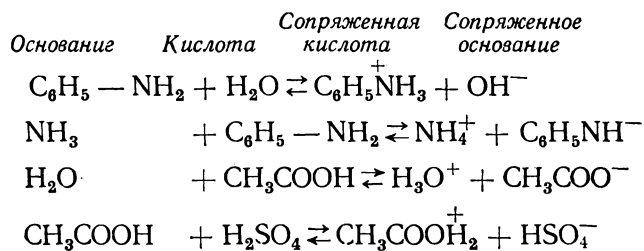


Обмен аналогичного рода происходит также и с фтористым дейтерием DF [95].

Влияние диэлектрической постоянной растворителя на положение кислотно-основного равновесия. Итак, помимо структуры химического соединения его кислотно-основные свойства в очень большой степени зависят от природы растворителя (точнее от относительного сродства вещества и растворителя к протону).

Одно и то же вещество в разных растворителях может быть ионизировано и как кислота, и как основание.

Так, например, анилин в воде — основание, а в жидком аммиаке — слабая кислота; уксусная кислота в воде — кислота, а в серной кислоте — основание:



На установление кислотно-основного равновесия должны существенно влиять величины диэлектрической постоянной растворителя.

Эти величины могут служить грубой мерой относительных способностей растворителей облегчать разделение положительных и отрицательных ионов в растворах.

Как видно из табл. 5, диэлектрическая постоянная воды приблизительно на 50% выше, чем диэлектрическая постоянная муравьиной кислоты, значительно выше, чем у спиртов, в 10 раз выше, чем у уксусной кислоты, и во много раз выше, чем у эфира и бензола. Это зна-

чит, что ассоциация ионов, которая наблюдается в воде только при высоких концентрациях растворенных веществ, в таких растворителях, как спирты, кетоны, карбоновые кислоты или простые эфиры, будет иметь место даже в очень разбавленных растворах.

Таблица 5

Диэлектрические постоянные некоторых растворителей

Растворитель	Диэлектрическая постоянная	Растворитель	Диэлектрическая постоянная
Синильная кислота	123 (15,6°)	Ацетон	22
Формамид	110	Аммиак	17
Серная кислота	110 (20°)	Пиридин	12
Фтористый водород	84	Анилин	7,2
Вода	79	Уксусная кислота	7,1
Гидразин	54	Диэтиловый эфир	4,5
Муравьиная кислота	50	Бензол	2,3
Метилловый спирт	31,5	Хлорбензол	5,8
Этиловый спирт	24,2	n-Пентан	1,8

Зависимость положения кислотно-основного равновесия от диэлектрической постоянной растворителя неодинакова для равновесий разного типа.

Так, например, при реакции с растворителем (S) электронейтральной или заряженной отрицательно кислоты образуются ионы разных знаков:



Повышение диэлектрической постоянной растворителя будет ослаблять междионное взаимодействие и смещать равновесия приведенных типов (а, б, в) вправо.

Такого влияния не будет в случае равновесия (г)



Наконец, в случае равновесий типов (д) и (е) будет наблюдаться обратный эффект:



ввиду того, что ионизация кислот A^{++} и A^{+++} приводит к возникновению одноименно заряженных ионов.

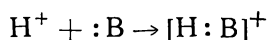
Итак, важнейшие свойства растворителя, оказывающие влияние на установление кислотно-основного равновесия в растворе, — это его сродство к протону и диэлектрическая постоянная [83].

ТЕОРИЯ ОБОБЩЕННЫХ КИСЛОТ И ОСНОВАНИЙ (ТЕОРИЯ ЛЬЮИСА)

Более общая трактовка кислотно-основных свойств химических соединений сравнительно с теорией Бренстеда предложена Льюисом в 1923 г. [96, 97]. Теория Льюиса получила широкое распространение

в особенности для описания реакций в негидроксильных растворителях.

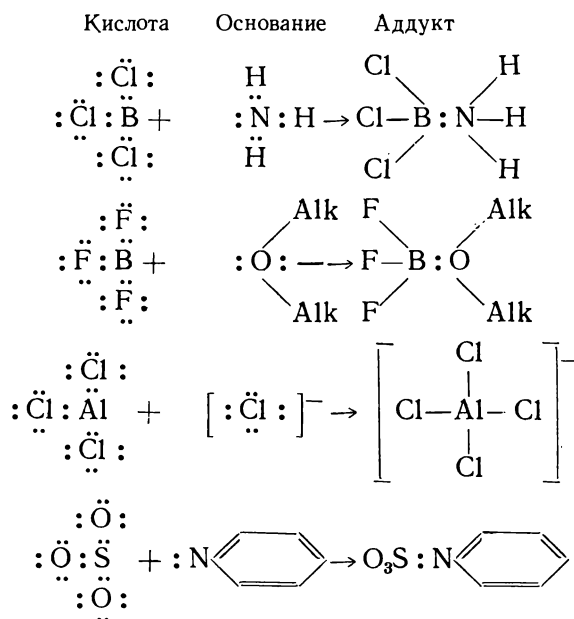
В чем же сущность теории Льюиса? Как было показано ранее, протон является кислотой, потому что он может образовать ковалентную связь с основанием за счет свободной (неподеленной) электронной пары последнего



Однако кроме протона существует очень много электроно-акцепторных ионов и молекул, которые также могут соединяться с основаниями за счет свободных электронных пар последних.

Согласно Льюису, все такого рода молекулы и ионы, являющиеся акцепторами электронных пар, называются кислотами. Как видно, Льюис применяет понятие «кислота» не только к протонным, но и к апротонным веществам; таким образом, понятие «кислота» расширено и обобщено. Кислотно-основная реакция (реакция нейтрализации), по Льюису, заключается в передаче электронной пары от основания к кислоте («в общее пользование»).

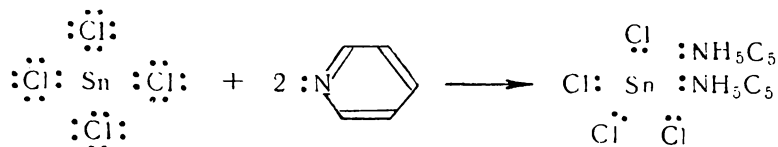
Кислоты Льюиса могут быть нескольких типов. Это, например, вещества, у которых имеется атом с незаполненным электронным октетом



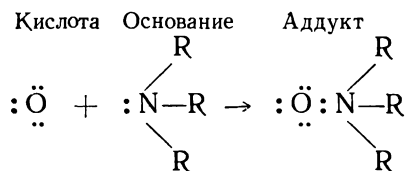
Атомы бора в молекулах треххлористого и трехфтористого бора, а также атом алюминия в молекуле треххлористого алюминия имеют по шести валентных электронов вместо максимальных восьми. Атом серы в молекуле серного ангидрида также обеднен электронами.

Так как *льюисовские кислоты* присоединяются к молекулам оснований по месту наибольшей электронной плотности последних, то их называют *электрофильными реагентами*. Аналогично, *льюисовские основания*, всегда атакующие другие молекулы в том месте, где атомные ядра наименее экранированы электронами, называются *нуклеофильными реагентами*.

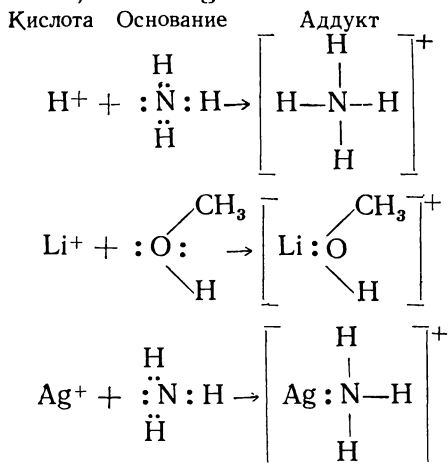
Кислотами Льюиса могут быть и такие молекулы, как SnCl_4 , в которых все атомы окружены октетом электронов, однако в результате реакции с основанием, например с пиридином, происходит расширение октета одного из атомов:



Кислотами Льюиса могут быть атомы, например атом кислорода в реакции с третичными аминами, приводящей к образованию оксеев аминов:

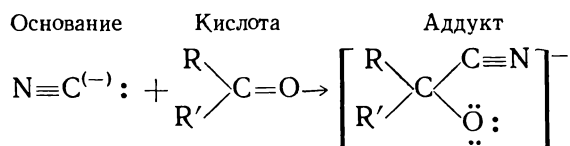


В качестве примеров катионов, которые являются кислотами Льюиса, можно привести H^+ , Li^+ и Ag^+

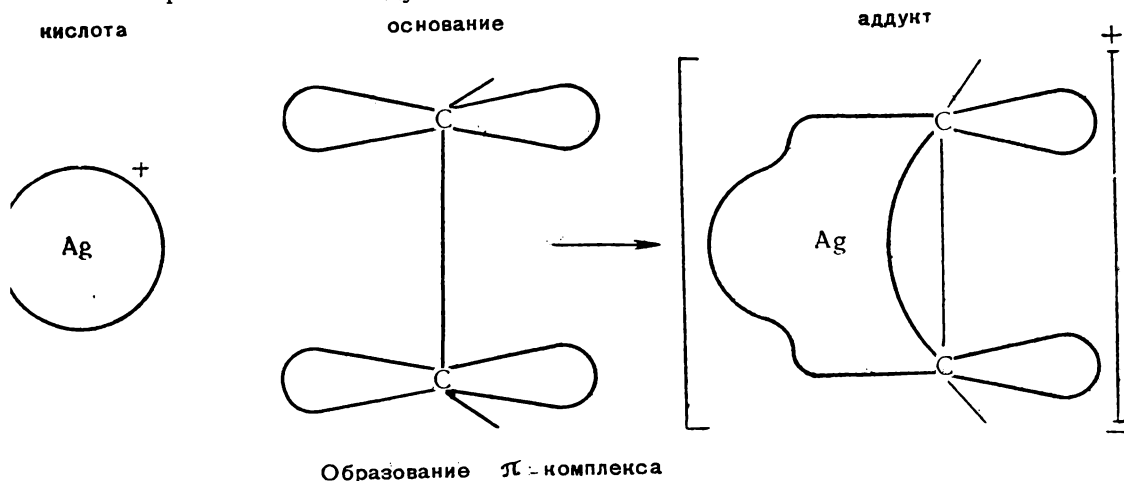


Особенно важна для органической химии группа катионов, играющих существенную роль в реакциях ароматического электрофильного замещения — ион нитрония NO_2^+ ; катионы галогенов: $\text{Cl}^{(+)}$, $\text{Br}^{(+)}$, J^+), различные ионы ацилия: $\text{R}-\text{C}^+=\text{O}$ (см. главу VIII).

Многие реакции присоединения по кратным связям $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{N}$, $\text{N}=\text{O}$ могут рассматриваться в свете теории Льюиса как кислотно-основные реакции, как например образование циангидринов, хлоральгидрата или щелочной гидролиз нитрилов:



не с каким-либо одним атомом углерода, а, по-видимому, в равной степени с двумя соседними углеродами бензольного кольца за счет двух π -электронов. Такие аддукты называются π -комплексам.

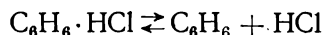


В большинстве случаев не выяснено, построены ли аддукты олефинов и ароматических углеводородов с кислотами Льюиса по типу π -комплексов или же эти кислоты связаны обычной ковалентной связью с одним определенным атомом углерода (σ -комплекс).

В том случае, когда аддукт катиона металла (не протона) может быть изолирован, вопрос о его структуре мог бы быть в принципе решен методом рентгенографии. Однако, к сожалению, большинство наиболее важных комплексов такого рода образуется лишь в сравнительно низких концентрациях в растворах (например, в ходе некоторых реакций замещения в ароматическом ряду). Поэтому в вопросе об их строении мы вынуждены пока ограничиваться предположениями.

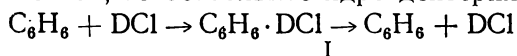
В этой связи следует упомянуть о двух различных комплексах ароматических углеводородов, например бензола, с хлористым водородом, один из которых (I) образуется в отсутствие, а другой (II) — в присутствии хлористого алюминия [102].

Первый из них в значительной степени диссоциирован (даже при -79°C):



Он бесцветен и не проводит электрического тока.

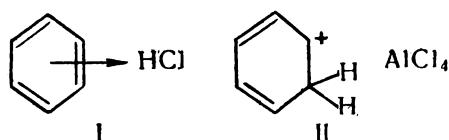
Если получить комплекс I бензола с хлористым дейтерием и вновь получить из него бензол, то бензольное ядро дейтерия не содержит



Комплекс II, полученный в присутствии хлористого алюминия, окрашен и обладает электропроводностью. Если получить комплекс II с DCl и затем регенерировать из него бензол, то бензольное ядро содержит дейтерий



Весьма вероятно, что комплекс I является π -комплексом, а комплекс II — σ -комплексом.



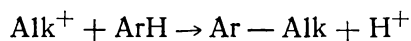
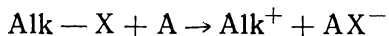
Кислотный и основной катализ. В органической химии имеют огромное значение реакции, катализируемые кислотами или основаниями, а часто и теми и другими веществами. К реакциям такого рода относятся реакции этерификации, гидролиз сложных эфиров, ангидридов кислот, амидов, нитрилов, галоидных алкилов и ацилов, множество реакций присоединения по карбонильной группе, конденсации типа Кляйзена, Перкина и Михаэля, альдольные конденсации, реакции полимеризации непредельных соединений и многие другие.

Многие реакции ускоряются протонными (HF , H_2SO_4 , H_3PO_4) и апротонными кислотами (BF_3 , AlCl_3 , SnCl_4).

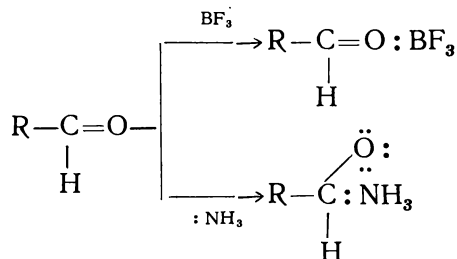
Можно провести аналогию между действием кислот и оснований на амфотерные растворители и катализаторов в реакциях [85, 103].

Подобно тому как при взаимодействии кислоты с растворителем повышается концентрация катионов растворителя, а при взаимодействии основания с растворителем — концентрация анионов растворителя, добавление к реагирующему веществу кислого катализатора повышает концентрацию кислых групп, а добавление основного катализатора — основных групп, участвующих в реакции.

Так, например, хлористый алюминий, хлорное олово, трехфтористый бор и серная кислота действуют в реакции алкилирования ароматических углеводородов галоидными алкилами, спиртами, простыми и сложными эфирами одинаковым образом: роль катализатора заключается в отрыве аниона и образовании вследствие этого реакционно-способного алкил-катиона:



Вещества, реакции которых катализируются и кислотами и основаниями, проявляют амфотерные свойства, например:



Сила кислот и оснований. Электрофильная и нуклеофильная сила реагентов. Кислоты и основания не могут быть расположены в единой последовательности по признаку их относительной силы, так как их относительная сила зависит не только от растворителя, но и от того, какая именно кислота (или какое именно основание) взяты в качестве основы для сравнения. Это впервые отметил Льюис.

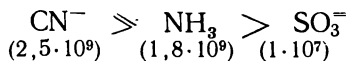
Даже в случае более ограниченной группы кислот — протонных

кислот — их катализирующая способность в отношении различных реакций не является простой монотонной функцией их кислотной силы, несмотря на то что здесь сила кислот и оснований имеет сравнительно простой физический смысл: сила кислоты в основном определяется прочностью связи водорода в молекуле кислоты, а сила основания — средством последнего к протону.

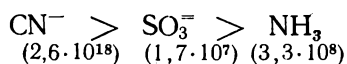
Обобщенные же кислоты весьма разнообразны по характеру, поэтому естественно, что они не могут быть расположены в единый ряд, справедливый для всех кислотно-основных реакций.

Так, например, при сравнении силы оснований CN^- , SO_3^- и NH_3 в реакциях с протоном и с катионом серебра получаются различные последовательности.

Для реакции с H^+ :



Для реакции с Ag^+ :



В скобках приведены константы равновесия K реакций нейтрализации*.

Из изложенного вытекает, что электрофильные реагенты и нуклеофильные реагенты также не могут быть расположены по их силе в единый ряд, справедливый для всех реакций.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бутлеров А. М. Избранные работы по органической химии. Изд-во АН СССР, М., 1951, стр. 71—72.
2. Там же, стр. 72.
3. Там же, стр. 455.
4. Couper A. C. г., 49, 1157, 1858; Ann. chim. phys. (3), 53, 469, 1858; Phil. Mag., (4), 16, 104, 1858.
5. Loschmidt I. Chemische Studien, I. Wien, 1861; Ostwald's Klassiker, Nr. 190. Leipzig, 1913.
6. Kekule A. Lieb. Ann., 106, 129, 1858.
7. Казанский Б. А. и Быков Г. В. А. М. Бутлеров и теория химического строения. В кн. [1], стр. 527; Жданов Ю. А. Основные черты теории строения органических соединений А. М. Бутлерова. Усп. химии, вып. V, 472, 1949; Bikov G. V. Proc. Chem. Soc., 210, 1960.
8. Менделеев Д. И. Соч., т. XV. Изд-во АН СССР, М., 1949, стр. 297.
9. Бутлеров А. М. Избранные работы по органической химии, стр. 425.
10. Бутлеров А. М. Основные понятия химии. СПб., 1886, стр. 50.
11. Бутлеров А. М. Избранные работы по органической химии, стр. 417—418.
12. Марковников В. В. Материалы по вопросу о взаимном влиянии атомов в органических соединениях. Казань, 1869, стр. 4.
13. Там же, стр. 49 и 62.
14. Бутлеров А. М. Избранные работы по органической химии, стр. 86.
15. Татевский В. М. Химическое строение углеводов и закономерности в их физико-химических свойствах. Изд-во МГУ, 1953.
16. Озеров Р. П. Усп. физ. наук., 45, 481, 1951.
17. Livingston R. Technique of Organic Chemistry, vol. VIII; Friess S. L., Weissberger A. Interscience Publishers. N. Y., 1953.

* Константа равновесия реакции нейтрализации равна отношению концентрации соединения между кислотой и основанием к произведению концентрации кислоты и основания:

$$K = \frac{[\text{соединение между кислотой и основанием}]}{[\text{кислота}] [\text{основание}]}$$

Основание тем сильнее, чем больше константа равновесия.

18. Hammet L. P. *Physical Organic Chemistry*. McGraw-Hill Book Co. N. Y., 1941., Ch. VII.
19. Magee J. L., Shand W., Eyring H. J. *Amer. Chem. Soc.*, **63**, 644, 1941.
20. Hirschfelder I. J. *Chem. Phys.*, **9**, 645, 1941.
21. Кондратьев В. Н. Структура атомов и молекул. Изд-во АН СССР, М., 1959, стр. 465.
22. Завойский Е. К. *Журн. физ.*, **9**, 211, 1945.
23. Wertz J. E. *Chem. Revs.*, **55**, 829, 1955.
24. Bleaney B., Stevens K.W.H. *Rep. Progress Phys.*, **46**, 107, 1953.
25. Hirshon J. M., Fraenkel G. K. *Rev. Sci. Instrum.*, **26**, 34, 1955.
26. Hirshon J. M. *Diss. Columbia University*, N. Y., 1954.
27. Fraenkel G. K., Hirshon J. M., Walling C. J. *Amer. Chem. Soc.*, **76**, 3606, 1954.
28. Purull E. M., Torrey H. S., Pound R. V. *Phys. Rev.*, **69**, 37, 1946.
29. Bloch F., Hausen W. W., Packard M. E. *Phys. Rev.*, **69**, 127, 1946.
30. Робертс Дж. Ядерный магнитный резонанс. Применение в органической химии. ИЛ, М., 1960.
31. Djerassi C., Riniker R., Riniker B. J. *Amer. Chem. Soc.*, **78**, 6362, 1956.
32. Быков Г. В. Основные периоды в развитии электронных теорий органической химии. Вопросы истории естествознания и техники, вып. 7. Изд-во АН СССР, М., 1959, стр. 43.
33. Беркенгейм А. М. Основы электронной химии органических соединений (курс лекций, прочитанных в 1916 г.).
34. Fischer E. O. *Angew. Chemie*, **67**, 475, 1955.
35. Fischer E. O., Pfab W. Z. *Naturforsch.*, **76**, 377, 1952.
36. Ruch E., Fischer E. O. *Z. Naturforsch.*, **76**, 676, 1952.
37. Fischer E. O. *Rec. trav. chim.*, **75**, 629, 1956.
38. Fischer E. O. *Chem. and Ind.*, 153, 1956.
39. Fischer E. O. *Angew. Chemie*, **64**, 620, 1952.
40. Ruch E. *Z. phys. Chem.*, **6**, 356, 1956.
41. Ruch E. *Rec. trav. chim.*, **75**, 638, 1956.
42. Jaffe H. H. J. *Chem., Phys.*, **21**, 156, 1953.
43. Craig D. P., Maccoll A., Nyholm R. S., Orgel L. E., Sutton L. E. *J. Chem. Soc.*, 352, 1954.
44. Moffitt W. J. *Amer. Chem. Soc.*, **76**, 3386, 1954.
45. Liehr A. D., Ballhausen C. J. *Acta chem. scand.*, **11**, 207, 1957.
46. Грагеров И. П. и Миклухин Г. П. *ДАН СССР*, **62**, 79, 1948.
47. Pauling L. The Nature of the Double Bond and of Conjugated and Aromatic Molecules. Rep. on Kekule—Simp., London, 1958. В кн.: «Teoretical organic chemistry»; Butterworths. London, 1960.
48. Чичибабин А. Е. Исследования по вопросу о трехатомном углероде. М., 1912.
49. Паулинг Л. Природа химической связи. Госхимиздат, М., 1947, стр. 65.
50. Некрасов Б. В. *ЖОХ*, **16**, 983, 1946.
51. Сыркин Я. К. *Усп. химии*, **31**, вып. 4, 397, 1962.
52. Баринский Р. Л., Малюков Б. А. *Ж. структурн. химии*, **3**, вып. 3, 1962.
53. Казанский Б. А., Лукина М. Ю., Малышев А. И. и др. *Изв. АН СССР, ОХН*, № 1, 36, 1956; № 9, 1102, 1956; № 11, 1399, 1956.
54. Казанский Б. А., Либерман А. Л., Лукина М. Ю. и др. *Химическая наука и промышленность*, 172, 1957.
55. Казанский Б. А., Лукина М. Ю. с сотр. *ДАН СССР*, **115**, № 2, 301, 1957; *Изв. АН СССР, ОХН*, № 11, 1401, 1957; № 1, 102, 1958; № 3, 553, 1959; *ДАН СССР*, **130**, № 2, 322, 1960.
56. Козина М. П., Лукина М. Ю., Зубарева Н. Д., Сафонова И. Л., Скуратов С. М. и Казанский Б. А. *ДАН СССР*, **138**, 843, 1961.
57. Яхонтов Л. Н., Рубцов М. В. *ЖОХ*, **27**, 72, 1957.
58. Backer I. W., Natan W. S. *J. Chem. Soc.*, 1844, 1935.
59. Hughes E. D., Ingold C. K., Taher N. A. *J. Chem. Soc.*, 949, 1940.
60. Burawoy A., Spinner E. J. *Chem. Soc.*, 3752, 1954.
61. Shiner V. J. *Amer. Chem. Soc.*, **76**, 1603, 1954.
62. Schubert W., Sweeney W. J. *Org. Chem.*, **21**, 119, 1956.
63. Dewar M.J.S., Schmeising H. N. *Tetrahedron*, **5**, 166, 1959.
64. Bloor J. E., Gartside G. *Nature*, **184**, 1313, 1959.
65. Михайлов Б. М. *Изв. АН СССР. ОХН*, 1379, 1960.

66. Несмеянов А. Н., Луценко И. Ф. ДАН СССР, **59**, 707, 1948; Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г. Изв. АН СССР, ОХН, 1002, 1954.
67. Несмеянов А. Н., Сазонова В. А., Ландор Е. Б. ДАН СССР, **63**, 326, 1948; Несмеянов А. Н., Сазонова В. А. Изв. АН СССР, ОХН, 422, 1949.
68. Несмеянов А. Н. Сопряжение простых связей. Уч. зап. МГУ, вып. 132, 1950, стр. 5.
69. Уэланд Д. Теория резонанса и ее применение в органической химии. ИЛ, М., 1948.
70. Состояние теории химического строения в органической химии. Доклад комиссии Отделения химических наук АН СССР. Изд-во АН СССР, М., 1954; «Der gegenwärtige Stand der Strukturtheorie in der organischen Chemie». Akademie-Verlag, Berlin, 1956.
71. Реутов О. А. К вопросу о современном состоянии теории химического строения в органической химии. Вопросы философии, **13**, 159, 1954.
72. Хюккель В. Химическая связь. ИЛ, М., 1959; Hückel W. Chemische Bindung. J. prakt. Chem., **5**(4), 105, 1957. См. также: Hückel W. Structural Chemistry of inorganic Compounds, vol. 1. Elsevier, Amsterdam, 1950.
73. Полинг Л. Природа теории резонанса. В кн.: «Перспективы развития органической химии». ИЛ, М., 1959, стр. 13. Perspectives in Organic Chemistry. Edited by A. Todd, Interscience Publishers, London, 1956.
74. Wheland G. W. Advanced Organic Chemistry, N. Y., 1960, 91.
75. Coulson C. A. Valence, Oxford, 1952.
76. Хюккель Э. Усп. химии, **5**, 589, 1936; Hückel E. Z. Elektrochem., **43**, 752, 827, 1937; Z. Phys., **72**, 310, 1931.
77. Crawford V. A. J. Chem. Soc., 2058, 1953.
78. Hückel E. Z. Elektrochem., **61**, 866, 1957.
79. Roberts J. D. Notes on Molecular Orbital Calculations. W. A. Benjamin Inc. Publishers, N. Y., 1961.
80. Sandorfy C., Daudel R. C. r., **238**, 93, 1954; Sandorfy C. Canad. J. Chem., **33**, 1337, 1955.
81. Ингольд К. Принципы электронной теории органических реакций. Сб. «Электронная теория в органической химии». ГОНТИ, М., 1936, стр. 172.
82. Ингольд К. Механизм реакций и строение органических соединений. ИЛ, М., 1959.
83. Шатенштейн А. И. Теория кислот и оснований. Госхимиздат, М., 1949.
84. Moeller F. Inorganic Chemistry. J. Wiley and Sons, Inc., N. Y., 1952, pp. 306–335.
85. Людер В., Цуффанти С. Электронная теория кислот и оснований. ИЛ, М., 1950.
86. Deuring A. J. J. Amer. Chem. Soc., **56**, 60, 1934.
87. Hammett L. P., Deuring A. J. J. Amer. Chem. Soc., **54**, 4239, 1932.
88. Измайлов Н. А. Доклад на 2-й Всесоюзной электрохимической конференции. Киев, 1948.
89. Conant I. B., Wheland G. W., McEwen W. K. J. Amer. Chem. Soc., **54**, 1212, 1932; **58**, 1124, 1936; **63**, 3321, 1941. Kraus, Rosen. J. Amer. Chem. Soc., **47**, 2739, 1925.
90. Шорыгин П. П. Ber., **43**, 1938, 1910.
91. Gillespie R. J. Leisten, Quart. Revs., **VIII**, 40, 1954.
92. Gillespie R. J. J. Chem. Soc., 2542, 1950; Newman M. S., Deno W. C. J. Amer. Chem. Soc., **73**, 3644, 1951.
93. Kilpatrick M., Luborski F. E. J. Amer. Chem. Soc., **75**, 577, 1953.
94. Ingold C. K., Raisin C. G., Wilson C. L. J. Chem. Soc., 1637, 1936.
95. Варшавский Я. М., Шатенштейн А. И. ДАН СССР, **95**, 297, 1954.
96. Lewis G. N. Valence and Structure of Atoms and Molecules, 1923, стр. 138.
97. Lewis G. N. J. Frankl. Inst., **226**, 292, 1938.
98. Kondakoff I. L. Chem. Zentr., I, 3287, 1930.
99. Chatt J., Wilkins R. G. Nature, **165**, 859, 1950.
100. Brass K., Tengler E. Ber., **64B**, 1650, 1931.
101. Rundle R. E., Goring J. H. J. Amer. Chem. Soc., **72**, 5337, 1950.
102. Brown H. C., Brady J. D. J. Amer. Chem. Soc., **74**, 3570, 1952.
103. Luder W. F., Zuffanti S. Chem. Revs., **27**, 547, 1940; **34**, 345, 1944; J. Chem. Educ., **19**, 24, 1942; **21**, 485, 1944; J. Amer. Chem. Soc., **66**, 524, 1944.

ЗАМЕЩЕНИЕ У НАСЫЩЕННОГО АТОМА УГЛЕРОДА

ПОНЯТИЕ О ПЕРЕХОДНОМ СОСТОЯНИИ

В общем случае течение химических реакций определяется двумя факторами: изменением свободной энергии системы и скоростью превращения. Первый фактор — термодинамический, второй — кинетический.

Для реакций, которые практически являются необратимыми, решающее значение имеет скорость превращения, и поэтому часто, вследствие большой скорости превращения, реакция протекает по термодинамически менее выгодному направлению.

Если же реакция является обратимой и протекает достаточно быстро, то течение ее определяется термодинамическим фактором, так как положение равновесия не зависит от скорости его установления, а определяется лишь отношением констант скорости прямого и обратного процесса.

В случае обратимых реакций, протекающих медленно, играют роль оба фактора.

Органические реакции лишь в сравнительно редких случаях протекают до стадии установления равновесия; вследствие этого результаты сложных процессов чаще определяются кинетическим фактором, чем термодинамическим. Однако в общем случае заметное влияние оказывают оба фактора, что в большей мере затрудняет изучение и трактовку течения химических реакций.

Согласно основному приближенному уравнению скорости химических реакций:

$$K = PZ \cdot e^{-E/RT}$$

константа скорости K является функцией температуры T , числа столкновений между реагирующими молекулами Z , вероятностного фактора P и энергии активации E (R — газовая постоянная, e — основание натуральных логарифмов).

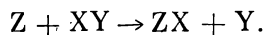
Термохимические исследования показывают, что энергия активации реакций органических соединений в большинстве случаев меньше энергий диссоциации этих соединений на ионы*.

Таким образом, органические реакции обычно протекают не через стадию образования свободных ионов, а иными путями. Представле-

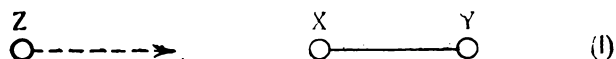
* Такая же картина наблюдается при реакции некоторых ковалентно построенных неорганических соединений. Например, энергия диссоциации HJ на атомы составляет 70 ккал/моль (энергия диссоциации на ионы еще больше), а энергия активации реакции $2\text{HJ} \xrightarrow{\text{термич.}} \text{H}_2 + \text{J}_2$ (в газовой фазе) составляет всего 44 ккал/моль.

ние об этих путях может быть составлено при использовании *теории переходного состояния*, или *активного комплекса*.

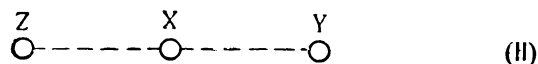
Для уяснения смысла теории переходного состояния рассмотрим, например, бимолекулярную реакцию замещения:



При взаимодействии молекулы реагента Z с молекулой XY возможны самые различные столкновения этих двух частиц. Однако химическая реакция происходит только в тех случаях, когда Z приближается к молекуле XY вдоль ее оси (или под небольшим углом к этой оси) со стороны атома X :



В определенный момент сближения этих двух частиц между Z и X образуется слабая связь при одновременном ослаблении связи $X-Y$:



В этом состоянии X уже в известной мере связан с Z и в то же время еще не потерял связи с Y . Такое состояние и носит название *переходного состояния* или *активного комплекса*. Так как для достижения такого состояния при сближении частиц Z и XY необходима затрата энергии, в частности на растягивание связи $X-Y$, то переходное состояние соответствует максимуму на энергетической кривой, изображающей энергетическое состояние реагирующей системы (рис. 1).

При дальнейшем сближении Z и X между ними образуется ковалентная связь, а связь X и Y окончательно разрывается:



Этот процесс сопровождается понижением энергии реагирующей системы. Точка R (рис. 1) соответствует энергии системы, когда Z и XY удалены друг от друга (I), точка P — аналогичной системе ZX и Y (III), точка T соответствует энергии переходного состояния (II). Разность между энергией переходного состояния (T) и энергией первоначальной системы (R) составляет энергию активации (E) данной реакции. Таким образом, энергия активации представляет собой энергию, необходимую для проведения двух (или более) реагирующих частиц в состояние активного комплекса.

Только что рассмотренную бимолекулярную реакцию замещения $Z + XY \rightarrow ZX + Y$ удобно иллюстрировать с помощью так называемой «контурной диаграммы» (рис. 2). Если на оси абсцисс откладывать расстояние XY , на оси ординат — ZX , а на оси, перпендикулярной плоскости осей абсцисс и ординат, — энергию системы, то изменение энергии системы по мере протекания реакции может быть выражено пространственной кривой RTP . Пунктирные линии представляют собой «энергетические контуры», каждый такой контур соответствует опре-

деленной постоянной величине энергии*. Эти величины возрастают по третьей оси от минимумов R и P . R лежит на дне «долины», закрытой с обеих сторон «энергетическими холмами» и поднимающейся к «энергетическому перевалу» у T , после которого сходная «долина» спускается к P . Если Z находится на практически бесконечном расстоянии от XY , равновесное межъядерное расстояние молекулы XY изображается расстоянием a , а энергия системы $(Z + XY)$ имеет минимальное значение.

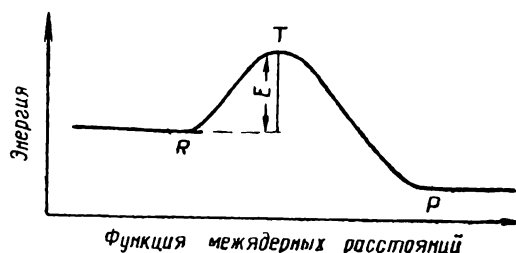


Рис. 1. Изменение энергетического состояния реагирующей системы

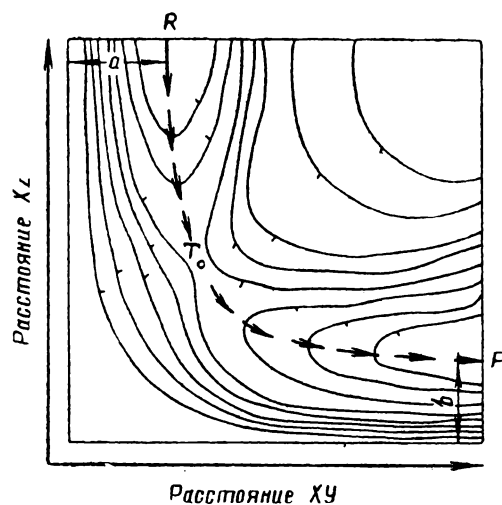
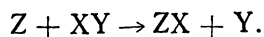


Рис. 2. Изменение энергетического состояния реагирующей системы («контурная диаграмма»)

По мере приближения Z (т. е. уменьшения ZX) расстояние XY увеличивается вначале медленно, а затем более быстро, как показано на кривой RT . В то же самое время энергия системы возрастает и система «поднимается долиной» к «перевалу» у T , который представляет собой переходное состояние. Здесь X в равной мере взаимодействует как с Z , так и с Y . При дальнейшем приближении Z к X расстояние XY увеличивается и система «опускается долиной» TP до P . Точка P соответствует системе не взаимодействующих между собой частиц Y и ZX . Равновесное межъядерное расстояние молекулы XZ изображается расстоянием b , а энергия системы $(ZX + Y)$ в точке P имеет минимальное значение.

«Перевал» у T изображает энергетический барьер между XY и XZ , его высота является мерой энергии активации процесса



Сходным образом может быть интерпретирован менее простой процесс замещения в случае системы с четырьмя «центрами» (типа $YZ + RX \rightarrow RZ + YX$).

Следует отметить, что переходное состояние соответствует максимуму на энергетической кривой и поэтому такую систему нельзя рассматривать как какое-то промежуточное соединение. Всякое промежуточное химическое соединение, хотя бы самое малоустойчивое, соответствует относительному минимуму энергии, для перехода из которого в конечное состояние необходимо вновь преодолеть некоторый энергетический барьер (второй максимум — второе переходное состояние). Промежуточные соединения являются настоящими химическими сое-

* «Контурная диаграмма» по своему построению сходна с изображением рельефа на географических картах.

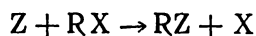
динениями, переходное же состояние не является химическим соединением в обычном смысле слова, поэтому к нему не применимы и такие понятия и закономерности, связанные с настоящими химическими соединениями, как валентность, постоянство атомных расстояний и углов валентностей и т. д.

За исключением ряда специальных случаев (см. стр. 492), перво-степенное значение в органических реакциях имеет энергия активации E . E входит в показатель степени основного кинетического уравнения и поэтому является основным фактором, определяющим скорость реакции, — сравнительно небольшие изменения E изменяют скорость реакции в десятки раз.

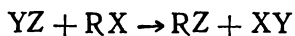
Необходимо, однако, указать, что в настоящее время с помощью теории переходного состояния нельзя вычислить энергии активации с такой степенью точности, чтобы можно было объяснить (не говоря уже о предсказании) преобладающее протекание одних органических реакций сравнительно с другими. Единственным способом составить суждение о факторах, определяющих энергию активации, например, конкурирующих органических реакций, являются чисто качественные сопоставления строения активных комплексов конкурирующих реакций и сравнительная оценка их энергии (см., например, гл. VIII). Критерием правильности составленных таким путем суждений, естественно, является эксперимент.

КЛАССИФИКАЦИЯ РЕАКЦИЙ ЗАМЕЩЕНИЯ

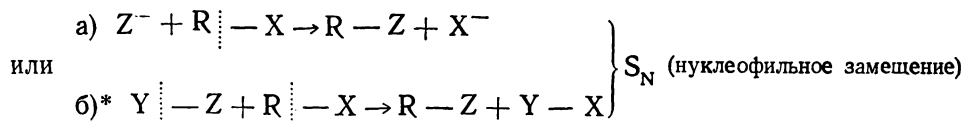
Термин «замещение» применяется обычно для обозначения таких реакций, в которых водород замещается другим атомом или группой атомов. Однако в широком смысле слова под реакциями замещения (или обмена) следует понимать такие реакции, в которых любой атом или группа атомов замещаются другим атомом или группой атомов согласно общей схеме:



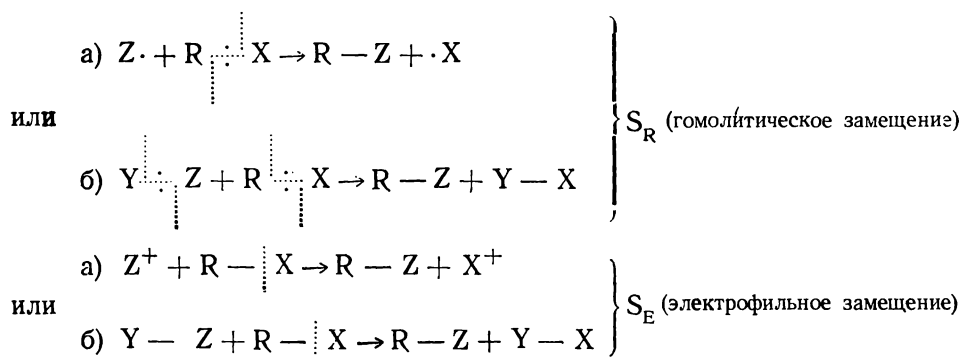
или



В зависимости от характера разрыва связи $R-X$, который определяется химическим строением исходного соединения и природой действующего реагента, замещение может быть нуклеофильным (S_N), гомолигическим (подробно см. стр. 163) (S_R) или электрофильным (S_E).



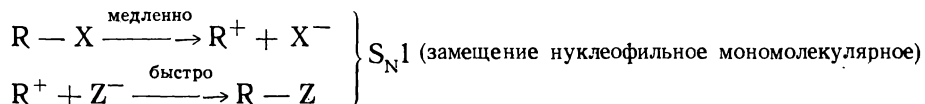
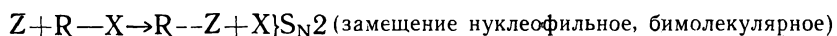
* Само собой разумеется, что реакция типа (б) представляет собой процесс нуклеофильного замещения X на Z у насыщенного углеродного атома органического радикала R . Эта же реакция представляет собой также процесс электрофильного замещения Y на R в молекуле $Y-Z$ (или R на Y в молекуле $R-X$). Это же самое справедливо и относительно реакции типа «б» электрофильного замещения. Указанные отношения аналогичны отношениям, наблюдающимся в случае окислительно-восстановительных реакций.



НУКЛЕОФИЛЬНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ

Два механизма нуклеофильного замещения ($S_N 1$ и $S_N 2$). Многочисленные исследования реакций нуклеофильного замещения в жирном ряду, особенно гидролиза и алкоголиза галоидных алкилов, выполненные главным образом Ингольдом, Хьюзом с сотр., привели химиков к убеждению о существовании двух отличных друг от друга механизмов нуклеофильного замещения.

В простейшем случае, если в молекулах взаимодействующих веществ имеются три реакционных центра и при реакции разрывается только одна связь, то реакцию нуклеофильного замещения можно изобразить двумя схемами:



Первый механизм ($S_N 2$) реакции нуклеофильного замещения совершенно ясен. Это механизм обычной реакции бимолекулярного замещения, современная точка зрения на который изложена на стр. 127. Процесс протекает через стадию переходного состояния и заключается в присоединении одной группы (Z) и одновременном удалении другой (X). Реакция эта одностадийная и явным образом бимолекулярная.

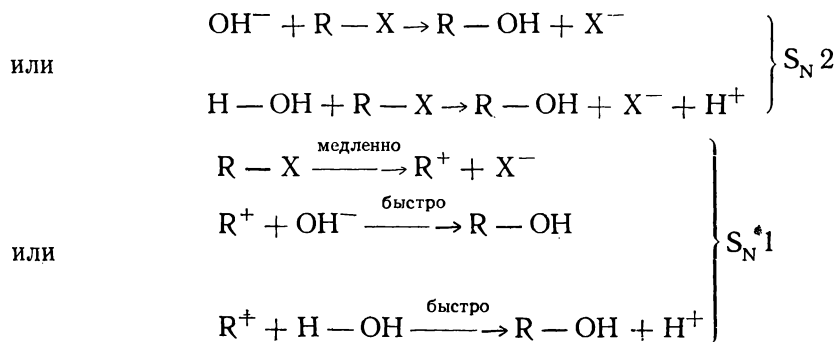
Второй механизм ($S_N 1$) — механизм двухстадийной реакции. Первая (медленная) стадия заключается в диссоциации молекул на ионы; во второй стадии образовавшиеся ионы быстро реагируют, давая конечное вещество. Таким образом, при $S_N 1$ удаление одной группы (X) и присоединение другой (Z) протекает не одновременно, а вслед за медленным удалением X следует быстрое присоединение Z . Так как самая медленная стадия этой реакции — процесс мономолекулярный, то и вся реакция в целом мономолекулярная*.

* Ионизация, происходящая при протекании реакции по механизму $S_N 1$, рассматривается как сольволитическая ионизация. Это означает, что «мономолекулярная» ионизация является в действительности «полимолекулярной», так как в реакции участвуют молекулы растворителя (например, воды). Однако с этой точки зрения все реакции, происходящие в растворе, необходимо считать полимолекулярными. Чтобы избежать этого, в качестве определяющего момента предложено считать, подвергается ли только один род молекул «ковалентным изменениям» (мономолекулярные реакции) или же два рода молекул (бимолекулярные реакции).

Механизм S_N1 невозможен, когда группа X связана с углеводородным радикалом очень прочно, например, с ароматическим ядром. В силу этого положение о двух механизмах нуклеофильного замещения применимо в основном к реакциям замещения в алифатическом ряду.

Доказательства существования двух отличных друг от друга механизмов нуклеофильного замещения можно получить, рассмотрев, например, согласуется ли экспериментальный материал, имеющийся по гидролизу и алкоголизу галоидных алкилов, с предположением о двух механизмах (S_N2 и S_N1) этих процессов.

Для гидролиза галоидных алкилов оба механизма могут быть изображены следующим образом:



Естественно предположить, что преимущественное течение реакции по тому или иному механизму должно определяться природой R и X в RX , характером реагента Z и условиями реакции.

Теоретически следует ожидать разного влияния на реакции S_N2 и S_N1 последовательного изменения электронодонорных свойств радикалов R . Так, если подбирать R в порядке возрастания электронодонорной (электрононагнетательной) способности, то при механизме S_N2 атака молекулы RX реагентом, имеющим свободную электронную пару, будь то OH^- или $\text{H}-\text{O}-\text{H}$, должна затрудняться; напротив, ионизация, которая определяет скорость реакции, протекающей по механизму S_N1 , будет облегчаться.

При изменении R в указанном направлении в достаточно широких пределах вначале должно иметь место замедление реакций по механизму S_N2 и затем переход к механизму S_N1 с возрастающей скоростью [1].

Экспериментальные данные, относящиеся к гидролизу серии галоидных алкилов RX с радикалами, обладающими возрастающей электронодонорной способностью [$R = \text{CH}_3$, C_2H_5 , $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], полностью соответствуют только что высказанным предположениям:

Гидролиз CH_3X и C_2H_5X щелочью в спирте или водном спирте — бимолекулярная реакция; C_2H_5X реагирует при этом медленнее, чем CH_3X .

Кинетические измерения гидролиза $(\text{CH}_3)_2\text{CHX}$ в водном спирте показали, что гидролиз протекает одновременно как по бимолекулярному, так и по мономолекулярному механизмам, причем скорость бимолекулярной реакции меньше, чем в случае гидролиза C_2H_5X [2].

Гидролиз $(\text{CH}_3)_3\text{CX}$ в водном спирте или водном ацетоне протекает мономолекулярно; скорость реакции значительно большая, чем

таковая для случая $(\text{CH}_3)_2\text{CHX}$ в тех же условиях [3]. Скорость гидролиза $(\text{CH}_3)_3\text{CX}$ не зависит от наличия или отсутствия щелочи. Это обращение от $\text{S}_{\text{N}}2$ к $\text{S}_{\text{N}}1$ в ряду CH_3X , $\text{C}_2\text{H}_5\text{X}$, $(\text{CH}_3)_2\text{CHX}$, $(\text{CH}_3)_3\text{CX}$ показывает, что при механизме $\text{S}_{\text{N}}1$ нуклеофильный реагент не атакует молекулу исходного вещества и измеримой скоростью является скорость ионизации, которая облегчается подачей электронов от R.

Относительная скорость гидролиза галоидных алкилов изображена на рис. 3.

Количественное сопоставление относительных скоростей гидролиза дает, например, для бромистых алкилов следующую картину [5]:

CH_3Br	2140
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$	171
$(\text{CH}_3)_2\text{CHBr}$	5
$(\text{CH}_3)_3\text{CBr}$	1010

(приведенные цифры отражают сумму констант первого и второго порядка).

Другие первичные алкильные группы благоприятствуют тому же механизму реакции, который имеет место для CH_3 и C_2H_5 , так как индукционный эффект *n*-алкильных групп лишь в небольшой степени отличается друг от друга. Вторичные алкильные группы сходны с изопропилом, а третичные — с трет-бутилом.

Интересна также серия галоидпроизводных: CH_3X , $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{X}$, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CHX}$, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CX}$.

Если CH_3X гидролизуются по бимолекулярному механизму, то кинетика щелочного гидролиза хлористого бензила уже не столь проста [6]. Дифенилхлорметан в водном спирте претерпевает гидролиз по мономолекулярному механизму; гидролиз в этом случае независим от прибавления щелочи [7]. Трифенилхлорметан способен давать электропроводящие растворы в ионизирующих растворителях. Ясно, что гидролиз хлористого бензила протекает одновременно как по мономолекулярному, так и по бимолекулярному механизму; отсюда становится понятным, почему щелочной гидролиз (который благоприятствует $\text{S}_{\text{N}}2$ в связи с относительно высокой концентрацией OH^- -ионов) ускоряется в случае наличия в ядре хлористого бензила электроноакцепторных заместителей, в то время как в отсутствие щелочи (когда условия менее благоприятны для $\text{S}_{\text{N}}2$) эти же заместители уменьшают скорость гидролиза.

При обсуждении механизма нуклеофильного замещения у насыщенного атома углерода следует также иметь в виду стерические факторы.

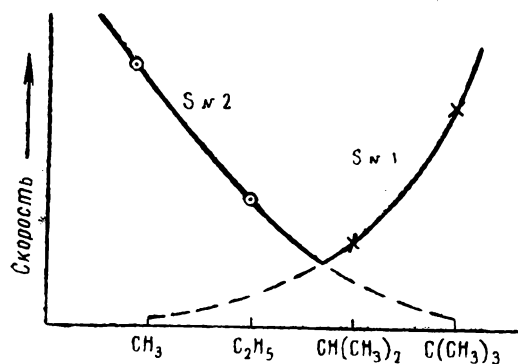
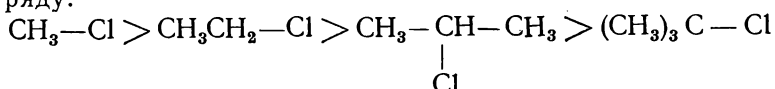


Рис. 3. Скорость гидролиза галоидных алкилов как функция характера алкильных радикалов [4]

Естественно, что увеличение числа алкильных (или иных) групп, связанных с атомом углерода, у которого происходит замещение, будет создавать пространственные препятствия прямой атаке реагента Z на атом углерода; другими словами, будет затрудняться S_N2 -реакция, а следовательно, облегчаться S_N1 -реакция.

Можно думать, что именно в значительной степени стерическим фактором объясняется падение реакционной способности в S_N2 -реакциях в ряду:



В случае третичного хлористого бутила достижение переходного состояния (А) в S_N2 -замещении существенно затруднено пространственными факторами (рис. 4).

При протекании замещения по механизму S_N1 изменение электроотрицательности второго реагента (Z) не должно оказывать влияния на скорость реакции, так как последняя определяется скоростью самой

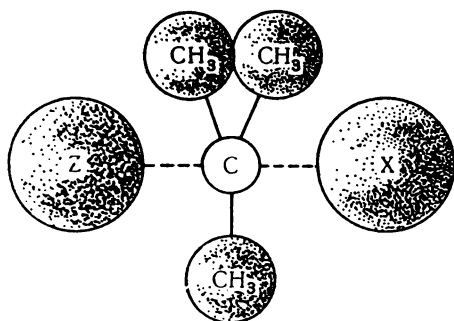


Рис. 4. Переходное состояние в реакции бимолекулярного нуклеофильного замещения хлористого трет-бутила

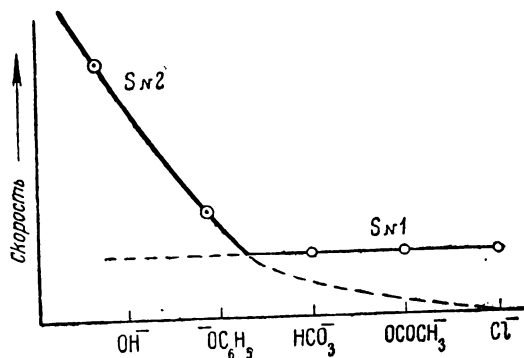


Рис. 5. Скорость замещения галоидов в галоидных алкилах ионами с различной электроотрицательностью

медленной стадии реакции (ионизации), в которой второй реагент не участвует (стр. 131).

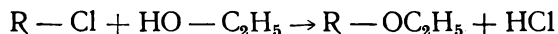
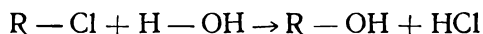
Напротив, при протекании замещения по механизму S_N2 изменение электроотрицательности второго реагента должно влиять на скорость процесса. Малая электроотрицательность Z должна способствовать предоставлению им электронной пары для образования ковалентной связи $R\text{—}Z$, в связи с чем переходное состояние $Z\cdots R\cdots X$ в этом случае должно осуществляться с меньшей энергией активации.

Таким образом, уменьшение электроотрицательности Z должно способствовать увеличению скорости реакции замещения по S_N2 .

Из вышеизложенного вытекает предположение о том, что если брать различные реагенты (Z), все время увеличивая их отрицательность, то вначале должно иметь место замедление реакций по механизму S_N2 и затем переход к механизму S_N1 с постоянной скоростью.

Эксперимент подтверждает это предположение [8], как видно на рис. 5, где слева направо Z приобретает все большую способность притягивать электроны.

Доказательства существования двух механизмов нуклеофильного замещения ($S_N 2$ и $S_N 1$) были бы значительно упрощены, если бы порядок реакции можно было бы считать надежным критерием ее кинетического механизма. Однако необходимо иметь в виду, что постоянство коэффициентов скорости первого порядка, полученное при гидролизе в водном спирте галоидных алкилов типа *трет*-хлористого бутила, еще не является доказательством мономолекулярного механизма этой реакции. В этой среде идут две реакции:



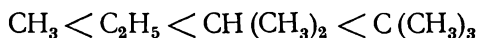
Так как вода и спирт находятся в избытке, реакция неизбежно будет первого порядка (в случае бимолекулярной — будет псевдомономолекулярной)*.

Основным доказательством мономолекулярного механизма реакции является то, что скорость реакции не зависит от прибавления ионов OH^- , так как если реакция идет по механизму $S_N 2$, то при добавлении к воде более сильного нуклеофильного реагента, каким является гидроксил-ион, скорость реакции будет возрастать.

Для того чтобы определить кинетический механизм реакции по ее порядку, необходимо, чтобы оба реагента были в относительно низких концентрациях.

Эти условия были выполнены в исследованиях по взаимодействию $(CH_3)_3CCl$ с небольшими количествами воды в среде муравьиной кислоты, высокая ионизирующая способность которой благоприятствует течению реакции по мономолекулярному механизму [9]. В этих условиях было показано, что скорость реакции не зависит от концентрации воды, т. е. что гидролиз является реакцией мономолекулярной. Наоборот, скорость гидролиза *n*-бромистого бутила в таких же условиях возрастала линейно с увеличением концентрации воды, что подтверждает бимолекулярный характер последней реакции.

Дальнейшее исследование гидролиза галоидных алкилов малыми количествами воды в среде муравьиной кислоты показало, что порядок изменения скоростей этой реакции для различных радикалов имеет следующий характер:



Как видно, это именно тот порядок изменения скоростей, который следует ожидать от реакций, протекающих по механизму $S_N 1$ (скорость ионизации возрастает с увеличением электронодонорных свойств алкильных радикалов).

Из опытов по гидролизу галоидных алкилов в среде муравьиной кислоты вытекает, таким образом, что преобладание $S_N 2$ или $S_N 1$ зависит также и от среды, в которой протекает реакция замещения. При благоприятных условиях гидролиз всех галоидных алкилов может протекать по механизму $S_N 1$.

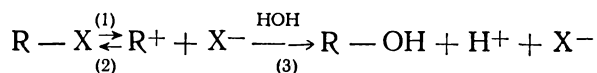
Вышеизложенные кинетические доказательства мономолекулярного механизма гидролиза относятся к тому случаю, когда оба реагента

* Подобно тому как это наблюдается при инверсии сахарозы,



присутствуют в небольших, поддающихся контролю, концентрациях. Получены также кинетические доказательства существования механизма S_N1 для тех случаев, когда один из реагентов является растворителем и, следовательно, присутствует в большом избытке [10].

Гидролиз галоидных алкилов по S_N1 может быть представлен следующими уравнениями:



Первая (измеряемая) стадия реакции обратима, и если скорость реакции (2) заметна в сравнении со скоростью реакции (3), то накопление ионов галоида по мере протекания процесса делает реакцию (2) прогрессивно все более и более важной, в результате чего должна замедляться измеряемая скорость (которая представляет собой скорость возрастания концентрации ионов галоида).

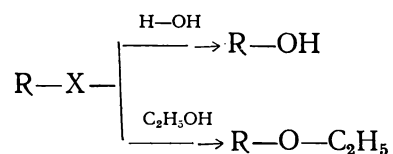
В случае реакций, идущих по бимолекулярному механизму, никакого замедления скорости не будет; эти реакции идут (в присутствии избытка воды) с постоянной скоростью первого порядка.

Более того, прибавление такого же X^- , который имеется в $R-X$, должно понижать скорость реакции, идущей по мономолекулярному механизму, но не будет оказывать влияния на скорость реакции, протекающей по бимолекулярному механизму.

Для всех этих теоретических предположений получены экспериментальные подтверждения [10].

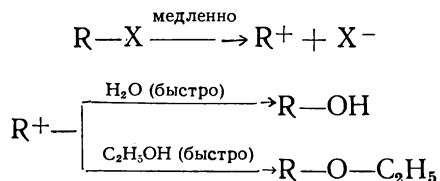
Подтверждение мономолекулярного характера сольволитических реакций галоидного *трет*-бутила и некоторых других галоидопроизводных получено при сопоставлении скоростей реакций и соотношения продуктов реакций, образующихся в определенных условиях.

Если галоидный алкил претерпевает в водно-спиртовом растворе гидролиз и одновременный алкоголиз по бимолекулярному механизму:



то продукты реакции (спирт и эфир) образуются в ходе одностадийного процесса, скорость которого является экспериментально измеряемой скоростью реакции. В связи с этим соотношение продуктов реакции может быть подсчитано заранее на основании экспериментально определенной скорости реакции [11].

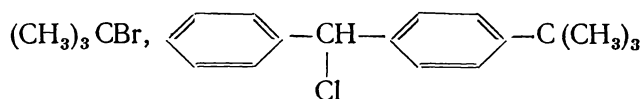
С другой стороны, если галоидный алкил претерпевает в водно-спиртовом растворе гидролиз и одновременный алкоголиз по мономолекулярному механизму:



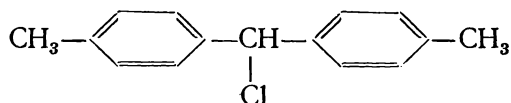
то измеряемой скоростью будет скорость процесса ионизации (самой медленной стадии). Дальнейшая судьба катиона R^+ не оказывает никакого влияния на измеряемую скорость. Так как продукты реакции образуются не в результате первой, медленной, а в результате второй, быстрой, стадии реакции, то прямой связи между измеряемой скоростью реакции и соотношением образующихся продуктов быть не должно.

Эксперимент показывает [12], что для галоидных трет-бутилов (для которых мономолекулярный механизм сольволитических реакций уже доказан выше различными путями) не существует никакой связи между соотношением образующихся продуктов и скоростью реакции, как это и ожидается для веществ, реагирующих по механизму S_N1 .

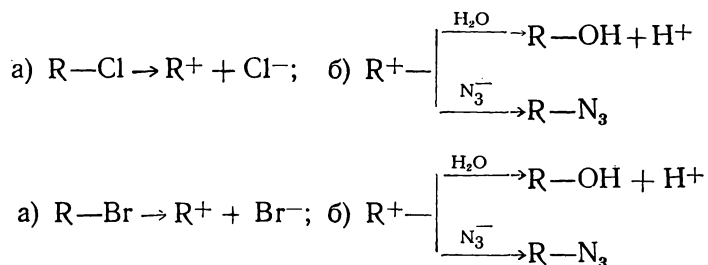
Аналогичные опыты по взаимодействию галоидных алкилов с азидом натрия в водной среде (одновременно протекает две реакции: с водой и с азид-ионом) также дали ожидаемые результаты, показав отсутствие какого-либо соответствия между скоростью реакции и соотношением образующихся спирта и алкилазида для следующих галоидопроизводных [10]:



и



Если, наконец, проводить реакции только что рассмотренного типа с галоидными алкилами, имеющими одинаковые алкильные группы, но разные галоиды, то, при условии протекания реакции по механизму S_N1 , следует ожидать одинакового соотношения продуктов реакции в каждом случае. Так, например, хлористый и соответствующий бромистый алкилы при реакции с водным раствором азидата натрия должны дать одинаковые смеси спирта и алкилазида, так как эти вещества в обоих случаях образуются из одного и того же катиона:



Для реакций, протекающих по бимолекулярному механизму, нет оснований ожидать такой идентичности.

Экспериментальные исследования показали, что при проведении реакции в водном ацетоне из хлористого и бромистого дифенилметана (для которых мономолекулярный механизм доказан иными путями) образуется идентичная смесь бензгидрола и бензгидрилазида [10].

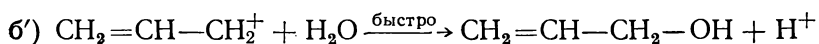
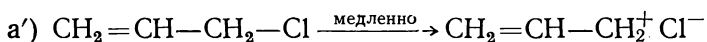
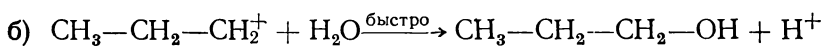
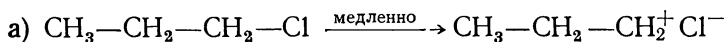
Весь изложенный выше материал не оставляет сомнения в существ-

вовании двух, отличных друг от друга механизмов нуклеофильного замещения у насыщенного углеродного атома.

О повышенной реакционной способности аллилгалогенидов и бензилгалогенидов. Известно, что аллилгалогениды и бензилгалогениды обладают более высокой реакционной способностью в реакциях нуклеофильного замещения, сравнительно с алкилгалогенидами. Интересно, что эта повышенная реакционная способность проявляется как в мономолекулярных реакциях ($S_N 1$), так и в бимолекулярных реакциях ($S_N 2$).

Рассмотрим вначале аллильные системы, взяв в качестве примера хлористый аллил. Это соединение претерпевает гидролиз по механизму $S_N 1$ (в среде муравьиной кислоты) в 25—30 раз быстрее нормального хлористого пропила.

И гидролиз хлористого пропила и гидролиз хлористого аллила в муравьиной кислоте — двухстадийные реакции, причем медленными стадиями, определяющими скорость всего процесса, являются стадии ионизации а и а' галоидопроизводных:



Легкость протекания медленных стадий а и а', очевидно, должна существенно зависеть от устойчивости образующегося катиона (входящего в состав ионной пары): чем устойчивее катион, тем он легче образуется. Устойчивость же катиона тем выше, чем более в нем делокализован положительный заряд, так как наличие целого положительного заряда на одном углеродном атоме (например, в CH_3^+) обуславливает высокую энергию (и неустойчивость) катиона. И наоборот, распределение положительного заряда между несколькими атомами углерода (как, например, в $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}]^+$) обуславливает устойчивость катиона (и его низкую реакционную способность).

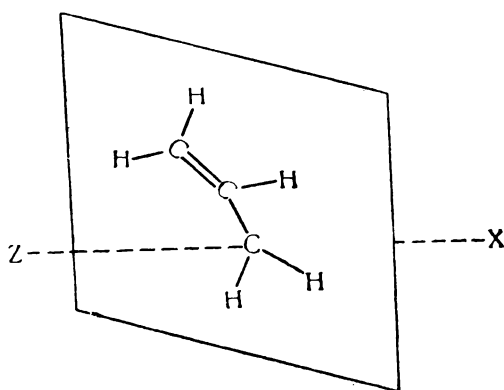
Аллил-катион устойчивее *n*-пропил-катиона, так как в нем положительный заряд не локализован на одном атоме углерода, а равномерно распределен между двумя равноценными атомами углерода метиленовых групп:



Поэтому при ионизации соответствующих галоидопроизводных аллил-катион образуется легче пропил-катиона; медленная стадия $S_N 1$ -реакций (а следовательно, и весь процесс в целом) будет протекать быстрее в случае аллильных систем.

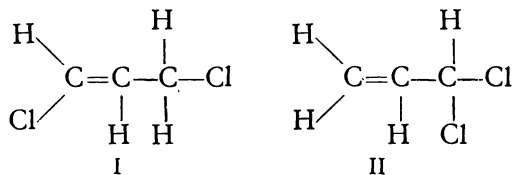
Аллилгалогениды обладают повышенной реакционной способностью и в реакциях бимолекулярного нуклеофильного замещения ($S_N 2$). Реакция идет в 20—40 раз быстрее (в зависимости от природы второго реагента) для хлористого аллила, чем для хлористого *n*-пропила.

Важное значение здесь, по-видимому, имеет пространственный фактор. Дело в том, что винильная группа (все пять атомов которой расположены в одной плоскости) создает меньше пространственных препятствий (сравнительно с этильной группой) для достижения переходного состояния S_N2 -реакции, в которой реакционный центр — атом углерода и три связанных с ним заместителя — должны располагаться в одной плоскости:



С другой стороны, по-видимому, важное значение в случае реакций аллильных систем по механизму S_N2 имеет возможность стабилизации переходного состояния за счет перекрывания π -электронами винильной группы зарождающейся $Z-C$ и разрывающейся $C-X$ связей.

Характерной иллюстрацией важности обоих факторов: стерического и электронного — может служить реакционная способность в S_N2 -реакциях хлорзамещенных в положениях 1 и 3 аллилхлоридов. Хлор в положении 3 (соединение I) повышает реакционную способность, так как оттягивает электронную плотность от реакционного центра, увеличивая на нем положительный заряд и тем самым облегчая атаку нуклеофильного реагента Z . С другой стороны, атом хлора в положении 3 не создает никаких дополнительных пространственных препятствий для достижения переходного состояния, так как он достаточно далеко расположен от атома углерода реакционного центра.

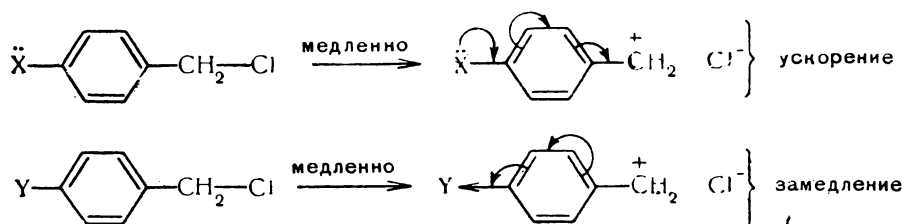


Совершенно иной эффект проявляет хлор в положении 1 (соединение II). Хотя и в этом случае атом хлора безусловно увеличивает положительный заряд на атоме углерода, являющемся реакционным центром, однако пространственные препятствия, создаваемые им вследствие близкого расположения к реакционному центру, настолько значительны, что скорость реакции в этом случае меньше, чем для незамещенного хлористого аллила.

Повышенная реакционная способность бензилгалогенидов в S_N1 -реакциях (хлористый бензил, например, гидролизруется в среде HCOOH

в 45 быстрее хлористого аллила) и в S_N2 -реакциях (реакции идут в 200—300 раз быстрее, чем для алкилгалогенидов) * объясняется аналогичными причинами.

Следует, однако, отметить, что если в случае S_N1 -реакций имеющие данные по довольно сильному влиянию заместителей в бензольном кольце (электроположительные ускоряют, а электроотрицательные замедляют реакции) понятны, то влияние заместителей в S_N2 -реакциях

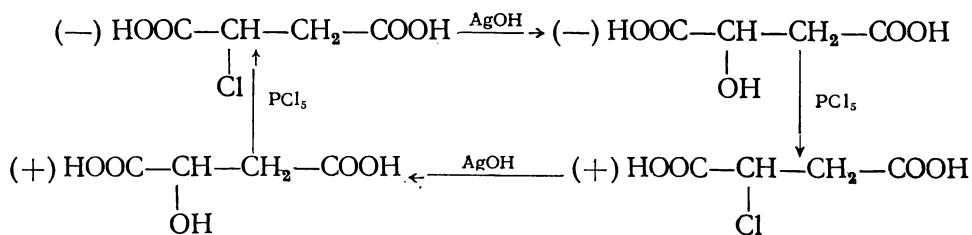


весьма слабо, а характер его во многих случаях пока не находит удовлетворительного объяснения.

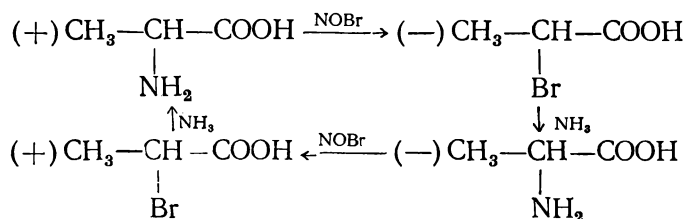
Проблема вальденовского обращения. Замещение группы, связанной с асимметрическим атомом углерода оптически активного соединения, часто приводит к образованию рацемического соединения. Так, например, бромистый водород реагирует с (—) миндальной кислотой, давая неактивную бромфенилуксусную кислоту. Ясно, что при этом процессе рацемизации 50% соединения претерпевает обращение конфигурации.

В 1896 г. Вальден [13] при исследовании галогенозамещенных янтарных кислот обнаружил реакции, в ходе которых обращение конфигурации происходило более чем на 50%, а иногда и на все 100%. Это явление, получившее название «вальденовского обращения», было подвергнуто широкому изучению.

Первый пример, открытый Вальденом, представлял собой следующий цикл превращений:



Аналогичная реакция была открыта Фишером [14]:

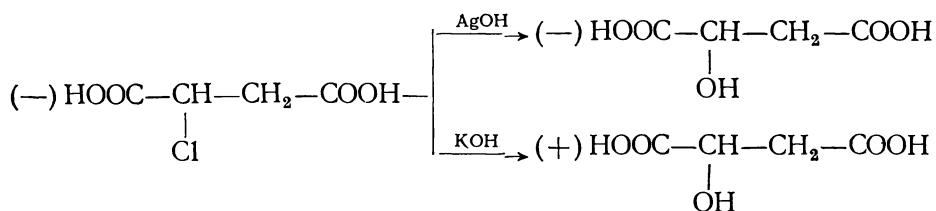


* То есть приблизительно с такой же скоростью, с которой реагируют метилгалогениды.

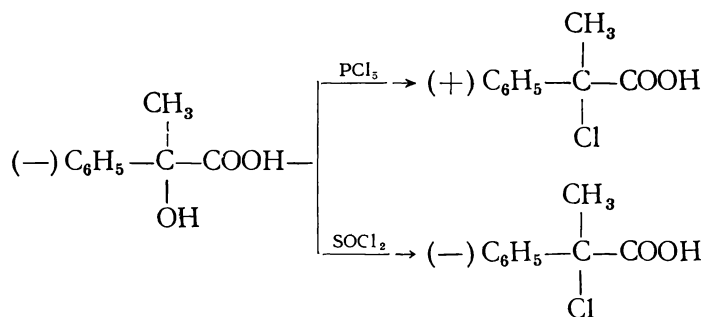
При переходе от (—) хлорантарной кислоты к (+) хлорантарной кислоте на одной из стадий (действие AgOH или PCl_5) должно происходить обращение конфигурации, а при осуществлении целого цикла обращение должно происходить дважды; то же самое, естественно, относится и ко второму примеру.

Нельзя, однако, считать, что обращение конфигурации происходит в той стадии, которая приводит к изменению знака вращения (т. е. (—) яблочная кислота \rightarrow (+) хлорантарная кислота), так как соединения со сходными конфигурациями необязательно должны иметь одинаковые знаки вращения. Так, например, молочная кислота вращает влево, а ее этиловый эфир, имеющий ту же самую конфигурацию, — вправо. В связи с этим обращение конфигурации не может быть констатировано по простому изменению знака вращения при реакции, а только по получению оптического антипода того же соединения.

Одна и та же реакция замещения может привести к образованию того или иного оптического антипода в зависимости от характера второго реагента и условий реакции. Это наблюдается, например, при действии на (—) хлорантарную кислоту гидроокиси серебра, с одной стороны, и едкого кали — с другой [15]:



Пятихлористый фосфор и хлористый тионил в некоторых реакциях дают продукты с противоположными знаками вращения, например [16]:



Как оказалось, среда также влияет на характер образующихся веществ. Так, например, при взаимодействии аммиака с оптически активной α -хлорфенилуксусной кислотой в зависимости от среды образуется аминокислота с тем же или обратным знаком вращения [17].

В течение длительного времени вальденовское обращение считалось загадочным явлением, не находящим удовлетворительного объяснения, несмотря на большое число исследований в этой области (имеется более 20 теорий вальденовского обращения).

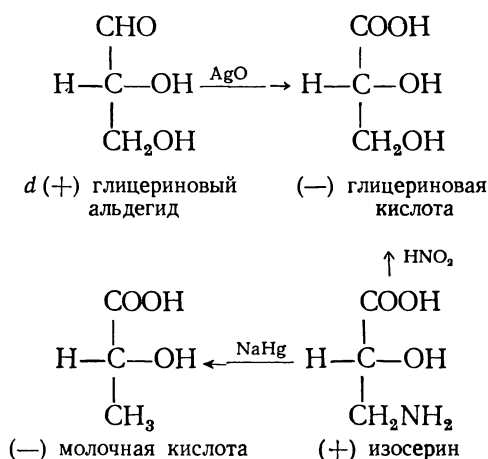
Принципиальные трудности в изучении и объяснении вальденовского обращения были следующие:

а) отсутствие надежного способа сопоставления знака вращения с конфигурацией и связанная с этим трудность установления, на какой именно стадии имеет место обращение;

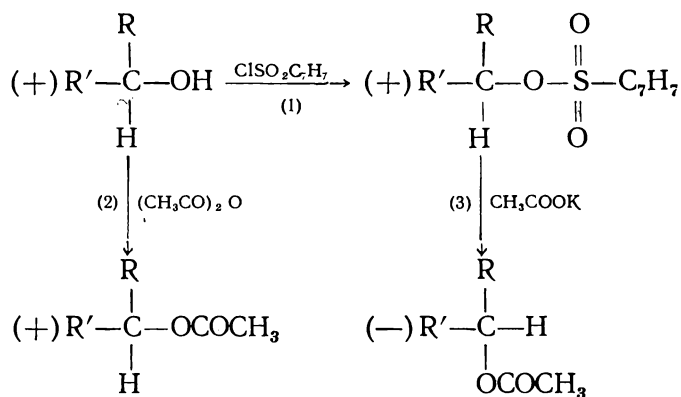
б) незнание механизма замещения у насыщенного атома углерода.

Наибольшие успехи в установлении конфигураций веществ были достигнуты в результате применения химического метода [18]. При установлении конфигурации какого-либо вещества по этому методу необходимо превратить его в соединение с известной конфигурацией, применяя при этом операции, не затрагивающие асимметрический атом углерода.

Так, например, конфигурация левовращающей молочной кислоты может быть установлена на основании следующих реакций, связывающих (+) изосерин с *d*(+) глицериновым альдегидом и (—) молочной кислотой:



Химический способ позволяет устанавливать, на какой именно стадии многостадийной реакции происходит обращение конфигурации. Это можно показать на следующем примере:



Можно предположить с достаточной уверенностью, что из всех реакций замещения только реакция (3) протекает с разрывом одной

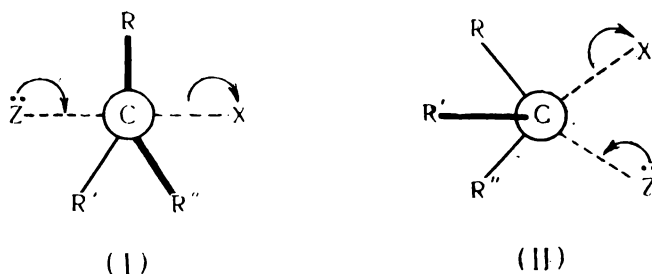
из связей асимметрического атома и, следовательно, обращение конфигурации возможно лишь на этой стадии.

Так как ацетат, полученный по реакции (2), не затрагивающей асимметрического углеродного атома, имеет тот же знак вращения, что и спирт, в то время как ацетат, полученный по реакции (3), имеет обратный знак, можно заключить, что обращение происходит в стадии (3), а следовательно, спирт и ацетат, имеющий одинаковый знак вращения, обладают сходной стереохимической конфигурацией. В тех случаях, когда исследуемое вещество не удается превратить в соединение с известной конфигурацией или невозможно сделать это, не затрагивая асимметрический атом углерода, могут быть применены физические методы [19].

Таким образом, в настоящее время химии имеют достаточно надежные методы, дающие возможность устанавливать стереохимическую конфигурацию веществ и определять, на какой именно стадии сложной реакции происходит вальденовское обращение.

Однако дальнейшее изучение этого явления — объяснение его и предсказание — было бы невозможным без установления механизма нуклеофильного замещения у насыщенного атома углерода. Поэтому наибольшие успехи в объяснении вальденовского обращения достигнуты в результате рассмотрения этой проблемы в свете двух механизмов, имеющих место при реакциях замещения в алифатическом ряду (S_N2 и S_N1).

Теоретическое рассмотрение показывает, что бимолекулярное замещение (S_N2) должно всегда сопровождаться обращением конфигурации, так как переходное состояние I, приводящее к обращению, должно обладать значительно меньшей энергией, чем переходное состояние II, образования которого следовало бы ожидать при сохранении конфигурации (когда должна быть преодолена значительная энергия отталкивания электронов «связей» $C-X$ и $C-Z$):

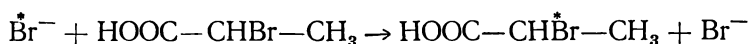
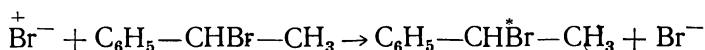
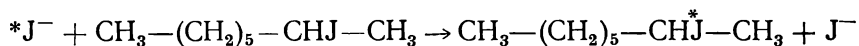


То, что бимолекулярная реакция идет через переходное состояние I, убедительно показано [20] с помощью метода радиоактивных изотопов на примере обменной реакции между алкилгалогенидами и галоген-ионами.

Известно, что оптически активные алкилгалогениды, у которых галоид связан с единственным в молекуле асимметрическим атомом углерода, могут рацемизоваться при действии на них растворов галогенида щелочного металла с таким же галоидом. Из этого факта можно сделать вывод о том, что если рацемизация обусловлена замещением атома галоида в галоидном алкиле на ион галоида, то по крайней мере некоторые элементарные процессы замещения представляют собой обращение.

При применении галогенидов металлов с радиоактивными галоидами удалось сделать значительно более определенные выводы; была установлена скорость замещения и она была сопоставлена со скоростью потери оптической активности.

Были изучены следующие реакции:

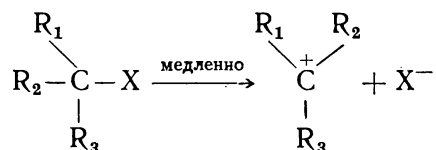


Установлено, что все эти реакции кинетически представляют собой реакции второго порядка, а следовательно, протекают по механизму $S_N 2$. Скорости всех этих реакций точно равны скорости потери активности исходных галоидопроизводных. Этот факт показывает, что каждый элементарный процесс бимолекулярного замещения сопровождается обращением конфигурации, а следовательно, протекает через переходное состояние (I).

На основании большого экспериментального материала, подтвердившего теоретические предположения, было сформулировано следующее общее правило:

Замещение по механизму $S_N 2$ всегда происходит с обращением стереохимической конфигурации. В свою очередь полное вальденовское обращение можно рассматривать как показатель бимолекулярного замещения.

Значительно более сложная картина наблюдается при мономолекулярном механизме. Так как ион карбония, образующийся в медленную стадию реакции,



имеет плоское строение, в связи с чем его атака другим реагентом равновероятна как с одной, так и с другой стороны, следовало бы ожидать полностью рацемизованного соединения. Однако в действительности в большинстве случаев наряду с рацемизацией наблюдается и частичное обращение конфигурации (табл. 1).

Объяснение этого явления заключается в следующем: продолжительность существования алкил-катиона как кинетически независимой частицы, образующегося при ионизации галоидного алкила, обусловлена строением этого катиона и концентрацией реагента. Если катион в силу своих структурных особенностей неустойчив, он сразу же подвергается атаке второго реагента: так как галоид не успевает удалиться от катиона на значительное расстояние, он в известной мере оказывает «экранирующее влияние», препятствуя атаке второго реагента с той стороны, с которой галоид был связан с алкил-катионом. Поэтому второй реагент атакует алкил-катион преимущественно со стороны,

Таблица 1

Отношение между оптической активностью и механизмом замещения

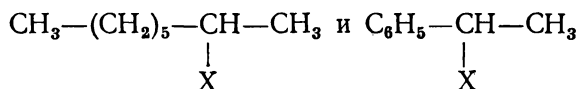
Галоидпроизводное	Входящая группа	Реагент	Растворитель	Механизм	Стереохимический результат*	Оптическая чистота продукта реакции, %
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_5-\underset{\text{CH}_3}{\text{CHCl}}$	OC_2H_5	OC_2H_5^-	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$\text{S}_{\text{N}}2$	Обращ.	~ 100
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_5-\underset{\text{CH}_3}{\text{CHBr}}$	ОН	OH^-	60 % водн. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$\text{S}_{\text{N}}2$	Обращ.	~ 100
	ОН	H_2O	60 % водн. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$\text{S}_{\text{N}}1$	Раци. + обращ.	66
	OC_2H_5	OC_2H_5^-	60 % водн. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$\text{S}_{\text{N}}2$	Обращ.	~ 100
	OC_2H_5	HOOC_2H_5	60 % водн. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$\text{S}_{\text{N}}1$	Раци. + обращ.	74
	OC_2H_5	OC_2H_5^-	безводн. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$\text{S}_{\text{N}}2$	Обращ.	~ 100
	ОН	H_2O	H_2O	$\text{S}_{\text{N}}1$	Раци. + обращ.	17

$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagup \\ \text{CH} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{CHCl}$	ОН	H ₂ O	60 % водн. ацетон	SN1	Рac. + обраш.	5
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagup \\ \text{CH} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{CHBr}$	ОН	H ₂ O	80 % водн. ацетон	SN1	Рac. + обраш.	2
$\begin{array}{c} \text{OCH}_3 \\ \diagup \\ \text{CH} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{CHBr}$	OCH ₃	OCH ₃ ⁻	CH ₃ OH	SN2	Обраш.	Высокая
$\begin{array}{c} \text{OCH}_3 \\ \diagup \\ \text{CH} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{CHBr}$	OCH ₃	HOCH ₃	CH ₃ OH	SN1	Рac. + обраш.	Низкая
$\begin{array}{c} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \diagup \\ \text{CH} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{CHBr}$	OC ₂ H ₅	OC ₂ H ₅ ⁻	C ₂ H ₅ OH	SN2	Обраш.	Высокая
$\begin{array}{c} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \diagup \\ \text{CH} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{CHBr}$	OC ₂ H ₅	HOCH ₂ CH ₃	C ₂ H ₅ OH	SN1	Рac. + обраш.	Низкая
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagup \\ \text{CH} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{CHBr}$	ОН	H ₂ O	H ₂ O	SN1	Рac. + обраш.	Низкая
$\begin{array}{c} \text{HO}_2\text{C} \\ \diagup \\ \text{CH} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{CHBr}$	ОН	H ₂ O H ₂ SO ₄	H ₂ O	SN2	Обраш.	~ 100
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{O}_2\text{C} \\ \diagup \\ \text{CH} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{CHBr}$	OCH ₃ OCH ₃	OCH ₃ ⁻ HOCH ₃	CH ₃ OH CH ₃ OH	SN2 SN2	Обраш. Обраш.	~ 100 ~ 100
$\begin{array}{c} -\text{OOC} \\ \diagup \\ \text{CH} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{CHBr}$	ОН ОН OCH ₃ OCH ₃	OH ⁻ H ₂ O, CH ₃ ⁻ OCH ₃ ⁻ OCH ₃ ⁻ , HOCH ₃	H ₂ O H ₂ O CH ₃ OH CH ₃ OH	SN2 SN1 SN2 SN1	Обраш. Сохр. Обраш. Сохр.	~ 100 ~ 100 ~ 100 ~ 100

* Обраш. — обращение конфигурации; рac. — рацемизация; сохр. — сохранение конфигурации.

обратной той, с которой был связан галоид. В этом случае следует ожидать наряду с рацематом образования значительного количества оптически активного вещества с обращенной конфигурацией. Если же алкил-катион устойчив, он существует сравнительно длительное время, достаточное для удаления аниона галоида на значительное расстояние. В этом случае анион галоида не будет оказывать существенного «экранирующего влияния», в результате чего следует ожидать образования рацемического соединения лишь с небольшой примесью оптически активного вещества, имеющего обращенную конфигурацию.

При ионизации (первая стадия механизма S_N1) двух галоидопродуктов — 2-галоидоктана и α -галоидэтилбензола



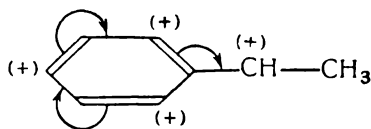
второе соединение должно дать более устойчивый катион*, а следовательно, при гидролизе оптически активного α -галоидэтилбензола следует ожидать образования большего процента рацемизованного соединения и меньшего процента оптически активного вещества с обращенной конфигурацией сравнительно со случаем гидролиза оптически активного 2-галоидоктана.

Действительно, при гидролизе оптически активного α -хлорэтилбензола по механизму S_N1 в зависимости от условий реакции образуется 83—98% рацемизованного вещества и 2—17% оптически активного, инвертированного [21]; гидролиз же 2-бромоктана по механизму S_N1 приводит к получению 66% рацемизованного вещества и 34% инвертированного [22].

Влияние концентрации реагента на соотношение рацемических и инвертированных соединений становится ясным после следующих рассуждений.

Если концентрация реагента мала, то алкил-катионы в большинстве случаев могут успеть принять плоскую конфигурацию и удалиться от ранее связанных с ними галоидов; если они только после этого будут атакованы частицами второго реагента (равновероятно с одной или с другой стороны), то образуется преимущественно рацемический продукт. Если же, наоборот, концентрация реагента велика, то возрастает вероятность атаки только что образовавшихся и еще «экранированных» ионами галоида алкил-катионов. В этом случае следует ожидать возрастания процента оптически активного инвертированного продукта реакции.

* Катион $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}^+-\text{CH}_3$ устойчивее катиона $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5-\text{CH}^+-\text{CH}_3$, так как он, в отличие от последнего, не имеет целого положительного заряда, локализованного на одном углеродном атоме:



В силу этого он обладает меньшей энергией, а следовательно, меньшей реакционной способностью (большей устойчивостью).

При гидролизе α -хлорэтилбензола получены следующие данные:

	% обращения	% рацемизации
В водном 80%-ном ацетоне	2	98
В водном 60%-ном ацетоне	5	95
В чистой воде	17	83

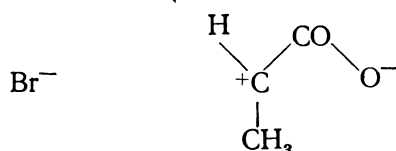
Таким образом, в согласии с теорией повышение концентрации реагента приводит к возрастанию процента инвертированного соединения и к падению процента рацемизованного соединения.

В табл. 1 сопоставлены результаты опытов по гидролизу и алкоголизу ряда галоидных алкилов в различных условиях.

Значительные трудности возникают при объяснении сохранения конфигурации (например, при гидролизе и алкоголизе бромпропионата-иона).

Для объяснения отсутствия инверсии выдвинута следующая гипотеза [23].

В результате 1-й стадии мономолекулярного замещения образуется бетаиноподобный ион:



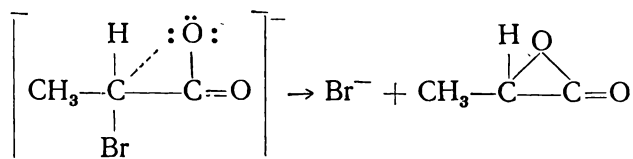
Присутствие заряженной группы противоположного знака стабилизирует катион, причем квантовомеханические соображения говорят о том, что при этом сохраняется пирамидальная конфигурация катиона.

В процессе ионизации отрицательно заряженный карбоксил-ион должен быть ориентирован в направлении, противоположном от удаляющегося аниона.

Таким образом, он как бы защищает с одной стороны катион от входящего заместителя, и этот последний вступает на то же место, которое было оставлено старым заместителем.

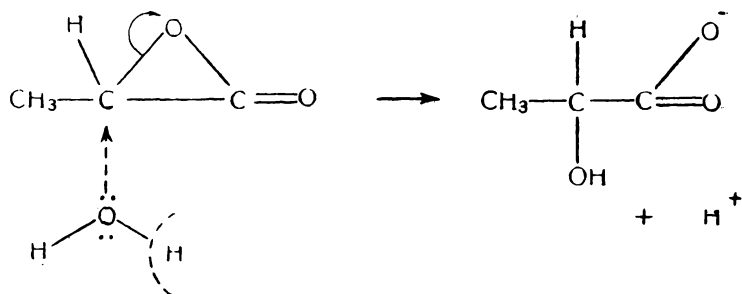
Результатом должно быть полное или частичное сохранение конфигурации в зависимости от того, успел ли бетаинообразный ион полностью принять свойственную ему конфигурацию до вступления нового заместителя.

Другое объяснение связано с допущением образования α -лактона [24]:

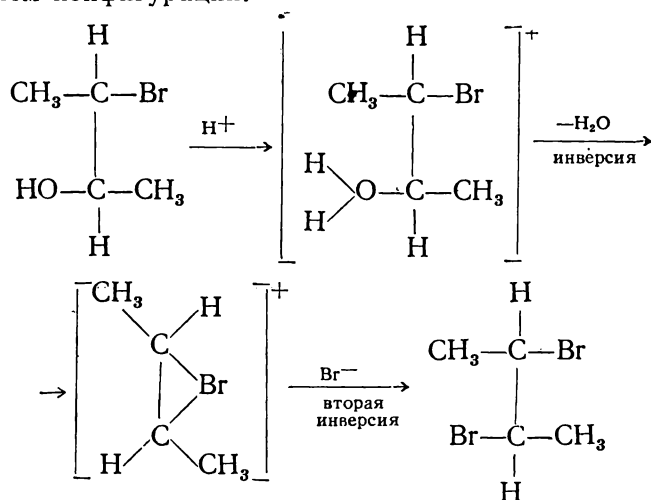


Происходит ли при этом внутреннее нуклеофильное замещение или реакция является следствием действия растворителя, конфигурация у α -углеродного атома должна быть обращена.

Сохранение конфигурации можно объяснить тем, что во 2-й стадии крайне неустойчивый α -лактон быстро гидролизуется, причем эта реакция также сопровождается инверсией:



Аналогичный механизм [25] (но с образованием «бромониевого кольца») предложен для реакции 3-бромбутанола-2 с HBr , протекающей с сохранением конфигурации:



Этот случай более сложный, так как процесс замещения протекает с участием двух асимметрических центров*.

Для реакций, протекающих с сохранением конфигурации, нерешенный вопрос сводится к следующему: происходит ли процесс замещения у асимметрического углеродного атома через две ступени; каждая из которых в отдельности должна была бы привести к инверсии, или он представляет собой непрерывный процесс, при котором заместитель, имеющийся у соседнего атома, все время защищает от вторжения вступающего заместителя сторону, противоположную той, откуда старый заместитель удаляется.

Убедительного экспериментального материала для решения этого вопроса пока не имеется.

Для реакций, протекающих по механизму $\text{S}_{\text{N}}1$, может быть сформулировано следующее общее правило.

Замещение по механизму $\text{S}_{\text{N}}1$, протекающее через стадию образования карбониевого иона, происходит с рацемизацией, сопровождающейся обычно обращением конфигурации. Если молекула содержит

* Так как реакция идет с сохранением конфигурации, то две связи $\text{C}-\text{Br}$ в трехчленном цикле должны быть неодинаковы по своей прочности: связь, которая образуется в ходе реакции и затем разрывается, должна быть слабее.

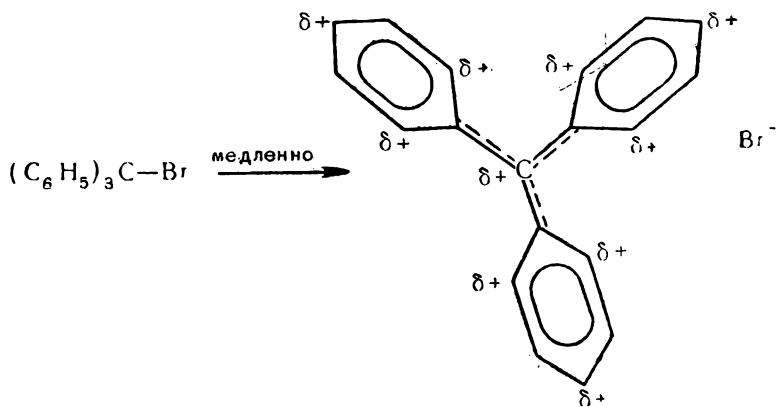
группу, закрепляющую конфигурацию, подобно α -карбоксил-иону, то имеет место преимущественное сохранение конфигурации.

Как видно из изложенного, теория нуклеофильного замещения успешно объясняет вальденовское обращение; это явление во многом потеряло свою таинственность и заняло логическое место в ряду других химических процессов. Подбирая соответствующие углеводородные радикалы, меняя реагент и растворитель, исследователь в настоящее время может управлять вальденовским обращением.

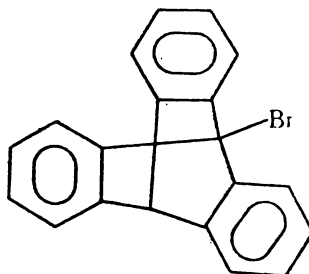
Некоторые детали этого явления остаются все еще непонятными в свете представлений о механизмах S_N1 и S_N2 нуклеофильного замещения у насыщенного атома углерода. Нужно полагать, что новые данные о механизме реакций нуклеофильного замещения (стр. 153—163) будут способствовать дальнейшему выяснению и интерпретации стереохимии этих реакций.

Пространственные факторы в S_N -реакциях. Давно замечена инертность галоида, находящегося «в голове моста» жестко закрепленных систем, подобно бициклическим.

Если трифенилгалоидметан легко вступает в реакции мономолекулярного нуклеофильного замещения вследствие образования, в ходе медленной стадии — ионизации устойчивого карбониевого иона с делокализованным положительным зарядом



то в молекуле 1-галоидтриптицена (I), где насыщенный атом углерода также связан с одним атомом галоида и тремя бензольными кольцами, атом галоида инертен.



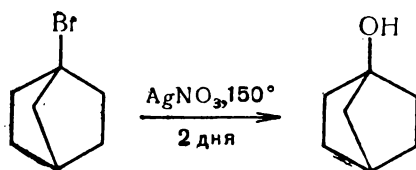
(I)

Так, например, 1-бромтриптицен и 1-йодтриптицен совершенно не реагируют с азотнокислым серебром. S_N2 -реакция здесь невозможна, так как необходимая в реакциях этого типа атака нуклеофильным реагентом С-атома «в спину», т. е. со стороны, обратной той, где расположен бром, исключена из-за пространственных препятствий.

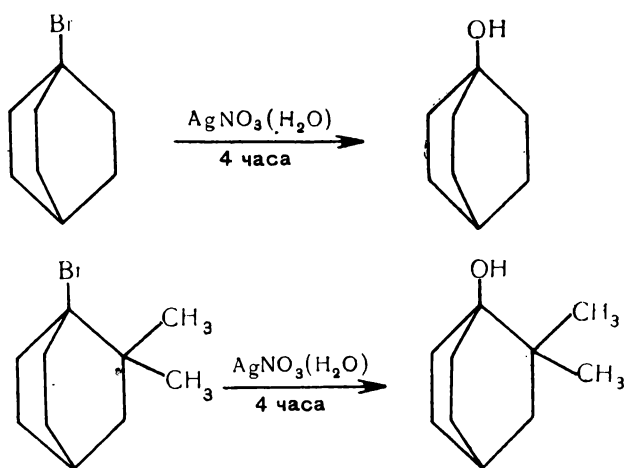
S_N1 -реакция также невыгодна, так как образующийся карбоний-ион неплоский, вследствие этого он не только имеет атом углерода с локализованным положительным зарядом, но и, кроме того, пространственно напряжен. Все это приводит к тому, что образование триптицил-катиона было бы связано с затратой большой энергии.

По мере того как мы переходим к менее жестким циклическим системам, возможность протекания S_N1 -реакций увеличивается, так как промежуточно образующиеся карбониевые ионы могут принимать отчасти плоскую конфигурацию.

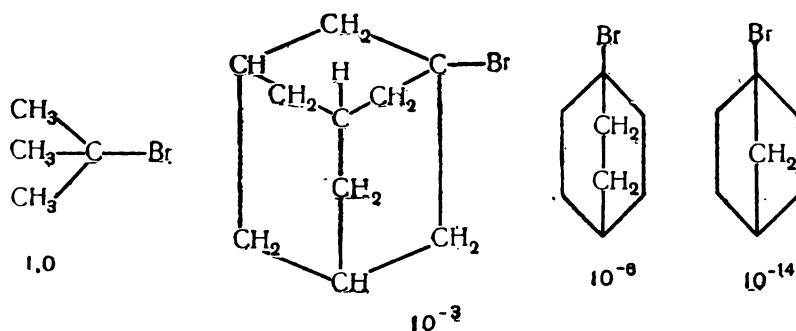
Так, для замещения брома на гидроксил в 1-бромбициклогептane (1-бромнорборане) необходимо нагревание с раствором $AgNO_3$ при 150° в течение двух дней



Для менее жестких систем — 1-бромбициклооктана и его диметильного гомолога — достаточно нагревание в течение 4 часов



Если принять константу сольволиза третичного бромистого бутила за единицу, то константы сольволиза для 1-бромадамантана, 1-бромбицикло [2,2,2] октана и 1-бромнорборана будут равны $K_1=10^{-3}$, $K_1=10^{-6}$ и $K_1=10^{-14}$ соответственно



Так как и бромадамантан и бромбициклооктан — системы без байеровского напряжения, то в 1000 раз меньшая скорость реакции у последнего соединения, по-видимому, может быть отнесена за счет конформационного напряжения, препятствующего образованию карбониевого иона в случае 1-бромбициклооктана. В случае 1-бромадамантана такое конформационное напряжение отсутствует.

ЗАМЕЩЕНИЕ ГИДРОКСИЛА НА ГАЛОИД

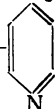


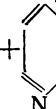
Во всех рассмотренных до сих пор реакциях происходила замена атома галоида на другие группы. Результаты реакций, при которых происходит замещение гидроксид-группы на галоид, приведены в табл. 2 [26].

Экспериментальный материал по взаимодействию спиртов с хлоридами фосфора и хлористым тионом (табл. 2) позволяет сформулировать следующие эмпирические правила относительно стерических результатов этих реакций.

1. При действии трех- или пятихлористого фосфора на спирты образуются соединения, обладающие обращенной конфигурацией.

Таблица 2

Стерическое течение замещения ОН на Cl*

Соединение	$\text{PCl}_3 +$ 	$\text{POCl}_3 +$ 	$\text{PCl}_5 +$ 	$\text{SOCl}_2 +$ 	HCl			
Октанол-2	o	—	o	—	o	o	o	o
α -Фенилэтиловый спирт	o	o	o	o	c	o	o	o
Молочная кислота и ее эфир	—	—	—	—	o	o	o	—
Оксиянтарная кислота и ее эфир	—	—	—	—	o	o	—	—
Миндальная кислота и ее эфир	—	—	o	o	o	—	c	o
α -Окси- α -фенилпропионовая кислота и ее эфир	—	—	—	—	o	—	c	—
α -Окси- β -фенилпропионовая кислота и ее эфир	—	—	—	—	o	—	o	—
β -Окси- β -фенилпропионовая кислота и ее эфир	o	o	—	—	o	—	c	o

* В таблице указан только доминирующий стерический результат; о—обращение конфигурации; с — сохранение конфигурации; — реакция не изучалась.

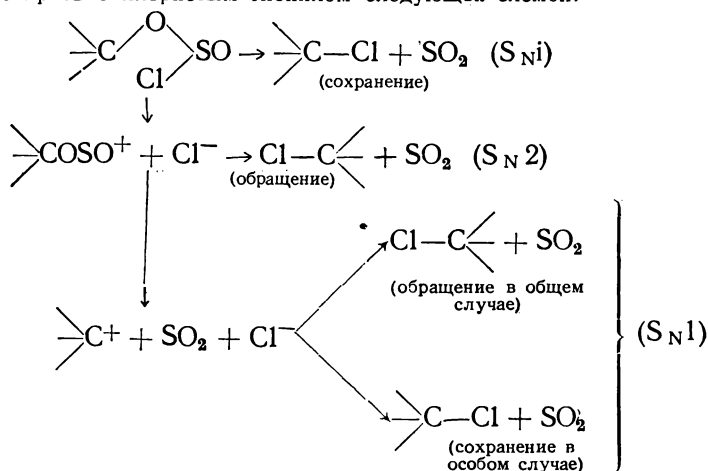
2. Действие хлористого тионила на спирты также сопровождается обращением конфигурации, за исключением тех случаев, когда с асимметрическим атомом углерода, у которого происходит замещение, связан радикал фенил; в этом случае реакции протекают с сохранением конфигурации [27]. Эта особенность α -фенилзамещенных спиртов не проявляется, если реакцию ведут в присутствии пиридина [28].

Предполагается, что первая стадия реакций этого типа заключается в образовании сложных эфиров ROPCl_2 , ROPOCl_2 , ROSOCl .

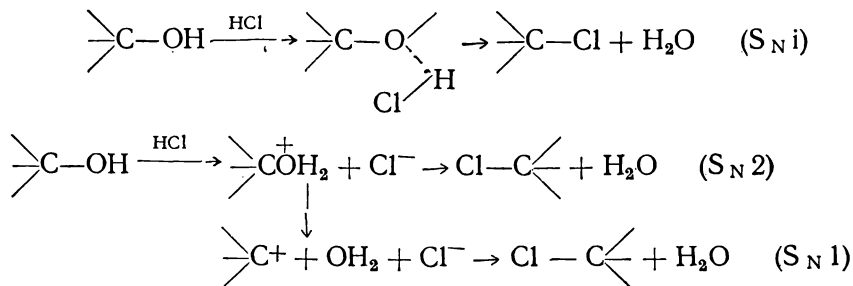
Образовавшиеся сложные эфиры могут либо ионизоваться (с удалением аниона галоида), либо претерпевать внутримолекулярную перегруппировку S_{Ni}^* . Вслед за ионизацией галоида может произойти замещение галоидом либо по типу $\text{S}_{\text{N}} 2$, приводящее к обращению, либо по типу $\text{S}_{\text{N}} 1$, которое также приводит к обращению конфигурации (при наличии групп, закрепляющих конфигурацию, она сохраняется).

При внутримолекулярной перегруппировке (S_{Ni}) происходит гетеролитический разрыв $\text{C}-\text{O}$ -связи, но без образования свободных ионов; галоид занимает место кислорода, в результате чего конфигурация сохраняется.

Описанные выше превращения сложных эфиров изображены для случая взаимодействия спиртов с хлористым тионилем следующей схемой:



Аналогичная гипотеза была предложена и для действия галоидоводородных кислот на спирты:



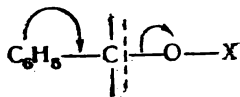
Однако случаи сохранения конфигурации при взаимодействии спиртов с хлористым водородом, соответствующие механизму S_{Ni} , до настоящего времени неизвестны.

Было сделано предположение, что комплексы спиртов с хлористым водородом и галоидангидриды эфиров фосфорной и фосфористой кислот должны обладать большей склонностью к потере иона галоида и меньшей склонностью к гетеролитическому разрыву связи $\text{C}-\text{O}$ и внутримолекулярной перегруппировке, чем эфиры хлористого тионила.

Пиридин и другие третичные амины должны облегчать удаление аниона галоида в результате комплексобразования (благоприятные условия для реакций $\text{S}_{\text{N}} 1$ и $\text{S}_{\text{N}} 2$).

* Механизм S_{Ni} включает в себя циклическое, переходное состояние (i—«интра»).

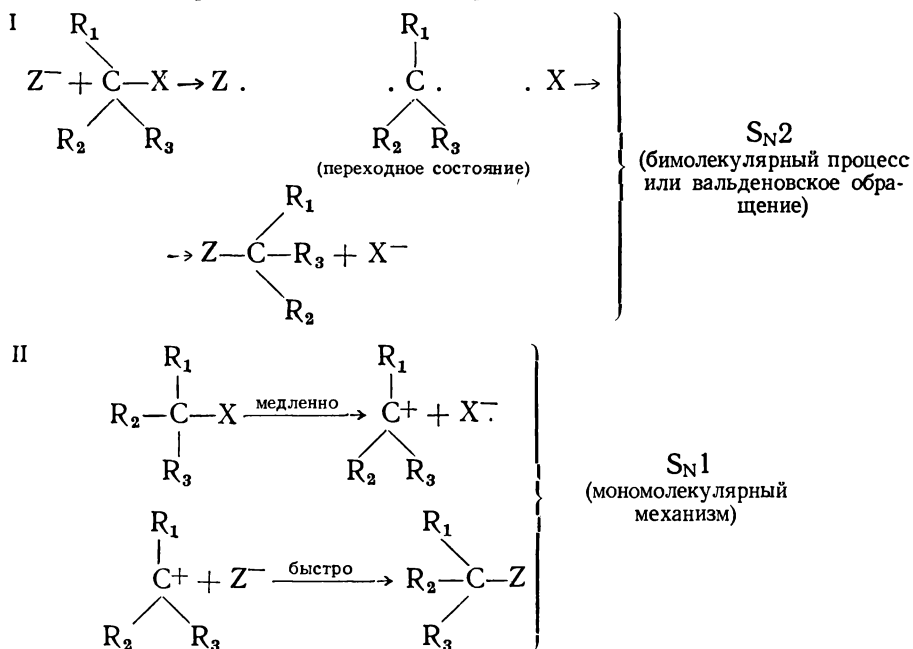
а наличие электронодонорных групп, подобно фенилу, должно облегчать гетеролитический разрыв связи C—O,



а следовательно, и самую внутримолекулярную перегруппировку ($S_N i$).

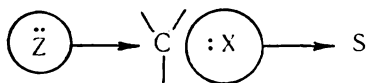
Давая оценку рассмотренным механизмам реакций замещения гидроксила на галогид, необходимо отметить их большую гипотетичность и меньшее экспериментальное обоснование сравнительно с механизмами $S_N 2$ и $S_N 1$ замещения галогидов в галогидных алкилах.

Новые данные о механизме нуклеофильного замещения. Весь рассмотренный нами выше экспериментальный материал по реакции нуклеофильного замещения в жирном ряду вполне удовлетворительно объясняется теорией Ингольда о двух механизмах $S_N 2$ и $S_N 1$.



С 1948 г. начался новый этап в изучении механизма реакций нуклеофильного замещения. Свэн [29—36] доказывал, что все реакции нуклеофильного замещения имеют тримолекулярный механизм.

По мнению Свена, для протекания любой реакции нуклеофильного замещения необходимы одновременно атака атома углерода с обратной стороны нуклеофильным реагентом Z («толчок») и атака уходящей группы X электрофильным реагентом, например молекулой растворителя S («оттягивание»):



В английской литературе этот механизм получил название «ударно-тянувшего» (push-pull) механизма.

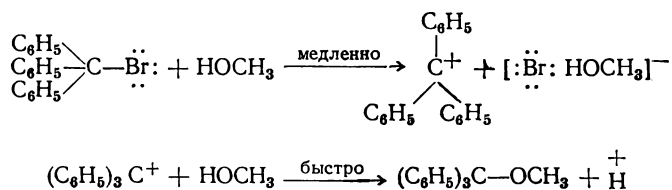
Последовала острая (не оконченная до настоящего времени) дис-

куссии с Ингольдом, в результате которой выяснились некоторые новые черты механизма реакций нуклеофильного замещения.

В настоящее время из этой дискуссии прежде всего может быть сделан вывод о том, что простые представления Ингольда о механизме S_N1 в его первоначальном виде уже не могут удовлетворительно объяснить новый экспериментальный материал.

Точка зрения Свэна может быть проиллюстрирована на примере реакции трифенилбромметана с метиловым спиртом.

Свэном была изучена [29] реакция алкохолиза трифенилбромметана, протекающая, согласно Ингольду, по механизму S_N1 :



Реакция проводилась в инертном растворителе, а метиловый спирт применялся в эквимолекулярном количестве.

В предшествующих исследованиях почти всегда применялся большой избыток гидроксилсодержащего реагента; последний одновременно служил и растворителем, поэтому кинетический порядок реакции нельзя было определить (концентрация реагента заметно не изменялась в ходе реакции).

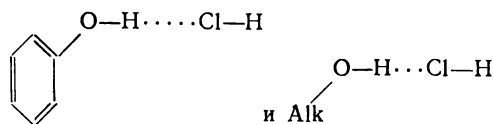
Были высказаны, однако, предположения, основанные на изучении реакций в смешанных растворителях, согласно которым в стадии, определяющей скорость, участвуют более чем одна молекула растворителя. Одни исследователи считали, что с атомом галоида могут образовывать водородную связь от одной до трех молекул гидроксилсодержащего растворителя, другие — что в реакциях могут участвовать димеры или тримеры гидроксилсодержащих реагентов. Однако вместе с тем не было никаких экспериментальных данных, указывающих на какую-либо атаку углерода реагентом в стадии, определяющей скорость реакции.

Свэн считает, что им получены такие экспериментальные данные. Он утверждает, что стадия ионизации, определяющая скорость реакции, совершается путем тримолекулярного механизма. Ионизация является результатом одновременной атаки растворителем атома углерода и галоида. В стадии, определяющей скорость, только одна гидроксилсодержащая молекула образует сольватационную связь с углеродом; подобным же образом только одна гидроксилсодержащая молекула связывается (за счет водородной связи) с галоидом. В результате имеет место тримолекулярный механизм; процесс является кинетически реакцией третьего порядка.

Эти выводы сделаны на основании следующего экспериментального материала. Эквимолекулярные количества метилового спирта и трифенилхлорметана или трифенилбромметана реагируют в сухом бензоле в присутствии пиридина (для связывания хлористого водорода), давая метил-трифенилметиловый эфир. В пределах ошибки опыта реакция с метанолом является реакцией третьего порядка. Если взять фенол вместо метанола, образуется фениловый эфир, но со скоростью в 50 раз меньшей. Реакция по-прежнему третьего порядка, хотя зависимость от концентрации пиридина показывает, что около половины фенола связано в комплексе пиридином.

Если бы реакция шла по ионизационному механизму (S_N1), нужно было бы ожидать более быстрой реакции для фенола, так как известно, что он образует более прочные водородные связи с галоидом, чем метанол*.

* Это следует, например, из того факта, что константа диссоциации HCl в фенолах больше, чем в спиртах: более прочные водородные связи, образующиеся в случае фенолов, вызывают ослабление связи $\text{Cl}-\text{H}$, что и является причиной более легкой диссоциации:



Медленная реакция фенола может быть объяснена предположением, что для протекания реакции требуется сольватация углеродного атома — процесс, в котором фенол вследствие своих больших размеров значительно менее эффективен, нежели метанол.

Когда присутствуют метанол и фенол, в реакцию вступает только метанол до тех пор, пока он еще имеется в реакционной смеси.

Однако скорость реакции во много раз больше, чем в отсутствие фенола.

Быстрая фаза реакции заканчивается, когда трифенилхлорметан или трифенилбромметан расходуется в количестве, эквивалентном количеству CH_3OH , бывшего в смеси. Далее реакция идет очень медленно с одним фенолом.

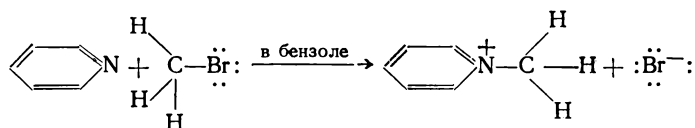
Возрастание скорости реакции трифенилгалоидметана с метанолом в результате прибавления фенола (вещество, которое само по себе лишь медленно реагирует с трифенилгалоидметаном) объясняется предположением, что в этих реакциях требуется также сольватация галоида.

Фенол — отличный реагент для сольватации галоида, но не подходящий для сольватации углерода, а так как необходима сольватация и галоида и углерода, он реагирует очень медленно.

Метанол является умеренным реагентом для галоида и отличным для углерода, отсюда, согласно Свэну, сравнительно быстрое течение реакции, если берется только метанол.

Однако когда присутствуют оба реагента (метанол и фенол), то каждый выполняет ту функцию, к которой он наиболее способен, и, таким образом, скорость реакции значительно возрастает.

Изучая далее взаимодействие бромистого метила с пиридином, т. е. реакцию, протекающую по механизму $\text{S}_\text{N} 2$,



Свэн пришел к выводу, что и она представляет собой тримолекулярный процесс (см. схему на стр. 156). Им показано, что эта реакция в бензольном растворе в несколько раз ускоряется при добавлении 0,05 М *n*-нитрофенола или HgBr_2 , которые более эффективны для сольватации брома, чем растворитель — бензол.

По данным Свэна, эта реакция кинетически третьего порядка. Из этого следует, что наряду с атакой углеродного атома CH_3Br происходит атака галоида.

В первых же своих работах Свэн сделал далеко идущие общие выводы, которые заключаются в следующем.

Свэн считал, что сольватация замещаемой группы необходима при всех реакциях нуклеофильного замещения у насыщенного атома углерода. Наиболее эффективной является такая сольватация, которая быстро приводит к образованию ковалентной (координационной) связи (например, с HgBr_2). Менее эффективной является сольватация за счет ионных (например, водородных) связей, как в случае фенолов. Если невозможен даже этот вид сольватации, то способные поляризоваться молекулы растворителя, даже бензола, могут осуществить поляризационную сольватацию* для замещаемой группы. Свэн считал, что даже реакция с пиридином в чистом бензольном растворе должна быть тримолекулярной, хотя кинетически вследствие большого избытка растворителя она является реакцией второго порядка.

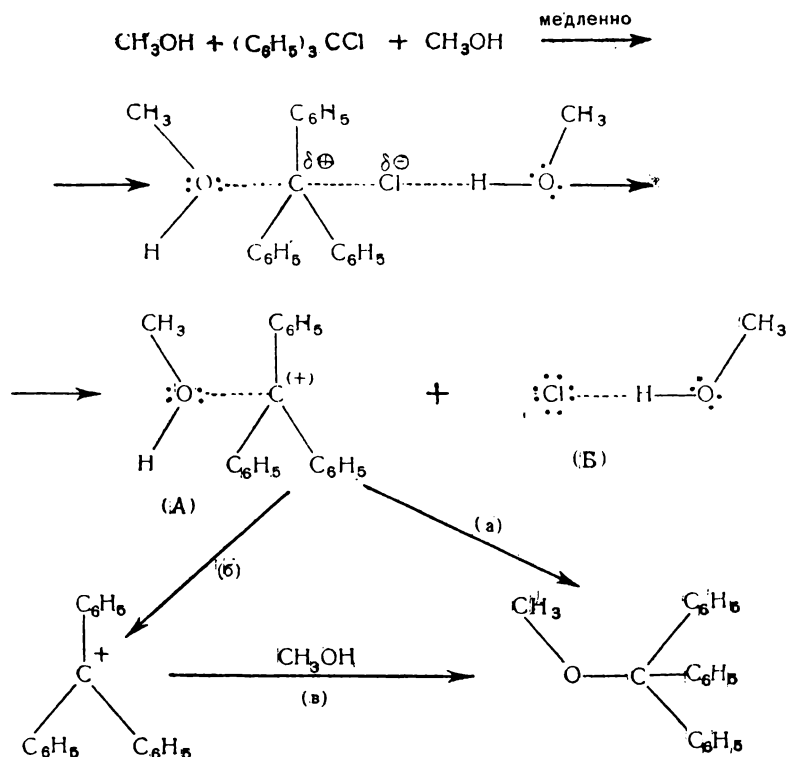
Что касается атаки углерода, то она, по мнению Свэна, первоначально заключается преимущественно в образовании диполь-дипольной связи с молекулой растворителя (сольватация). Сольватация углеродного атома протекает очень быстро; она определяется временем, необходимым для достаточного сближения двух молекул. Эта сольватация облегчает разрыв старой ковалентной связи. Молекула, сольватирующая углеродный атом, может в дальнейшем образовать ковалентную связь, однако этот переход от ионной связи к ковалентной у углерода является медленным процессом. Очень велика разница в случае CH_3Br и $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CBr}$.

В случае CH_3Br очень быстро образуется четвертая ковалентная связь и ион карбония собственно почти не существует.

* На коротких расстояниях поляризационные силы очень велики (до 7 ккал/моль).

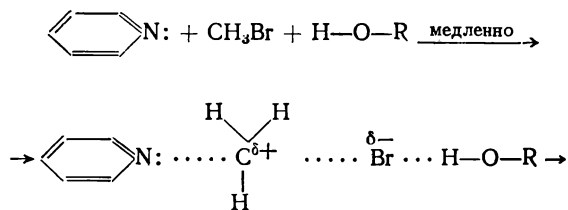
Во втором случае ионная связь с трифенилметил-катионом может даже разорваться и к этому катиону может присоединиться другая молекула (а не та, которая произвела сольватацию углеродного атома).

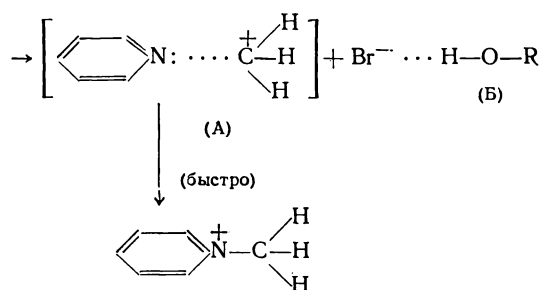
Таким образом, согласно Свэну, алкоголиз трифенилхлорметана метиловым спиртом в сухом бензоле протекает по следующей схеме:



Самая медленная стадия реакции — процесс тримолекулярный; ион-дипольная связь в сольватированном катионе (A) может превратиться в ковалентную (стадия а), но может также, в силу относительной устойчивости трифенилметил-катиона, разорваться (стадия б). В последнем случае образовавшийся плоский трифенилметил-катион может быть атакован молекулой метилового спирта равновероятно как с одной, так и с другой стороны. Такой механизм замещения Свен называет (в отличие от S_N1) *карбониевым механизмом*.

Реакции нуклеофильного замещения у галоидных алкилов типа галоидных метилов отличаются, согласно Свэну, от только что рассмотренного случая лишь характером сольватированного катиона (A). Так, например, реакция бромистого метила с пиридином в присутствии гидроксилсодержащих соединений протекает по следующей схеме:



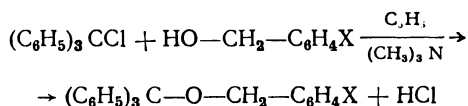


В силу малой устойчивости катиона метила ион карбония (А) фактически не существует в свободном состоянии, мгновенно превращаясь в катион метилпиридиния.

Такой механизм замещения Свэн называет (в отличие от S_N2) *механизмом прямого замещения*.

Представления о тримолекулярном механизме реакций нуклеофильного замещения у насыщенного атома углерода Свэн стремился обосновать также кинетическими исследованиями реакции трифенилхлорметана с четвертичными аммонийными солями [33].

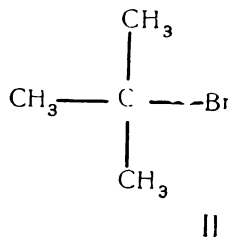
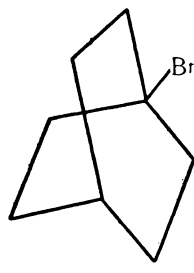
Хаутон и Крам [37] изучили взаимодействие трифенилхлорметана в бензольном растворе с замещенными бензиловыми спиртами в присутствии триметиламина (для связывания выделяющегося хлористого водорода):



Авторы считали при этом, что триметиламин реагирует с трифенилхлорметаном весьма медленно, вследствие чего этим процессом можно пренебречь.

Хотя авторы и отметили некоторое противоречие между полученными ими кинетическими данными и представлениями Свэн о тримолекулярном механизме, однако они интерпретировали свои результаты с позиций Свэн.

Карбониевый механизм Свэн был поставлен под сомнение Дöringом, изучившим реакции нуклеофильного замещения 1-бромбициклооктана (I) в различных растворителях и обнаружившим полную аналогию в поведении 1-бромбициклооктана и третичного бромистого бутила.



Так как при ионизации 1-бромбициклооктана сольватация атома углерода со стороны, обратной той, где находится галоид, невозможна, то из аналогичного поведения веществ I и II можно сделать вывод, что и для третичного бромистого бутила такого рода сольватация вряд ли играет существенную роль.

Ингольд с сотр. опубликовал в 1957 г. серию работ [38—43], в которых изложены результаты проверки исследований Свэн.

Прежде всего Ингольдм было показано, что условия, применяемые Свэнм при изучении реакции метанолиза трифенилхлорметана, выбраны неудачно. Отсюда возник ряд ошибок. Свэн использовал пиридин для связывания хлористого водорода, считая, что скорость реакции пиридина с трифенилхлорметаном незначительна. Ингольд доказал, что трифенилхлорметан в действительности быстро реагирует с третичными аминами и в особенности с пиридином. Реакция обратима, но ее скорость превышает скорость метанолиза в 8 раз. Соли трифенилметана с третичными аминами $R_3N(C_6H_5)_3CCl$ реагируют с метанолом медленнее, чем сам трифенилхлорметан.

Изучение реакции метанолиза осложняется двумя факторами: обратимостью и автокаталитическим эффектом, вызываемым хлористым водородом. Однако, измеряя константы начальных скоростей реакции, можно в значительной мере избежать неточностей, обусловливаемых этими факторами.

Для реакции трифенилхлорметана с метиловым спиртом в бензоле Ингольд, так же как и Свэн, установил первый порядок по трифенилхлорметану. Однако второй порядок по метиловому спирту не подтвердился. Действительно, константа скорости реакции зависит от концентрации метилового спирта. Но эта зависимость не подчиняется определенному закону. Полученная кривая зависимости $\lg K_1 = f \lg [CH_3OH]$ не имеет постоянного градиента, равного двум. Кажущийся порядок реакции по метиловому спирту в применяемом интервале концентраций реагирующих веществ колеблется от 0 до 3 без определенного ограничения.

Отсюда Ингольд делает вывод о том, что реакция не имеет определенного порядка по метиловому спирту.

Аналогичный результат наблюдается в реакции трифенилхлорметана с этиловым спиртом [44].

Какова же в таком случае причина зависимости константы скорости реакции от концентрации метилового спирта?

Согласно Ингольду, метиловый спирт не только играет роль нуклеофильного реагента и непосредственно участвует в реакции, но и оказывает на нее ускоряющее влияние за счет возрастания полярности среды при возрастании концентрации CH_3OH . Другими словами, скорость процесса, по Ингольду, увеличивается за счет прибавления полярных молекул в результате электростатической стабилизации переходного состояния, являющегося более полярным, чем исходные соединения. Полярные молекулы оказывают влияние на переходное состояние с различных расстояний, так что их суммарное действие можно описать только статистическими величинами. Этот тип кинетического эффекта Ингольд определяет как макроскопический со-сольватирующий («co-solvent») эффект.

Как указывалось ранее, Свэн обнаружил сильное ускоряющее влияние фенола на реакцию метанолиза трифенилхлорметана в бензоле.

Ингольд показал, что такое ускоряющее действие оказывает не только фенол, но и другие полярные вещества. Влияние полярных молекул не обусловлено их участием в реакции, ибо ускоряющее действие оказывают не только метиловый спирт и фенол, реагирующие с трифенилхлорметаном, но и такие вещества, как нитрометан и нитробензол, инертные по отношению к трифенилхлорметану.

Ингольд далее показал, что реакция не имеет определенного ки-

нетического порядка по фенолу так же, как и по другим добавкам полярных веществ, ускоряющих реакцию.

Все экспериментальные результаты, полученные Ингольдом при изучении метанолиза трифенилметана в бензоле, были подтверждены при исследовании реакции трифенилхлорметана с бензиловыми спиртами, ранее изученной Хауторном и Крамом [37].

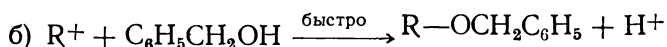
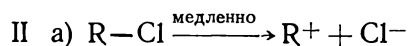
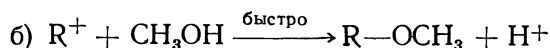
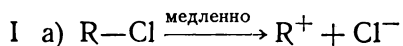
И здесь оказалось, что трифенилхлорметан значительно быстрее реагирует с триэтиламином, чем с бензиловым спиртом. Так как образующаяся соль $(C_2H_5)_3N \cdot (C_6H_5)_3CCl$ менее эффективна в реакции алкоголиза, сравнительно с самим трифенилхлорметаном, то добавление третичного амина и здесь уменьшает скорость реакции со спиртом.

Так же как и в случае метанолиза, реакция имеет первый порядок по трифенилхлорметану, но не имеет определенного порядка по второму компоненту — бензиловому спирту. (В интервале применяемых концентраций порядок реакции по бензиловому спирту колеблется от 1 до 2,5.)

В ходе дискуссии Ингольда со Свэном выявился ряд экспериментальных факторов, указывающих на то, что первоначальная схема Ингольда механизма S_N1 — лишь первое приближение; в действительности реакции этого типа идут сложнее.

К экспериментальным фактам указанного типа относятся, например, следующие:

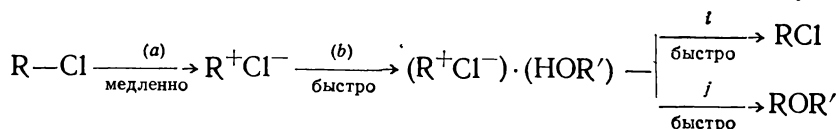
Алкоголиз трифенилхлорметана метиловым спиртом протекает с большей скоростью, чем алкоголиз бензиловым спиртом в тех же условиях. Если обе реакции протекают по механизму S_N1 (в его простой первоначальной трактовке), то следовало ожидать одинаковых скоростей, так как стадия (а) ионизации трифенилхлорметана с образованием карбониевого иона, определяющая суммарную скорость всего процесса, является общей для обеих реакций.



Вторая стадия (б), в которой карбониевый ион реагирует с молекулами метилового или бензилового спирта, является быстрой и не должна влиять на кинетику процесса.

Вторым экспериментальным фактом, не согласующимся с простой схемой S_N1 , является то, что перхлорат-ион сильно катализирует алкоголиз трифенилхлорметана, но совершенно не ускоряет реакцию трифенилхлорметана с хлор-анионом (Cl^-) и азид-анионом.

Учитывая новые экспериментальные данные, Ингольд предлагает, например, для алкоголиза по механизму S_N1 следующую схему:



Из приведенной схемы видно, что молекула спирта участвует в переходном состоянии, но входит в него в быструю стадию реакции. Выход эфира ROR' определяется отношением $j/(i+j)$, которое различно для разных спиртов.

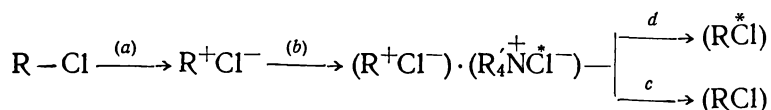
При низких концентрациях спирта скорость алкоголиза с некоторым приближением может считаться не зависящей от концентрации спирта. При больших концентрациях начинает проявляться каталитический эффект спирта как полярного соединения.

Итак, первое основное дополнение Ингольда к механизму S_N1 заключается в том, что молекула нуклеофильного реагента входит в активированный комплекс.

Однако это дополнение само по себе еще не объясняет, например, селективного каталитического действия перхлорат-иона, на которое указывалось выше.

И Ингольд делает второе дополнение: он приходит к выводу, что не только стадия ионизации определяет кинетику реакции. Должна быть вторая стадия, также влияющая на суммарную кинетику процесса. В противном случае, например, каталитическое влияние перхлорат-иона должно было бы быть одинаковым как для алкоголиза трифенилхлорметана, так и для реакции с Cl^- и N_3^- ввиду того, что для всех этих реакций, согласно простому механизму S_N1 , предполагается одна общая медленная стадия: ионизация с образованием трифенилметил-катиона.

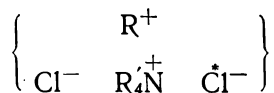
Рассматривая изотопный обмен трифенилхлорметана с хлоридом четвертичной аммонийной соли, Ингольд предположил, что стадия (d), в которой образуется конечный продукт RCl , в некоторой степени обратима,



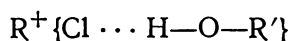
чем можно, в частности, объяснить тот факт, что отношение $d/(c+d)$ обычно немного меньше половины. Два вещества RCl^* и RCl имеют одинаковые химические свойства. Поэтому при наличии такой обратимости наряду с промежуточным комплексом $(\text{R}^+\text{Cl}^-) \cdot (\text{R}_4^+\text{N}^-\text{Cl}^-)$ должен существовать стереоизомерный ему квадруполь $(\text{R}^+\text{Cl}^-) \cdot (\text{R}_4^+\text{N}^-\text{Cl}^-)$. Между этими двумя квадруполями может существовать переход, например, через комплекс типа $\text{Cl} \dots \text{R} \dots \text{Cl}^*$.

Вот эту квадрупольную изомеризацию Ингольд и считает второй медленной стадией реакций, протекающих по механизму S_N1 .

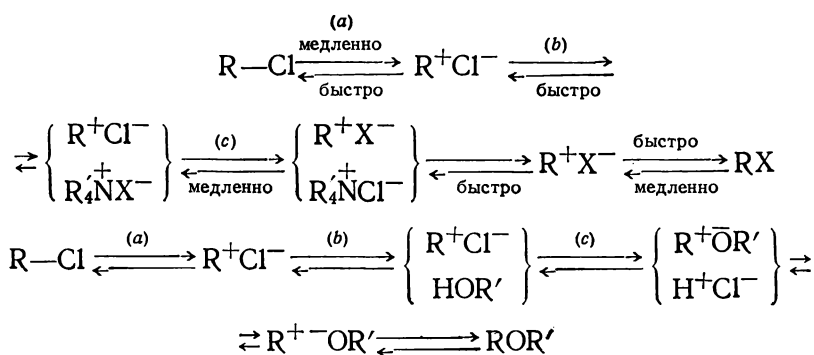
Переходному состоянию, возникающему при перестройке квадруполя, Ингольд придает различное строение. Так, в случае анионного изотопного обмена он считает его совокупностью карбониевого иона и триполя $\text{Cl}-\text{R}_4^+\text{N}^-\text{Cl}^-$:



В случае алкоголиза — это комплекс карбониевого иона и остальной части молекулы, связанной с молекулой спирта водородной связью:



Общая схема реакций изотопного анионного обмена и алкоголиза, протекающих по механизму S_N1 , в настоящее время, по Ингольду, может быть изображена следующим образом:



Энергетическая схема процесса, по Ингольду, заключается в следующем: общая энергия процесса равна эндотермической энергии ионизации (стадия *a*) минус экзотермическая энергия дипольной ассоциации (стадия *b*) плюс энергия активации квадрупольной изомеризации (стадия *c*).

Каталитическое действие полярных молекул состоит в том, что они понижают энергию первой, медленной стадии — стадии ионизации и оказывают влияние на дипольную ассоциацию и квадрупольную изомеризацию в сторону уменьшения общей энергии активации.

Как уже указывалось ранее (стр. 159), перхлорат-ион сильно катализирует алкоголиз трифенилхлорметана, но не ускоряет реакцию анионного обмена трифенилхлорметана с хлоранионом (Cl^-) и азид-анионом (N_3^-).

Ингольд дает этим фактам следующее объяснение. Так как для реакций обоих типов первая медленная стадия (ионизация) одна и та же, естественно предположить, что перхлорат-ион участвует во второй медленной стадии процесса.

В случае анионного обмена вхождение ClO_4^- в переходный комплекс, по-видимому, происходит за счет замены иона хлора. В результате должен возникнуть энергетически равноценный квадруполь $(R^+Cl^-)(R_4N^+ClO_4^-)$, из которого, однако, конечный продукт реакции образоваться не может. Ингольд считает, что хотя образование такого квадруполя (связанного с временным захватом иона карбония R^+) должно приводить к некоторому торможению реакции, однако это торможение в среде бензола настолько мало, что оно экспериментально не обнаруживается.

Каталитическое влияние перхлорат-иона на алкоголиз является, по Ингольду, значительно более сложным процессом.

При атаке квадруполя $(R^+Cl^-)(R'OH)$, содержащего молекулу спирта, ионом перхлората, последний может заместить только ион хлора в ионной паре R^+Cl^- . Ингольд придает образуемому переход-

ному комплексу структуру трипольного иона $\text{ClO}_4^-\text{R}^+ \left(\begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \text{H} \\ \text{OR}' \end{smallmatrix} \right)^-$, у которо-

го в сложном анионном компоненте $(\text{Cl} \cdots \text{H} \cdots \text{OR}')$ связана молекула хлористого водорода. Эта «потеря» HCl приводит к тому, что из вышеприведенного трипольного переходного комплекса может образоваться только простой эфир $\text{R}-\text{O}-\text{R}'$, но не хлорпроизводное $\text{R}-\text{Cl}$. Отсюда сильное каталитическое влияние перхлорат-иона на реакцию алкоголиза трифенилхлорметана. Добавление хлор-иона подавляет этот каталитический эффект вследствие обратного вытеснения иона перхлората из комплекса анионом хлора с образованием первоначального квадрупольного $(\text{R}^+\text{Cl}^-)(\text{HOR}')$, а при избытке иона хлора — квадрупольного $(\text{R}^+\text{Cl}^-)(\text{R}_4'\text{N}^+\text{Cl}^-)$.

Как указывалось ранее (стр. 155), Свэн, изучая реакцию бромистого метила с пиридином в бензоле (как пример $\text{S}_\text{N}2$ -реакции), пришел к выводу, что и она протекает по тримолекулярному механизму.

Эту работу Свэна повторил Покер [43] — сотрудник Ингольда. Как и Свэн, он нашел, что рассматриваемая реакция — второго порядка: первого по бромистому метилу и первого по пиридину.

Оказалось, что каталитический эффект добавок полярных веществ на эту реакцию значительно слабее, чем при $\text{S}_\text{N}1$ -реакциях (например, алкоголиз трифенилхлорметана). Изучив влияние добавок метилового спирта, бензилового спирта, фенола и нитрометана, Покер нашел, что зависимость скорости реакции от концентрации добавляемого вещества не является линейной.

На основании этого он сделал вывод, что заключение Свэна о тримолекулярном характере реакции бромистого метила с пиридином в бензоле — ошибочно.

Следует отметить, что в вопросе о механизме $\text{S}_\text{N}2$ -реакций основное отличие взглядов Свэна и Ингольда заключается в следующем. Свэн считает, что в переходное состояние наряду с двумя молекулами реагента входит и третья молекула — молекула добавленного полярного вещества или даже (в отсутствие добавок) молекула неполярного растворителя; реакции такого рода должны, следовательно, иметь определенный кинетический порядок по добавкам.

Ингольд же считает, что молекулы добавок не входят в переходное состояние. Их катализирующее влияние объясняется тем, что диполи добавляемых молекул стабилизируют переходное состояние, которое является более полярным, чем исходные состояния молекул. В этом случае, естественно, нельзя ожидать определенного кинетического порядка по добавляемому веществу.

Ряд убедительных подтверждений существования механизма $\text{S}_\text{N}2$ получен Ингольдом с сотрудниками* при изучении реакции замещения Финкельштейна $(\text{RX} + \text{LiJ} \rightleftharpoons \text{RJ} + \text{LiX})$ с точки зрения влияния стерических, полярных и энтропийных факторов [45, 46].

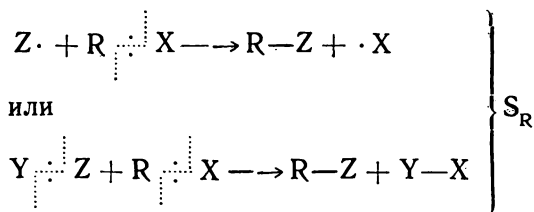
До 1948 г. представления о двух механизмах нуклеофильного замещения у насыщенного атома углерода были достаточно просты и вполне удовлетворительно согласовались с имевшимся фактическим материалом.

* Нельзя, однако, на этом основании сделать вывод, что тримолекулярный (push-pull) механизм вообще невозможен.

Новые экспериментальные данные, полученные в результате изучения реакции нуклеофильного замещения в среде инертного неполярного растворителя — бензола, вызвали к жизни дополнительные гипотезы. Особенно это относится к S_N1 -механизму, который чрезвычайно усложнился. К тому же следует иметь в виду, что модернизированный S_N1 -механизм Ингольда, который отражен в схемах на стр. 161, ни в коей мере не может считаться доказанным. Все тонкие вопросы механизма реакций нуклеофильного замещения — строение активированных комплексов, механизм влияния добавок, влияние растворителей — еще ждут своего разрешения.

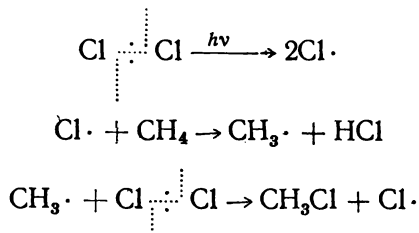
ГОМОЛИТИЧЕСКОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ

К этому типу реакций относятся такие важные процессы, как галогенирование на свету предельных углеводородов (металепсия), сульфохлорирование, нитрование предельных углеводородов, а также некоторые реакции перекисей ацилов с циклоолефинами, содержащими активную метиленовую группу, реакции свободных радикалов с парафинами и т. п., протекающие по общей схеме:



Понятие о гомолитическом замещении шире понятия свободно-радикального замещения и включает в себя последнее. Для свободно-радикального замещения характерно участие в реакции свободных радикалов как кинетически независимых частиц. Из двух вышеприведенных примеров гомолитического замещения первый представляет собой свободнорадикальную реакцию.

Все известные в настоящее время реакции свободнорадикального замещения у насыщенного атома углерода, по-видимому, являются цепными процессами. Так, например, хлорирование метана на свету протекает согласно следующей схеме:

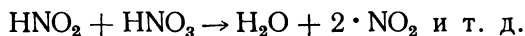
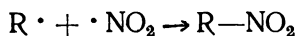
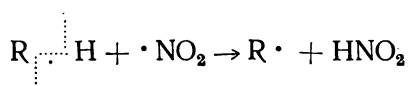


Последующее хлорирование CH_3Cl вплоть до CCl_4 также протекает по цепному механизму.

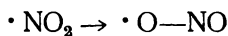
Продукты рекомбинации метильных радикалов (C_2H_6) практически отсутствуют вследствие большой длины цепи (10^5 — 10^6 звеньев).

Нитрование предельных углеводородов, а также боковой цепи жирноароматических углеводородов окислами азота или разбавленной

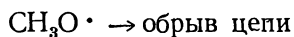
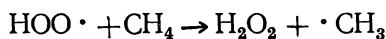
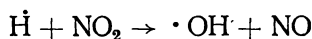
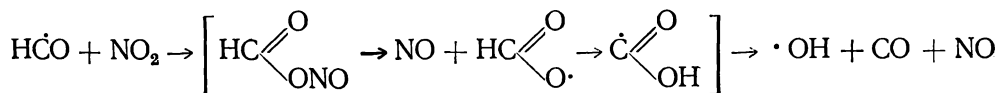
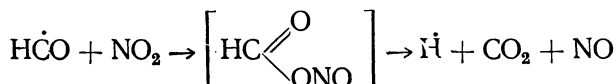
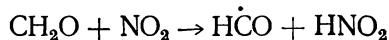
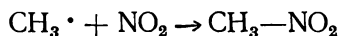
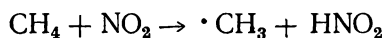
азотной кислотой при повышенной температуре протекает по следующему механизму [47, 48]



В качестве побочных продуктов возможно также образование эфиров азотистой кислоты:



А. В. Топчиев [49] приводит следующий детальный механизм нитрования метана:



Следует отметить, что легкость замещения нитрогруппой повышается при переходе от первичного водорода (в группе $-\text{CH}_3$) к вторичному (в группе $-\text{CH}_2$); наиболее легко замещается третичный водород (в группе $-\text{CH}$).

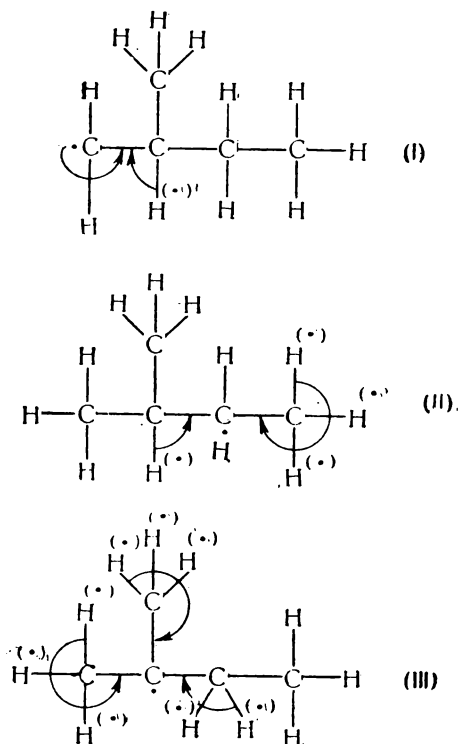
Такая же картина, по-видимому, наблюдается и при других реакциях радикального замещения у насыщенного углеродного атома (галогенирование, сульфохлорирование, окисление).

Причину этого явления можно объяснить следующим образом. Первая стадия всех этих реакций состоит в отрыве радикальным реагентом атома водорода от углеводорода



Очевидно, что направление этой стадии реакции (какой из водородов отрывается радикальным реагентом) должно существенно зависеть от энергии образующегося свободного радикала.

Рассмотрим, например, три свободных радикала, которые могут образоваться при отрыве атома водорода от молекулы изопентана

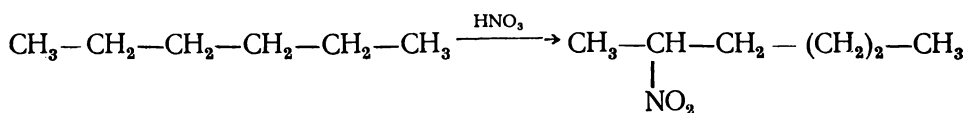


Так как наличие локализованного электрона на углеродном атоме связано с большой энергией (а следовательно, с неустойчивостью свободного радикала), то из трех приведенных выше радикалов наименьшей энергией будет обладать тот из них, в котором имеются наибольшие возможности сопряжения нечетного электрона с σ -электронами α -C—H-связей (ср. стр. 208). Связи C—C в значительно меньшей степени способны к сопряжению с нечетным электроном сравнительно с C—H-связями.

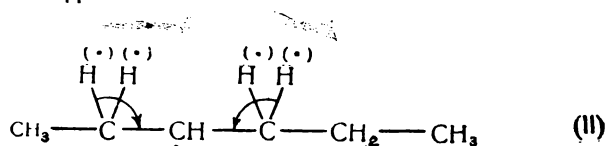
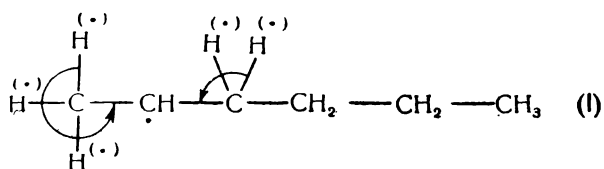
В радикале I с нечетным электроном сопряжены σ -электроны одной α -C—H-связи, в радикале II — σ -электроны четырех σ -C—H-связей, а в радикале III σ -электроны восьми α -C—H-связей. Следовательно радикал III будет обладать наименьшей энергией, так как в нем нечетный электрон в меньшей степени локализован на углеродном атоме; радикальный характер имеют также 8 водородных атомов (хотя бы и в самой небольшой степени). В связи с этим при реакциях радикаль-

ного замещения у изопентана радикал III будет образовываться легче двух других. Такова причина наиболее легкого замещения третичного атома водорода сравнительно со вторичными и первичными атомами водорода. Аналогичным путем легко можно понять, почему вторичный атом водорода замещается труднее третичного, но легче первичного.

В том случае, когда в реакцию радикального замещения (например, нитрования) вступает углеводород нормального строения, имеющий несколько метиленовых групп, подобно *n*-гексану, можно было бы ожидать преимущественного замещения у второго атома углерода:



Такое предположение вытекает из сравнения энергии двух возможных радикалов, образующихся при отрыве одного из вторичных атомов водорода гексана:



Радикал I стабилизирован сопряжением нечетного электрона с пятью α -C—H-связями в несколько большей степени, чем радикал II сопряжением нечетного электрона с четырьмя α -C—H-связями. Вследствие этого радикал I должен обладать меньшей энергией и образовываться легче, чем радикал II.

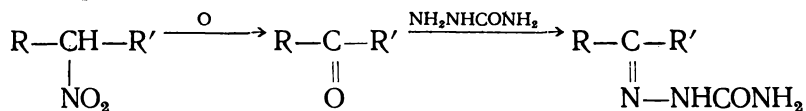
До самого последнего времени, в течение более полувека считалось, что нитрование нормальных парафинов по Коновалову действительно идет преимущественно или даже в некоторых случаях исключительно по 2-му атому углерода. Этот вывод был сделан на основании работ как самого М. И. Коновалова [50], так и некоторых других авторов [51].

Недавно [52—55] была доказана ошибочность этого вывода и установлено, что при нитровании парафинов нормального строения образуется смесь приблизительно равных количеств (с точностью до 5%) всех возможных вторичных нитросоединений.

По-видимому, в отличие от возможных свободных радикалов изопентана (I, II и III на стр. 165), энергии радикалов типа I и II нормальных парафинов отличаются лишь в незначительной степени и если 2-нитропарафин и образуется в несколько большем количестве, то это преобладание во всяком случае менее 5%, сравнительно с количествами образующихся других изомеров.

Длительное заблуждение об исключительном образовании 2-нитропроизводных было обусловлено совокупностью систематических экспе-

риментальных погрешностей. Дело в том, что вывод о наличии в реакционной смеси исключительно 2-нитропарафина делался на основании следующих реакций:

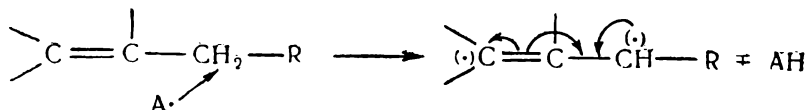


В результате всегда получался семикарбазон метил-алкил-кетона, откуда и делалось заключение, что нитрогруппа находится исключительно у 2-го атома углерода.

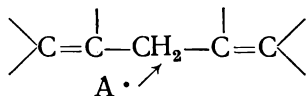
Оказалось, однако, что окисление различных вторичных нитросоединений в кетоны происходит с разной скоростью, 2-нитропарафин окисляется в несколько раз быстрее других изомеров.

Далее, среди всех образующихся кетонов быстрее всего реагирует с семикарбазидом (и гидроксиламином) именно метил-алкил-кетон и, наконец, образующийся семикарбазид метил-алкил-кетона обладает наименьшей растворимостью. Таким образом, на всех стадиях происходила потеря других изомеров и обогащение реакционной смеси веществом с функциональной группой в положении 2.

В приведенных на стр. 165 примерах стабилизация свободного радикала достигается в результате сопряжения нечетного электрона с σ -электронами (C—H-связей). В еще большей мере свободный радикал может быть стабилизирован в результате сопряжения нечетного электрона с π -электронами. Этим, в частности, объясняется повышенная реакционная способность «аллильного положения», проявляющаяся в том, что свободные радикалы



обычно замещают «аллильный водород», а не присоединяются по двойной связи. Особенно чувствительна к радикальным реагентам метиленовая группа, находящаяся по соседству с двумя двойными связями

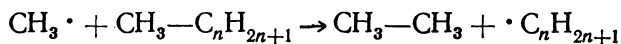


так как образующийся в первую стадию радикал стабилизирован сопряжением нечетного электрона с π -электронами двух двойных связей:

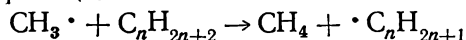


Характерной чертой свободнорадикальных реакций является то, что радикальный реагент, взаимодействующий с насыщенной молекулой, атакует только один из периферических атомов.

Так, например, свободный метил и другие углеводородные радикалы реагируют в газовой фазе с парафинами и другими насыщенными органическими молекулами, отнимая водород, расположенный на периферии молекулы, и не затрагивая углеродного скелета. Реакция



идет труднее, чем реакция



несмотря на то что энергия связи С—С (79,3 ккал/моль) меньше, чем энергия связи С—Н (98,7 ккал/моль).

Как показывают реакции в растворах, решающую роль в определении направления реакций активных свободных радикалов могут играть стерические факторы. Если атомарный водород, обладающий малыми размерами, может вызвать разрыв связи С—С при реакции с парафинами, то более крупный метильный радикал может оторвать от молекулы, с которой он сталкивается, только периферические атомы, т. е. атомы водорода.

Сtereoхимия радикального замещения изучена несравненно меньше, чем нуклеофильного замещения.

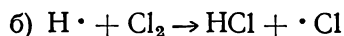
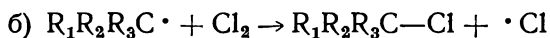
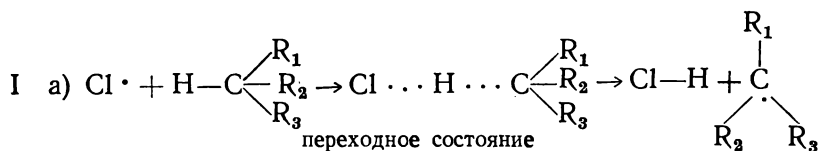
Первая работа в этой области была выполнена Брауном, Харашем и Чао [56]. Авторы изучили стереохимию реакции атомарного галоидирования, констатировали рацемизацию и на этом основании пришли к выводу, что реакция галоидирования протекает через стадию промежуточного образования свободных углеводородных радикалов.

Их доказательство заключалось в следующем.

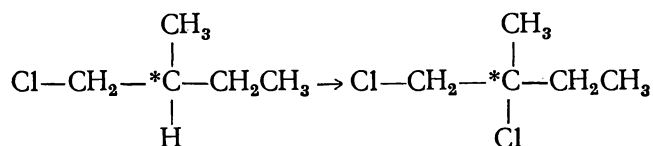
В качестве возможных механизмов реакции были рассмотрены два механизма, изображенные на схеме I и II:

При протекании реакции по схеме I образуется свободный радикал $\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{C} \cdot$, имеющий плоскую конфигурацию; если исходить из оптически активного углеводорода $\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{CH}$, то в этом случае должен образоваться рацемат.

Если же реакция протекает по схеме II, то замещение должно идти с обращением конфигурации и приводить к образованию оптически активного продукта.



При хлорировании оптически активного 1-хлор-2-метилбутана до 1,2-дихлор-2-метилбутана

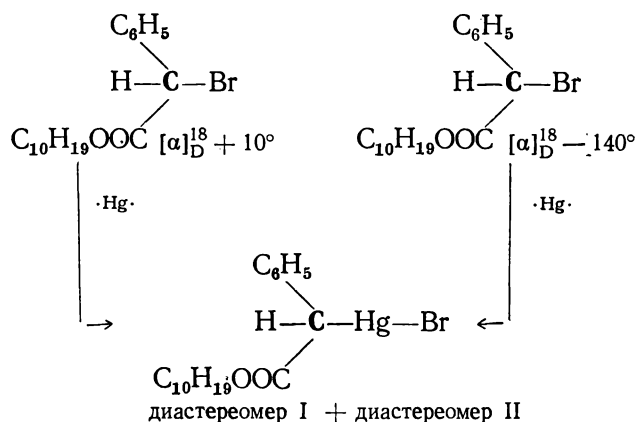


как фотохимически, так и с помощью хлористого сульфурила и перекиси бензоила образуется оптически неактивное вещество. Это и является доказательством того, что реакция атомарного галоидирования протекает по схеме I.

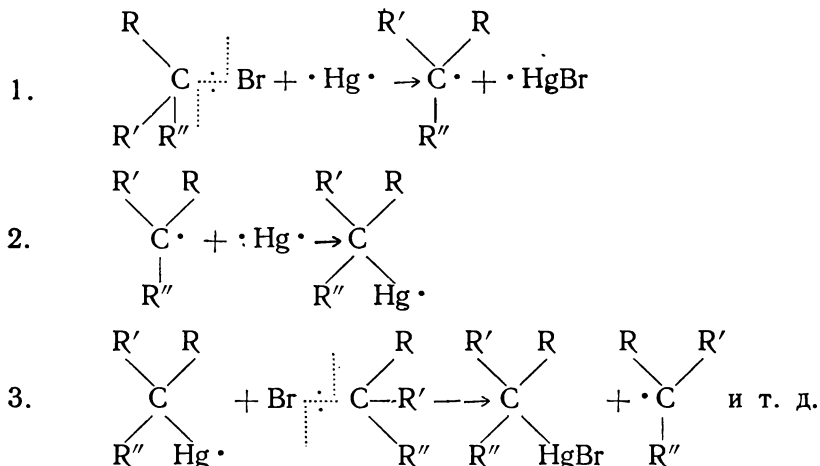
В своем доказательстве авторы опираются на положение, согласно которому свободный радикал имеет плоскую конфигурацию.

Подтверждением справедливости этого положения может служить стереохимия реакций галоидопроизводных с металлической ртутью.

Так, например, оба диастереомера *l*-ментилового эфира α -бром-меркурфенилуксусной кислоты реагируют с металлической ртутью при комнатной температуре, давая одну и ту же смесь ртутноорганических диастереомеров [57]:



Механизм этой реакции может быть представлен следующей общей схемой:

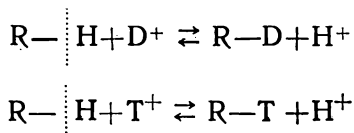


Стереохимический результат этой реакции — рацемизацию в случае обоих диастереомерных бромидов — можно объяснить лишь в том случае, если допустить, что промежуточно образующиеся в стадии I свободные радикалы $\text{RR}'\text{R}''\text{C}\cdot$ имеют плоскую конфигурацию.

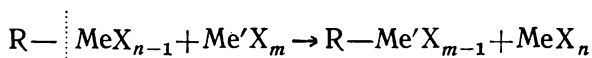
Если гомолитическая реакция замещения у насыщенного атома углерода протекает без рацемизации, то это, как правило, свидетель-

Приведем некоторые типы реакций электрофильного замещения у насыщенного атома углерода.

Изотопный обмен водорода на дейтерий или тритий

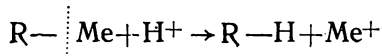


Обменные реакции металлоорганических соединений с солями других металлов

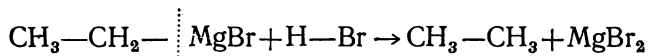


Частным случаем реакций этого типа являются реакции изотопного обмена (Me' — изотоп Me ; $n=m$).

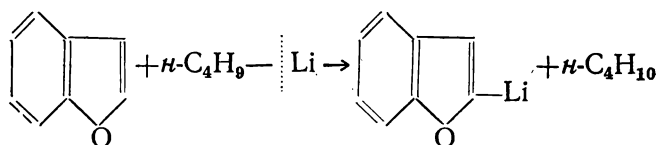
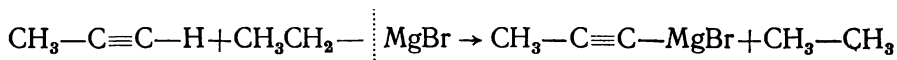
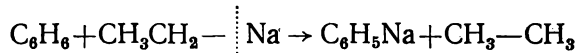
Замещение металла в металлоорганических соединениях на водород



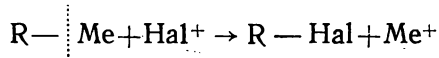
Конкретным примером реакций этого типа может служить взаимодействие магниорганических соединений с водой или кислотами, например:



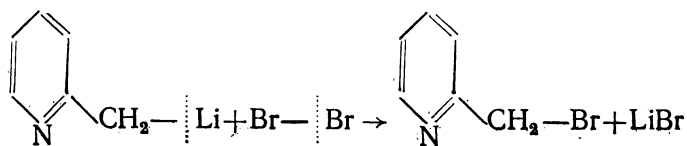
К этому же типу реакций относятся реакции металлизации:

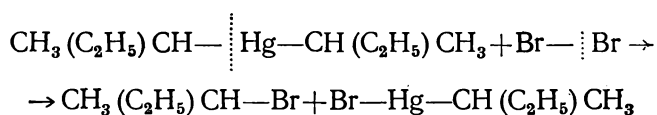


Замещение металла на галоид



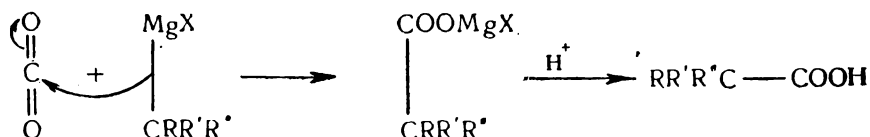
В качестве примеров реакций этого типа могут служить реакции литийорганических и ртутноорганических соединений с бромом:





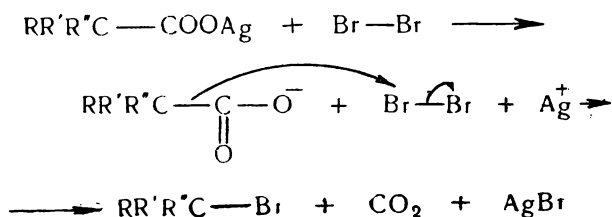
Электрофильная реакция ртутноорганических соединений легко идет в присутствии катализаторов (пиридин, галоидные соли некоторых металлов), облегчающих гетеролитический разрыв молекулы галоида. В отсутствие катализаторов такого рода может преобладать радикальная реакция.

Карбонизация металлоорганических соединений

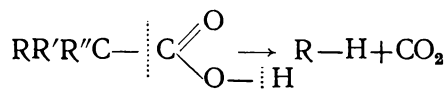


Карбонизация металлоорганических соединений—реакция электрофильного замещения у атома углерода, связанного с металлом.

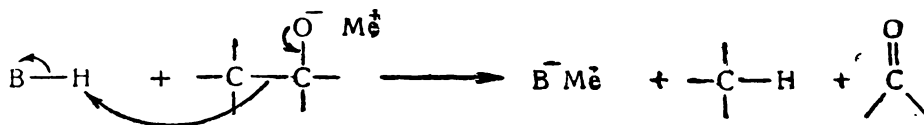
Декарбоксилирование серебряных солей карбоновых кислот под действием брома



Декарбоксилирование самих карбоновых кислот—также электрофильное замещение у атома углерода



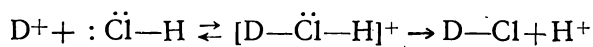
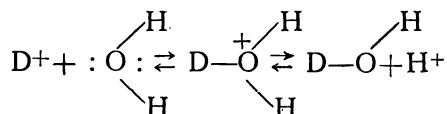
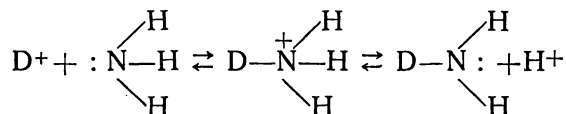
Расщепление связей углерод—углерод. Расщепление связей углерод—углерод по схеме электрофильного замещения наблюдается в некоторых специальных случаях (подробно см. стр. 178) под действием веществ-доноров протонов:



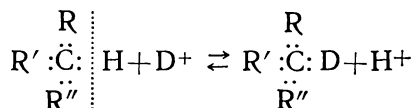
Среди всех вышеприведенных типов реакций наиболее обстоятельно изучен механизм реакций дейтериеобмена и обменных реакций металлоорганических соединений.

Реакции дейтериеобмена. Замещение водорода, связанного с углеродом, на дейтерий протекает труднее, чем замещение водорода, связанного с азотом (трехвалентным), кислородом, галоидом. Это объясняет-

ся тем, что, например, молекулы NH_3 , H_2O и HCl имеют свободные электронные пары, по которым легко присоединяется ион дейтерия, одновременно с чем или вслед за чем ион водорода отщепляется от другой электронной пары [61];

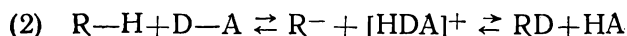


В отличие от приведенных примеров, насыщенный углеродный атом не имеет свободной электронной пары и присоединению дейтерия должно предшествовать (или сопутствовать) отщепление водорода:



Этот процесс требует большой энергии активации, вследствие чего он протекает только в присутствии катализаторов (сильных оснований, способствующих отрыву протона, или сильных кислот, облегчающих передачу дейтерона), или если связь $\text{C}-\text{H}$ ослаблена наличием в молекуле соответствующих активирующих групп атома.

Обмен водорода на дейтерий у соединений жирного ряда обычно протекает как ионная реакция по одной из двух схем:

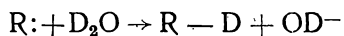
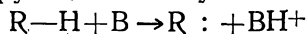


По первой схеме к органическому соединению RH присоединяется дейтерон, в результате чего образуется карбониевый катион RHD^+ , распад которого может привести как к образованию исходного RH , так и к образованию RD .

По второй схеме дейтерирующий агент DA отрывает протон от органического соединения, в результате чего образуется ониевый катион HDA^+ и органический анион R^- . Если далее R^- отщепляет от ониевого катиона дейтерон, происходит обмен и образование RD .

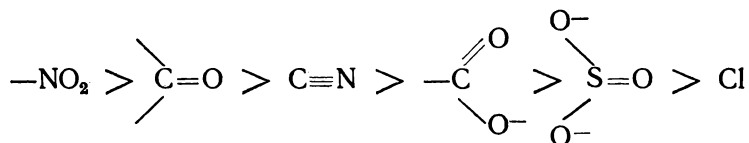
Если $\text{D}-\text{A}$ более сильное основание, чем RH , обмен идет по схеме 1; если, наоборот, $\text{D}-\text{A}$ более слабое основание, чем RH , обмен протекает по схеме 2.

Водородные атомы в жирных соединениях могут обмениваться на дейтерий при действии на них тяжелой воды как в присутствии щелочных, так и кислотных катализаторов. Наиболее типичны, однако, для таких реакций щелочные катализаторы, так как основания облегчают отрыв протона от реагирующей молекулы:

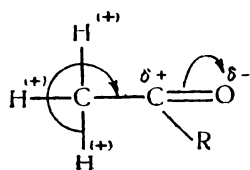


По такому механизму, например, идет обмен, катализируемый щелочами, в связях C—H молекул $\text{CH}_3\text{—CONH}_2$, $\text{CH}_3\text{—C}\equiv\text{N}$, $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—NO}_2$ и др.

По способности облегчать обмен в алифатических соединениях электроотрицательные заместители располагаются в следующий ряд:



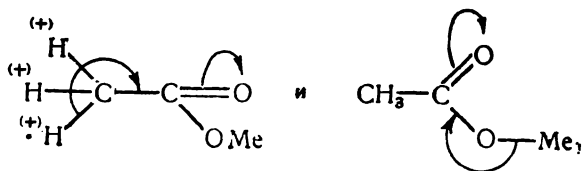
Влияние указанных заместителей обусловлено некоторым оттягиванием на себя σ -электронов α -C—H-связей, например:



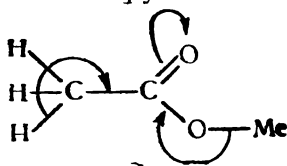
В результате этого α -водородные атомы в большей мере, чем при отсутствии заместителя, склонны к протонизации. Алкильные (и некоторые другие) группы, наоборот, затрудняют обмен.

Весьма интересные результаты получены Г. П. Миклухиным [62] при исследовании обмена солей уксусной кислоты. Как оказалось, на скорость обмена сильное влияние оказывает природа металла. Обмен в свинцовых, ртутных и кадмиевых солях идет значительно быстрее, чем в бариевых, кальциевых и натриевых солях уксусной кислоты. Так, при 160° обмен достигает 50% в $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}$ за 7 часов, в $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Hg}$ за 25 часов, в $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cd}$ за 54 часа, в $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ba}$ и $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca}$ за 240 часов и в CH_3COONa за 150 часов.

Причину подобного явления можно объяснить тем, что в молекулах солей уксусной кислоты возможно конкурирующее сопряжение H—C и C=O-связей, с одной стороны, и Me—O и C=O-связей, с другой:



В случае резко электроположительных металлов (подобно Na, Ca, Ba), образующих полярную связь с кислородом, главную роль играет сопряжение связей Me—O и C=O; σ -электроны C—H-связей при этом не участвуют в сопряжении в сколь-либо существенной степени, вследствие чего водороды метильной группы мало «оподвижены» и обмениваются с трудом:

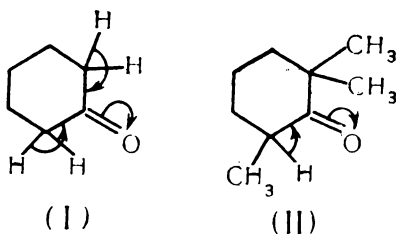


Наоборот, наличие таких металлов, как Pb и Hg, образующих малополярную связь с кислородом (близко к ковалентной)*, ослабляет сопряжение связей Me—O и C=O, а следовательно, является причиной усиления сопряжения связей H—C и C=O. Водородные атомы в молекулах таких солей более подвижны и обмениваются значительно легче.

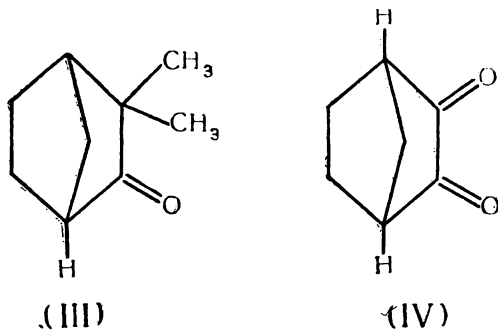
Характерные примеры влияния σ, π -сопряжения связей на скорость дейтерообмена изучили А. Н. Несмеянов, Д. Н. Курсанов и сотр. [63].

Авторы нашли, что при 130° в присутствии K_2CO_3 (за 50—70 часов) в молекулах циклических кетонов обмениваются с тяжелой водой только α -водородные атомы.

Так, в циклогексаноне (I) обмениваются все 4 α -H, а в 2,2,6-триметилциклогексаноне (II) — единственный α -H.



В молекулах камфенилона (III) и камфехинона (IV) σ, π -сопряжение невозможно из-за пространственных препятствий (ось C—H-связи не находится в плоскости π -электронов C=O-группы). Поэтому оба вещества, несмотря на наличие α -водородных атомов, с тяжелой водой не реагируют



Ряд примеров влияния сопряжения связей на дейтерообмен у нециклических альдегидов и кетонов описан Д. Н. Курсановым с сотр. [64, 65].

Насыщенные углеводороды, как правило, в реакцию дейтерообмена не вступают. Исключение составляют парафины, имеющие третичные атомы углерода. Дейтерообмен таких углеводородов с D_2SO_4 был почти одновременно открыт и изучен Д. Н. Курсановым с сотр. [66] и Стивенсом с сотр. [67].

В обеих работах был предложен принципиально одинаковый механизм обмена, а именно: образование карбониевых ионов в результа-

* Электроотрицательности рассматриваемых атомов металлов равны: Na 0,9; Ba 0,9; Ca 1,0; Cd 1,5; Pb 1,8; Hg 1,9.

те окисления метиновой группы серной кислотой и, далее, цепная реакция с участием иона карбония.

Д. Н. Курсанов [66, 72] исследовал водородный обмен насыщенных углеводородов при действии на них при 20—25° моногидрата серной кислоты, обогащенной дейтерием.

Результаты приведены в табл. 3.

Таблица 3

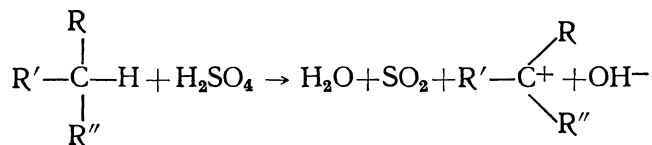
Результаты водородного обмена углеводородов с D_2SO_4

Углерод	Время, час	% обмена	Количество третичных атомов углерода
n-Гептан	50	.2	0
n-Додекан	4	1	0
2,2-Диметилгексан	4	2	0
Циклогексан	3	1	0
1,1-Диметилциклогексан	4	2	0
3-Метилпентан	5	97	1
3-Метилгексан	11	96	1
2,2,3-Триметилбутан	25	100	1
2,2,4-Триметилпентан	25	93	1
Метилциклогексан	0,5	99	1

Как видно из таблицы, углеводороды, молекулы которых имеют только первичные, вторичные и четвертичные атомы углерода, неспособны к обмену. Если же в молекулах углеводородов имеется хотя бы один третичный атом углерода, то водородный обмен происходит, причем в реакцию обмена вступают не только водороды при третичном атоме углерода, но и все остальные водородные атомы молекулы.

О механизме реакции высказаны следующие соображения.

Первая стадия реакции заключается в окислении метиновой группы серной кислотой*. При этом образуется ион карбония:



Далее процесс идет по цепному механизму, так как число обменявшихся молекул значительно превышает число окислившихся молекул.

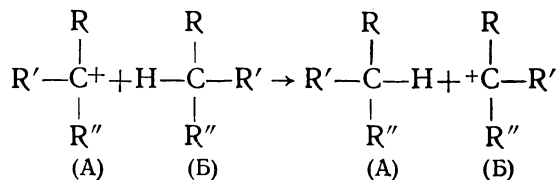
Таким образом, водородный обмен углеводородов при действии на них серной кислоты проходит через следующие стадии.

1. Зарождение цепи. Стадия заключается в образовании окисленных частиц (ионов). Эти частицы за короткое время своего существо-

* Это предположение подтверждается следующими фактами: а) с кислотами, не обладающими окислительными свойствами (CH_3COOH , H_3PO_4 , HCl), в отсутствие катализаторов обмен не происходит; б) в ряде опытов констатируется образование продукта восстановления серной кислоты SO_2 ; в) метиновые группы углеводородов являются обычными местами атаки окислителей.

вания в большей или меньшей мере успевают обменять свои атомы водорода на дейтерий*.

2. Развитие цепи, т. е. передача активного катионного центра от одной частицы (А), атомы водорода которой уже обменялись на дейтерий, к другой молекуле (Б), еще не содержащей дейтерия:



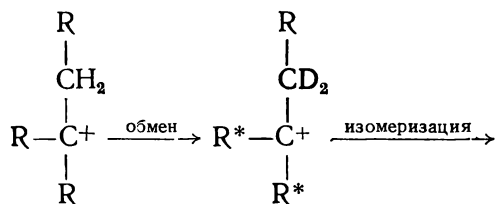
3. Обрыв цепи. Заключительной стадией реакции является обрыв цепи, происходящий обычным путем (рекомбинация карбониевого иона с каким-нибудь анионом, например OH^-).

Опубликованы работы [67, 68], где изложены и другие варианты механизма обмена в углеводородах с третичными атомами углерода.

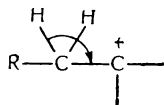
В ионе карбония обмениваются только α -водородные атомы. Участие остальных атомов водорода в обмене объясняется тем, что одновременно с развитием цепи происходит изомеризация карбониевых ионов за счет перехода гидрид-иона**. В результате этого положительный заряд мигрирует по углеродной цепи.

По Стивенсену, гидрид-ион может мигрировать от третичного атома углерода только к третичному же, так что обмениваются все атомы водорода, кроме одного третичного.

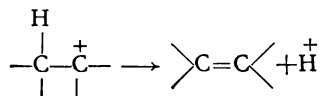
По Курсанову, миграция возможна не только к третичному, но и к другим атомам иона карбония***, например:



* Ионы карбония должны вступать в реакцию обмена, так как положительный заряд должен вызвать увеличение протонной подвижности α -водородных атомов:



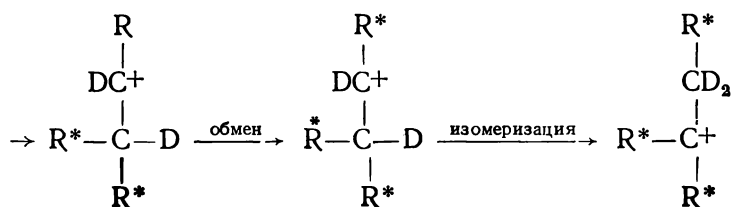
Это подтверждается, например, тенденцией ионов карбония образовывать олефины:



** Такая изомеризация при обмене была экспериментально доказана [67, 70].

Изомеризация пропил-катиона типа $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\overset{14}{\text{CH}_2}^+ \rightleftharpoons \text{CH}_3-\overset{14}{\text{CH}_2}^+-\text{CH}_3$ доказана при реакции перхлората *n*-пропиламина с азотистой кислотой; см. [71].

*** Другую точку зрения см. [72a].

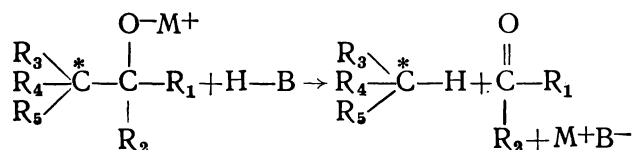


(R* — радикал с обмененным водородом, например CD₃).

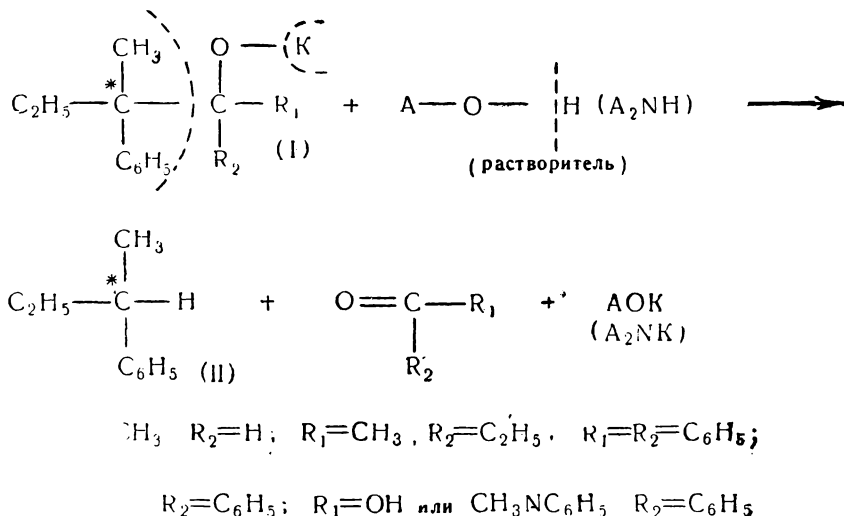
Стереохимия дейтерообмена существенно зависит от среды, в которой проводится реакция (см. стр. 179).

Электрофильное замещение углерода на водород. Крам [73—80] исследовал стереохимию электрофильного замещения углерода на водород при насыщенном атоме углерода.

Изученные им реакции в общем виде могут быть изображены следующей схемой:



Так, например, пять соединений типа I при нагревании в различных растворителях (которые являются источниками протонов) претерпевали расщепление с образованием 2-фенилбутана (II) и соответствующего кетона (кислоты или амида):



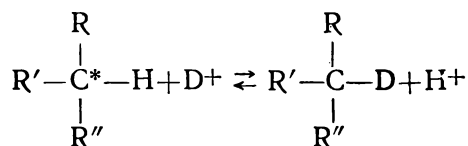
(Соединения (I) получились из оптически чистой метилэтилфенилуксусной кислоты.)

Легко видеть, что реакция рассматриваемого типа обратна альдольной конденсации. Стереохимическое течение этой реакции зависит от природы радикалов R₁, R₂, R₃, R₄ и R₅, но в еще большей степени от характера растворителя. Как правило, в слабо ионизирующих раство-

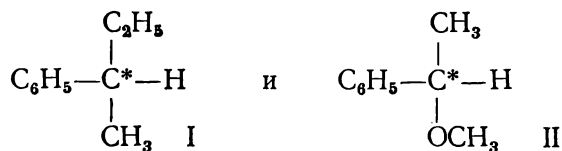
рителях, типа третичных спиртов, и в присутствии алкоколятов металлов как катализаторов наблюдается преимущественное сохранение конфигурации. По-видимому, в этом случае происходит S_E2 -реакция. В сильно ионизирующих растворителях, не являющихся донорами протонов, типа диметилсульфоксида, наблюдается преимущественная рацемизация. Крам объясняет это тем обстоятельством, что образующиеся карбанионы в высоко полярной среде существуют достаточно долго, чтобы они могли равномерно (с обеих сторон) сольватироваться.

В сильно ионизирующих растворителях, являющихся донорами протонов, типа диэтиленгликоля, наблюдается преимущественное обращение. Крам объясняет это тем обстоятельством, что карбанион в этих условиях существует значительно более короткое время и атакуется протоном еще до того, как исчезает экранирующее влияние уходящей группы $CR_1R_2(OM)$.

Аналогичную закономерность Крам обнаружил [81] при изучении стереохимии реакции дейтерообмена



следующих двух веществ в присутствии *трет*-бутилата калия:



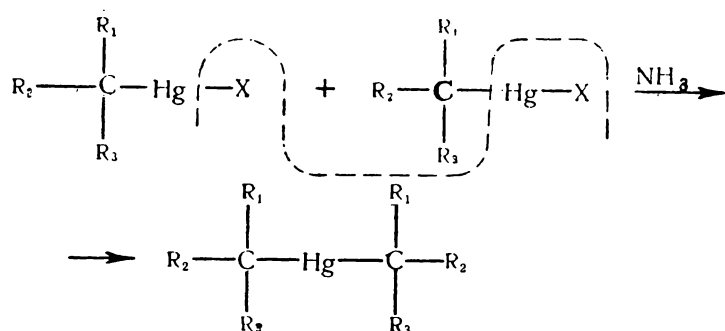
В $(\text{CH}_3)_3\text{COD}$ как растворителе замещение атомов водорода, связанных с асимметрическим углеродом, на дейтерий как в случае вещества I, так и в случае II проходило с преимущественным сохранением конфигурации (сохранение на 87—89%). В смеси диметилсульфоксида и $(\text{CH}_3)_3\text{COD}$ реакция в обоих случаях протекала с полной рацемизацией.

Следует отметить, что для доказательства механизма изученных Крамом реакций необходимы результаты кинетических исследований.

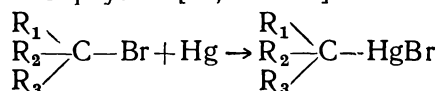
Реакции электрофильного замещения в ряду металлоорганических соединений. Наибольшие успехи в изучении механизма электрофильного замещения у насыщенного атома углерода получены в последнее время в результате использования металлоорганических соединений в качестве объектов исследования [60, 82]. Это объясняется в значительной мере тем, что связь металл—углерод поляризована благоприятным для S_E -реакций образом.

Среди всех металлоорганических соединений наиболее удобно работать с ртутноорганическими соединениями; они устойчивы при обычных условиях, но достаточно реакционноспособны, легко получают и идентифицируются.

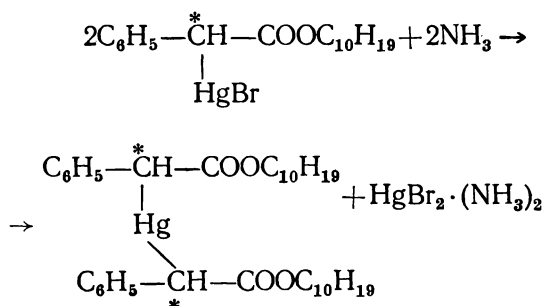
В 1953 г. была установлена стереохимия реакции электрофильного замещения, представляющей собой симметризацию ртутноорганических солей под действием аммиака [83, 84].



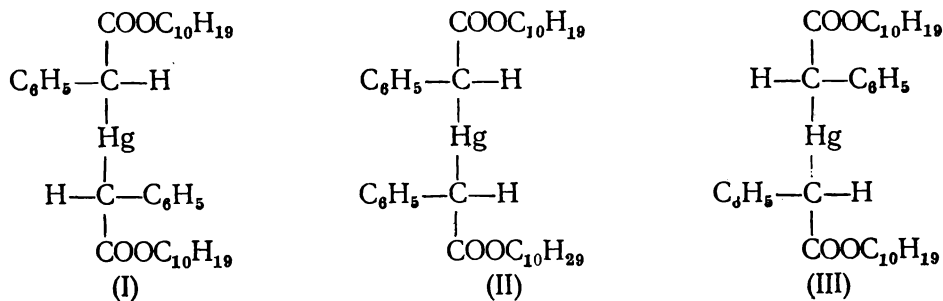
В качестве исходных соединений были использованы диастереомерные *l*-ментилловые эфиры α -броммеркурфенилуксусной кислоты. Эти соединения, содержащие атом ртути при асимметрическом атоме углерода*, легко получают при взаимодействии органических бромпроизводных с металлической ртутью [57, 83—86].



При симметризации одного из диастереомеров *l*-ментилового эфира α -броммеркурфенилуксусной кислоты:



формально возможно образование следующих изомеров симметричного α -меркурированного ментилового эфира фенилуксусной кислоты:



1. Если симметризация происходит с сохранением конфигурации при асимметрических атомах углерода в обеих молекулах исходного вещества, то возможно образование только одного изомера конечного

* Атом углерода, у которого протекает электрофильное замещение, дан жирным шрифтом.

симметричного ртутноорганического соединения (I или III в зависимости от конфигурации исходного вещества).

2. Если симметризация протекает с сохранением конфигурации одной молекулы исходного вещества и с рацемизацией второй молекулы, то возможно образование двух изомеров I и II или II и III в зависимости от исходного вещества.

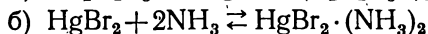
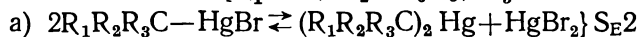
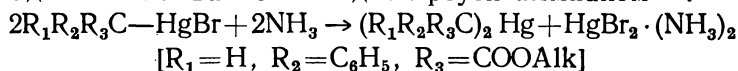
3. Если симметризация происходит с сохранением конфигурации одной молекулы исходного вещества и с обращением конфигурации второй молекулы, то возможно образование одного изомера (II) независимо от конфигурации исходного вещества*.

При проведении симметризации *l*-ментилового эфира α -броммеркурфенилуксусной кислоты с $[\alpha]_D^{18} = -86^\circ$ (диастереомер (I)) образуется один единственный изомер симметричного ртутноорганического соединения с $[\alpha]_D^{18} = -2^\circ$. При проведении симметризации *l*-ментилового эфира α -броммеркурфенилуксусной кислоты с $[\alpha]_D^{18} = -49^\circ$ (диастереомер (II)) образуется другое (также единственное) симметричное ртутноорганическое соединение с $[\alpha]_D^{18} = -8^\circ$.

Эти результаты показывают, что симметризация происходит с сохранением конфигурации при асимметрических атомах углерода у обеих молекул исходного вещества (вариант 1).

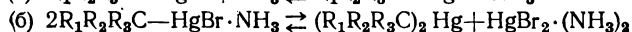
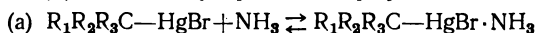
Лишним подтверждением этого вывода служат результаты реакции обоих симметричных диастереомеров с бромистым водородом [87, 88]. При взаимодействии симметричного соединения, имеющего $[\alpha]_D^{18} = -2^\circ$, с эквимолекулярным количеством спиртового бромистого водорода образуется *l*-ментильный эфир α -броммеркурфенилуксусной кислоты с $[\alpha]_D^{18} = -86^\circ$. При взаимодействии симметричного соединения, имеющего $[\alpha]_D^{18} = -8^\circ$, с эквимолекулярным количеством бромистого водорода образуется *l*-ментильный эфир α -броммеркурфенилуксусной кислоты с $[\alpha]_D^{18} = -49^\circ$ (см. стр. 186).

Кинетика электрофильного замещения. Изучение кинетики рассматриваемой реакции симметризации ртутноорганических солей под действием аммиака показало, что эта реакция обратима (доходит до конца лишь при определенном значительном избытке аммиака, замедляется добавками конечного ртутноорганического соединения) и имеет второй порядок по ртутноорганической соли и второй порядок по аммиаку [89]. Таким образом, механизм этой реакции — двухстадийный. Первая стадия — это бимолекулярное электрофильное замещение; вторая стадия — связывание галогидной ртути аммиаком**.



* Так как реакция симметризации явным образом протекает с затрагиванием асимметрического атома углерода только у одной из двух реагирующих молекул, три остальных формально возможных варианта (учитывающих затрагивание асимметрических атомов углерода обеих реагирующих молекул) не рассматриваются.

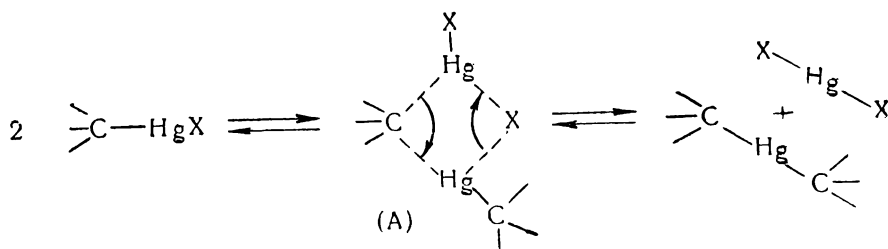
** Не исключена вероятность иного двухстадийного механизма, в котором первая стадия (а) — образование комплекса ртутноорганической соли с аммиаком, а вторая (б) — бимолекулярное электрофильное замещение:



S_E2-правило и механизм S_E2-реакций. Итак, на одних и тех же объектах (эфиры α-броммеркурфенилуксусной кислоты) была одновременно изучена стереохимия и кинетика реакции электрофильного замещения у насыщенного атома углерода.

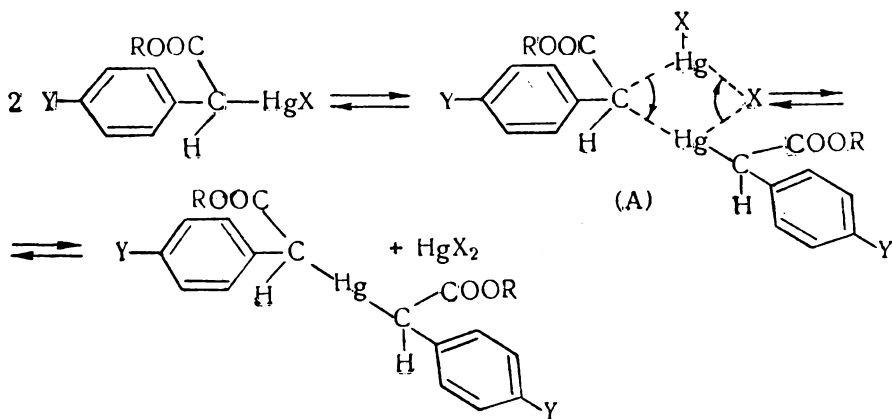
В результате этого было сформулировано подтвержденное впоследствии на других примерах правило: бимолекулярное электрофильное замещение у насыщенного атома углерода происходит с сохранением стереохимической конфигурации [88, 89].

Учитывая стереохимию и кинетику, механизм рассмотренных реакций можно изобразить следующей схемой:



На основании того, что рассматриваемые реакции являются бимолекулярными, протекают с сохранением конфигурации и идут в неполярных растворителях (без участия свободных ионов), можно сделать вывод, что активированный комплекс (A) в этих реакциях, по-видимому, имеет циклическую (четырёхзвенную) форму*. В связи с этим рассматриваемые S_E2-реакции должны быть отнесены к S_Ei-реакциям.

Влияние структурных факторов. Изучение влияния полярных факторов на скорость S_E 2-реакции было обстоятельно проверено на примере реакции симметризации (под действием аммиака) эфиров α-броммеркурфенилуксусной кислоты, имеющих различные заместители (Y) в бензольном кольце [90, 91].



* См., однако, [92, 93].

Таблица 4

Влияние заместителей Y на скорость реакции симметризации веществ
типа $YC_6H_4-CH(HgBr)-COOC_2H_5$

Y	NO ₂	J	Br	Cl	F	H	изо-C ₃ H ₇	CH ₃	трет-C ₄ H ₉
$K_2 \frac{мл}{моль \cdot сек}$	—	670	540	470	148	110	42	34	28

Природа заместителя Y оказывает существенное влияние на скорость симметризации, как это видно из величин соответствующих скоростей реакций.

Полученные результаты подчиняются уравнению Хаммета (рис. 6).

При $Y=NO_2$ реакция идет настолько быстро, что кинетику ее измерить невозможно.

Так как влияние заместителей Y на скорость рассматриваемой реакции, по-видимому, обусловлено чисто полярными факторами (без участия пространственных факторов), то из приведенных данных вытекает вывод, что оттягивание электронов от реакционного центра (насыщенного атома углерода) облегчает бимолекулярную реакцию электрофильного замещения (S_E2)*.

Этот факт свидетельствует о том, что даже при бимолекулярном замещении более важную роль может играть разрыв старой связи, а не образование новой.

Так как при достижении переходного состояния (A) разрывается не только старая связь C—Hg, но и старая связь Hg—Br, то можно было бы ожидать, что реакция симметризации будет протекать быстрее в том случае, когда друг с другом реагируют неодинаковые молекулы ртутноорганических солей, содержащие различные заместители в параположении бензольных колец. Если, например, Y — электроноакцепторный, а X — электронодонорный заместители, то

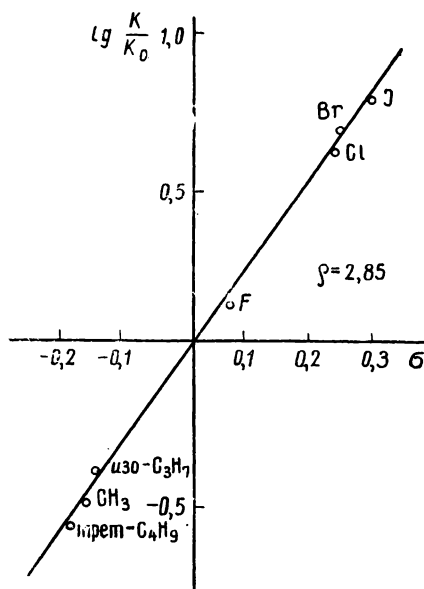
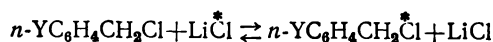


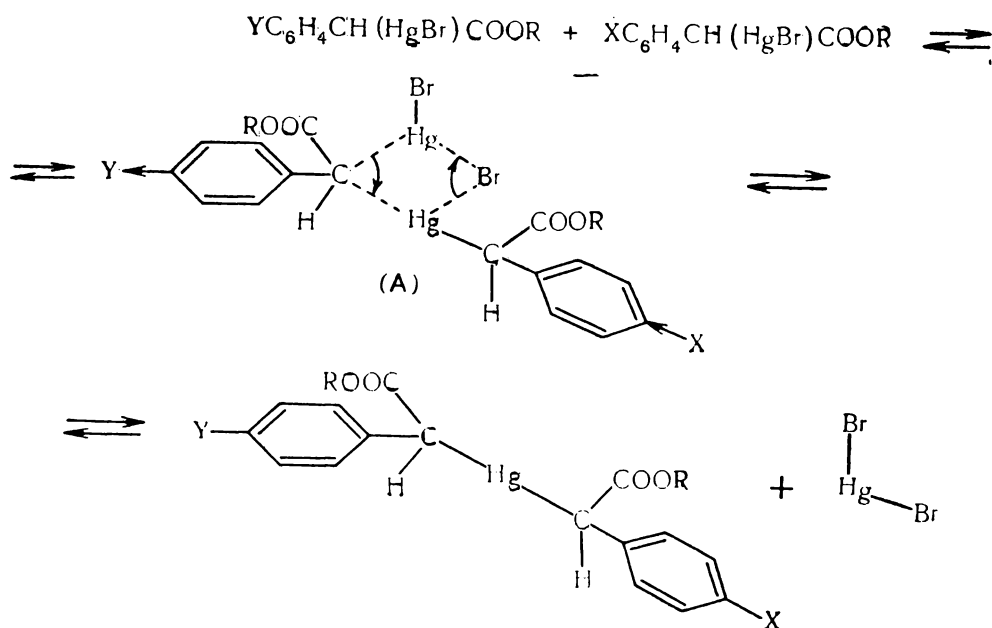
Рис. 6. Подчинение уравнению Хаммета результатов изучения кинетики реакции симметризации соединений типа $n = YC_6H_4CH(HgBr)COOC_2H_5$

* Естественно, что в случае бимолекулярного нуклеофильного замещения в аналогичных системах наблюдается обратная зависимость при сравнении влияния заместителей на скорость реакции. Так, например, в реакции изотопного обмена



которая является реакцией второго порядка, значение $K_2 \cdot 10^5$ для хлористого бензила ($Y=H$) равно 0,243, а для *n*-метилзамещенного ($Y=CH_3$) 2,32, т. е. почти в 10 раз больше [94].

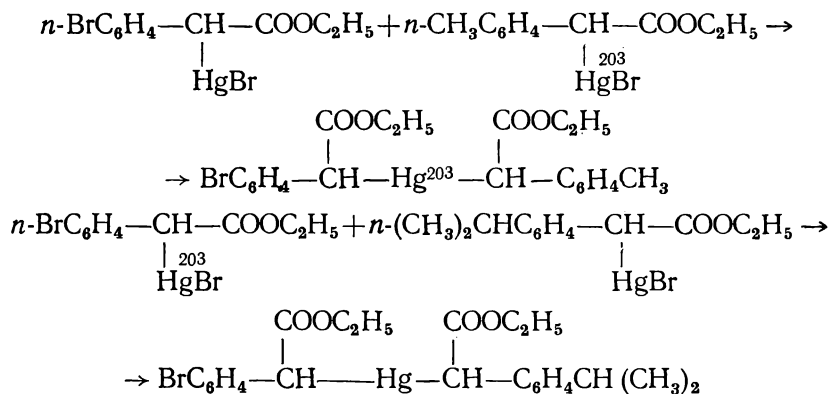
переходное состояние (A) будет достигаться легче, чем в случае реагирования одинаковых молекул. В первой из реагирующих молекул будет



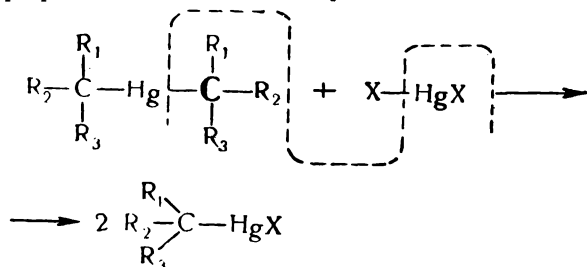
облегчен разрыв старой связи $C-Hg$, во второй — разрыв связи $Hg-Br$.

«Сосимметризация» рассматриваемого типа была проведена для случаев, когда заместители Y и X есть H и Cl ; H и Br ; CH_3 и H [82]. Рассчитывалась начальная скорость реакции. Во всех случаях суммарная скорость процесса была больше, чем скорость симметризации любого из индивидуальных веществ в такой же концентрации.

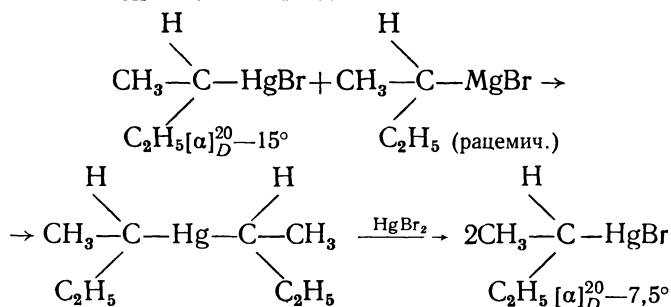
Подтверждением циклического переходного состояния типа (A) в реакции «сосимметризации» может служить то обстоятельство, что в молекулу образующегося симметричного соединения переходит преимущественно тот атом ртути, который ранее принадлежал молекуле исходной ртутноорганической соли с электронодонорным заместителем X , например:



Реакция симметричных ртутьорганических соединений с галоидной ртутью. Реакция симметричных ртутьорганических соединений типа $(R_1R_2R_3C)_2Hg$ с галоидной ртутью может служить другим примером реакции электрофильного замещения у насыщенного атома углерода.



Простейший случай такой реакции изучили Чарман, Хьюз и Ингольд [92] и почти одновременно Дженсен с сотр. [95]. Указанные авторы превратили оптически активный *втор*-бутилмеркурбромид в симметричную ди-*втор*-бутилртуть действием рацемического *втор*-бутилмагнийбромид, после чего, действуя на полученное симметричное соединение бромной ртутью, вновь получили *втор*-бутилмеркурбромид, но уже с вдвое меньшей активностью:

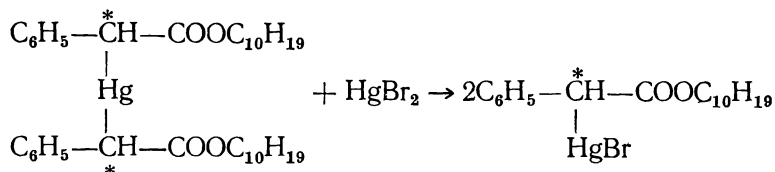


Из этих результатов следует, что реакция ди-*втор*-бутилртути с бромной ртутью протекает с сохранением конфигурации*.

Далее авторы изучили кинетику реакции и установили, что она имеет первый порядок по ди-*втор*-бутилртути и первый порядок по бромной ртути.

Таким образом, было подтверждено правило, согласно которому, реакции бимолекулярного электрофильного замещения у насыщенного атома углерода протекают с сохранением конфигурации.

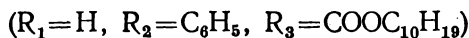
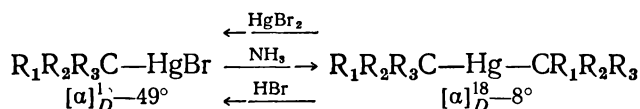
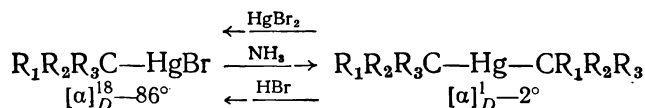
Сtereoхимия реакций симметричных ртутьорганических соединений с галоидной ртутью была изучена также на примере диастереомерных симметричных α -меркурированных *l*-ментоловых эфиров фенилуксусной кислоты [87]:



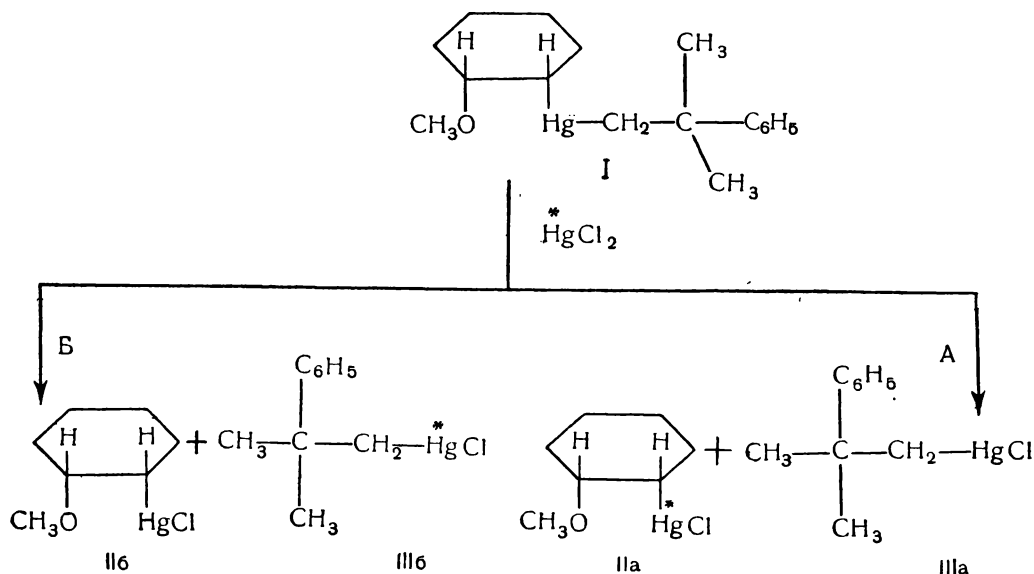
* Сохранение конфигурации также констатировано при проведении такого же цикла реакций с оптически активным 5-броммеркур-2-метилгексаном [96].

В обоих случаях констатируется сохранение конфигурации.

Таким образом, стереохимические отношения в реакциях симметризации и им обратных можно изобразить следующими схемами [87, 88]:



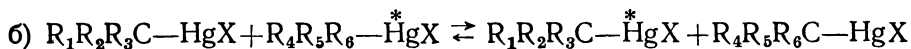
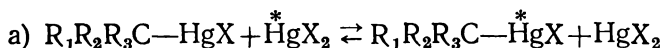
Уинстейн, Трэйлор и Гарнер [97] изучили взаимодействие *цис*-2-метоксициклогексил-неофилртути (I) в среде эфира при -5° с HgX_2 , содержащей радиоактивную ртуть Hg^{203} [97].

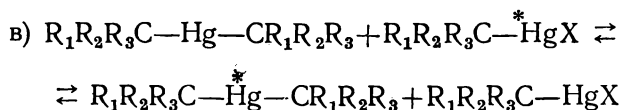


Из двух направлений реакции (A и B) первое представляет собой S_E -реакцию у асимметрического углеродного атома шестичленного кольца.

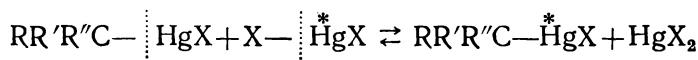
Эта реакция идет с сохранением конфигурации.

Электрофильные реакции изотопного обмена металлоорганических соединений. В последние годы найден и изучен ряд типов реакций изотопного обмена в ряду ртутьорганических соединений, которые представляют собой реакции электрофильного замещения у насыщенного атома углерода:



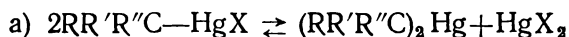


Реакции изотопного обмена ртутноорганических солей с галоидной ртутью могут служить примерами простейших реакций электрофильного замещения у насыщенного атома углерода



Бимолекулярное электрофильное замещение (S_E2). Результаты изучения кинетики этих реакций на примерах алкилмеркурбромидов [98], эфиров α-броммеркурфенилуксусной кислоты [60, 99] и других меркурированных оксосоединений [100], а также бензилмеркурхлорида [101] свидетельствуют о том, что указанные реакции в большинстве случаев протекают по механизму S_E2.

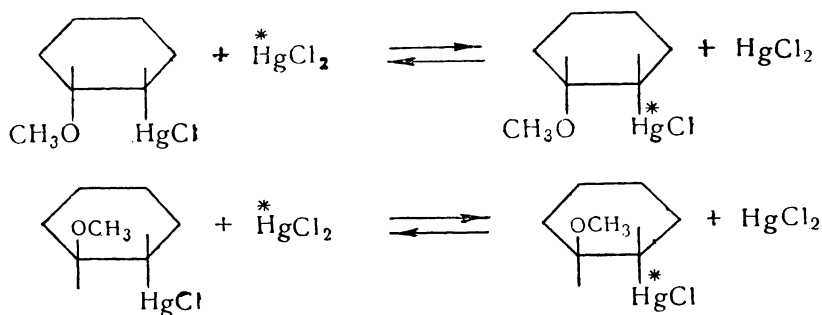
При изучении изотопного обмена алкилмеркурбромидов с бромной ртутью [98] установлен суммарный второй порядок реакции (порядок по каждому из компонентов не определялся). На основании этих результатов был предложен общий механизм изотопного обмена рассматриваемого типа:



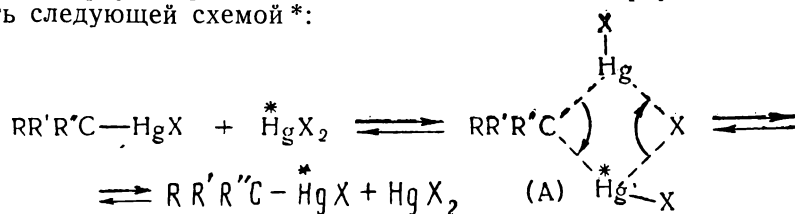
Вероятно, в принципе такой механизм возможен. Однако, поскольку порядок по каждому из компонентов рассматриваемой реакции не определялся, не представляется возможным сделать выбор между этим двухстадийным механизмом (где S_E2-стадия а) и механизмом простого бимолекулярного замещения, при котором порядок по каждому из компонентов должен быть равен единице.

В тех случаях, когда был определен порядок по каждому из компонентов [100, 101], он оказался равным единице и для ртутноорганической соли и для галоидной ртути; таким образом, в этих случаях вышеприведенный двухстадийный механизм оказался неверным.

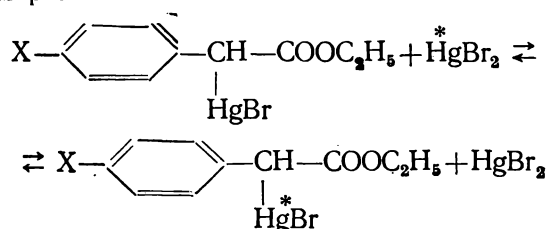
Сtereoхимия рассматриваемой реакции изотопного обмена была изучена на примере взаимодействия *цис*- и *транс*-2-метоксициклогексилмеркурхлоридов. При этом оказалось, что оба изомера вступают в реакцию с сулемой, меченной Hg²⁰³, с сохранением геометрической конфигурации [102]:



Учитывая кинетику и стереохимию, S_E2 -механизм реакций изотопного обмена ртутноорганических солей с галогидной ртутью можно изобразить следующей схемой*:



Мономолекулярное электрофильное замещение. Необходимо иметь в виду, что механизм рассматриваемой реакции может изменяться при изменении реакционной среды. Это было впервые показано [103] на следующем примере:

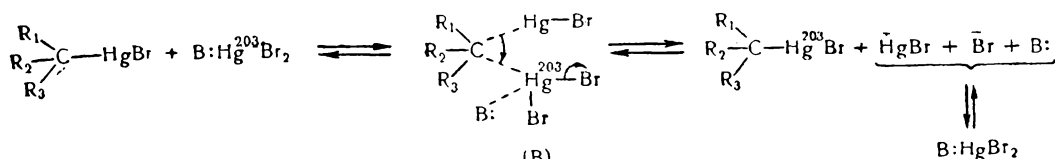


В пиридине реакция имеет суммарный второй кинетический порядок (первый по каждому из компонентов). В этом случае, как и во всех ранее описанных, — это бимолекулярная реакция электрофильного замещения (S_E2).

При переходе к 70%-ному водному диоксану кинетика реакции меняется. Она имеет первый порядок по этиловому эфиру α -броммеркурилукусусной кислоты и нулевой порядок по бромной ртути. Изменение кинетики указывает на изменение механизма реакции. По-видимому, в этих условиях первая медленная стадия реакции представляет собой ионизацию с образованием ионной пары**.

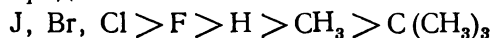


* Изображенное на этой схеме циклическое переходное состояние в реакциях рассматриваемого типа тем более вероятно, чем менее полярна растворитель. В полярных растворителях, например в пиридине, нельзя считать исключенной возможность нециклического переходного состояния типа (B).

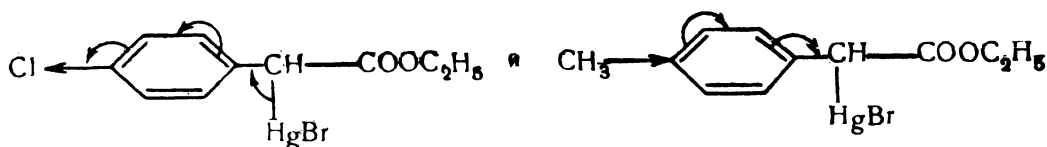


** Представление об ионных парах развито Уинстейном [104]. Согласно этим представлениям анион и катион, образующиеся в определенных условиях в результате ионизации, не независимы друг от друга, а образуют единое целое — ионную пару, которая более реакционноспособна, чем исходное соединение. Естественно, что в этих случаях следует отличить ионизацию от диссоциации, так как в результате диссоциации образуются свободные ионы.

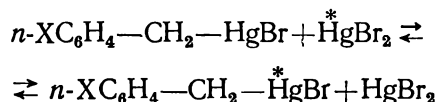
Заместители X по ускоряющему действию на реакцию располагаются в следующий ряд:



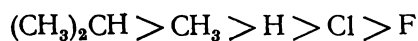
Такая зависимость скорости реакции от характера заместителей X вполне согласуется с механизмом $S_E 1$. Действительно, электроотрицательные заместители X, оттягивая электроны, должны облегчать образование ионной пары и тем ускорять реакцию. Влияние же электроположительных заместителей будет приводить к увеличению электронной плотности у α -углеродного атома и затруднению ионизации C—Hg-связи



Влияние заместителей на $S_E 2$ -реакцию иное. Так, например, в случае $S_E 2$ -реакции изотопного обмена типа [101]



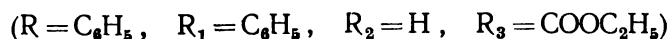
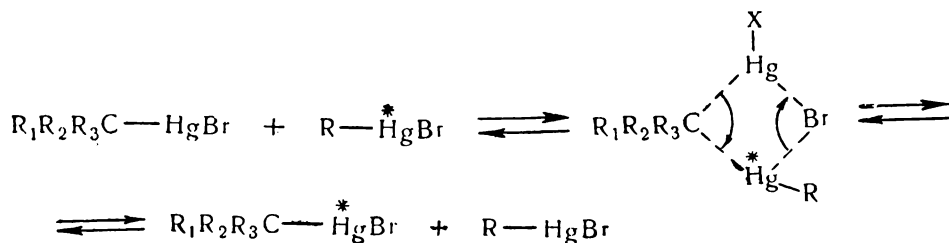
заместители X по ускоряющему влиянию на реакцию располагаются в следующий ряд:



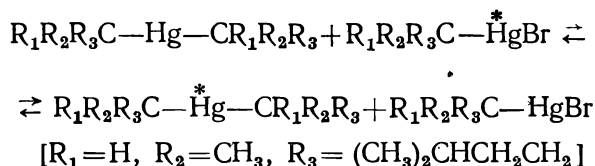
Рассмотренная выше реакция изотопного обмена этилового эфира α -броммеркурфенилуксусной кислоты легко протекает по механизму $S_E 1$ в диметилсульфоксиде, обладающем высокой ионизирующей способностью.

Скорость реакции изотопного обмена ртутноорганических солей с галоидной ртутью возрастает с увеличением основных свойств растворителя. Как было показано на примере реакций в диметилформамиде [105], такое возрастание скорости по крайней мере отчасти объясняется тем, что в реакции участвуют не мало полярные молекулы галоидной ртути, а комплексы галоидной ртути с основанием, по-видимому, более электрофильные, чем галоидная ртуть.

Известен пример реакции изотопного обмена между молекулами различных ртутноорганических солей [106], проведенной в пиридине при 60°. Реакция имеет первый порядок по каждому из компонентов и, по-видимому, протекает по $S_E 2$ -механизму

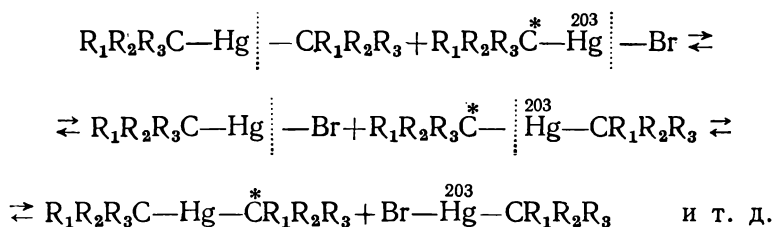


Стереохимическое и кинетическое изучение реакции



показало, что ее элементарный акт заключается в замене атома Br в молекуле ртутноорганической соли на радикал $R_1R_2R_3C$ из молекулы симметричного ртутноорганического соединения [107].

Радикалы переходят с одного атома ртути на другой со строгим сохранением конфигурации*

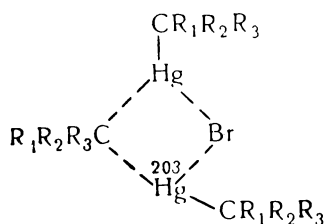


Между степенью изотопного обмена (F) и степенью перераспределения радикалов (F') существует строгое соответствие, выражаемое уравнением

$$\ln(1-F') = \frac{2A+B}{2(A+B)} \ln(1-F)$$

(A — концентрация $R_1R_2R_3C-Hg-CR_1R_2R_3$,
 B — концентрация $R_1R_2R_3C-HgBr$).

Переходное состояние рассматриваемой реакции имеет, по-видимому, форму обычного четырехзвенного цикла:



Пользуясь вышеприведенным уравнением, можно, экспериментально определив степень перераспределения радикалов (F'), вычислить степень изотопного обмена (F) в данный момент реакции; наоборот, зная степень изотопного обмена, можно вычислить степень перераспределения радикалов.

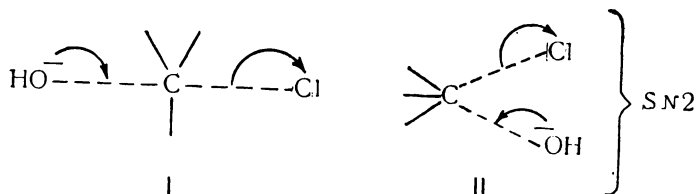
Прекрасное совпадение рассчитанных и экспериментально найденных величин свидетельствует о том, что каждый элементарный акт реакции бимолекулярного электрофиль-

* Совершенно аналогичная работа (на примере втор-бутильных ртутноорганических соединений) несколько позднее опубликована Ингольдом с сотр. [93].

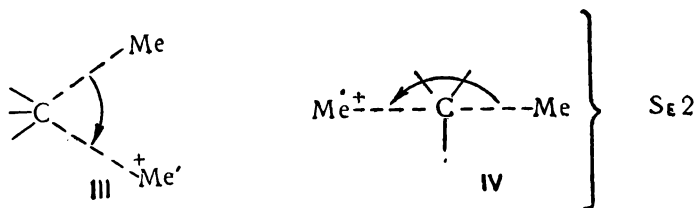
ного замещения происходит с сохранением стереохимической конфигурации.

О границах применимости S_N2 -правила и о S_N1 -правиле. Прежде чем закончить рассмотрение механизма реакций бимолекулярного электрофильного замещения у насыщенного атома углерода, важно попытаться ответить на следующий естественный вопрос: имеет ли введенное на основании изучения реакционной способности только ртутьорганических соединений S_N2 -правило общий характер.

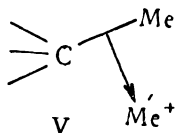
Как известно, обращение конфигурации при S_N2 -реакциях у насыщенного атома углерода обусловлено тем, что из двух возможных переходных состояний (I) и (II) первое энергетически более выгодно:



Аналогичным образом из двух возможных переходных состояний (III) и (IV) в S_N2 -реакциях состояние (III) должно быть более предпочтительным в энергетическом отношении (не говоря уже о часто возможной стабилизации за счет образования цикла; стр. 182).



Проводя аналогию с π -комплексами (стр. 228), можно было бы предполагать, что переходное состояние III возникает из предварительного образующегося σ -комплекса V:



Однако, в отличие от π -комплексов, пока нет никаких экспериментальных доказательств существования таких σ -комплексов; с другой стороны, трудно возразить против предположения, что образованию переходного состояния III предшествует атака катионом Me'^+ связи C—Me, так сказать, в смысле гипотетического σ -комплекса V.

Что же касается пространственных факторов, то они мало благоприятны для сохранения конфигурации в случае ртутьорганических соединений в связи с большим ковалентным и ван-дер-ваальсовым радиусом атома ртути. Таким образом, пространственный фактор, затрудняющий достижение переходного состояния III, не может изменить

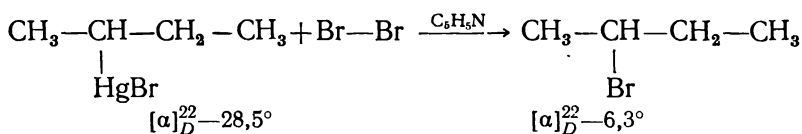
стереохимического результата реакции даже в случае весьма объемистых Me и Me'.

Из вышеизложенного следует, что правило о сохранении конфигурации в S_E 2-реакциях должно иметь довольно общий характер.

Хотя для сформулирования S_E 1-правила недостает кинетических исследований, все же уже сейчас, на основании работ Крама (стр. 178), можно предполагать, что S_E 1-реакции должны протекать с рацемизацией, сопровождаемой частичным обращением конфигурации, возрастающим по мере увеличения концентрации (и силы) электрофильного реагента, взаимодействующего с данной молекулой.

Электрофильное замещение ртути на галогид. Дженсен [95] изучил стереохимию реакции ртутноорганических соединений с бромом.

Реакция оптически активного 2-броммеркурбутана с бромом в пиридине при температурах —40 и —65° протекает с образованием оптически активного 2-бромбутана.



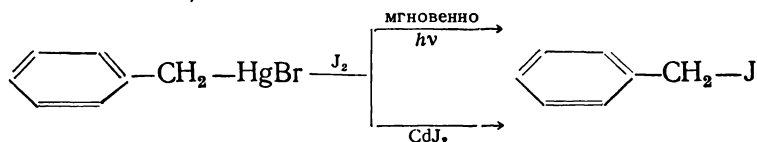
Наиболее вероятно, что эта реакция идет с сохранением стереохимической конфигурации и является реакцией электрофильного замещения у асимметрического атома углерода.

Этот вывод подтверждается тем фактом, что в неполярных растворителях, например в сероуглероде, т. е. в условиях, благоприятствующих радикальной реакции, замещение ртути на бром происходит с рацемизацией: образуется неактивный 2-бромбутан.

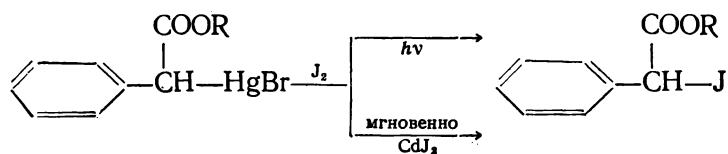
Во всех описанных случаях, когда изучалась кинетика электрофильной реакции [108], последняя оказалась бимолекулярной (S_E2).

Скорости электрофильной и радикальной реакции галогидов с ртутноорганическими соединениями существенно зависят от структуры последних [109].

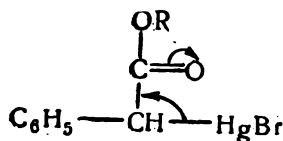
Так, например, радикальная (фотохимическая) реакция бензилмеркурбромида с йодом в четыреххлористом углероде идет мгновенно, а гетеролитическая реакция в присутствии йодистого кадмия идет с вполне измеримой скоростью (реакция имеет первый порядок по каждому из компонентов):



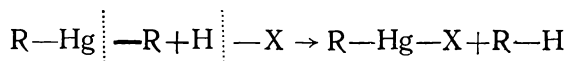
Эфиры α-броммеркурфенилуксусной кислоты, напротив, мгновенно реагируют с йодом гетеролитически (в присутствии йодистого кадмия) и довольно медленно — радикально (первый порядок по йоду, нулевой — по ртутноорганической соли):



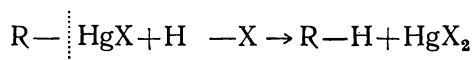
Большая скорость электрофильной реакции в этом случае по сравнению с бензилмеркурбромидом, по-видимому, объясняется тем обстоятельством, что сопряжение связи ртуть—углерод с карбонильной группой облегчает гетеролитический разрыв этой связи.



Электрофильное замещение ртути на водород. Полностью замещенные ртутноорганические соединения легко реагируют как с минеральными, так и карбоновыми кислотами, образуя ртутноорганические соли:

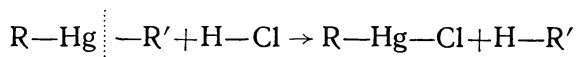


Ртутноорганические соли более устойчивы; они разлагаются только минеральными кислотами:



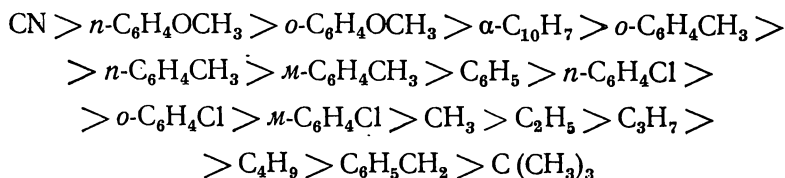
Стереохимия реакций этого типа не изучена, но по их кинетике опубликовано довольно много работ [110—117].

Реакция несимметричных полностью замещенных ртутноорганических соединений с соляной кислотой была использована Харашем [118] для установления ряда электроотрицательностей органических радикалов



(R' — более электроотрицательный, чем R).

Ниже приведен ряд Хараша, в котором радикалы расположены слева направо по мере убывания их электроотрицательности:



ЛИТЕРАТУРА

1. Hughes E., Ingold C., Patel C. J. Chem. Soc., 526, 1933.
2. Hughes E., Ingold C., Shapiro U. J. Chem. Soc., 225, 1936; 1177, 1937.
3. Hughes E. J. Chem. Soc., 225, 1935; Cooper K., Hughes E. J. Chem. Soc., 1183, 1937.
4. Bateman L., Cooper K., Hughes E., Ingold C. J. Chem. Soc., 925, 1940.
5. Hughes E. Trans. Faraday Soc., 37, 612, 1941.

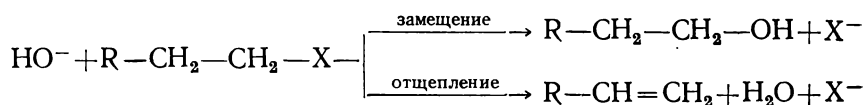
6. Olivier S., Weber Rec. Trav. Chim., **53**, 869, 891, 1934.
7. Ward A. J. Chem. Soc., 2285, 1927; Farinacci N., Hammet L. J. Amer. Chem. Soc., **59**, 2542, 1937; Bateman L., Hughes E., Ingold C. Ibid., **60**, 380, 1938; Hughes E., Ingold C., Taher N. J. Chem. Soc., 949, 1940; Church M., Hughes E., Ingold C. Ibid., 966, 1940.
8. Gleave J., Hughes E., Ingold C. J. Chem. Soc., 236, 1935.
9. Bateman L., Hughes E. J. Chem. Soc., 1187, 1937; 935, 1940.
10. Bateman L., Church M., Hughes E., Ingold C., Taher N. J. Chem. Soc., 979, 1940.
11. Olson A., Halford R. J. Amer. Chem. Soc., **59**, 2644, 1937.
12. Bateman L., Hughes E., Ingold C. J. Chem. Soc., 881, 1938.
13. Walden P. Ber., **28**, 1287, 2766, 1895; Walden P. Optische Umkehrerscheinungen. Vieweg, Braunschweig, 1919.
14. Fischer E. Ber., **40**, 489, 1907.
15. Walden P. Ber., **30**, 3146, 1897.
16. McKenzie A., Clough. J. Chem. Soc., **97**, 1016, 2564, 1910.
17. Senter G. и др. Ibid., **107**, 638, 1915; **109**, 1091, 1916 и последующие публикации.
18. Kenyon J., Phillips H. с сопр. J. Chem. Soc., **123**, 44, 1923; **127**, 399, 2564, 1925; 1700, 1929; **173**, 1933; 1663, 1935.
19. Mills J. A., Klyne W. The Correlation of Configurations. В сб. Klyne W. Progress in Stereochemistry. London, 1954, p. 177.
20. Hughes E., Juliusberger F., Masterman S., Topley B., Weiss J. J. Chem. Soc., 1525, 1935; Hughes E., Juliusberger F., Scott A., Topley B., Weiss J. J. Chem. Soc., 1173, 1936; Cowdrey W., Hughes E., Nevell T., Wilson C. J. Chem. Soc., 209, 1938.
21. Hughes E., Ingold C., Scott A. J. Chem. Soc., 1201, 1937.
22. Hughes E., Ingold C., Masterman S. Ibid., 1196, 1937; Hughes E., Ingold C., Martin R., Meigh D. Nature, **166**, 679, 1950.
23. Cowdrey W., Hughes E., Ingold C., Masterman S., Scott A. J. Chem. Soc., 1252, 1937.
24. Bean C., Kenyon J., Phillips H. J. Chem. Soc., 303, 1936; Winstein S. J. Amer. Chem. Soc., **61**, 1635, 1939.
25. Winstein S., Lucas H. J. Amer. Chem. Soc., **61**, 1576, 2845, 1939.
26. Cowdrey W., Hughes E., Ingold C., Masterman S., Scott A. J. Chem. Soc., 1266, 1937.
27. Frankland P. J. Chem. Soc., **103**, 717, 1913.
28. Kenyon J., Phillips H. J. Chem. Soc., 415, 1930.
29. Swain C. G. J. Amer. Chem. Soc., **70**, 119, 1948.
30. Swain C. G., Eddy R. W. Ibid., **70**, 2989, 1948.
31. Swain C. G. Ibid., **72**, 2794, 1950.
32. Swain C. G., Langsdorf N. P. Ibid., **73**, 2813, 1951.
33. Swain C. G., Kreevoy M. Ibid., **77**, 1122, 1955.
34. Swain C. G., Mosely R. Ibid., **77**, 3727, 1955.
35. Swain C. G., Mosely R., Sown D. Ibid., **77**, 3731, 1955.
36. Swain C. G., Dittmer D., Kaiser L. Ibid., **77**, 3737, 1955.
37. Hawthorne M., Cram D. Ibid., **76**, 3451, 1954.
38. Hughes E., Ingold C., Mok S., Patai S., Pocker I. J. Chem. Soc., 1220, 1957.
39. Hughes E., Ingold C., Patai S., Pocker I. Ibid., 1230, 1957.
40. Hughes E., Ingold C., Mok S., Patai S., Pocker I. Ibid. 1265, 1957.
41. Hughes E., Ingold C., Mok S., Pocker I. Ibid., 1238, 1957.
42. Hughes E., Ingold C., Patai S., Pocker I. Ibid., 1256, 1957.
43. Pocker I. Ibid., 1279, 1957.
44. Hudson R., Saville B. Ibid., 4130, 1955.
45. Hughes E., Ingold C., Mackie J. J. Chem. Soc., 3173, 3177, 1955.
46. Fowden L., Hughes E., Ingold C. Ibid., 3187, 3193, 1955.
47. Mare P. J. Chem. Soc., 3180, 3196, 1955.
48. Fowden L., Hughes E., Ingold C., Mackie J. Ibid., 3200, 1955.
49. Титов А. И. Усп. химии, **22**, 881, 1952.
50. Толчиев А. В. Нитрование углеводов и других органических соединений. Изд-во АН СССР, 1956. То же на английском Pergamon Press, 1959.
51. Толчиев А. В. Record of Chem. Prog., **22**, 231, 1961; см. также ДАН СССР, **67**, 297, 1949; **123**, 696, 1958; **123**, 464, 1958.

50. Коновалов М. И. ЖРФХО, 25, 472, 1893; Ber., 26, 878, 1893.
51. Наметкин С. С., Нифонтова С. С. и др. ДАН СССР, 70, 241, 1950.
52. Asinger F., Geiseler G., Hoppe M. Ber., 90, 114, 1957.
53. Asinger F., Geiseler G., Lane P. Ber., 90, 485, 1957.
54. Asinger F., Geiseler G., Wirth W. D. Ber., 90, 1987, 1957.
55. Asinger F., Geiseler G., Schultze H. J. Ber., 92, 347, 1959.
56. Brown H., Kharasch M., Chao T. J. Amer. Chem. Soc., 62, 3435, 1940.
57. Несмеянов А. Н., Реутов О. А., Поддубная С. С. Изв. АН СССР, ОХН, 649, 1953.
58. Kharasch M. S., Engelman F., Urry W. H. J. Amer. Chem. Soc., 65, 2428, 1943.
59. Реутов О. А., Кноль П., Ян-цей У. ДАН СССР, 120, 1052, 1958.
60. Реутов О. А. Изв. АН СССР, ОХН, 684, 1958; Reutow O. A. Angew. Chemie, Nr. 6, 198, 1960.
61. Бродский А. И. Химия изотопов. Изд-во АН СССР, М., 1957, гл. 7.
62. Миклухин Г. П. ДАН СССР, 70, 437, 1950; ЖФХ, 25, 688, 1951.
63. Несмеянов А. Н., Курсанов Д. Н., Печерская К. А., Парнес З. Н. Изв. АН СССР, ОХН, 592, 1949; Несмеянов А. Н., Курсанов Д. Н., Смолина Т. А., Парнес З. Н. Там же, 598, 1949.
64. Курсанов Д. Н., Парнес З. Н., Смолина Т. А. Изв. АН СССР, ОХН, 512, 1950.
65. Курсанов Д. Н., Парнес З. Н. ДАН СССР, 91, 1125, 1953; 99, 265, 1954; 103, 847, 1955.
66. Сеткина В. Н., Курсанов Д. Н., Стерлингов О. Д., Либерман А. Л. ДАН СССР, 85, 1045, 1952; Изв. АН СССР, ОХН, 1035, 1953.
67. Otvos I. W., Stevenson D. P., Wagner C. D., Beeck O. J. Amer. Chem. Soc., 73, 5741, 1951; 74, 3269, 1952.
68. Gold V., Satchell D. P. N. Quart. Rev. Chem. Soc. London, 9, 1955.
69. Миклухин Г. П. Усп. химии, 17, 663, 1948.
70. Burwell R. L., Gordon G. S. J. Amer. Chem. Soc., 70, 3128, 1948; 71, 2355, 1949; Burwell R. L., Scott R. B., Maury L. G., Hussey A. S. Ibid., 76, 5822, 1954.
71. Реутов О. А., Шаткина Т. Н. ДАН СССР, 133, 606, 1960.
72. Курсанов Д. Н. Укр. хим. журнал, 22, 34, 1956.
- 72a. Coe J. S., Gold V. J. Chem. Soc., 4185, 1960.
73. Cram D. J., Allinger J., Langemann A. Chem. and Ind., 919, 1955.
74. Cram D. J., Langemann A., Allinger J., Kopecky K. R. J. Amer. Chem. Soc., 81, 5740, 1959.
75. Cram D. J., Hauck F., Langemann A. Ibid., 81, 5750, 1959.
76. Cram D. J., Kopecky K. R., Hauck F., Langemann A. Ibid., 81, 5754, 1959.
77. Cram D. J., Langemann A., Lwowski W., Kopecky K. R. Ibid. 81, 5760, 1959.
78. Cram D. J., Hauck F., Kopecky K. R., Nielson W. D. Ibid., 81, 5767, 1959.
79. Cram D. J., Mateos J. L., Hauck F., Langemann A., Kopecky K. R. Ibid., 81, 5774, 1959.
80. Cram D. J., Kingsbury Ch. A., Langemann A. Ibid., 81, 5785, 1959.
81. Cram D., Kingsbury Ch., Rickborn B. J. Amer. Chem. Soc., 81, 5835, 1959.
82. Реутов О. А. Bildungsmechanismus der Metall-Kohlenstoff-Bindung und über die Reaktionsfähigkeit metallorganischer Verbindungen der Schwermetalle. Plenarvortrag auf dem XVII. Internationalen Kongreß für Reine und Angewandte Chemie in München, 1959; Angew. Chemie, 72, Nr. 6, 198, 1960.
83. Несмеянов А. Н., Реутов О. А., Поддубная С. С. ДАН СССР, 88, 483, 1953.
84. Несмеянов А. Н., Реутов О. А., Поддубная С. С. Изв. АН СССР, ОХН, 850, 1953.
85. Реутов О. А., Беспрозванный М. А. ДАН СССР, 80, 765, 1951.
86. Реутов О. А., Несмеянов А. Н. Изв. АН СССР, ОХН, 657, 1953.
87. Несмеянов А. Н., Реутов О. А., Ян-цей У., Цзинь-чжу Лу. Изв. АН СССР, ОХН, 1328, 1958.
88. Reutow O. A. Angew. Chemie, 69, 688, 1957.
89. Реутов О. А., Белецкая И. П., Мардалейшвили Р. Е. ДАН СССР, 116, 617, 1957; Журн. физ. хим., 33, 152, 1962, 1959.
90. Реутов О. А., Белецкая И. П. ДАН СССР, 131, 853, 1960.

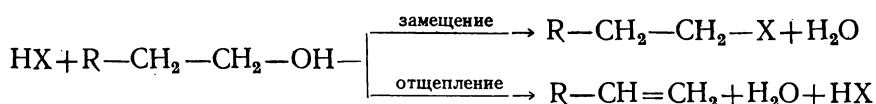
91. Реутов О. А., Белецкая И. П., Артамкина Г. А. Кинетика и катализ. Изд-во АН СССР, 1960, стр. 55.
92. Charman H. B., Hughes E. D., Ingold C. J. Chem. Soc., **2523**, 2530, 1959.
93. Charman H. B., Hughes E. D., Ingold C. K., Thorpe F. G. J. Chem. Soc., 1121, 1961.
94. Chalton I., Ehghes E. J. Chem. Soc., 855, 1956.
95. Jensen F. R. J. Amer. Chem. Soc., **82**, 2469, 1960; Jensen F. R., Whipple L. D., Wedegaertner D. K., Landgrebe J. A. Ibid., **82**, 2466, 1960.
96. Реутов О. А., Углова Э. В. Изв. АН СССР, ОХН, **757**, 1691, 1959.
97. Winstein S., Traylor T. G., Garner C. S. J. Amer. Chem. Soc., **77**, 3741, 1955.
98. Нефедов В. Д., Синотова Е. Н. Сб работ по радиохимии. Изд-во ЛГУ, 1955, стр. 110—113; ЖФХ, **30**, 2356, 1956.
99. Реутов О. А., Янцей У., Белецкая И. П. «Кинетика и катализ». Изд-во АН СССР, 1960, стр. 43.
100. Реутов О. А., Соколов В. И., Белецкая И. П. Изв. АН СССР, ОХН, 1213, 1961; 1217, 1961.
101. Реутов О. А., Смолина Т. А. и Калявин В. А. ДАН СССР, **139**, 389, 1961; ЖФХ, **34**, 119, 1962.
102. Несмеянов А. Н., Реутов О. А., Кнолль П. ДАН СССР, **118**, 1052, 1958.
103. Реутов О. А., Соколов В. И., Белецкая И. П. ДАН СССР, **136**, 631, 1961; Изв. АН СССР, ОХН, 1427, 1961.
104. Young W. G., Winstein S., Goering H. L. J. Amer. Chem. Soc., **73**, 1958, 1951; Winstein S. с сопр. J. Amer. Chem. Soc., **74**, 1154, 2165, 1952; **76**, 2597, 1954; **78**, 328, 2763, 1956; **80**, 169, 459, 1958; Winstein S., Gall J. S. Tetrahedron Letters, No. 2, 31, 1960; Winstein S., Gall J. S., Hojo M., Smith S. J. Amer. Chem. Soc., **82**, 1010, 1960.
105. Реутов О. А., Соколов В. И., Белецкая И. П. Изв. АН СССР, ОХН, 1561, 1961.
106. Реутов О. А., Хун-вэн Ху, Белецкая И. П., Смолина Т. А. ЖФХ, **35**, 2424, 1961.
107. Реутов О. А., Карпов Т. П., Углова Э. В., Малянов В. А. ДАН СССР, **134**, 360, 1960; Tetrahedron Letters, No. 19, 6, 1960.
108. Белецкая И. П., Реутов О. А., Гурьянова Т. П. Изв. АН СССР, ОХН, 1589, 1961; 1997, 1961; 2178, 1961; Белецкая И. П., Реутов О. А. и Азизян Т. А. Изв. АН СССР, ОХН, 223, 1962; Белецкая И. П., Азизян Т. А. и Реутов О. А. Изв. АН СССР, ОХН, 424, 1962.
109. Реутов О. А., Белецкая И. П. Изв. АН СССР, ОХН, № 9, 1960.
110. Marvel C. S., Calvery H. O. J. Amer. Chem. Soc., **45**, 820, 1923.
111. Kharasch M. S., Swartz S. J. Org. Chem., **3**, 405, 1939.
112. Whitmor F. C., Bernstein H. J. Amer. Chem. Soc., **60**, 2626, 1938.
113. Corvin A. H., Kaufman F. J. Amer. Chem. Soc., **77**, 6280, 1955.
114. Winstein S., Traylor T., Garner C. J. Amer. Chem. Soc., **77**, 3741, 1955.
115. Winstein S., Traylor T. J. Amer. Chem. Soc., **78**, 2597, 1956.
116. Kreevoy M. M. J. Amer. Chem. Soc., **79**, 5227, 1957.
117. Dessy R., Reynolds F., Zin Joung Kim. J. Amer. Chem. Soc., **81**, 2683, 1959.
118. Kharasch M. S. с сопр. J. Amer. Chem. Soc., **47**, 1948, 1925; **48**, 3130, 1926; **54**, 674, 1932; J. Org. Chem., **3**, 347, 405, 409, 1938.

РЕАКЦИИ ОТЩЕПЛЕНИЯ

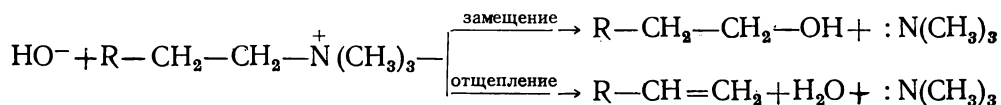
Реакции нуклеофильного замещения у насыщенного углеродного атома в большинстве случаев сопровождаются реакциями отщепления (элиминирования), приводящими к образованию олефинов. В качестве примеров можно привести взаимодействие галоидных алкилов со щелочами



взаимодействие спиртов с минеральными кислотами



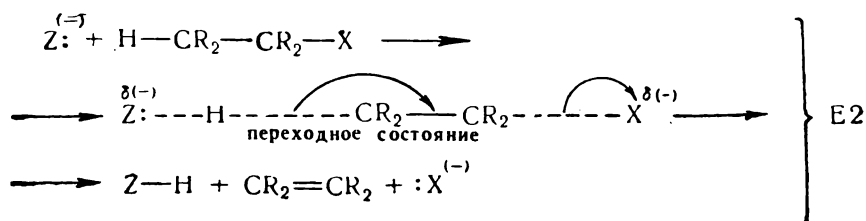
и разложение четвертичных аммониевых оснований



Во многих случаях, как например при разложении четвертичных аммониевых оснований, отщепление является преобладающей реакцией. То, что реакции отщепления протекают одновременно с реакциями нуклеофильного замещения, наводит на мысль об общем механизме этих реакций. Справедливость такого предположения была подтверждена специальными исследованиями [1].

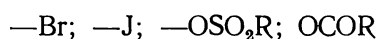
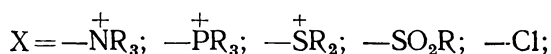
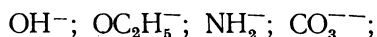
БИМОЛЕКУЛЯРНЫЙ МЕХАНИЗМ

Бимолекулярному замещению $\text{S}_{\text{N}}2$ соответствует бимолекулярное отщепление $\text{E}2$: приближающийся реагент Z , который обладает нуклеофильным (в частности, основным) характером, способствует отщеплению протона, в то время как электроноакцепторная группа X одновременно удаляется с (ранее поделенной) электронной парой:

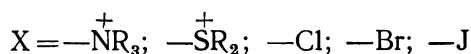
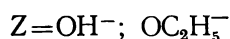


Изогнутые стрелки показывают перемещение электронных пар, ранее осуществлявших ковалентные связи.

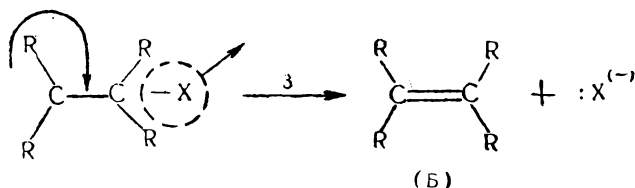
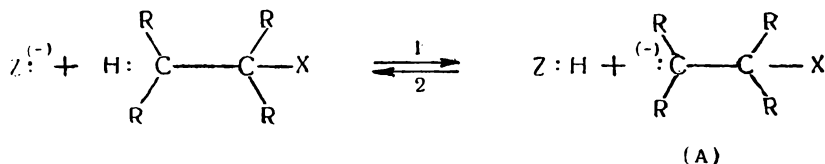
В этой реакции реагент Z и уходящий заместитель X не обязательно должны быть отрицательными ионами, как это видно из перечисленных значений Z и X:



Бимолекулярный механизм E2 был доказан кинетически для случаев

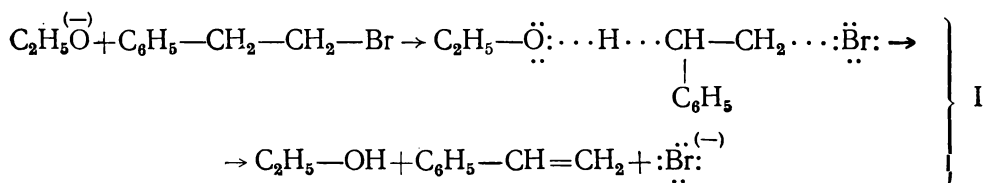


В реакциях отщепления этого типа, протекающих под влиянием реагентов основного характера, процесс начинается с атаки основанием β -водородного атома. В результате этого должен возникнуть промежуточный карбанион (А), при отщеплении от которого группы X с электронной парой, осуществлявшей связь C—X, образуется олефин (Б):

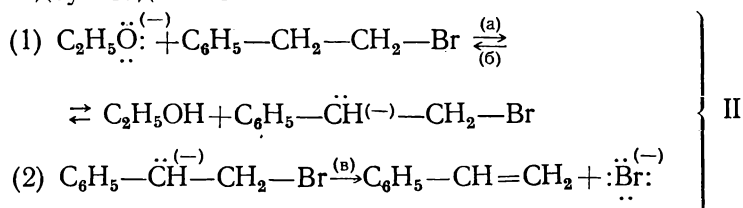


В действительности такой процесс протекает не по стадиям (с образованием карбаниона как кинетически независимой частицы), а непрерывно, что доказано исследованием изотопным методом реакции (кинетически второго порядка) получения стирола из β -бромэтилбензола под действием этилата натрия в $\text{C}_2\text{H}_5\text{OD}$ [2].

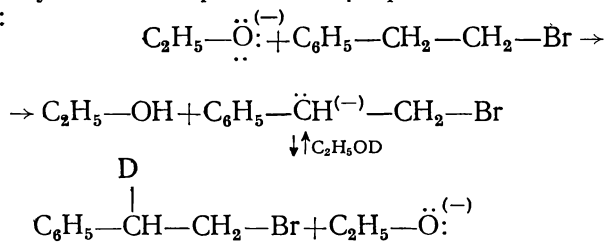
Для этой реакции можно предположить как одностадийный



так и двухстадийный механизм:



Так как в последнем случае стадия I должна быть обратимой, то образующийся карбанион может реагировать с $\text{C}_2\text{H}_5\text{OD}^*$, в результате чего не вступивший в реакцию β -бромэтилбензол должен содержать дейтерий:

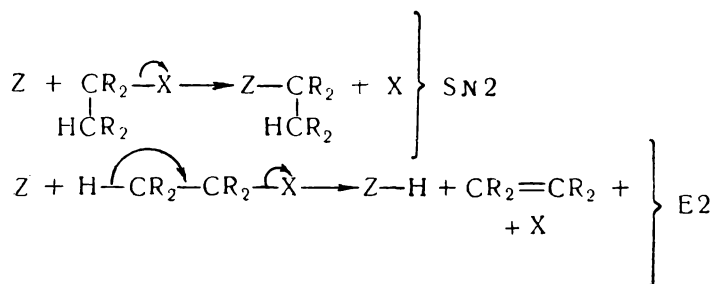


Если же реакция протекает по механизму I, то непрореагировавшее бромпроизводное не должно содержать дейтерия.

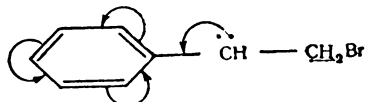
Эксперимент показал, что после проведения реакции отщепления бромистого водорода на 50% оставшийся β -бромэтилбензол дейтерия не содержит.

Таким образом доказан одностадийный механизм реакции E2**. Многие из факторов, благоприятствующих бимолекулярному замещению $\text{S}_\text{N}2$, способствуют и бимолекулярному отщеплению.

Это можно понять, если провести формальную аналогию между этими двумя процессами.



* Такое предположение было бы невероятным только в том случае, если бы реакция (в) протекала значительно быстрее реакций (а) и (б). В исследуемом же случае этого не должно быть, так как карбанион



в некоторой степени стабилизирован за счет сопряжения свободной электронной пары с π -электронами бензольного кольца.

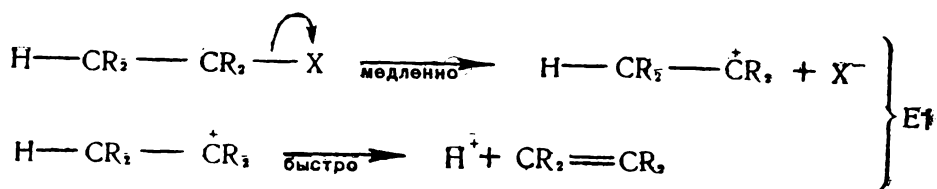
** Так как при больших скоростях реакций (а) и (б) сравнительно с реакцией (в) механизм реакции становится мономолекулярным, то применение изотопного метода позволяет отличить E2 от E1.

В обоих случаях смещение электронов происходит от Z к X, электрические заряды Z и X имеют тот же характер и претерпевают те же изменения, как при реакции S_N2, так и при реакции E2.

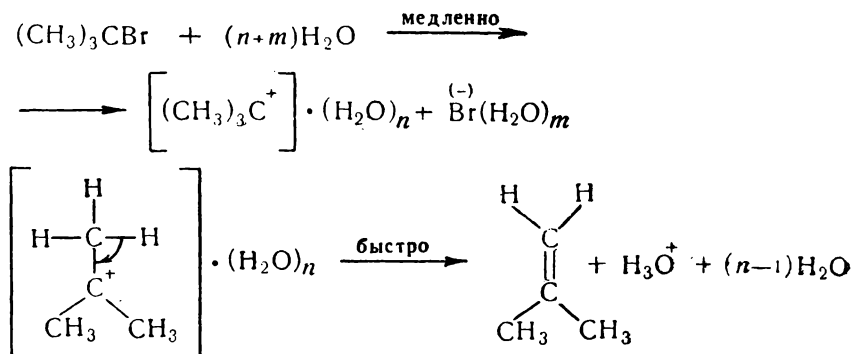
МОНОМОЛЕКУЛЯРНЫЙ МЕХАНИЗМ

Известны реакции отщепления, протекающие независимо от концентрации гидроксил-ионов или других основных реагентов. Примерами таких реакций может служить отщепление бромистого водорода от трет-бромистого бутила или отщепление хлористого водорода от метилдифенилхлорметана. Такие реакции называются E1-реакциями.

Для них предложен механизм, аналогичный механизму S_N1 [3]:

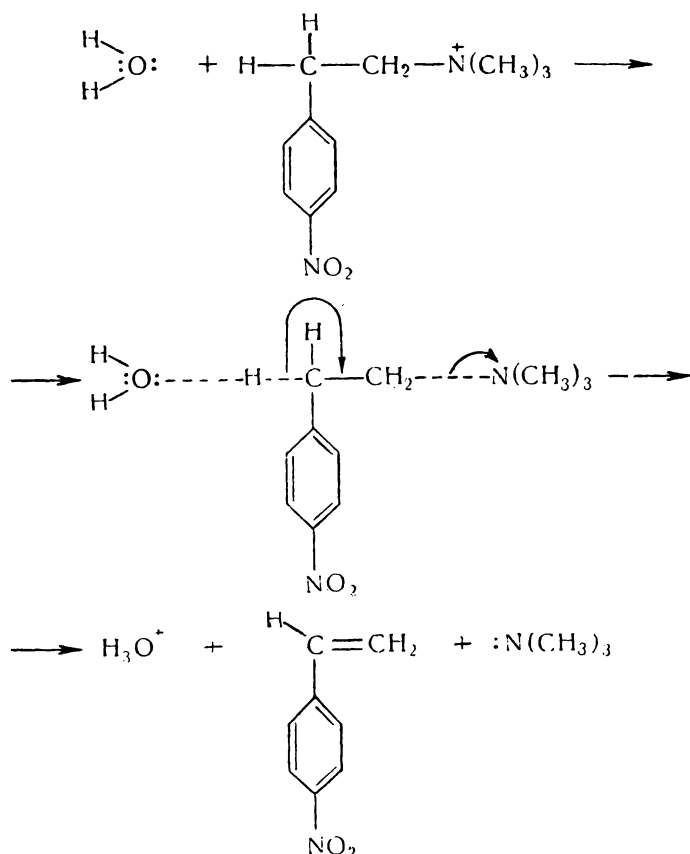


Как и в реакции S_N1, главную роль в этом случае играет сольватация отделяющейся группы, например:



В то время как соли четвертичных аммониевых оснований, а также первичные или вторичные галоидные алкилы обычно реагируют по механизму E2, третичные галоидные алкилы и сульфониевые соли реагируют по механизму E1.

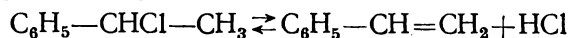
Первый кинетический порядок реакции еще не служит доказательством того, что она идет по механизму E1. Так, например, разложение четвертичной соли диметил-β-(*n*-нитрофенил)-этиламина в водном растворе является реакцией первого порядка. Тем не менее эта реакция, без сомнения, идет по механизму E2, так как ее скорость резко возрастает при добавлении более сильного нуклеофильного реагента, чем вода:



Факторы, способствующие протеканию нуклеофильного замещения по $\text{S}_\text{N}1$, обычно способствуют и протеканию реакций отщепления по $\text{E}1$.

Данные, позволяющие судить о том, что реакция протекает по механизму $\text{E}1$, могут быть, например, получены при изучении поведения соответствующих веществ в неводных растворителях, а также при изучении гидролиза галоидных алкилов, содержащих различные галоиды.

Оптически активный α -хлорэтилбензол, растворенный в сернистом ангидриде, рацемизируется. Скорость рацемизации в этом случае не зависит от присутствия иона хлора, так как рацемизация является результатом следующей обратимой реакции:



Течение этой реакции доказано экспериментальными данными; так, например, после продолжительного стояния α -хлорэтилбензола в жидком сернистом ангидриде при 0° наряду с неизменным исходным соединением обнаружены небольшие количества стирола или полистиролов.

Если к раствору α -хлорэтилбензола в жидком сернистом ангидриде прибавить бром, наблюдается частичное образование дибромстирола и хлорбромстирола. Прибавление брома к α -бромэтилбензолу в жидком

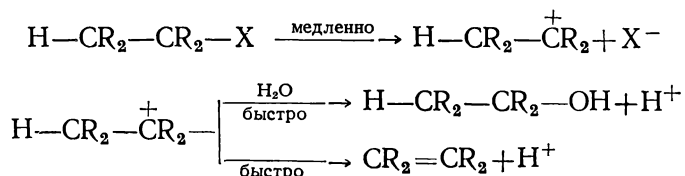
сернистом ангидриде приводит к количественному образованию дибромстирола.

В муравьиной кислоте α -хлорэтилбензол рацемизируется быстрее, чем в жидком сернистом ангидриде. При продолжительном стоянии концентрированного раствора α -хлорэтилбензола в муравьиной кислоте происходит образование полистиролов; этот процесс ускоряется, если через раствор продувать азот, уносящий с собой хлористый водород.

Аналогичным образом реагирует в этих растворителях третичный хлористый бутил. В муравьиной кислоте он дает изобутилен и хлористый водород, в присутствии же брома — бромистый изобутилен.

Приведенные факты полностью согласуются с предложением о мономолекулярном характере реакций отщепления для α -галогенэтилбензолов и третичного хлористого бутила.

При гидролизе галоидных алкилов с различными галоидами по мономолекулярному механизму возможное направление реакции (замещение или отщепление) не зависит от природы аниона X, а только от природы радикала R:



Скорость ионизации $K_{\text{ион}}$ определяет общую скорость процесса K_1 . Таким образом, $K_{\text{ион}} = K_1 = K_{\text{SN1}} + K_{\text{EI}}$ (K_{SN1} — константа скорости замещения, K_{EI} — константа скорости отщепления). Отношение $\frac{K_{\text{EI}}}{K_1}$ должно зависеть только от природы радикала R, но не от природы галоида.

Данные о гидролизе третичнобутил- и третичноамилгалоидных производных приведены в табл. 1.

Таблица 1

Скорости гидролиза и отношения K_{EI}/K_1 для галоидных *трет*-бутилов и *трет*-амилов

Галоидпроизводное	<i>трет</i> -бутил		<i>трет</i> -амил	
	$10^5 K_1$	K_{EI}/K_1	$10^5 K_1$	K_{EI}/K_1
Хлорид	0,854	0,168	1,50	0,333
Бромид	37,2	0,126	58,3	0,262
Йодид	90,1	0,129	174	0,260

При переходе от хлорида к бромиду и далее к йодиду общая скорость реакции увеличивается в 30—130 раз, в то время как отношение K_{EI}/K_1 остается более или менее постоянным. Эти данные также подтверждают гипотезу о том, что направление реакции определяется после отделения алкильного радикала от атома галогена.

На соотношение реакций замещения и отщепления, протекающих как по бимолекулярному, так и по мономолекулярному механизму, влияет ряд факторов (концентрация основания, основные свойства реагента, полярность растворителя).

ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА СООТНОШЕНИЕ РЕАКЦИЙ ЗАМЕЩЕНИЯ И ОТЩЕПЛЕНИЯ

Концентрация основания. Так как скорости реакций $E1$ и S_N1 не зависят от основания, то понижение концентрации последнего делает эти реакции доминирующими, ибо уменьшение концентрации основания понижает скорость реакций второго порядка ($E2$ и S_N2).

В реакциях первого порядка, если предположить, что ион карбония частично распадается до столкновения с реагентом — анионом, отношение скорости отщепления к скорости реакции в целом ($E1/E1+S_N1$) должно зависеть от строения карбониевого иона и не зависеть от концентрации основания. Это подтверждено экспериментально.

При увеличении концентрации основания начинают преобладать реакции второго порядка. Процент образующегося олефина опять-таки почти постоянен, так как соотношение продуктов реакции будет зависеть от отношения соответствующих скоростей образования.

Как видно из нижеследующего уравнения, это отношение остается постоянным для реакций второго порядка:

$$\frac{\text{Количество олефина}}{\text{Количество олефина и количество продукта замещения}} = \frac{\text{Скорость образования олефина}}{\text{Скорость образования олефина и скорость замещения}}$$

$$\frac{K_E [RX] [OH]}{K_E [RX] [OH] + K_s [RX] [OH]} = \frac{K_E}{K_E + K_s} = K$$

(K_E — константа скорости отщепления; K_s — константа скорости замещения)

Отсюда следует, что изменение концентрации основного реагента может сдвигать механизм реакции или к $E1-S_N1$, или к $E2-S_N2$, но в пределах одного и того же кинетического порядка реакции соотношение продуктов реакции не зависит от концентрации реагента.

Связь между относительным количеством образующегося олефина и концентрацией сильного нуклеофильного реагента показана на рис. 1.

Количественные соотношения, представленные на рис. 1, приведены в табл. 2.

Таблица 2

Количество олефина, образующегося из бромистого изопропила и *трет*-бромистого бутила в нейтральном и щелочном растворе при 55°

[C ₂ H ₅ ONa]	Нет	0,05 н.	2,00 н.
Кинетический порядок	первый	смешанный	второй
Изопропил: олефин	~3%	71%	79%
<i>Трет</i> -бутил: олефин	27%	34%	93%

Основные свойства реагента. Как видно из материала, приведенного в предыдущем разделе, увеличение концентрации нуклеофильного реагента способствует изменению механизма реакций как замещения, так и отщепления от мономолекулярного к бимолекулярному. Такого же рода изменение механизма наблюдается и при замене слабых нуклеофильных реагентов более сильными. Однако при переходе от более слабого нуклеофильного реагента к более сильному отношение скоростей реакций отщепления и замещения $K = \frac{K_{1E2}}{K_{2S_N2}}$ не остается постоянным

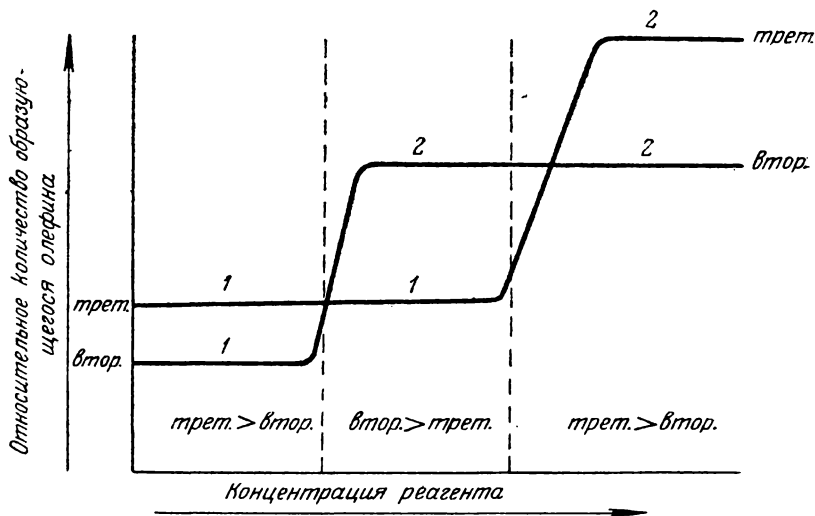
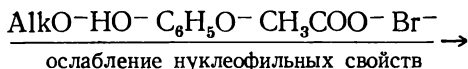


Рис. 1. Зависимость относительного количества образующегося олефина от концентрации сильного нуклеофильного реагента (цифры на кривых указывают кинетический порядок реакции; трет. — третичный, втор. — вторичный галоидный алкил)

ным. Это объясняется тем, что при реакции отщепления нуклеофильный реагент непосредственно воздействует на атом водорода, а при реакции замещения — на атом углерода; параллелизма же в действии реагента на С и Н не наблюдается.

Так, например, анионы галоидов практически не действуют как нуклеофильные реагенты на водород, но действуют на углерод в реакции S_N2 , это подтверждает рацемизация оптически активных галоидопроизводных под действием соответствующих анионов галоидов. Если применять нуклеофильные реагенты в следующей последовательности:

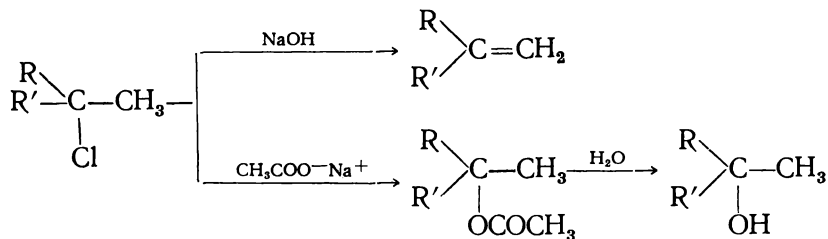


то оказывается в соответствии с теоретическими предположениями, что при бимолекулярной реакции отношение $\frac{K_{1E2}}{K_{2S_N2}}$, а следовательно, и

процентное содержание образующегося олефина резко снижается при переходе от AlkO^- к Br^- (в последнем случае оно будет равно нулю).

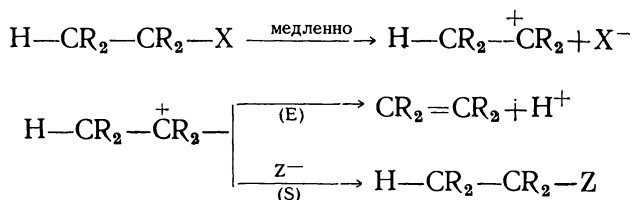
Поэтому иногда превращение галоидопроизводных в спирты осуществляют не обработкой галоидопроизводных едкими щелочами

(в результате чего преимущественно образуются олефины), а переводят их в эфиры уксусной кислоты с последующим гидролизом полученных эфиров до спиртов:



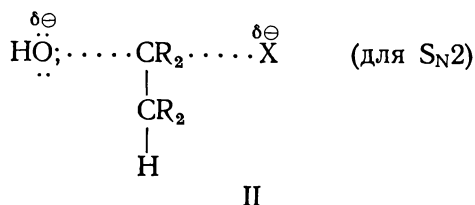
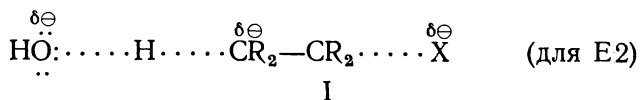
Полярность растворителя. Замена одного растворителя другим с большей ионизирующей способностью, как и в случае реакций замещения, способствует изменению механизма реакций отщепления от E2 к E1.

Для мономолекулярных процессов соотношение реакций отщепления и замещения E/S не зависит от характера растворителя и определяется в основном строением катиона, образующегося в первую медленную стадию реакции:



Значительно более сложная картина наблюдается при бимолекулярных реакциях, где соотношение E/S зависит от ионизирующей способности растворителя.

В этих случаях соотношение E/S будет определяться соотношением энергий активации двух соответствующих активных комплексов, например,



Переходное состояние II отличается от переходного состояния I тем, что в нем отрицательный заряд рассредоточен в меньшей степени (на двух атомах — O и X).

Хотя повышение ионизационной способности растворителя будет замедлять и реакцию E2 и реакцию S_N2, но последняя будет замед-

ляться в меньшей степени, так как полярные растворители в общем случае благоприятствуют процессам разделения и образования локализованных зарядов.

Наоборот, в случае растворителя с меньшей ионизирующей способностью создаются более благоприятные условия для образования переходного состояния I, а следовательно, и для образования олефина.

На основании изложенного можно понять, почему при получении олефинов из галоидных алкилов следует применять не водную, а спиртовую щелочь (спирт менее полярен, чем вода).

Вторая причина повышенного содержания олефина в продуктах реакции заключается в том, что ион $C_2H_5O^-$ более нуклеофилен, чем OH^- .

Таким образом, в общем случае отношение E/S определяется сложной взаимосвязью четырех различных механизмов (S_N1 , E1, S_N2 , E2); предсказание результатов здесь представляет крайне трудную задачу. Однако в некоторых случаях положение может быть упрощено. Так, при проведении реакций в кислых растворах, благоприятствующих мономолекулярным реакциям, иногда удается иметь дело только с двумя переменными факторами — константами скоростей реакций S_N1 и E1. Так, например, в подкисленных водно-спиртовых растворах 2-бромоктана бимолекулярные реакции идут в ничтожно малой степени, S_N1 протекает на 90,3%, а E1 — на 9,7%.

Можно предвидеть также упрощающее действие сильно щелочных растворов, благоприятствующих бимолекулярным реакциям.

Естественно, что первостепенное значение имеет строение исследуемых соединений. Варьируя его, можно добиться подавляющего преобладания либо мономолекулярного, либо бимолекулярного механизма.

Следует отметить, что во многих учебниках и руководствах по органической химии иногда приводятся положения о легкости гидролиза галоидных алкилов и о легкости отщепления от них галоидоводородов, в общем случае являющиеся ошибочными.

В качестве примера можно привести следующие два:

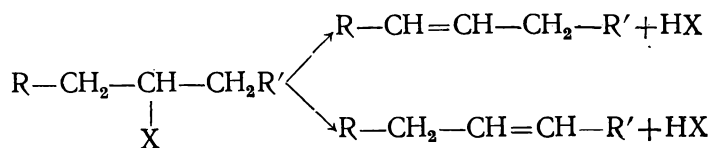
1. *Отщепление галоидоводородов под действием щелочей от вторичных галоидопроизводных происходит легче, чем от первичных, а от третичных галоидопроизводных легче, чем от вторичных.*

Такое положение справедливо лишь при определенных концентрациях щелочей. Так, например, под действием 0,05 н. щелочи бромистый водород легче отщепляется от $(CH_3)_2CH-Br$, чем от $(CH_3)_3C-Br$ (см. стр. 203).

2. *Третичные галоидные алкилы гидролизуются легче вторичных, а вторичные — легче первичных; гидролиз галоидных алкилов ускоряется при добавлении щелочей.* Такое положение справедливо лишь в определенных условиях гидролиза и для определенным образом построенных галоидных алкилов. Общие же закономерности гидролиза (шире — сольволиза) галоидных алкилов, как видно из изложенного, значительно сложнее.

НАПРАВЛЕНИЕ РЕАКЦИЙ ОТЩЕПЛЕНИЯ

Весьма важным является вопрос о факторах, определяющих направление реакций отщепления в тех случаях, когда возможно образование олефинов различного строения, например:



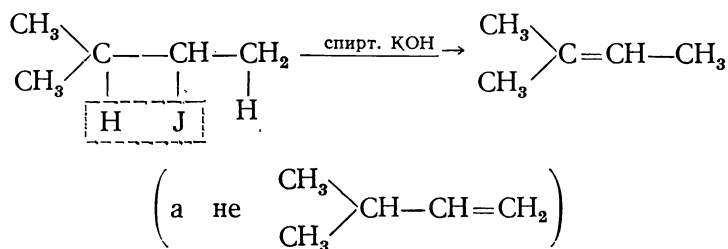
Имеются два эмпирических правила, определяющих преимущественное направление реакций отщепления: правило Зайцева и правило Гофмана.

Правило Зайцева. При отщеплении галогидоводородов от галогидных алкилов водород уходит от наименее гидрогенизированного атома углерода.

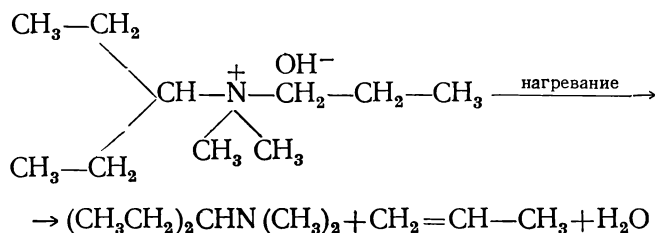
Это же правило может быть сформулировано иначе.

При превращении галогидного алкила в олефин образуется наиболее алкилированный из двух возможных этиленов.

Примером, иллюстрирующим это правило, может служить следующая реакция:



Правило Гофмана. При разложении четвертичных аммониевых оснований образуется тот олефин, у которого ненасыщенные атомы углерода связаны с наименьшим числом алкильных групп (наименее алкилированный этилен):

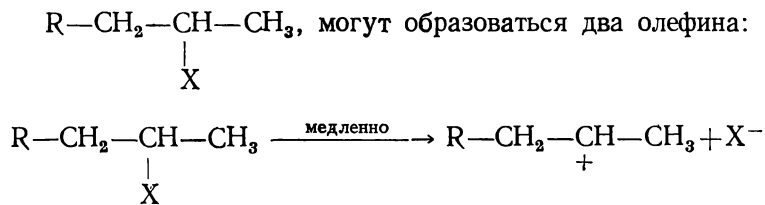


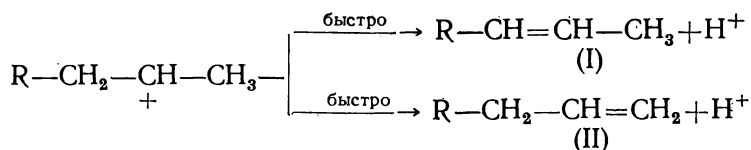
Экспериментальная проверка обоих правил показала, что правило Зайцева справедливо как для реакций, идущих по механизму E2, так и для реакций, протекающих по механизму E1, в то время как правило Гофмана выполняется только для реакций, протекающих по механизму E2. Разложение же четвертичных аммонийных оснований по механизму E1 происходит согласно правилу Зайцева.

Таким образом, правило Зайцева носит более общий характер.

Теоретически оба правила можно интерпретировать следующим образом.

В случае реакций отщепления галогидоводородов, протекающих по механизму E1, например, из соединения



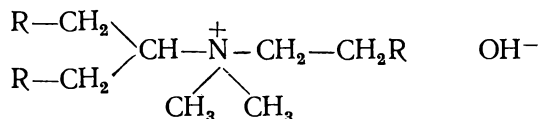


Так как олефин I в большей мере стабилизирован сопряжением Н—С и С=С связей, чем олефин II (в олефине I с двойной связью сопряжены минимум три, а в олефине II — только две С—Н связи), то он обладает меньшей энергией:

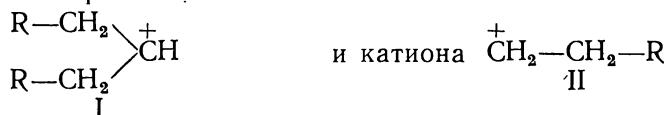


Отсюда следует, что преимущественно будет протекать термодинамически более выгодная реакция образования олефина I.

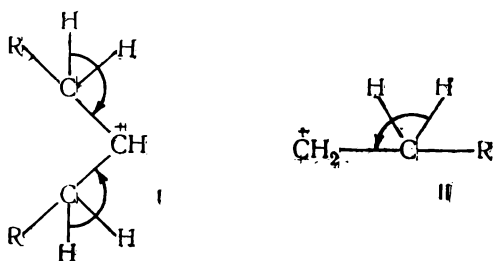
При разложении четвертичных аммонийных оснований общего типа:



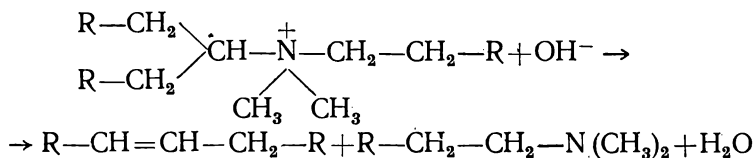
по механизму E1 формально возможно протекание реакции в двух направлениях: с образованием катиона



Катион I будет обладать меньшей энергией, так как в нем положительный заряд рассредоточен в большей степени за счет взаимодействия этого заряда с σ -электронами α -С—Н связей:



В связи с этим образование катиона I будет происходить легче, чем образование катиона II, а следовательно, реакция преимущественно будет протекать по правилу Зайцева:

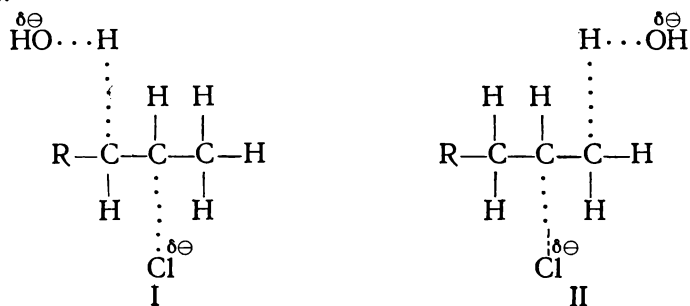


Теоретическая интерпретация рассматриваемых правил усложняется при протекании реакций отщепления по механизму E2, так как в этом случае в зависимости от характера исходных веществ (галоидопроизводные или ониевые соединения) образуются различные олефины.

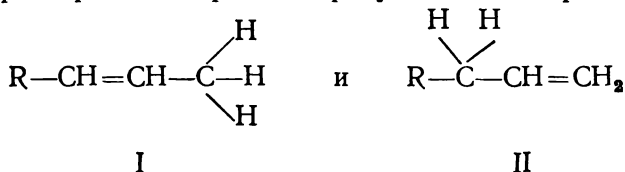
Более простой является теоретическая интерпретация правила Зайцева.

При отщеплении галоидоводорода от галоидопроизводного общего типа $R-CH_2-\underset{\substack{| \\ X}}{CH}-CH_3$ по механизму E2 возможны два переходных

состояния:

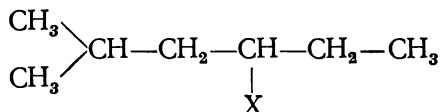


Так как нет оснований считать энергии состояний I и II заметно отличающимися друг от друга, то естественно предположить, что направление реакции отщепления должно в основном определяться термодинамическим фактором — энергией образующихся олефинов:

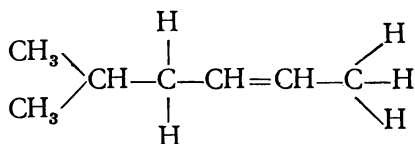


Нетрудно прийти к выводу о меньшей энергии олефина I, из чего вытекает, что он и будет главным образом получаться из галоидопроизводного общего типа $R-CH_2-\underset{\substack{| \\ X}}{CH}-CH_3$.

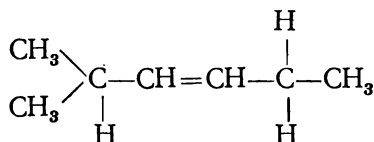
Таким образом, на основании приведенного материала можно сформулировать общее правило, согласно которому *при отщеплении галоидоводородов от галоидных алкилов должны получаться те олефины, которые имеют наибольшее количество α -водородных атомов относительно двойной связи*. Так, например, при отщеплении HX от галоидопроизводного



следует ожидать более легкого образования олефина



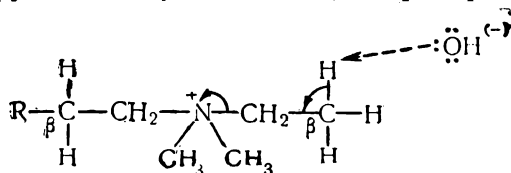
чем олефина



так как первый имеет 5 α -водородных атомов, а второй только 3.

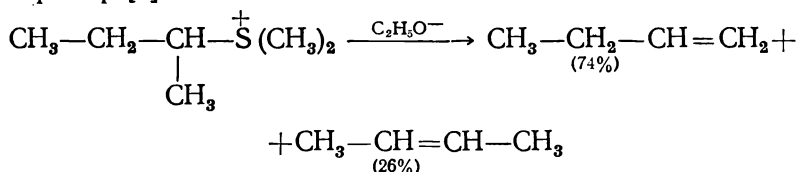
В случае реакций разложения оиевых соединений, протекающих по механизму E2, природа электронных факторов, определяющих направление реакций, изучена недостаточно.

Важную роль, вероятно, в этом случае играют также пространственные препятствия. В общем случае имеет место атака менее пространственно затрудненного β -положения, например:



В результате этого образуется наименее алкилированный этилен в соответствии с правилом Гофмана.

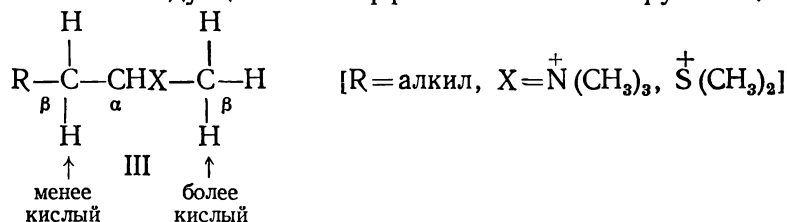
Ясно, что фактор термодинамической устойчивости продуктов реакции играет подчиненную роль в случае реакций, идущих по правилу Гофмана, так как преимущественно образуется менее устойчивый олефин, например [5]:



Какие же факторы могут быть здесь решающими?

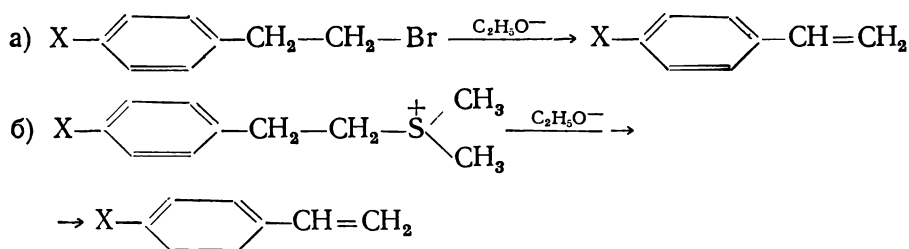
Прежде всего следует констатировать, что если реакция идет по правилу Гофмана, то в виде протона отщепляется более кислый атом водорода.

Так, например, из пяти β -водородных атомов соединения III два атома водорода метиленовой группы заметно менее кислы вследствие положительного индукционного эффекта алкильной группы R



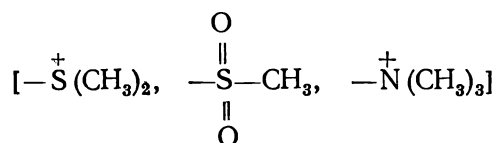
В связи с этим отрыв протона от метильной группы представляется более предпочтительным.

Для того чтобы разобраться в механизме E2-реакций, следует вообще учитывать индукционное влияние заместителей, которое несомненно играет здесь определенную роль. Так, например, в случае реакций (а) и (б).



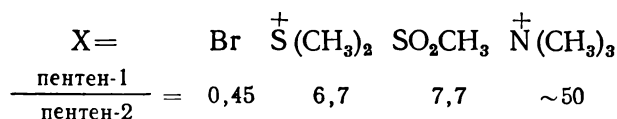
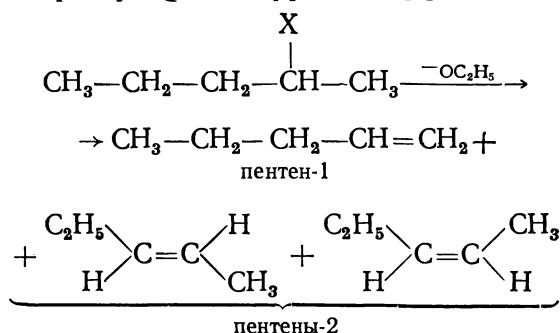
найденно [6], что константы скоростей находятся в корреляции со значениями констант Гаммета σ для заместителей X (которые являются мерой электронодонорной способности этих заместителей). При этом оказалось, что реакция (б) более чувствительна ($\rho=2,7$) к полярным влияниям, чем реакция (а), для которой найдено $\rho=2,1$. Различие в значениях ρ , однако, весьма мало и из него отнюдь еще нельзя сделать заключения, что в общей совокупности факторов (сопряжения и стерических) роль индукционного влияния должна быть для реакции сульфониевых соединений (б) определяющей, а для алкилбромидов (а) нет.

Пространственные факторы ярче проявляются в E2-реакциях по Гофману в связи с тем, что в этих реакциях отщепления уходящие группы

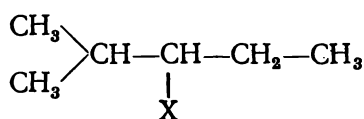


несомненно объемистее сравнительно с ионами галоидов, отщепляющимися при реакциях Зайцева.

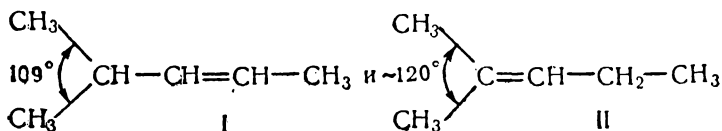
Роль этого фактора подтверждается, например, тем обстоятельством, что в E2-реакциях замещенных пентанов (во 2-м положении) фракция «гофмановского продукта» в смеси олефинов возрастает с увеличением размеров уходящей группы X [7]:



Пространственные препятствия, по-видимому, часто играют важную роль и при реакциях отщепления у галоидных алкилов. Так, например, при отщеплении галоидоводорода от соединения



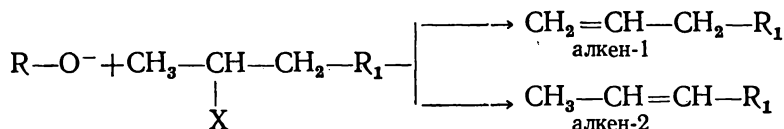
из двух образующихся олефинов:



олефин I будет более напряженным вследствие более близкого расположения метильных групп, обладающих определенным объемом. Образование олефина II, следовательно, должно происходить легче в силу согласованного в данном случае влияния электронных и пространственных факторов.

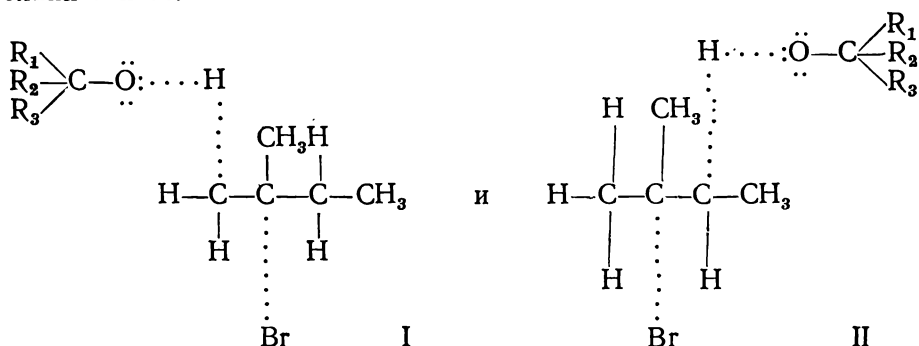
С другой стороны, на направление реакций бимолекулярного отщепления существенное влияние оказывают пространственные препятствия, возникающие за счет строения атакующего нуклеофильного реагента [8].

Так, например, при взаимодействии алкоголятов калия с галоидопроизводными:



образующаяся смесь алкена-1 и алкена-2 содержит тем больше алкена-1, чем более разветвленным является радикал R. Так, например, при действии на третичный бромистый амил этилата калия образуется 29% алкена-1, при действии третичного бутилата калия — 72%, а при действии алкоголята третичного амилового спирта — 89% алкена-1.

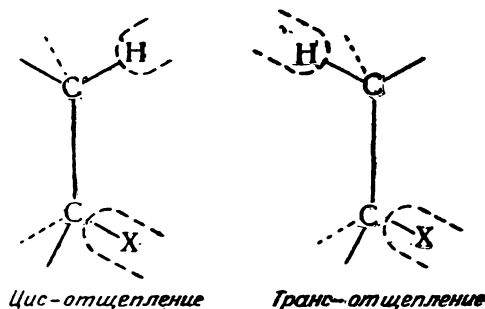
Эти результаты вполне понятны, так как из двух переходных состояний I и II:



по мере увеличения объема алкоголят-иона переходное состояние II будет осуществляться труднее и процент алкена-2 будет снижаться. Таким образом, в силу пространственных препятствий в случае сильно разветвленного углеродного скелета у нуклеофильных реагентов бимолекулярное отщепление галоидоводородов от галоидных алкилов будет протекать вопреки правилу Зайцева.

СТЕРЕОХИМИЯ РЕАКЦИИ ОТЩЕПЛЕНИЯ

Реакции отщепления у насыщенных соединений теоретически могут протекать как из *цис*-, так и из *транс*-положений.

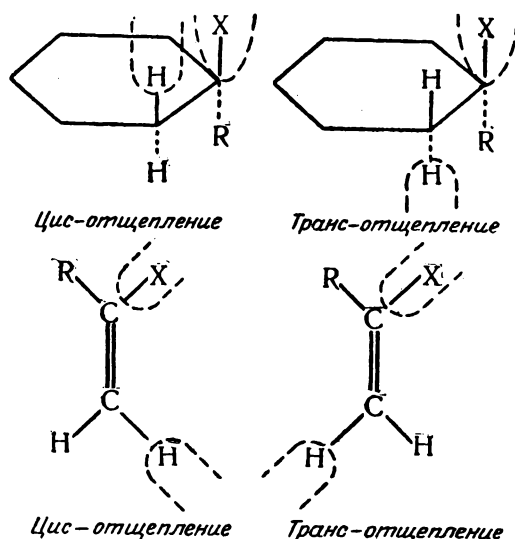


Вследствие свободного вращения вокруг связи С—С в ациклических соединениях прямым экспериментальным путем не удастся установить, какова в действительности стереохимия реакций отщепления.

Однако это удастся сделать для алициклических соединений, где свободное вращение затруднено.

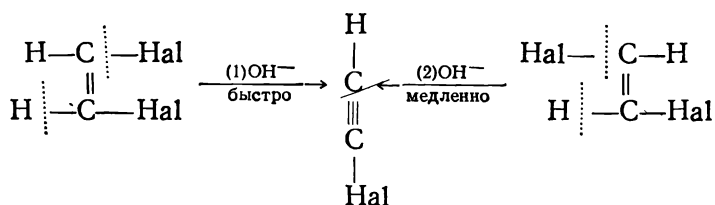
Ниже наряду с реакциями отщепления у насыщенных алициклических соединений будут рассмотрены также аналогичные по результатам, но, вероятно, значительно отличающиеся по механизму реакции отщепления у олефиновых соединений.

Если реакциям отщепления подвергаются алициклические или этиленовые соединения, у которых затруднено свободное вращение вдоль связи С—С, то возникают две возможности пространственного течения этих реакций:



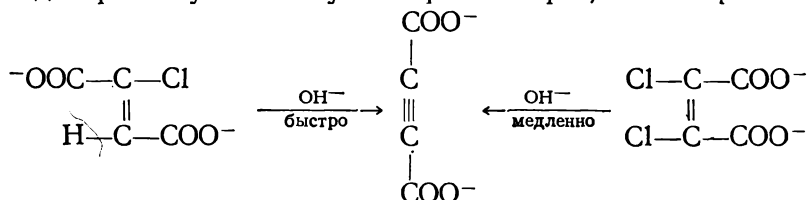
Имеющийся экспериментальный материал свидетельствует о том, что *транс*-отщепление происходит легче, чем *цис*-отщепление.

Так, в простейшем случае изомерных дигалогенэтиленов *цис*-формы под действием спиртовой щелочи отщепляют галондоводород значительно быстрее, чем *транс*-формы:

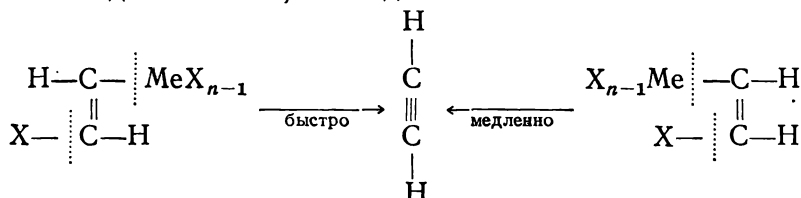


Для дихлорпроизводных скорость реакции 1 превышает скорость реакции 2 в 20 раз, для дибромпроизводных — в 135 раз, для диiodо-производных — в 200 раз [9].

Хлорфумаровая кислота под действием щелочи превращается в ацетилендикарбоновую кислоту в 50 раз быстрее, чем хлормалеиновая:



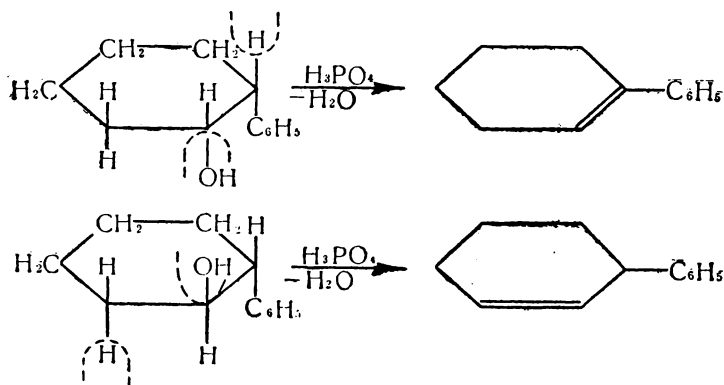
Известно [10], что *цис*- и *транс*-изомеры хлорвинильных металло-органических соединений значительно отличаются по легкости отщепления (под действием реагентов, подобно $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, NaJ и др., связывающих галоидный металл) галоидного металла:



Транс-изомеры требуют для этой реакции значительно менее жестких условий.

Большая легкость протекания реакций *транс*-отщепления характерна для алициклического ряда.

Так, например, третичный водородный атом в 1-фенилциклогексаноле-2 отщепляется под действием фосфорной кислоты только в том случае, если он расположен в *транс*-положении к гидроксильной группе:



Во втором случае третичный водород, находящийся в *цис*-положении к гидроксильной группе, не отщепляется несмотря на то, что эта реакция привела бы к образованию устойчивого фенилциклогексена, у которого двойная связь сопряжена с бензольным кольцом*.

Естественно предположить, что приведенные выше стереохимические особенности должны зависеть от механизма реакций отщепления и что правила, определяющие стереохимию реакций замещения у насыщенного атома углерода (гл. II), должны иметь близкую аналогию в реакциях отщепления.

Интересные данные получены при изучении отщепления хлористого водорода под действием щелочи в 80%-ном водном спирте от изомерных гексахлорциклогексанов. Оказалось, что для тех изомеров, у которых имеются 1,2H и Cl атомы, в *транс*-положении, легко идет реакция бимолекулярного отщепления. Для изомера (β), у которого все 1,2H и Cl атомы находятся в *цис*-положениях, отщепление идет значительно труднее (в 7000—24 000 раз медленнее, чем для других изомеров); последнее обстоятельство определенно указывает на то, что в случае β -изомера не выполняются стереохимические условия протекания реакции отщепления.

Кинетические исследования пяти изомерных гексахлорциклогексанов (α , β , γ , δ , ϵ), формулы которых приведены ниже, показали, что для α -, β - и ϵ -изомеров стадией, определяющей скорость реакции, является отщепление первой молекулы хлористого водорода, в то время как для γ - и δ -изомеров с измеримой скоростью протекает как отщепление первой, так и второй молекулы хлористого водорода, что дает возможность, например, изолировать промежуточно образующиеся пентахлорциклогексены. Все изученные реакции, в том числе и медленная реакция для β -изомера, — процессы второго порядка, энергия активации которых составляет 19—21 ккал/моль, за исключением случаев β -изомера, где она равна 31—32 ккал/моль.

Превышение энергии активации на 11—12 ккал/моль, по-видимому, связано с тем обстоятельством, что реакция в данном случае идет с первоначальным отрывом протона и образованием кинетически независимого аниона такого типа, который рассматривался на стр. 198.

Это было доказано проведением реакции на глубину до 50% в дейтерированном растворителе; при этом непрореагировавший β -изомер оказался отчасти дейтерированным [11, 12].

Энергии активации (в ккал/моль) реакций второго порядка щелочного отщепления хлористого водорода от гексахлорциклогексанов в водном этиловом спирте

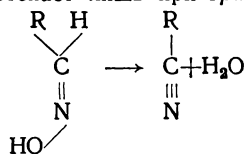
Строение изомера: положения *цис*-

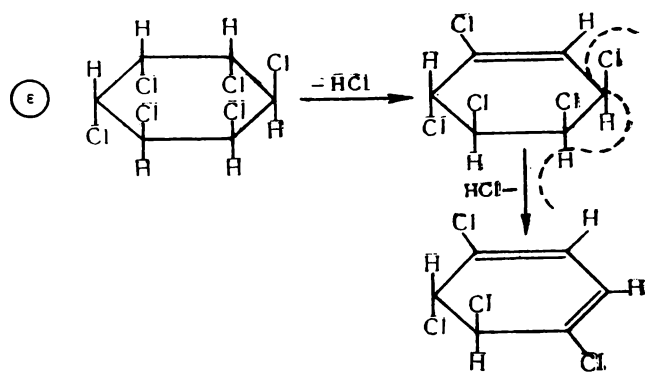
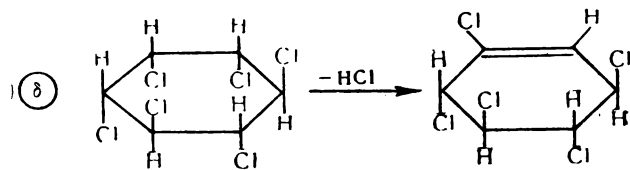
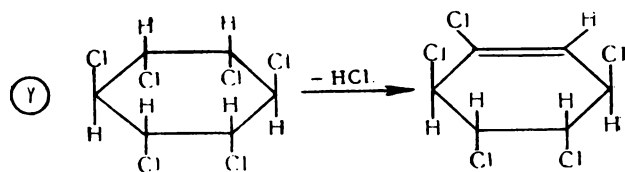
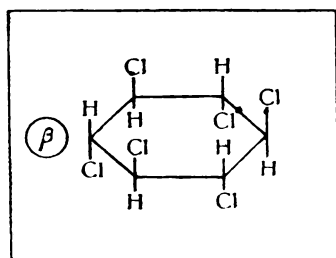
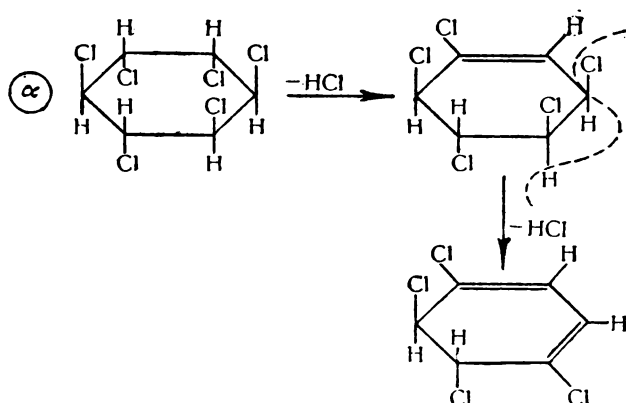
атомов Cl	1,2,4	1,3,5	1,4	1,3	1,2,3
Стадия реакции	1-я	1-я	1-я, 2-я	1-я, 2-я	1-я
В 90%-ном C_2H_5OH	19,0	32,3	20,4; 20,1	21,6; 21,1	—
В 80%-ном C_2H_5OH	18,5	31,0	(20,6)	—	21,4

То, что при отщеплении хлористого водорода лишь у двух изомеров наблюдаются две стадии, контролирующие скорость процесса, может быть понято, если принять, что *транс*-отщепление второго порядка с участием аллильного атома хлора протекает значительно быстрее, чем с участием обычного алкильного атома хлора.

Если оставить без рассмотрения β -изомер, механизм отщепления хлористого водорода от которого еще не вполне ясен, то легко видеть, что в случае α - и ϵ -изомеров отщепление второй молекулы HCl должно происходить с участием аллильного атома хлора (быстро), а в случае γ - и δ -изомеров — алкильного атома хлора (медленно). Отсюда появление в последнем случае второй стадии реакции, определяющей скорость.

* *Транс*-отщепление идет легче не только в тех случаях, когда атомы или группы атомов отщепляются от двух соседних углеродных атомов. Аналогичная картина наблюдается, например, у азотсодержащих соединений. Так, например, отщепление воды от альдоксимов легко протекает лишь при *транс*-расположении H и OH:

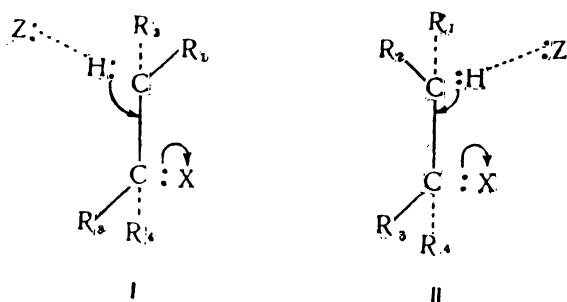




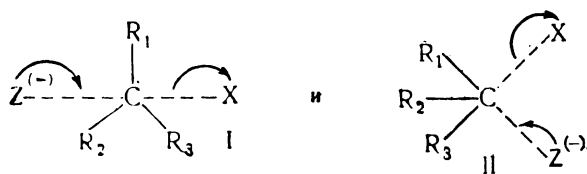
Из всех опытных данных, имеющихя по реакциям отщепления, следует правило, согласно которому *если реакция идет по бимолекулярному механизму (E2), то происходит транс-отщепление*.

Теоретическое объяснение этого правила может быть дано на основании рассмотрения соответствующих переходных состояний.

Для систем со свободным вращением вокруг связи C—C возможно возникновение двух переходных состояний:



Энергии активации, необходимые для достижения переходных состояний I и II, неодинаковы. Эта энергия меньше в случае переходного состояния I, так как в этом случае будет меньше энергия отталкивания электронных пар связей H—C и C—X (расположенных дальше друг от друга сравнительно с переходным состоянием II). Вследствие этого будет преимущественно осуществляться переходное состояние I, и бимолекулярная реакция отщепления будет реакцией *транс*-отщепления. Как мы установили ранее (стр. 142), аналогичная картина наблюдается в случае бимолекулярного нуклеофильного замещения, где из двух возможных переходных состояний:



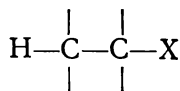
осуществляется исключительно состояние I, у которого энергия отталкивания электронных пар меньше.

В случае соединений, у которых отсутствует свободное вращение, по-видимому, можно прийти к аналогичному заключению, рассматривая следующие два переходных состояния:

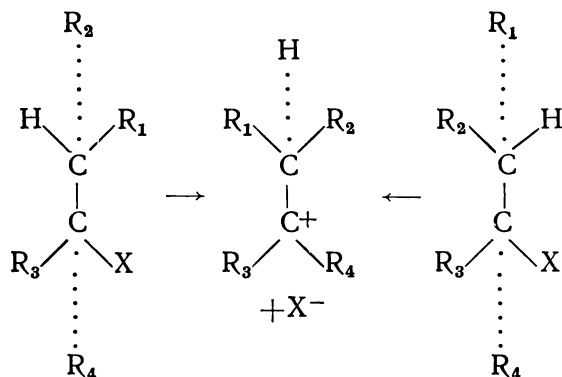


Такое рассмотрение, однако, строго говоря, нельзя считать обоснованным, так как механизм замещения и отщепления у ненасыщенных соединений отличен от таковых у насыщенных соединений. И здесь переходное состояние (I), соответствующее *транс*-отщеплению, должно обладать меньшей энергией (за счет меньшей энергии отталкивания электронных пар), а следовательно, элементы НХ будут отщепляться из *транс*-положений.

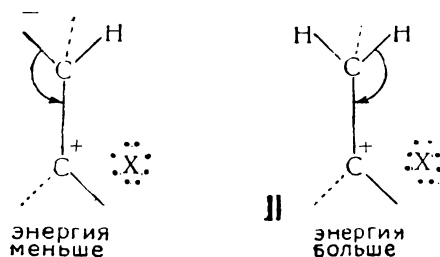
При реакциях мономолекулярного отщепления E1 от систем типа:



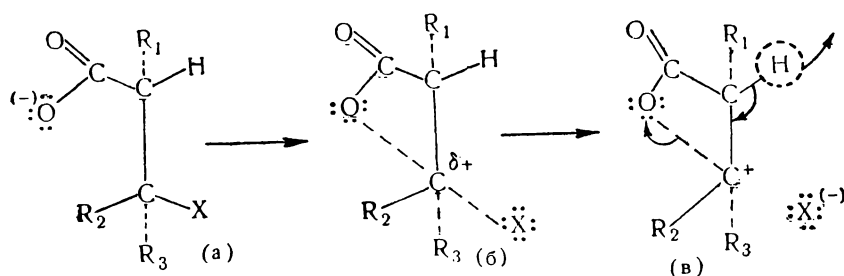
образующийся карбониевый катион в случае достаточно продолжительного его существования должен принять плоскую форму, вследствие чего отщепление не будет зависеть от первоначальной (поворотной) конфигурации:



Однако если процесс заканчивается раньше, чем отщепляющаяся группа X удалится достаточно далеко и катион примет плоскую конфигурацию, то должно проходить преимущественно *транс*-отщепление в силу той же причины, что и для бимолекулярного отщепления (меньшая энергия отталкивания электронных пар в переходном состоянии):

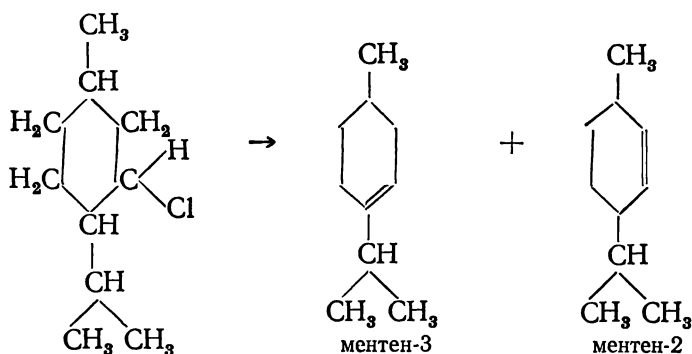


Если, однако, подходящим образом расположенная нуклеофильная группа может закрепить конфигурацию карбониевого катиона до тех пор, пока не закончится отщепление, то преимущественно должно происходить *цис*-отщепление, например:



В процессе ионизации X отрицательно заряженный карбоксил-ион взаимодействует с положительно заряженным углеродным атомом и закрепляет конфигурацию карбониевого катиона, препятствуя свободному вращению вдоль связи C—C, в результате чего становится возможным только *цис*-отщепление (в).

Ниже приводятся данные по влиянию полярной ориентации и пространственных факторов на реакцию отщепления хлористого водорода спиртовой щелочью от хлористого ментила и хлористого неоментила в спиртовом растворе:



- Бимолекулярное отщепление
1. { Хлористый неоментил + $\text{OC}_2\text{H}_5^- \xrightarrow{\text{E2}} \text{Ментен-3} + \text{Ментен-2}$
 [[*транс*-(*трет*-H) (Cl)]] ~75% ~25%
 - В соответствии с правилом Зайцева
 2. { Хлористый ментил + $\text{OC}_2\text{H}_5^- \xrightarrow{\text{E2}} \text{Ментен-3} + \text{Ментен-2}$
 [[*цис*-(*трет*-H) (Cl)]] 0% 100%
 - Вопреки правилу Зайцева
 - Мономолекулярное отщепление
 3. { Хлористый ментил $\xrightarrow{\text{E1}} \text{Ментен-3} + \text{Ментен-2}$
 [[*цис*-(*трет*-H) (Cl)]] ~70% ~30%
 - В соответствии с правилом Зайцева

Если направление реакции бимолекулярного отщепления определяется полярными эффектами, то оно должно соответствовать правилу Зайцева. Действительно, в случае хлористого неоментила, где в *транс*-положении к атому хлора расположен атом водорода, связанный с третичным углеродным атомом, и один из вторичных водородов, отщепление протекает в соответствии с правилом Зайцева. Однако в случае хлористого ментила, у которого атом хлора и третичный водород находится в *цис*-положении, реакция бимолекулярного отщепления

целиком идет против правила Зайцева (с атомом хлора уходит *транс*-H метиленовой группы) с образованием ментена-2. Скорость реакции второго порядка отщепления хлористого водорода в этом случае в 200 раз меньше, чем в случае хлористого неоментила, что свидетельствует о неблагоприятном электронно-химическом направлении реакции.

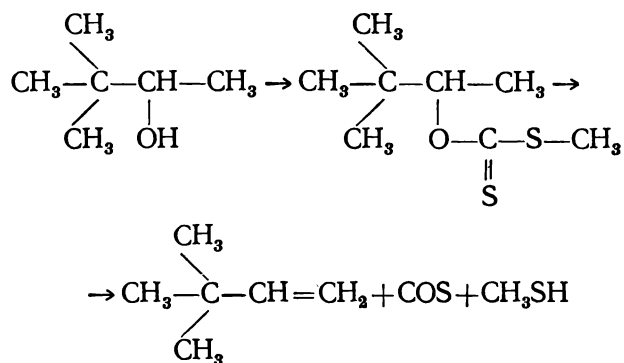
В случае же мономолекулярного отщепления хлористого водорода от хлористого ментила пространственные факторы не оказывают существенного влияния на направление реакции; последнее определяется полярной ориентацией. В результате этого мономолекулярное отщепление хлористого водорода от хлористого ментила идет в соответствии с правилом Зайцева.

Приведенные примеры иллюстрируют сложные взаимоотношения полярных и пространственных факторов, влияющих на течение реакций отщепления.

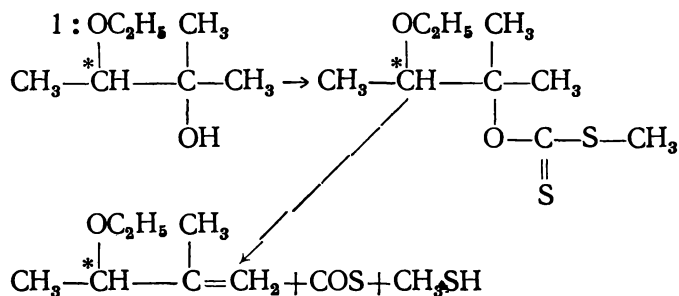
РЕАКЦИЯ ЧУГАЕВА

Л. А. Чугаев открыл своеобразную реакцию превращения спиртов в олефины термическим разложением получаемых из спиртов ксантогеновых эфиров [13]. Особенность этой реакции сравнительно с другими методами дегидратации состоит в том, что спирты дегидратируются, по Чугаеву, без каких-либо изменений в углеродном скелете.

Так, например, дегидратация пинаколинового спирта приводит к образованию 2,2-диметилбутена-3:

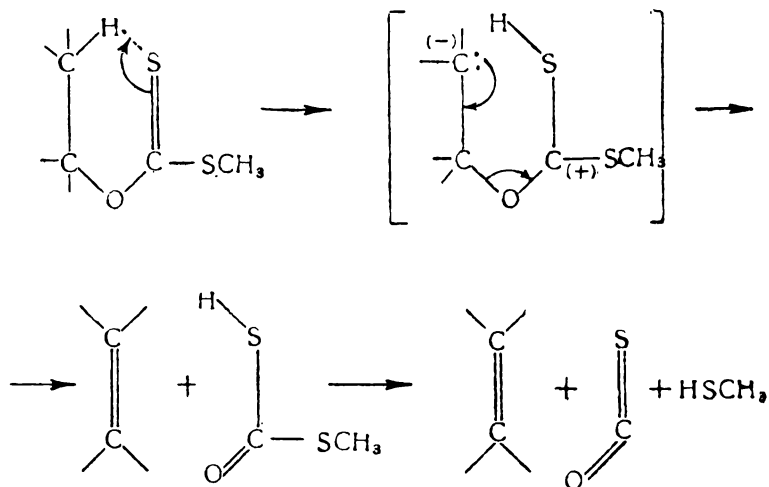


а дегидратация оптически активного 2-метил-3-этоксипутанола-2 — к образованию оптически активного 2-метил-3-этоксипутена-1:



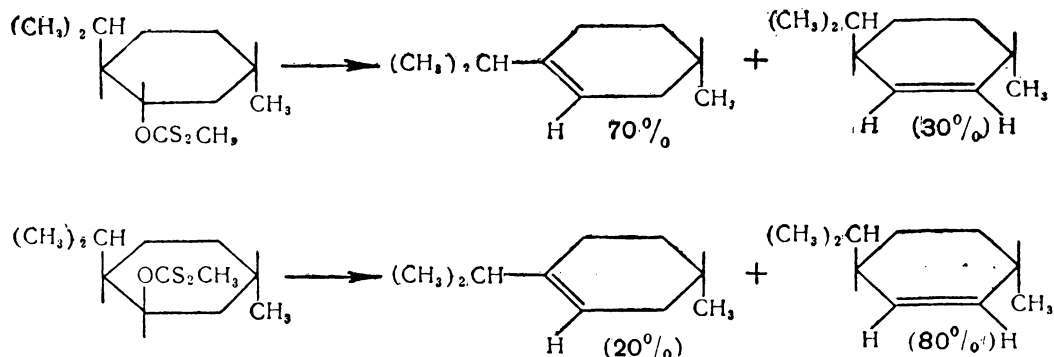
Особенно важную роль сыграла эта реакция при исследованиях в ряду терпенов.

Механизм реакции Чугаева мало изучен*. Высказано предположение, согласно которому разложение ксантогеновых эфиров инициируется внутримолекулярной водородной связью атома серы с β -водородным атомом:



Такое предположение о механизме реакции находит подтверждение в том, что при разложении ксантогенов преимущественно происходит элиминирование *цис*-водородного атома.

Так, например, из 1-ментилксантогената образуется 70% ментена-3 и 30% ментена-2, в то время как разложение *d*-неоментилксантогената дает 80% ментена-2 и 20% ментена-3:

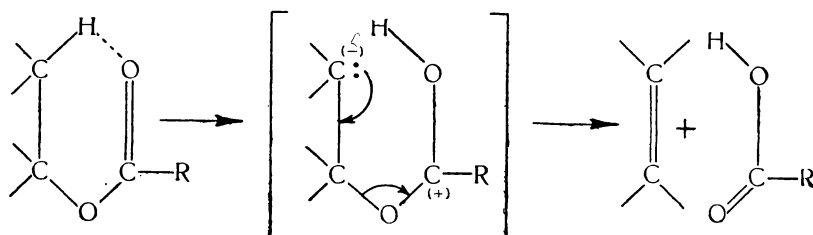


В других изученных случаях также происходит преимущественное отщепление водорода в *цис*-положении.

Как легко видеть, при реакции Чугаева получаются результаты, обратные тем, которые наблюдаются при дегидратации под действием серной или фосфорной кислоты (стр. 214).

Аналогичный механизм предложен также для пиролиза сложных эфиров карбоновых кислот:

* Нельзя исключить возможности протекания реакции Чугаева по радикальному механизму.



Причины того, почему в реакции Чугаева и при пиролизе сложных эфиров карбоновых кислот происходит *цис*-отщепление, неясны. Возможное объяснение заключается в том, что в этих случаях образование слабых водородных связей за счет *цис*-водородных атомов сопровождается выделением энергии, превышающей разность энергий оттапливания электронных пар при *цис*- и соответственно *транс*-отщеплении.

ЛИТЕРАТУРА

1. Hughes E., Ingold C., Scott A. J. Chem. Soc., **12**, 1271, 1937; Hughes E., Ingold C., Shapiro U. Ibid., 1277, 1937; Cooper K., Hughes E., Ingold C. Ibid., 1280, 1937; Hughes E., Mc Nulty B. Ibid., 899, 1940.
 2. Skell P. S., Hauser C. R., J. Amer. Chem. Soc., **67**, 1661, 1945.
 3. Hughes E. J. Amer. Chem. Soc., **57**, 708, 1935.
 4. Hughes E., Ingold C., Masterman S., Mc Nulty B. J. Chem. Soc., 899, 1940.
 5. Hughes E. D., Ingold C. с сопр. J. Chem. Soc., 2077, 1948.
 6. Saunders W. H., Williams R. A. J. Amer. Chem. Soc., **79**, 3712, 1957; De Puy C. H., Froemsdorf D. H. Ibid., **79**, 3710, 1957.
 7. Brown H. C., Wheeler O. H. J. Amer. Chem. Soc., **78**, 2199, 1956.
 8. Brown H., Moritani J. J. Amer. Chem. Soc., **75**, 4112, 1953.
 9. Chavanne G. C. r., **154**, 776, 1912; **158**, 1582, 1914; Van de Valle H. Belg. Bl. Soc. Chim., **27**, 211, 1913; Zbl. II, 1375, 1913.
 10. См., например, Несмеянов А. Н. Уч. зап. МГУ, вып. 132, 1950, стр. 10—11.
 11. Cristol S. I., Hause N. L., Meel I. S. J. Amer. Chem. Soc., **73**, 674, 1951.
 12. Cristol S. I., Fix D. D. J. Amer. Chem. Soc., **75**, 2647, 1953.
 13. Чугаев Л. А. Бер., **35**, 2470, 2473, 1902; ЖРФХО, **35**, 1116, 1904.
- См. также Крам Д. Реакции элиминирования, приводящие к олефинам. В кн.: «Пространственные эффекты в органической химии». ИЛ, 1960, стр. 314—355. Ингольд К. К. Механизм реакций и строение органических соединений. ИЛ, 1959, гл. 8. Dhar M. L. и др. J. Chem. Soc., 2093, 1948.

ПРИСОЕДИНЕНИЕ К НЕНАСЫЩЕННЫМ СОЕДИНЕНИЯМ

ПРИСОЕДИНЕНИЕ ПО КРАТНЫМ УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНЫМ СВЯЗЯМ ($C = C$ и $C \equiv C$)

Для соединений этиленового ряда характерны реакции присоединения (галогидов, галогидоводородных кислот, серной кислоты, солей тяжелых металлов и других реагентов), окисления и полимеризации.

Имеются экспериментальные данные, показывающие, что для осуществления реакции присоединения к этиленовым соединениям необходимо наличие активирующих факторов.

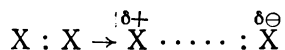
Так, например, присоединение паров брома к этилену проходит исключительно у стенок сосуда и скорость этого процесса зависит от характера поверхности стенок [1]. Если вести реакцию в сосуде, стенки которого покрыты различными веществами, то скорость реакции присоединения уменьшается в следующей последовательности: стеариновая кислота > стекло > цетиловый спирт > воск, т. е. падает с уменьшением полярного характера поверхности. Скорость присоединения в сосуде, стенки которого покрыты воском, в 17 раз меньше, чем в обычном стеклянном реакторе.

Реакция брома с этиленом в чистом сухом четыреххлористом углероде в темноте протекает очень медленно (требуются часы и даже дни для ее окончания), однако она значительно ускоряется небольшими количествами влаги или освещением [2]. Таким образом, и в случае реакций присоединения в жидкой фазе также необходима определенная активация олефина.

Приведенные факты дают возможность высказать предположение о том, что присоединению по двойной связи предшествует активация последней — смещение π -электронной пары к одному из атомов углерода:

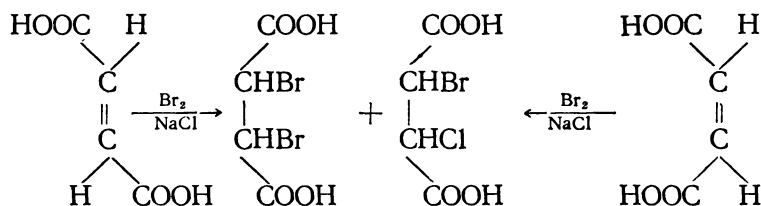


Не исключена возможность и того, что важную (а может быть, и главную) роль играет поляризация галоида

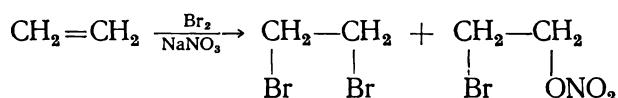


Переходя к изучению механизма реакций присоединения по двойной углерод-углеродной связи, следует иметь в виду, что многообразие известных реакций этого рода заранее делает маловероятным предпо-

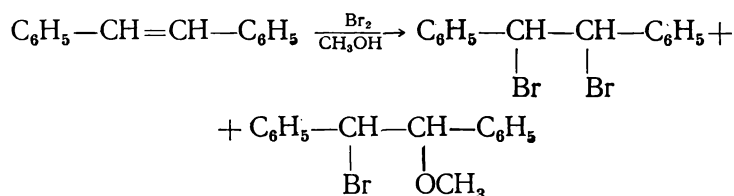
3) при присоединении брома к фумаровой и малеиновой кислотам в концентрированном водном растворе хлористого натрия наряду с дибромянтарной кислотой образуется также хлорбромянтарная кислота



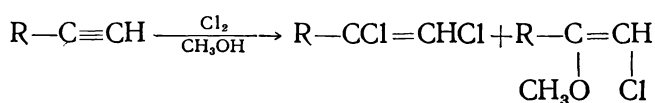
4) присоединение брома к этилену в концентрированном водном растворе азотнокислого натрия приводит к образованию наряду с дибромэтаном бромзамещенного эфира азотной кислоты



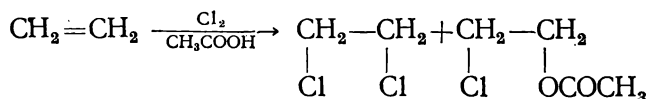
5) при взаимодействии стильбена с бромом в среде метилового спирта образуется не только дибромстильбен, но и бромметоксистильбен



6) аналогичное явление наблюдается при присоединении хлора в среде метилового спирта к ацетиленовым соединениям

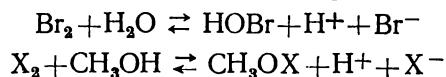


7) при присоединении хлора к этилену в среде уксусной кислоты наряду с дихлорэтаном образуется β-хлорэтиловый эфир уксусной кислоты



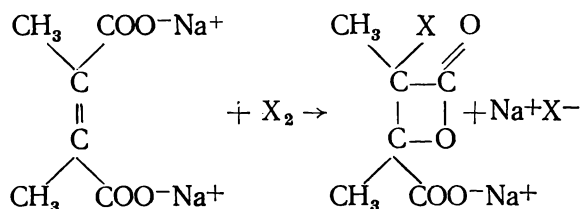
Возможность получения в первом, пятом и шестом случаях «смешанных» продуктов реакции за счет присоединения к ненасыщенному веществу соответственно бромноватистой кислоты, метилового эфира бромноватистой и метилового эфира хлорноватистой кислот исключается по кинетическим соображениям.

Если бы «смешанные» продукты реакции получались в результате присоединения к олефину HOX или их эфиров



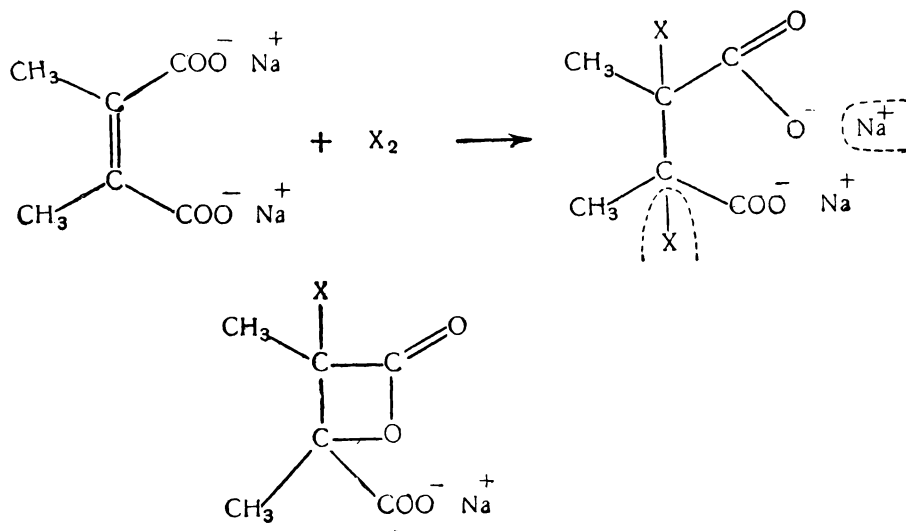
то процент «смешанных» продуктов реакции должен уменьшаться с повышением концентрации водородных ионов. Однако экспериментально установлено, что процент образующихся «смешанных» продуктов реакции не зависит от концентрации водородных ионов. Вместе с тем он понижается при добавлении ионов галогена, как это было показано на примере реакции стильбена с бромом в метиловом спирте. Это можно понять, если допустить, что присоединения Br^- и CH_3O^- являются конкурирующими процессами.

Во всех приведенных выше случаях источниками анионов, конкурирующих с анионами галогенов в процессе присоединения к олефину, служили другие вещества, добавленные в реакционную смесь. Известны, однако, случаи, когда таким конкурирующим анионом является нуклеофильная группа самого олефина. Так, например, при присоединении брома или хлора к водному раствору натриевой соли диметилмалеиновой кислоты образуется β -лактон диметилгалогеняблочной кислоты:



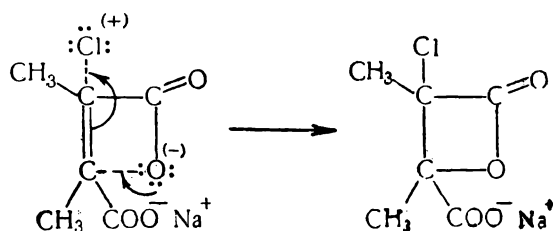
Аналогичным образом протекает реакция и с натриевой солью диметилфумаровой кислоты [4].

Предположение о том, что β -лактоны являются вторичными продуктами превращения первоначально образующихся дигалогенпроизводных



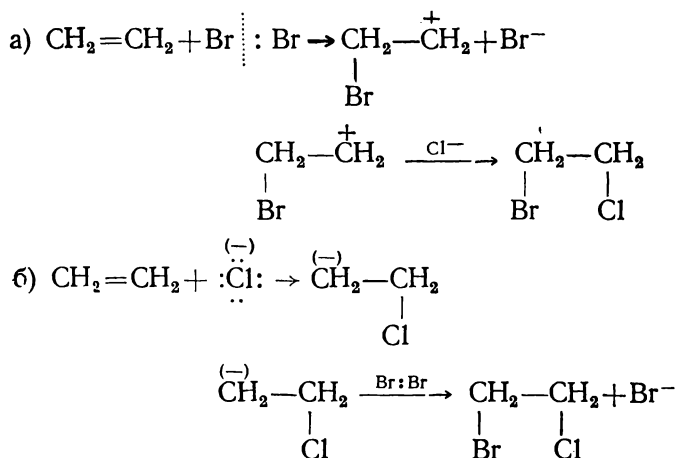
оказалось неверным, так как натриевые соли дихлор (дибром) диметилантарной кислоты не дают лактонов.

Остается предположить, что образование лактонного цикла обусловлено внутримолекулярной атакой углеродного атома ионом карбоксила.

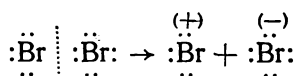


Все приведенные факты «смешанного» присоединения убедительно показывают, что обе части молекулы галогена, реагирующие с олефином, присоединяются не одновременно, так как в противном случае образование «смешанных» продуктов было бы невозможно.

Вместе с тем эти факты не позволяют еще решить вопроса, какая из частей молекулы, реагирующая с олефином, присоединяется вначале: катионоидная (электрофильная) или анионоидная (нуклеофильная). Образование, например, хлорбромэтана из этилена и брома в присутствии хлористого натрия можно объяснить двумя схемами:



Теоретические соображения делают более вероятным первый механизм реакции (а), согласно которому первая медленная стадия реакции заключается в присоединении электрофильного реагента (в приведенном случае Br^+) по двойной связи. Этот вывод можно сделать на основании того, что при гетеролитическом расщеплении молекулы брома, которое протекает либо под влиянием катализатора, либо при столкновении с молекулой олефина



образуются электрофильный Br^+ и нуклеофильный Br^- — реагенты, обладающие различной энергией, а следовательно, отличающиеся по своей реакционной способности. Менее устойчивый более реакционноспособный Br^+ может атаковать нейтральную молекулу олефина и присоединиться к ней за счет ее π -электронной пары. Менее реакционноспособный Br^- не в состоянии присоединиться к нейтральной молекуле олефина за счет своей электронной пары. Зато во вторую, ионную,

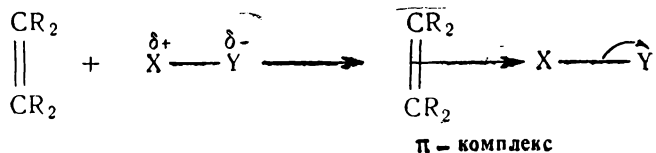
стадию реакции он легко присоединяется к катиону, образовавшемуся после присоединения к олефину Br^+ .

Результаты кинетических исследований подтверждают первоначальное присоединение к олефину электрофильного реагента в случае реакций олефинов с галоидами. Для реакций олефинов с галоидоводородными кислотами также доказано первоначальное присоединение протона к олефину.

Это подтверждается тем, что в подобные реакции способны вступать кислоты, а вещества, дающие ионы галогенов, обычно (за исключением галоидоводородов) не способны присоединяться к олефинам. Поэтому протон, очевидно, участвует в важном этапе реакции. Он, конечно, не свободен, а каким-то образом связан — в ионизирующем растворителе он сольватирован, в неполярном растворителе, как например, в бензоле, или в отсутствие растворителя, он, вероятно, связан с галоидом в неионизированной молекуле HX , а в присутствии катализатора (например, FeCl_3) он может быть связан в какой-либо комплекс [5].

Наиболее убедительные доказательства первоначального присоединения протона к олефинам дало изучение кинетики присоединения HCl и HBr к циклогексену и гексену-3 [6]. Было показано, что в растворителях, которые способны образовывать оксониевые соли (эфир, диоксан), скорость присоединения меньше, чем в растворителях, не способных связывать протон (гептан, бензол). Так как из двух стадий реакции присоединения HX к олефинам только первая представляет собой медленный процесс (взаимодействие иона с молекулой олефина), а вторая протекает со скоростью ионных процессов, то ясно, что замедление или ускорение реакции присоединения в целом зависит только от замедления или ускорения первой стадии реакции. Так как применение электрофильных растворителей (эфира, диоксана), связывающих протоны, приводит к замедлению реакции, то ясно, что протон присоединяется в первую, медленную стадию реакции.

π -Комплексы. Обсуждая механизм реакций присоединения по этиленовой связи, Дьюар развил представления [7], согласно которым первая стадия реакции заключается в образовании комплекса между одной молекулой олефина и одной молекулой реагента; эти комплексы получили название π -комплексов.



В π -комплексе имеется связь типа координационной между молекулой олефина и положительно заряженным атомом X молекулы X—Y . π -комплекс отличен от катиона Робертса и Кимбала [8] (см. стр. 222), но в ходе реакции может в него превратиться.

Если молекула олефина несимметрична, то электронная плотность координационной связи в π -комплексе не имеет плоскости симметрии, перпендикулярной к связи C—C . Положительно заряженный атом X в таком π -комплексе расположен ближе к тому атому углерода, у которого электронная плотность выше (важный фактор для ориентации реакций присоединения).

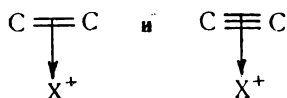
Для уяснения природы π -комплексов ценные результаты дает применение метода молекулярных орбит [9].

π -Комплексы играют важную роль в качестве промежуточных образований во многих химических реакциях. Так, в случае реакций присоединения по двойной углерод-углеродной связи их роль заключается в следующем. В ходе реакции присоединения по двойной связи расстояние углерод—углерод должно увеличиться с 1,33 до 1,54 Å (в активированном комплексе это расстояние должно быть промежуточным между 1,33 и 1,54 Å).

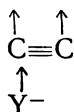
Увеличение межатомного расстояния требует затраты большой энергии, что обуславливает значительную часть энергии активации.

Однако при образовании π -комплекса увеличение межатомного расстояния углерод—углерод уже достигнуто за счет взаимодействия с положительно заряженным атомом X. Тем самым повышена реакционная способность олефина, так как двойная связь разрыхлена и уже подготовлена к реакции.

Е. А. Шилов [10, 11] с позиций промежуточного образования π -комплексов интерпретировал ряд тримолекулярных реакций присоединения, а также высказал предположение [5], что помимо электрофильных π -комплексов



должны существовать также нуклеофильные π -комплексы типа



КИНЕТИКА РЕАКЦИЙ ЭЛЕКТРОФИЛЬНОГО ПРИСОЕДИНЕНИЯ

Присоединение галогенов к олефинам в воде, спирте, водной уксусной кислоте (и ледяной уксусной кислоте, если концентрация галогена не превышает $\sim 0,001$ M) представляет собой реакцию второго порядка. Добавление воды и ионизирующих солей ускоряет реакцию; это вполне понятно, так как реакция носит гетеролитический характер. В уксусной кислоте (но не в более полярных растворителях) присоединение брома (в области концентрации $\sim 1/40$ M) протекает как реакция третьего порядка. Уменьшение концентрации брома, повышение температуры или добавление воды к растворителю изменяют кинетический порядок реакции на второй. Влияние строения олефина (стр. 237) на скорость этой реакции третьего порядка таково же, как и в случае реакции второго порядка. Эти данные свидетельствуют о том, что механизм реакции третьего порядка в данном случае незначительно отличается от механизма реакции второго порядка, хотя в переходном состоянии и участвует вторая молекула галоида.

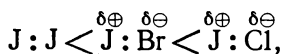
В уксусной кислоте присоединение к олефину йода, бромистого йода, хлористого йода и хлористого брома представляет собой также

реакции третьего порядка. Относительные скорости присоединения этих реагентов имеют следующие значения [12]:

Галоген	Скорость
J_2	1
JBr	3 000
Br_2	10 000
JCl	100 000
$BrCl$	4 000 000

Подобный порядок величин скоростей присоединения подтверждает то, что первая стадия реакции галоида с олефином представляет собой присоединение катиона. Это следует из рассмотрения электрофильной активности молекул галоида.

Если первая стадия реакции заключается в атаке олефина катионом, то следует ожидать увеличения скорости реакции присоединения, например, в последовательности



так как бром сильнее оттягивает электроны от атома йода, чем йод в первом случае, а хлор еще сильнее. Это и имеет место в действительности.

То, что скорость присоединения $J-Cl$ меньше, чем скорость присоединения $Br-Cl$, несмотря на то что от атома йода легче оттянуть электроны (с образованием катиона), чем от брома, объясняется следующим образом. Первая стадия реакции — присоединение катиона галогена к молекуле олефина — процесс медленный, так как катион реагирует с нейтральной молекулой. Далеко не всякое соударение катиона с нейтральной молекулой приводит к образованию связи галоген—углерод. Поэтому скорость первой, самой медленной, стадии реакции зависит от химической активности катиона галогена. Катион Br^+ значительно более активен, чем катион J^+ . Это обстоятельство и является решающим фактором, обуславливающим большую скорость присоединения $Br-Cl$, несмотря на то что катион J^+ (из $J-Cl$) образуется легче, чем катион Br^+ (из $Br-Cl$).

Присоединение хлора к олефинам — также тримолекулярная реакция, кинетика которой выражается уравнением

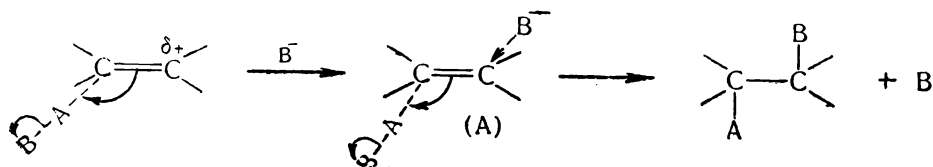
$$-\frac{d[Cl_2]}{dt} = k \left[\text{>C=C<} \right] [Cl_2] [Cl^-]$$

Вероятно в большинстве случаев при реакциях присоединения дело не доходит до образования промежуточного карбониевого иона с целым положительным зарядом ($\text{>CA}-\overset{+}{\text{C}}\text{<}$), как это приведено на

стр. 224.

По-видимому, как только катионоидный конец молекулы галоида атакует ненасыщенный атом углерода и на соседнем углеродном атоме появляется частичный положительный заряд, сразу же происходит ата-

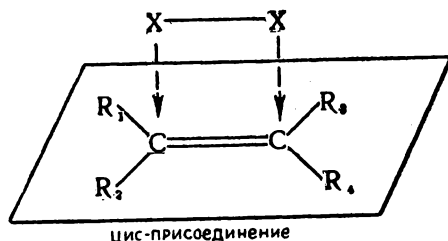
ка третьего компонента [5] и образование тримолекулярного переходного комплекса (A):



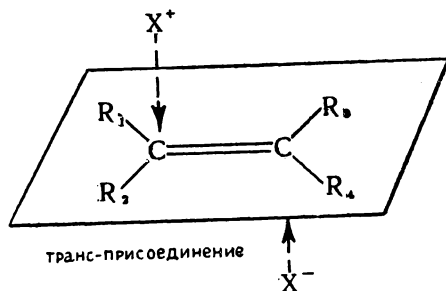
СТЕРЕОХИМИЯ РЕАКЦИЙ ЭЛЕКТРОФИЛЬНОГО ПРИСОЕДИНЕНИЯ

Изучение стереохимии реакций присоединения к олефинам также подтверждает гипотезу ступенчатого присоединения.

Если оба атома молекулы галогена присоединяются одновременно к двум углеродным атомам молекулы олефина, то, естественно, будет происходить *цис*-присоединение:

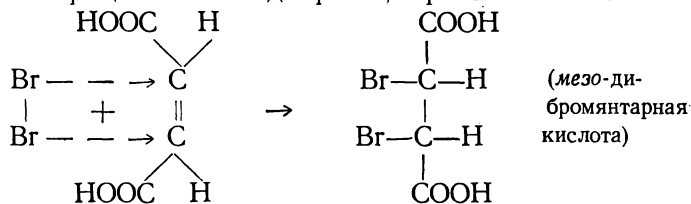


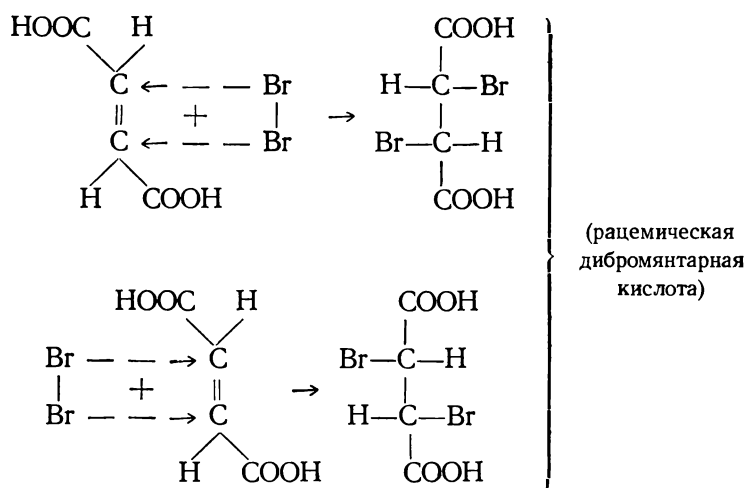
Если, с другой стороны, допустить, что оба атома галогена присоединяются неодновременно, то такое двухстадийное присоединение может быть как *цис*-, так и *транс*-присоединением:



Экспериментальные данные показывают, что присоединение галогенов к двойной связи олефинов почти всегда представляет собой процесс *транс*-присоединения [13].

Если бы эта реакция была *цис*-присоединением, то, например, присоединение брома к малеиновой кислоте приводило бы к образованию мезодибромянтарной кислоты, а присоединение брома к фумаровой кислоте — к рацемической дибромянтарной кислоте:

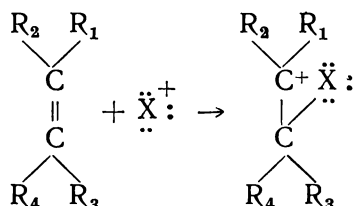




Факты противоречат такому предположению. В действительности при присоединении брома к малеиновой кислоте образуется рацемическая дибромянтарная кислота, а при присоединении брома к фумаровой кислоте — *мезо*-дибромянтарная кислота, что указывает на *транс*-присоединение в обоих случаях.

Наиболее широко распространенное объяснение этого явления заключается в следующем [8].

Реакция начинается с присоединения катиона галогена за счет π -электронной пары двойной углерод-углеродной связи



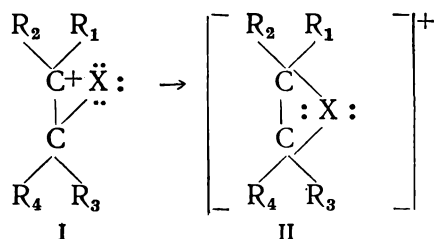
Так как трехвалентный положительно заряженный углеродный атом должен принять плоскую конфигурацию и так как вокруг простой углерод-углеродной связи обычно легко происходит свободное вращение, то и *цис*- и *транс*-изомеры непредельного соединения должны были бы давать одинаковый промежуточный катион, а следовательно, и одинаковые конечные продукты реакции. Однако, как видно из приведенного примера малеиновой и фумаровой кислот, продукты реакций различны.

Для объяснения того, почему свободное вращение не наблюдается в этом случае, первоначально было выдвинуто предположение, согласно которому вторая стадия реакции — присоединение аниона галогена — наступает настолько быстро, что свободное вращение не может оказать существенного влияния.

В дальнейшем, однако, было показано, что такое предположение является излишним, так как свободного вращения у промежуточно образующегося катиона вообще не следует ожидать.

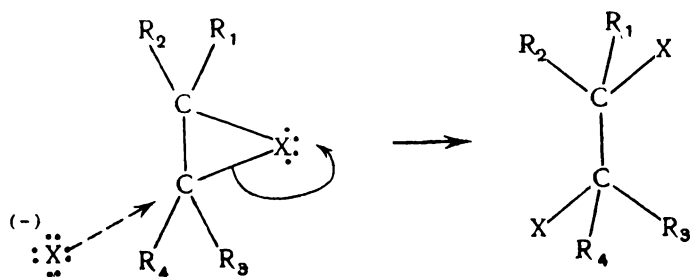
Так как в рассматриваемом катионе вблизи углеродного атома, несущего положительный заряд, находится атом галоида с шестью ва-

лентными электронами и так как ионизационные потенциалы углерода и галоидов близки (C 11,24 эв, Cl 13,01 эв, Br 11,82 эв, J 10,43 эв), то естественно, что между положительно заряженным углеродом и галоидом возможно образование связи:



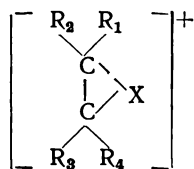
Катион I фактически не образуется как кинетически независимая частица; вместо него сразу же образуется катион II, содержащий ониевый трехчленный цикл*, а следовательно, лишенный возможности свободного вращения.

Присоединение аниона галоида X^- к катиону II с образованием конечного дигалогенпроизводного протекает как реакция бимолекулярного замещения: анион галоида атакует один из углеродных атомов трехчленного кольца со стороны, обратной той, где расположен галоид трехчленного кольца; при этом происходит обращение конфигурации**:



Из приведенного рассуждения становится ясным, что присоединение галоидов к олефинам, идущее по такому двухстадийному механизму, является *транс*-присоединением***.

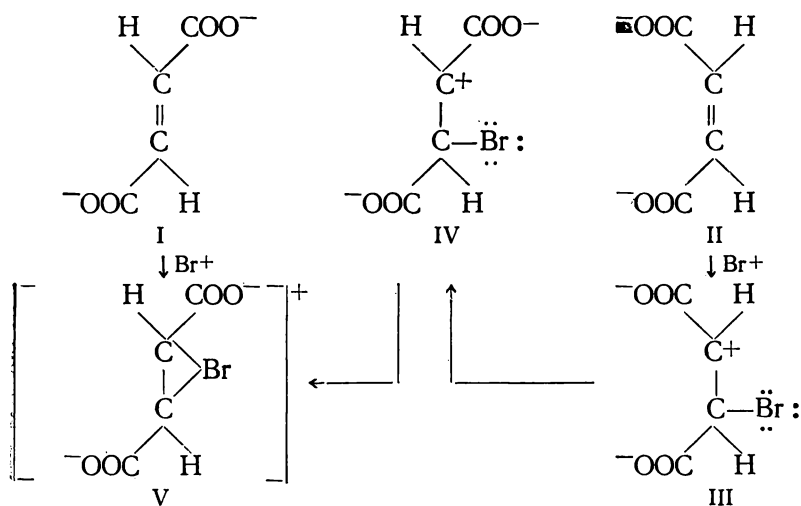
* Вопрос о том, равноценны ли обе связи C—X в катионе II, не имеет существенного значения для данного случая. Если даже вторая связь более слабая, чем первая, то все равно, ее наличие препятствует свободному вращению:



** Другую точку зрения см. [10].

*** На основании вышеизложенного можно прийти (независимо от фактов смешанного присоединения) к выводу, что первоначальная атака олефина произво-

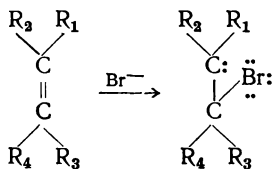
Естественно ожидать, что ониевый трехчленный цикл, образующийся с участием галоида, будет непрочным. Можно, например, думать, что такой цикл будет легко разрываться или же вовсе не образуется в том случае, когда заместители R_1 и R_3 или R_2 и R_4 , находящиеся в *цис*-положении друг относительно друга, имеют ярко выраженный одинаковый электрический характер, так как энергия их отталкивания будет значительна. Исходя из такого предположения, легко понять, почему присоединение, например, брома к анионам малеиновой и фумаровой кислот приводит к образованию одного и того же вещества — аниона *мезо*-дибромантарной кислоты:



При присоединении катиона брома к аниону малеиновой кислоты II в первоначально возникающем ионе III не может образоваться трехчленный ониевый цикл в силу значительного отталкивания одноименно заряженных карбоксил-ионов. Трехчленный цикл образуется только после того, как в результате отталкивания анионы карбоксильных групп займут *транс*-положение IV. Получающийся при этом ион V тождествен с ионом, непосредственно образующимся из аниона фумаровой кислоты I.

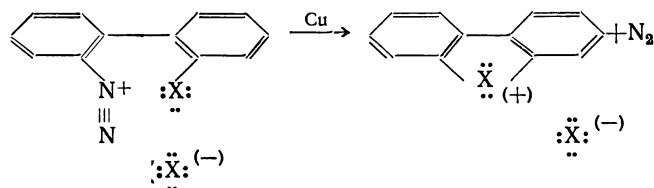
Изложенные выше представления о механизме бимолекулярных реакций присоединения галоидов к олефинам удовлетворительно объясняют известные в настоящее время экспериментальные факты.

дится не анионом, а катионом галогена. Если бы вначале присоединялся анион галогена



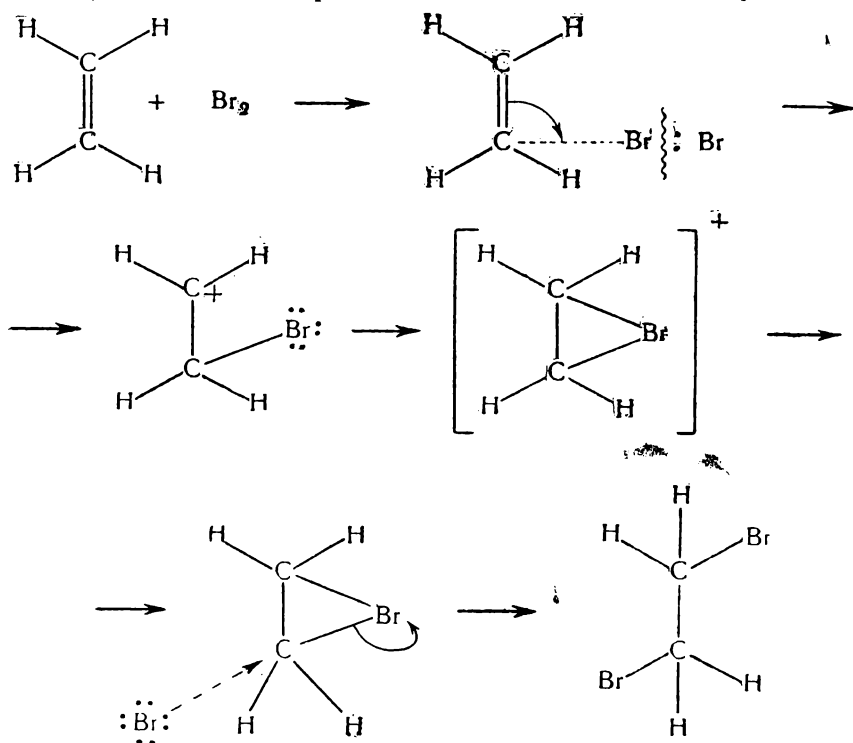
то, не говоря уже о невозможности образования ониевого трехчленного цикла, наличие электронной пары у углеродного атома обусловило бы *цис*-присоединение. Такое предположение противоречит экспериментальным данным.

До недавнего времени существенным возражением против механизма с образованием ониевого цикла было то, что из всех галогенов ониевые соединения ароматического ряда были известны только для йода. Однако в 1952 г. были получены устойчивые циклические бромониевые и хлорониевые соединения по следующей реакции [14]:



В связи с этим гипотеза о промежуточном образовании трехчленных ониевых циклов при присоединении галогенов к олефинам стала более обоснованной*.

Таким образом, внешне простая реакция, например этилена с бромом, в действительности протекает довольно сложным путем:



Присоединение брома, йода и хлора к олефинам в определенных условиях (стр. 230) представляет собой реакцию третьего порядка.

Такого рода реакции протекают, вероятно, через промежуточную стадию образования комплексного соединения (π -комплекса) молекулы галогена с олефином за счет внедрения π -электронов двойной связи в деформированную электронную оболочку молекулы галогена. Дальнейшая атака π -комплекса анионом галогена приводит к образованию конечного дигалогенпроизводного:

* Другую точку зрения см. [10].

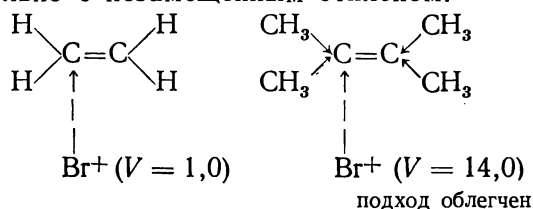
ное кольцо по отношению к реакциям электрофильного замещения (стр. 480), активируют также и двойную углерод-углеродную связь. Наоборот, заместители, пассивирующие бензольное кольцо, пассивируют также и двойную связь.

Относительные скорости присоединения брома к различным олефинам приведены ниже.

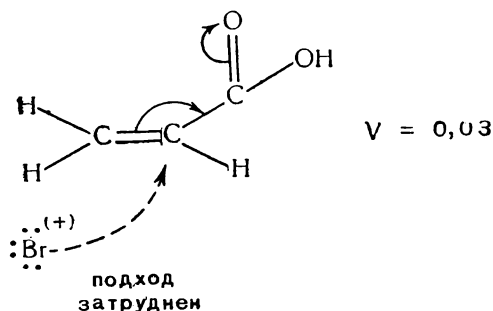
Относительные скорости присоединения брома к олефинам в растворе CH_2Cl_2 при -78°C (V — относительная скорость)

$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	1,0
$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	14,0
$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHCH}_3$	10,4
$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$	5,53
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}_2$	3,35
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$	2,03
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCOOH}$	0,26
$\text{CH}_2=\text{CHBr}$	0,04
$\text{CH}_2=\text{CHCOOH}$	0,03

Такой порядок изменения скоростей присоединения брома в зависимости от природы заместителей у ненасыщенных углеродных атомов вполне понятен. Так как первая стадия реакции заключается в атаке олефина катионом галогена, то ясно, что приближение катиона Br^+ будет облегчаться, если электронная плотность двойной связи будет больше. Наоборот, уменьшение электронной плотности будет затруднять первую (медленную) стадию реакции, а следовательно, замедлять весь процесс присоединения галогена. Ясно, что такие электроноотталкивающие заместители, как метильные группы, будут увеличивать электронную плотность двойной связи и ускорять реакцию присоединения сравнительно с незамещенным этиленом:

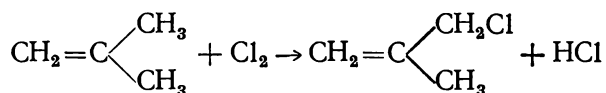


Наоборот, такие электроноакцепторные группы, как карбоксильная, будут уменьшать электронную плотность двойной углерод-углеродной связи, частично оттягивая ее на себя. В результате этого атака бромом ненасыщенного углеродного атома должна затрудняться по сравнению со случаем незамещенного этилена



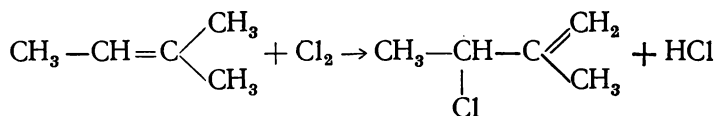
Как показано М. Д. Львовым, М. И. Шешуковым и И. Л. Кондаковым [16], при взаимодействии хлора с изобутиленом, триметилэтиленом и несимметричным метилэтилэтиленом ожидаемые дихлориды образуются лишь в небольших количествах. Главными продуктами являются непредельные монохлориды с хлором в «аллильном» положении.

Предположение о том, что подобные продукты реакции образуются в результате прямого замещения α -водородных атомов (по отношению к двойной связи) без затрагивания двойной связи

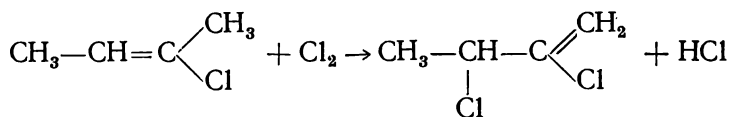


было опровергнуто в результате исследований Д. В. Тищенко [17].

Последний установил, что монохлориды являются главными продуктами реакции и образуются они с перемещением двойной связи. Такого рода превращения протекают, если при двойной связи имеется четвертичный атом углерода, например:

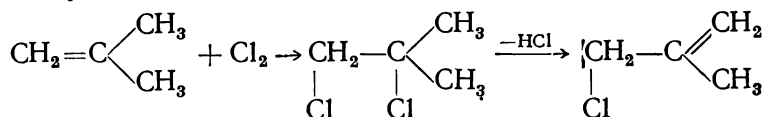


главный продукт реакции

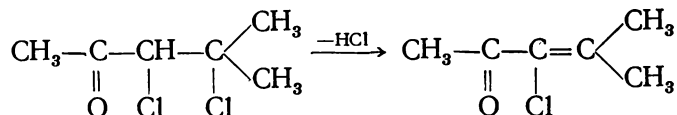


главный продукт реакции

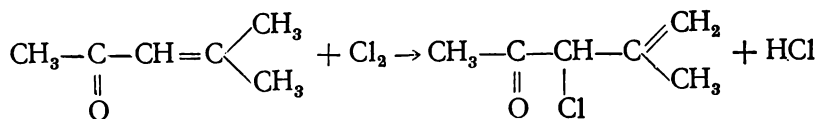
Можно предположить, что реакция протекает через стадии присоединения молекулы галоида по двойной связи и последующего отщепления молекулы галоидоводорода, например:



Однако, как это показано на примере взаимодействия галоида с окисью мезитила, такое предположение, по крайней мере в общем случае, неверно, так как отщепление хлористого водорода от дихлорида окиси мезитила дает 3-хлор-2-метил-пентен-2-он-4

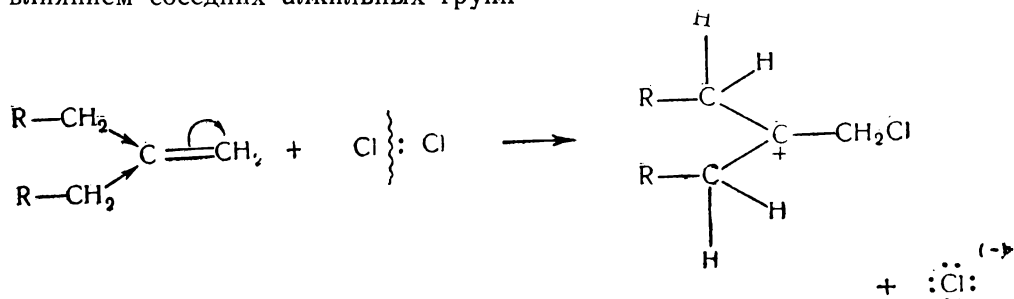


в то время как при реакции окиси мезитила с хлором образуется 3-хлор-2-метилпентен-1-он-4

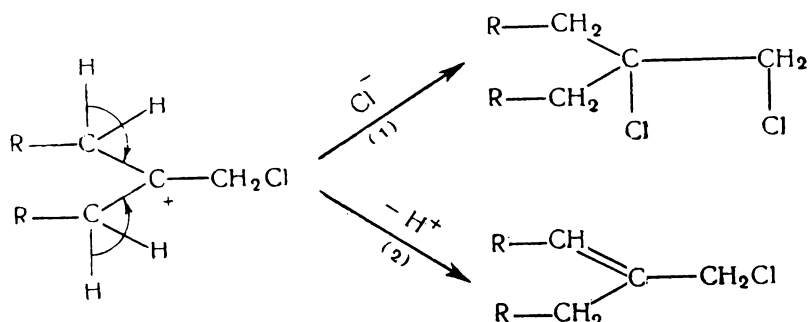


Механизм рассматриваемых аномальных реакций присоединения может быть объяснен следующим образом.

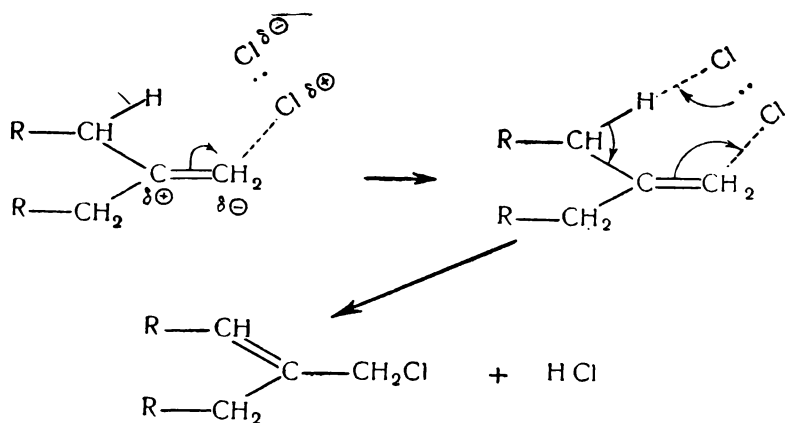
Первая стадия реакции заключается, как обычно, в присоединении к олефину катиона галоида. Направление присоединения определяется поляризацией двойной связи, которая в свою очередь обусловлена влиянием соседних алкильных групп



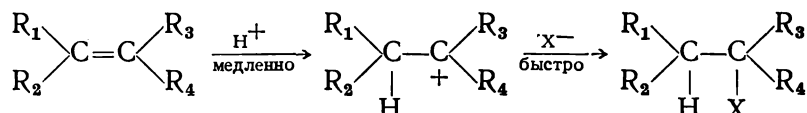
Образовавшийся катион может стабилизироваться, либо присоединив анион галоида, либо отщепив протон:



Соотношение конечных продуктов реакции будет, вероятно, зависеть от их устойчивости, т. е. будет определяться термодинамическими факторами. Возможно, что образование карбониевого иона как кинетически независимой частицы и не происходит, а присоединение катиона галоида и отщепление протона происходит одновременно:

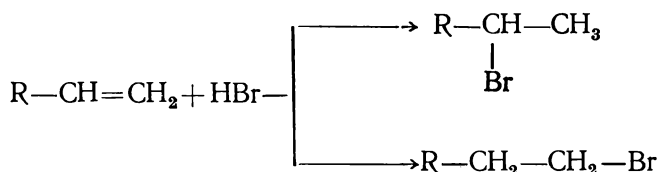


Электрофильное присоединение галоидоводородов. Присоединение галоидоводородов к олефинам представляет собой электрофильную реакцию, начинающуюся с присоединения протона (стр. 228).



Как легко видеть, присоединение галоидоводородов к симметричным олефинам может привести к образованию только одного продукта реакции.

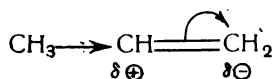
В случае несимметрично построенного олефина возможны два направления реакции:



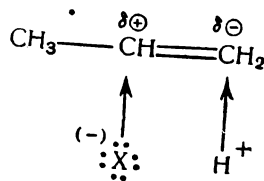
Порядок присоединения элементов галоидоводородов к несимметричным олефинам определяется правилом Марковникова [18], согласно которому атом водорода присоединяется к более гидрогенизированному, а атом галогена — к менее гидрогенизированному атому углерода, например:



Теоретическая интерпретация правила Марковникова заключается в следующем: двойная связь несимметрично построенного олефина поляризована, что подтверждается наличием дипольного момента у подобных соединений, например, дипольный момент пропилена равен 0,35 D. Ясно, что двойная связь поляризована под влиянием, например, электронодонорной метильной группы в направлении, указанном изогнутой стрелкой

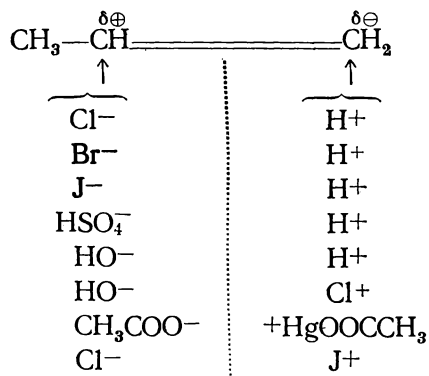


Такая поляризация и определяет в общем случае порядок присоединения элементов галоидоводорода



Таким образом, катион присоединяющейся к олефину молекулы атакует более гидрогенизированный (заряженный отрицательно) атом углерода, а анион атакует менее гидрогенизированный (заряженный положительно) атом углерода.

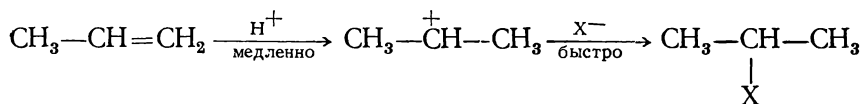
В соответствии с правилом Марковникова в его общей, только что в приведенной форме идут ионные реакции присоединения к олефинам галоидоводородов, серной кислоты, воды, хлорноватистой кислоты, солей ртути и некоторых других соединений:



Как видно, в случае реакций присоединения к молекулам олефиновых углеводородов для объяснения правила Марковникова были рассмотрены только статические факторы (строение исходной молекулы олефина и строение реагента).

К объяснению правила Марковникова можно прийти и другим, независимым путем, рассматривая динамические факторы (строение активированного комплекса, переходного состояния).

Известно, что присоединение галоидоводородов по двойной углерод-углеродной связи представляет собой двухстадийную электрофильную реакцию, начинающуюся с присоединения протона, например:



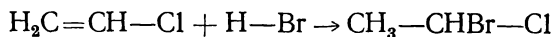
Из двух катионов, которые могут образоваться в результате присоединения протона к пропилену — изопропилкатиона и *n*-пропилкатиона — более устойчив первый. Он и образуется в действительности.

Таким образом, из рассмотрения динамических факторов вытекает второе независимое объяснение правила Марковникова: *реакции присоединения по двойной связи идут в направлении образования наиболее устойчивого промежуточного катиона.*

Легко видеть, что в рассмотренных случаях реакций присоединения к олефинам статические и динамические факторы действуют согласованно, благоприятствуя одному направлению реакции. Здесь трудно судить, какой из факторов решающий.

При переходе к хлорзамещенным этиленам становится ясным, что решающее влияние оказывает динамический фактор.

Присоединение бромистого водорода к хлористому винилу проходит в соответствии с правилом Марковникова:



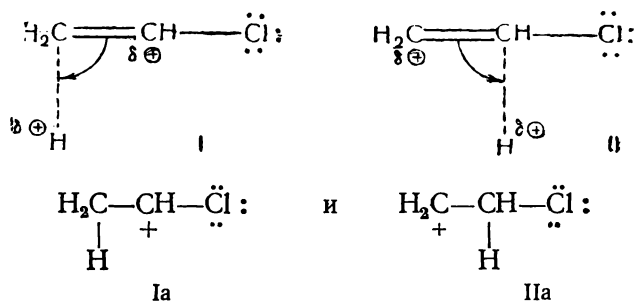
в то время как в нереагирующей молекуле хлористого винила отрицательным концом диполя является хлор и двойная связь, без сомнения,

поляризована так, что наиболее гидрогенизированный атом углерода несет некоторый положительный заряд:



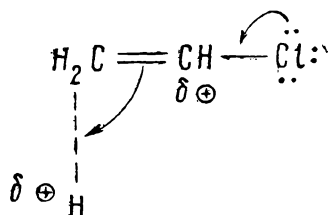
Легко видеть, что в реакции хлористого винила с HBr статический фактор (характер поляризации двойной связи под влиянием атома хлора) благоприятствует присоединению бромистого водорода против правила Марковникова.

Для того чтобы составить суждение о динамических факторах данной реакции, необходимо рассмотреть два переходных состояния I и II или два катиона Ia и IIa, возникающие соответственно через эти переходные состояния:



Переходное состояние I возникает при атаке молекулы хлористого винила протоном в соответствии с правилом Марковникова, а состояние II — при атаке против правила Марковникова. И в первом и во втором случае на углеродном атоме возникает положительный заряд (увеличивающийся по мере приближения протона к молекуле хлористого винила), что связано с повышением энергии системы.

Однако в переходном состоянии I возникающий на углеродном атоме положительный заряд может быть частично компенсирован смещением внешнего электронного облака атома хлора.



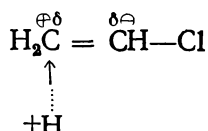
В результате этого положительный заряд не оказывается локализованным на углеродном атоме (в некоторой степени положительно заряженным становится и атом хлора), что и является причиной снижения энергии системы.

В переходном состоянии II в силу его структурных особенностей положительный заряд, возникающий на углеродном атоме метиленовой группы, не может быть хотя бы отчасти компенсирован смещением электронного облака к атому хлора, так как последний расположен далеко. Наличие же локализованного положительного заряда на углеродном атоме обуславливает значительную энергию системы.

Таким образом, энергия переходного состояния I будет меньше энергии состояния II, поэтому рассматриваемая реакция протекает по правилу Марковникова (через переходное состояние I, с меньшей энергией активации), несмотря на то что поляризация исходной молекулы (статический фактор) благоприятствует обратной реакции.

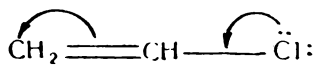
Промежуточно образующимся катионом будет более устойчивый катион Ia (сравнительно с катионом IIa).

Однако статический фактор, заключающийся в неблагоприятной поляризации молекулы для присоединения HBr по правилу Марковникова, сказывается на скорости реакции. Так как приближение протона к углеродному атому, несущему некоторый положительный заряд, затруднено



то скорость реакции присоединения HBr к хлористому винилу во много раз меньше скорости присоединения HBr к незамещенному этилену.

Часто структурно-электронную формулу молекулы хлористого винила изображают следующим образом:

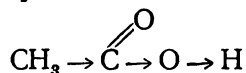


По-видимому, в этой формуле подкупает кажущаяся возможность легкого объяснения присоединения галогеноводородов по правилу Марковникова и т. п.

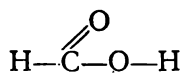
Однако эта формула неправильна, что легко видеть из следующего рассмотрения.

Прямыми стрелками принято изображать не абсолютные, но относительные смещения электронов.

Так, например, в формуле



прямая стрелка между кислородом и водородом не означает, что электронная пара, связывающая кислород с водородом (O:H), расположена ближе к водороду, чем кислороду. Эта стрелка означает, что плотность электронного облака указанной пары (центр которого находится ближе к кислороду) несколько смещена к водороду, сравнительно с тем, что имеет место в молекуле муравьиной кислоты

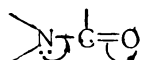


Как указывалось ранее (стр. 81), шкала индукционных эффектов атомов и групп атомов построена на основании сравнения с водородом.

Что же касается изогнутых стрелок, то их применяют как для изображения относительных, так и абсолютных электронных смещений.

В формуле карбонильной группы $\curvearrowright \text{C}=\ddot{\text{O}}$

изогнутая стрелка указывает, что π -электронная пара смещена от центра связи углерод—кислород к кислороду (абсолютное смещение). В формуле амидной группы левая изогнутая стрелка указывает на то, что свободная электронная пара не находится целиком на атоме азота, но смещена (абсолютно) к атому углерода:



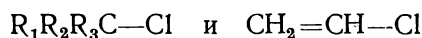
При изображении переходного состояния изогнутые стрелки также изображают абсолютные, а не относительные смещения электронов.

Однако иногда изогнутыми стрелками пользуются для изображения относительных смещений, что также вполне естественно.

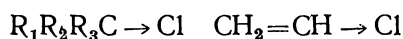
Однако, если в таких случаях упускается из виду, что изображаются относительные смещения и этим относительным смещениям придается значение абсолютных смещений, возникают недоразумения.

Приведем пример.

При рассмотрении хлорпроизводных как предельного ряда, так и олефинового ряда ясно, что отрицательным концом связи является атом хлора

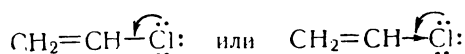


или



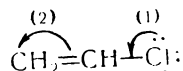
Однако при сравнении обоих соединений выявляются некоторые различия связей $\text{C}-\text{Cl}$. Связь $\text{C}-\text{Cl}$ в хлористом виниле прочнее (вследствие, вероятно, большей электронной плотности), дипольный момент хлористого винила меньше, чем у алкилхлоридов.

Если бы в нереагирующей молекуле хлористого винила увеличение электронной плотности связи $\text{C}-\text{Cl}$ было бы обязано свободным электронам атома хлора, вполне допустимо было бы изобразить хлористый винил следующим образом:



Эта формула обозначала бы, что хотя центр электронного облака $\text{C}-\text{Cl}$ -связи и находится ближе к атому хлора, но не столь близко, как в молекулах алкилхлоридов.

Однако далее делается следующий, уже незаконный, шаг. Несмотря на то что изогнутая стрелка от атома хлора к углероду имеет относительное значение (сравнение с атомом хлора в алкилхлоридах) и электронная плотность связи $\text{C}-\text{Cl}$ все же в действительности смещена к атому хлора (который является отрицательным концом молекулы), рисуется вторая изогнутая стрелка:

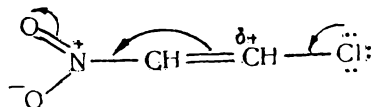


и создается ложное впечатление, что двойная $\text{C}=\text{C}$ -связь поляризована так, что углерод метиленовой группы несет частичный отрицательный заряд.

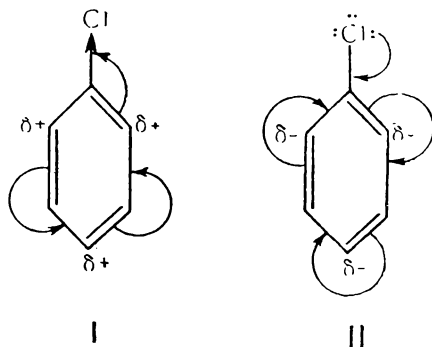
Эта вторая стрелка не отражает ни какого-либо абсолютного, ни относительного (например, по сравнению с молекулой этилена) электронного смещения.

Таким образом, эта формула хлористого винила неправильна.

Сопряжение, изображаемое обеими изогнутыми стрелками, может, однако, стать реальным в том случае, если вместо одного из атомов метиленовой группы ввести сильный электрооттягивающий заместитель, например:



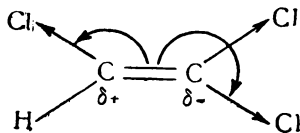
С совершенно аналогичной проблемой мы сталкиваемся при рассмотрении структурно-электронной формулы хлорбензола (см. стр. 484). Структура хлорбензола должна изображаться формулой I, а не формулой II:



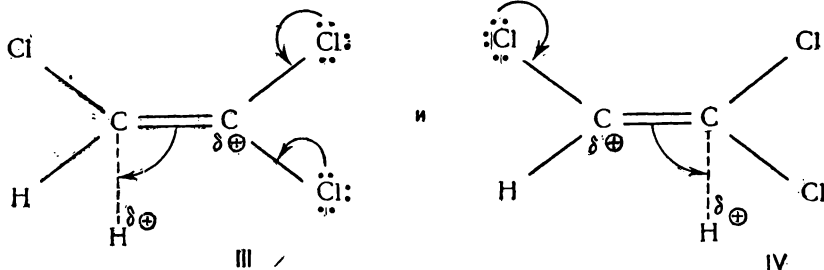
Направление реакции присоединения бромистого водорода к трихлорэтилену может быть объяснено следующим образом:



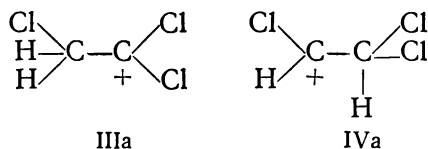
Как и в случае хлористого винила, характер поляризации двойной связи под влиянием атомов хлора благоприятствует присоединению бромистого водорода против правила Марковникова



Однако из двух переходных состояний:

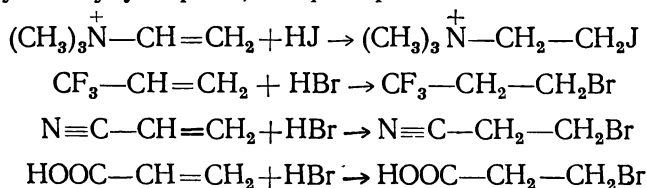


энергия переходного состояния III будет меньше, так как в нем в погашении положительного заряда на атоме углерода участвуют электроны двух атомов хлора, а в переходном состоянии IV лишь одного атома хлора. Соответственно из двух возможных промежуточных катионов IIIa и IVa более устойчив первый

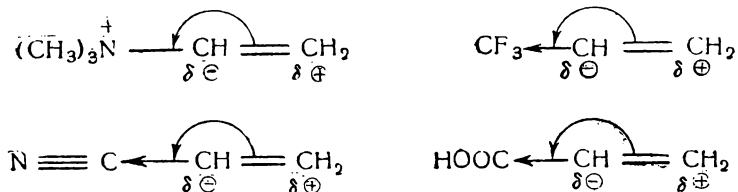


Это обстоятельство и определяет направление реакции, идущей по правилу Марковникова. Однако неблагоприятная поляризация двойной связи исходного трихлорэтилена и низкая электронная плотность двойной связи оказывают настолько существенное влияние на скорость реакции, что она может протекать только в присутствии катализаторов (например, хлорного железа).

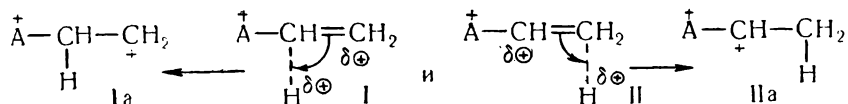
В тех случаях, когда с ненасыщенными атомами углерода олефинов связаны группы, обладающие сильным электронооттягивающим действием, элементы галоидоводородов присоединяются в обратном порядке так, что водород идет к менее, а галоид — к более гидрогенизированному атому углерода, например*:



Во всех этих случаях характер поляризации двойной связи под влиянием соседней электронооттягивающей группы благоприятствует присоединению протона к менее гидрогенизированному атому углерода



В то же время оба возможных переходных состояния и соответствующие промежуточные катионы во всех этих случаях имеют следующий вид (А — атом, несущий полный или частичный положительный заряд):

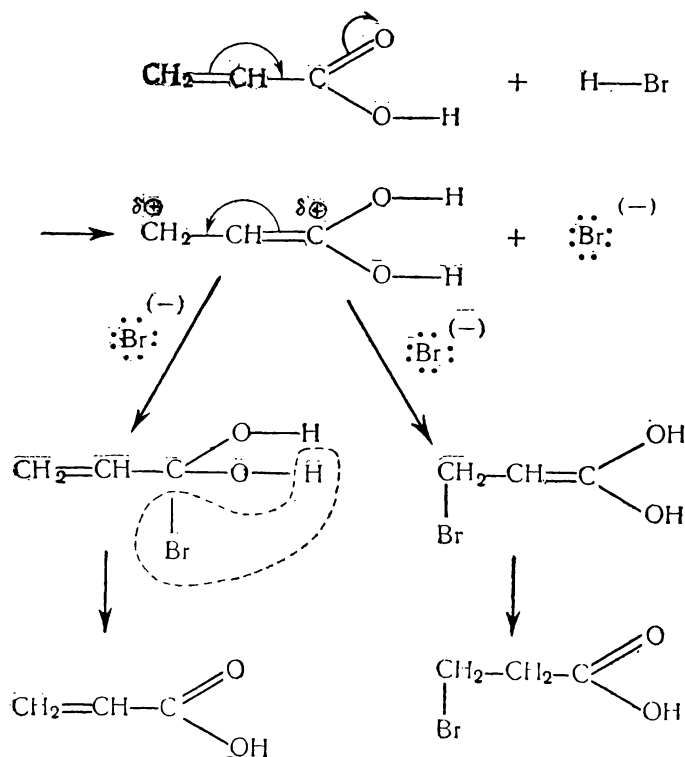


Энергия состояний II и катионов IIa выше энергии состояния I и катионов Ia в силу отталкивания связанных друг с другом положительно заряженных атомов С и А.

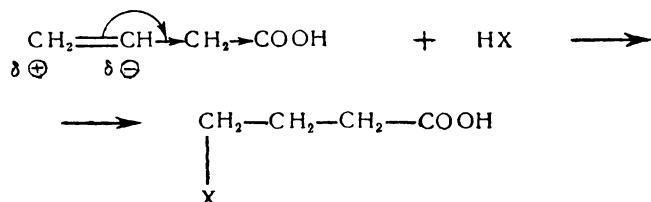
* * О радикальном присоединении галоидоводородов к олефинам см. стр. 285.

Таким образом, в рассматриваемых случаях и статические и динамические факторы благоприятствуют такому направлению реакции присоединения, при котором протон связывается с менее гидрогенизированным атомом углерода.

Причины «аномального» присоединения галоидоводородов к ненасыщенным кислотам (и их нитрилам) можно объяснить тем, что реакция, возможно, протекает как 1,4-присоединение в соответствии со следующей схемой:

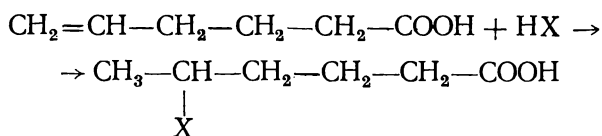


Интересно, что карбоксильная группа обуславливает «аномальное» присоединение галоидоводородов по двойной связи, даже не будучи сопряжена с ней, как например, в случае винилуксусной кислоты. Так как здесь нет системы сопряженных связей, то присоединение, очевидно, идет в 1,2-положении



Если карбоксильная группа расположена достаточно далеко от двойной связи, то присоединение галоидоводородов идет согласно правилу Марковникова. В этом случае влияние углеводородной части молекулы (обладающей электронодонорной способностью) доминирует

над электронооттягивающим влиянием карбоксильной группы, довольно быстро затухающим по цепи



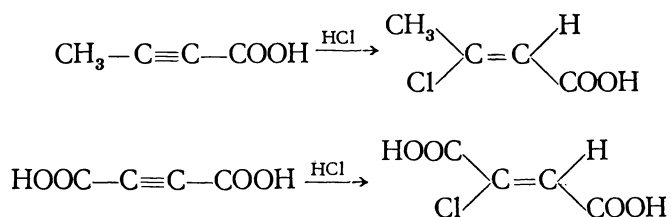
На основании изложенного материала можно дать наиболее общую формулировку правила Марковникова.

Присоединение элементов галоидоводородов (и некоторых других веществ) к непредельным соединениям происходит таким образом, что промежуточно образуются катионы, наиболее устойчивые из всех возможных.

Такая общая формулировка охватывает и случаи присоединения (представлявшиеся ранее аномальными) галоидоводородов к непредельным соединениям, в молекулах которых ненасыщенные атомы углерода связаны с сильными электроноакцепторными группами.

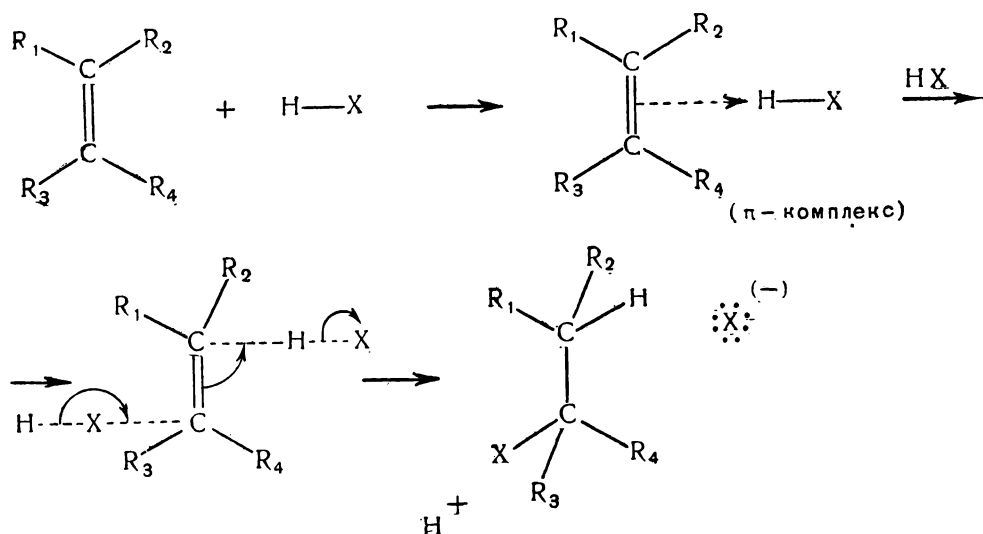
Кинетика и стереохимия реакций присоединения галоидоводородов по кратным углерод-углеродным связям. Изучение кинетики реакций присоединения галоидоводородов к этиленовым и ацетиленовым соединениям показывает, что эти реакции не представляют собой простых бимолекулярных процессов (одна молекула ненасыщенного соединения реагирует с одной молекулой галоидоводорода), а протекают с участием третьей молекулы (молекулы галоидоводорода). Этот вывод подтверждается тем, что скорость реакции присоединения в большей степени зависит от концентрации галоидоводорода, чем от концентрации непредельного соединения.

Реакции HX с непредельными соединениями представляют собой *транс*-присоединение; наиболее определенные данные относительно пространственного направления присоединения (стереохимии) получены в случае присоединения галоидоводородов к ацетиленовым соединениям, например:



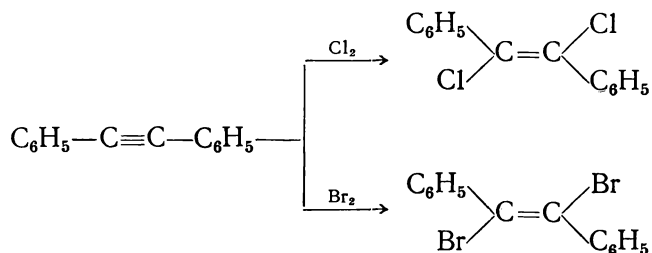
Присоединение галоидоводородов к олефинам протекает, по-видимому, через стадию комплекса олефин—галоидоводород, последний образуется за счет водородной связи (π -комплекс)*. Комплекс, реагируя со второй молекулой галоидоводорода, дает конечный продукт реакции:

* Олефины действительно обладают сродством к протону, являясь в известном смысле основаниями. Это видно, например, из того, что, в отличие от предельных углеводов, олефины растворяются в жидком фтористом водороде.

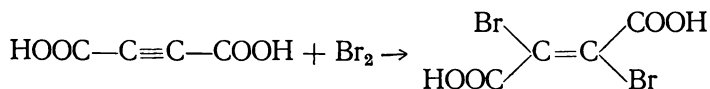


Стереохимия реакций присоединения по тройной углерод-углеродной связи. Стереохимия присоединения галоидов к $C \equiv C$ -связи изучена довольно слабо.

При присоединении хлора и брома к толану образуются главным образом *транс*-дихлорстильбен и *транс*-дибромстильбен соответственно [19]



Аналогично при присоединении брома к ацетилендикарбоновой кислоте образуется преимущественно дибромфумаровая кислота:



Во всех приведенных случаях происходит преимущественное *транс*-присоединение по тройной связи.

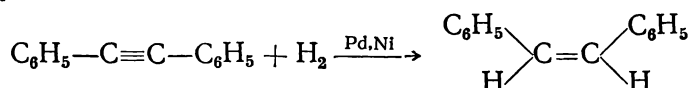
Однако ввиду малого числа изученных примеров было бы неосторожным утверждать, что галоиды присоединяются по $C \equiv C$ -связи, как правило, в *транс*-положение. Более того, определенно известно, что стереохимия присоединения к ацетиленовым соединениям может зависеть от условий эксперимента.

Присоединение водорода к веществам ацетиленового ряда изучено несколько лучше в стереохимическом отношении [20], чем присоединение галоидов.

Если к ацетиленовому соединению присоединяется элементарный

водород в присутствии платины, палладия или никеля как катализаторов, обычно наблюдается *цис-присоединение* *.

Так, при гидрировании толана над палладием или никелем образуется *цис*-стильбен [21], содержащий лишь небольшие примеси *транс*-стильбена

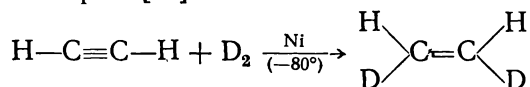


цис-Присоединение в этих случаях может объясняться тем обстоятельством, что органическая молекула адсорбирована на поверхности катализатора, а оба присоединяющихся атома водорода подходят к тройной связи одновременно (вероятно, в виде молекулы водорода).

Иное объяснение может заключаться в том, что адсорбированная молекула в первой стадии реакции связана с одним атомом водорода и в то же самое время с атомом металла поверхности катализатора. В последующую стадию реакции атом металла замещается вторым атомом водорода таким образом, что в образующемся олефине два водородных атома располагаются по одну сторону двойной связи [23].

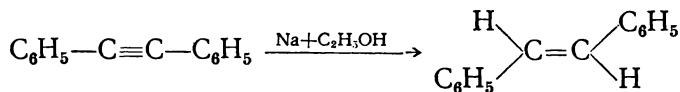
Этот стереохимический результат является, без сомнения, следствием самой реакции, а не вторичного *транс-цис*-превращения, так как *транс*-олефины обычно более устойчивы, чем *цис*-олефины.

Подтверждение *цис*-присоединения в рассматриваемых реакциях было получено при присоединении к ацетилену дейтерия (D_2) над никелевым катализатором [23]:

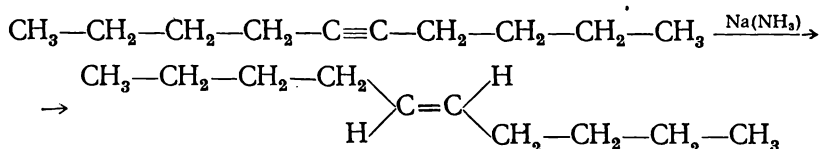


В результате реакции получен преимущественно *цис*-дейтероэтилен (существенного различия в устойчивости *цис*- и *транс*-дейтероэтиленов нет).

При восстановлении ацетиленовых соединений восстановителем «металл+кислота» или другими химическими веществами восстановительного характера наблюдается *транс*-присоединение. Так, например, восстановление толана натрием в этиловом спирте приводит к образованию *транс*-стильбена:



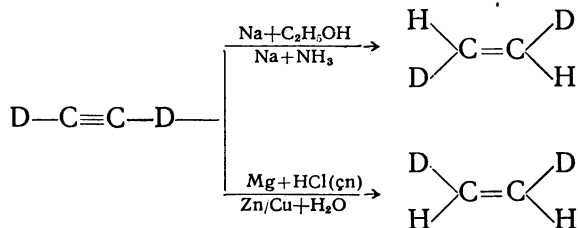
Восстановление децина-5 натрием в жидком аммиаке дает *транс*-децен-5:



Нельзя, однако, считать *транс*-присоединение водорода в рассматриваемых реакциях общим правилом.

* В ряде работ (см., например, [22]) наряду с образованием *цис*-олефинов описано образование *транс*-олефинов. Соотношение *цис*- и *транс*-олефинов зависит от условий реакции.

Дело в том, что восстановление дейтероацетилена натрием в спирте или натрием в жидком аммиаке приводит к образованию *транс*-дейтероэтилена, в то время как восстановление магнием в спиртовом хлористом водороде или сплавом Zn—Cu в воде дает *цис*-дейтероэтилен [24].



Если образование *транс*-продукта не поддается никакому объяснению, то образование *цис*-дейтероэтилена можно объяснить тем, что восстановление ацетилена магнием в спиртовом хлористом водороде или сплавом цинк—медь в воде — не химическое восстановление, а каталитическое гидрирование на поверхности металла, которое является, как указывалось выше, процессом *цис*-присоединения водорода.

Стереохимия и кинетика присоединения бромистого водорода к ацетиленовым соединениям подробно изучена А. Е. Шиловым и И. В. Смирновым-Замковым на примере диметилового эфира ацетилендикарбоновой кислоты [25].

Авторы считают, что пространственное направление присоединения определяется условиями образования переходного комплекса в момент реакции.

При проведении реакции в ледяной уксусной кислоте, в гексане, нитрометане и без растворителя образуется приблизительно эквимольная смесь броммалеинового и бромфумарового эфиров. В бензоле получается более 90% *транс*-изомера. Концентрация, температура, добавление перекисей или антиоксидантов не оказывают существенного влияния на ход реакции. При добавлении LiBr или HgBr₂ увеличивается выход *транс*-продукта.

Скорость реакции присоединения подчиняется уравнению третьего порядка

$$-\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = kA[\text{HBr}]^2,$$

где A — концентрация ацетилендикарбонового эфира.

В присутствии бромистого лития скорость реакции возрастает (рис. 1), а концентрация бромистого водорода входит в кинетическое уравнение в первой степени. Кинетические данные хорошо описываются уравнением

$$-\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = k'A[\text{HBr}][\text{Br}^-].$$

Скорость присоединения бромистого водорода к диметилowму эфиру ацетилендикарбоновой кислоты сильно зависит от растворителя:

K^{20} в CH_3COOH	0,21
K^{20} в C_6H_6	1,86
K^0 в C_6H_{14}	5200

Влияние растворителя и добавок на скорость присоединения HBr к $\text{CH}_3\text{OOC}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{COOCH}_3$ показано на рис. 1.

Результаты опытов истолкованы авторами следующим образом. Реакция идет в две стадии. Сначала образуется комплексное соедине-

ние (π -комплекс) непредельного эфира и HBr . Образовавшийся комплекс реагирует далее (вторая стадия) с другой молекулой HBr или с анионом брома. Первая стадия определяет концентрацию комплекса

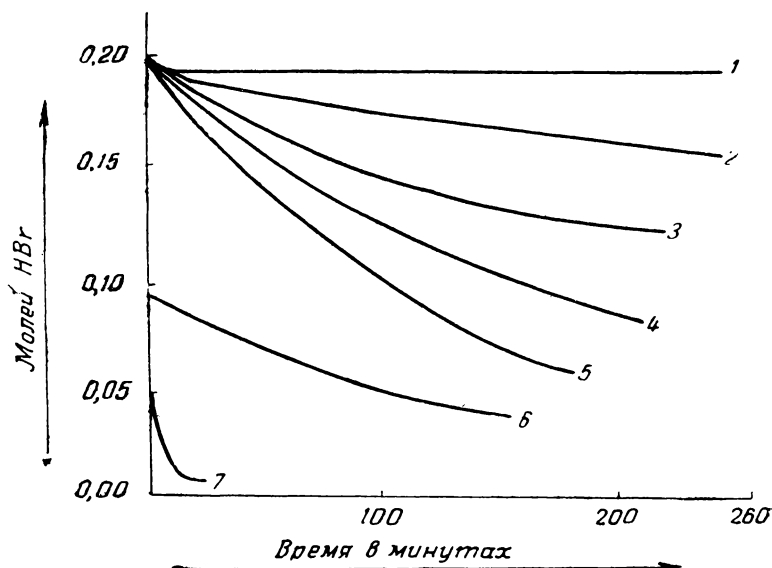
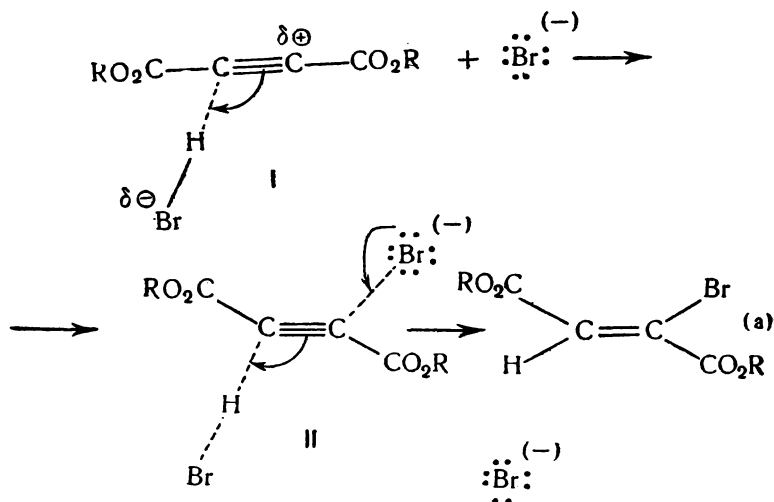


Рис. 1. Влияние растворителя и добавок на скорость присоединения бромистого водорода к диметиловому эфиру ацетилендикарбоновой кислоты:

1—5 — растворитель — безводная уксусная кислота; 6 — бензол; 7 — гексан:

Добавки: 1 — уксусный ангидрид (0,5M); 2 — вода (2M); 4 — вода (0,1M); 5 — бромистый литий (0,16M); 3, 6 и 7 — без добавок. Температура опытов 1—6 20°; опыта 7 — 0°

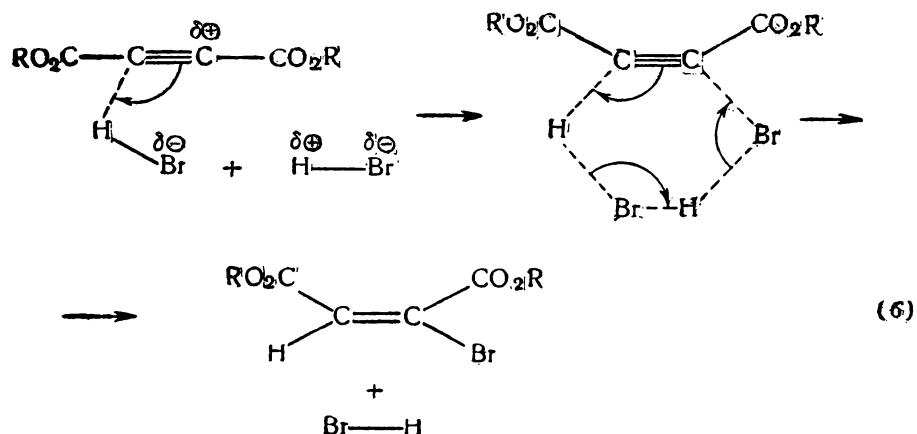
в растворе, от второй (более медленной стадии) зависит порядок и суммарная скорость реакции. Электрические заряды в первоначальном комплексе, по-видимому, распределяются в присутствии Br^- приблизительно так, как представлено формулой I схемы (a). Отрицательно за-



ряженные группы, например Br^- , естественно, будут стремиться подойти к положительному атому углерода со стороны наиболее удаленной от $\text{Br}^{\delta\ominus}$, т. е. в положении транс (II)

Молекула HBr может реагировать с комплексом I подобно Br^- , но, вероятно, менее энергично, так как образованию активного комплекса противодействует связь брома с протоном.

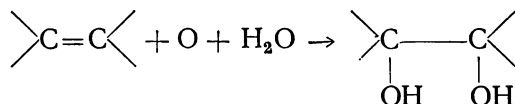
С другой стороны, ввиду того что у молекулы HBr имеется положительный центр, для HBr открывается возможность подойти к комплексу I со стороны его отрицательного конца, в результате чего произойдет *цис*-присоединение:



Влияние природы растворителя и добавок, вероятно, связано с их способностью к образованию комплексов с HBr . Более прочная связь с HBr ведет к уменьшению концентрации комплекса I, в результате чего реакция замедляется.

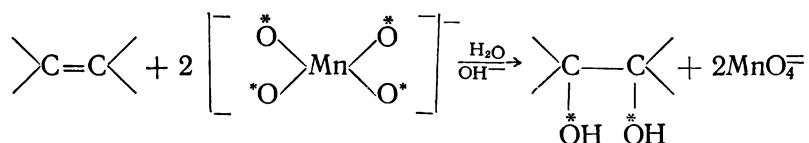
Таким образом, стереохимическое направление реакции зависит от строения активного комплекса, которое определяется строением реагирующих веществ и условиями реакции.

Окисление олефинов перманганатом (реакция Вагнера). Характерная для олефинов реакция с перманганатом [26] протекает при высоких значениях pH таким образом, что в качестве главного продукта образуются α -гликоли:

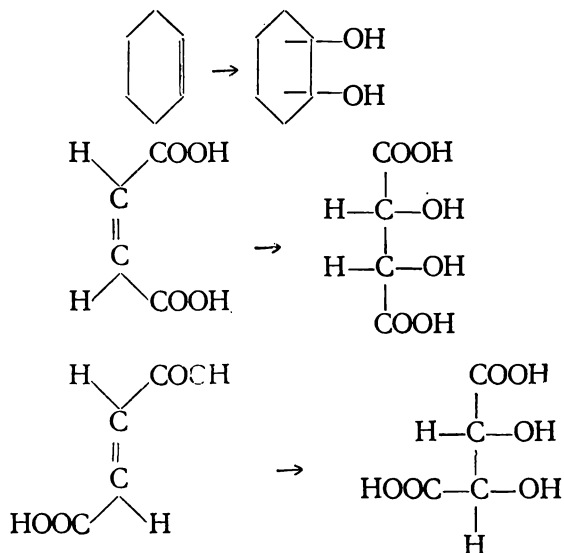


Согласно этой простой схеме, молекула образующегося гликоля получила один атом кислорода из перманганата, а второй — от растворителя.

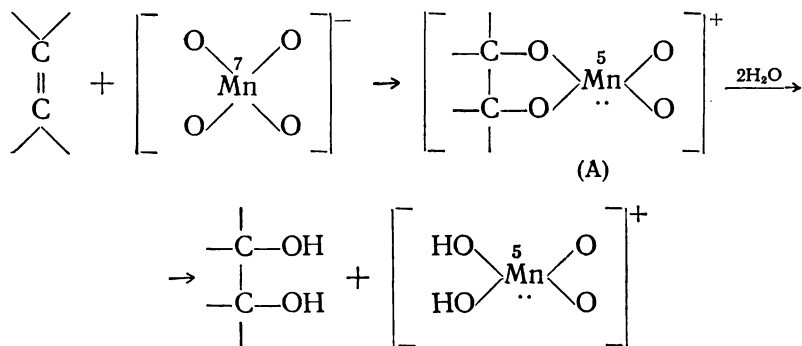
Однако недавние исследования [27] реакции Вагнера с помощью MnO_4^- , меченного O^{18} , показали, что в действительности оба атома кислорода в молекуле гликоля обязаны своим происхождением перманганату



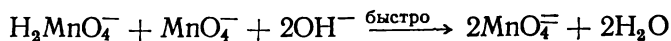
Стереохимическое течение реакции Вагнера таково, что гидроксильные группы оказываются в *цис*-положении [28], например в случае циклогексена или малеиновой и фумаровой кислот:



Для объяснения протекания реакции Вагнера как *цис*-присоединения предложен механизм с образованием промежуточного циклического комплекса (А):



и затем



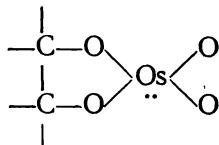
Согласно приведенному механизму, образование промежуточного комплекса (А) происходит с переносом пары электронов от олефинов к марганцу через кислород.

Хотя для марганца состояние Mn^{5+} относительно не свойственно, однако H_2MnO_4^- устойчив на холоду в 8—10 н. растворе щелочи [29].

При более низкой щелочности среды он должен реагировать с MnO_4^- с образованием MnO_4^{2-} -иона. Последний также окисляет олефин в *цис*- α -гликоль, но значительно медленнее, чем MnO_4^- .

Следует отметить, что пока еще не имеется никаких экспериментальных доказательств того, что циклический комплекс (А) действительно образуется в реакции Вагнера.

Однако аналогичный циклический осмиевый эфир

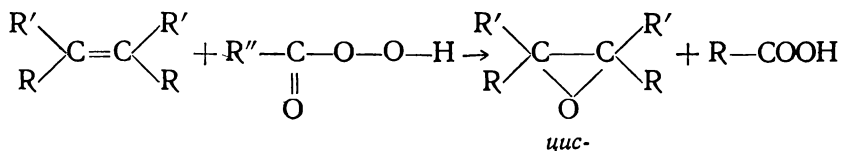


был выделен [30] из реакционной смеси, образующейся при окислении олефинов четырехокисью осмия OsO_4 в α -гликоли.

Это окисление — также *цис*-присоединение и, по-видимому, имеет сходный механизм с механизмом реакции Вагнера.

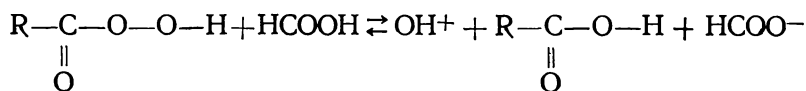
Следует отметить, что вопрос о механизме реакции Вагнера очень сложен, так как механизм, по-видимому, зависит от многих факторов: строение олефина, кислотность среды, температура реакции *.

Окисление олефинов гидроперекисями кислот (реакция Прилежаева). Н. А. Прилежаев открыл и исследовал реакцию окисления олефинов гидроперекисями кислот, в результате которой кислород присоединяется к олефинам с образованием α -окисей [33]

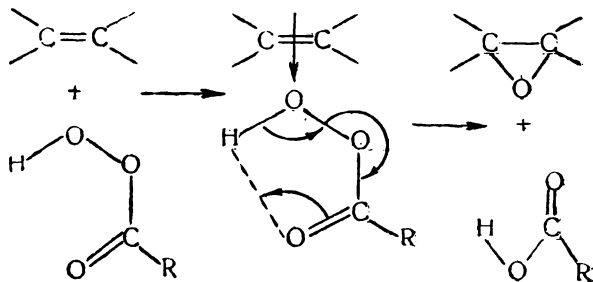


Это реакция *цис*-присоединения кислорода. Алкильные заместители R и R' облегчают эту реакцию, что свидетельствует об электрофильном характере атаки двойной связи в этой реакции.

В полярных растворителях, например в муравьиной или уксусной кислотах, атакующим реагентом, по-видимому, является ион гидроксония OH^+ , образующийся в результате равновесия:

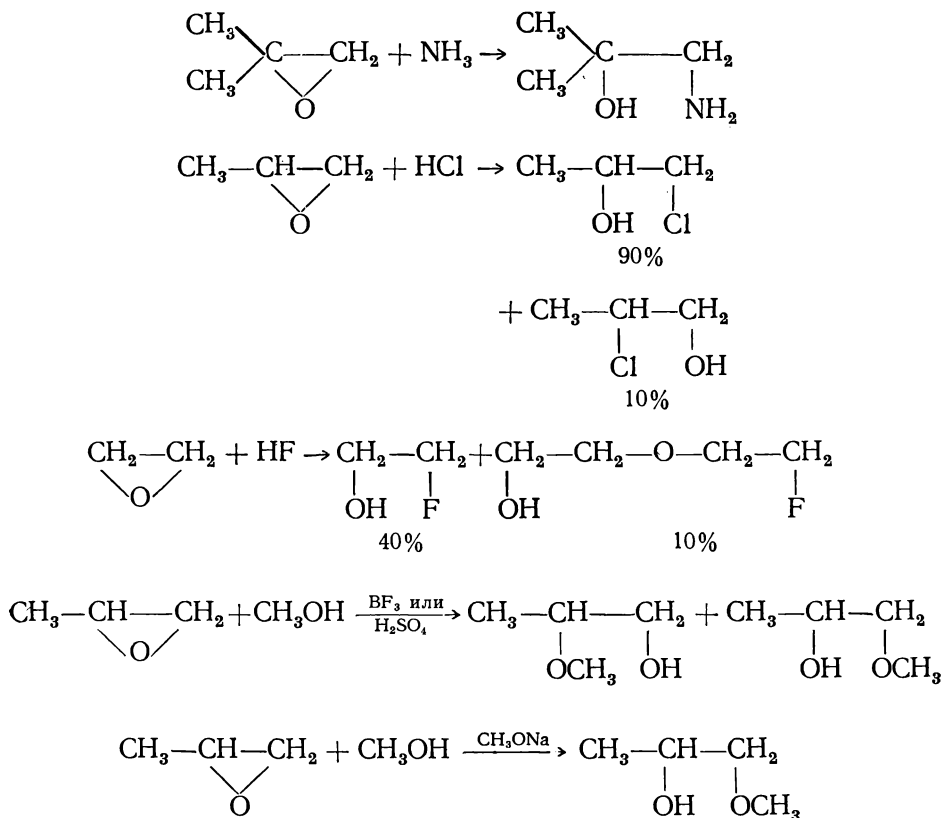


В неполярных растворителях реакция, по-видимому, идет через стадию образования π -комплекса олефина с гидроперекисью с последующим перераспределением связей [34]:



* Подробно см. [31, 32].

Реакции присоединения к α -окисям. α -Окиси жирного ряда могут присоединять вещества основного характера, подобно аммиаку и аминам [35—38], вещества кислого характера, подобно галоидоводородам [39—43], и нейтральные вещества типа воды и спиртов в присутствии кислых или щелочных катализаторов [44]:



Следует прежде всего отметить, что вышеприведенные реакции окисей одновременно являются как реакциями присоединения по трехчленному кольцу, так и реакциями замещения у насыщенного атома углерода.

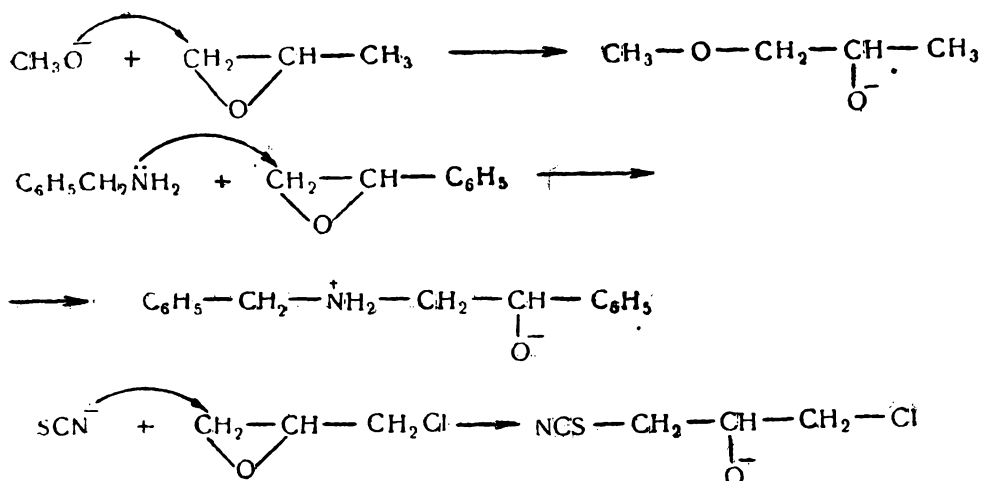
Особая специфика α -окисей заключается в наличии значительного байеровского напряжения в их молекулах; вследствие этого связь С—О разрывается несравненно легче, чем в молекулах простых эфиров.

Вопрос об ориентации в рассматриваемых реакциях весьма сложен [45].

Суждение о механизме затрудняется малой изученностью реакций α -окисей в кинетическом и стереохимическом отношении.

Надо полагать, что механизмы размыкания окисного кольца могут быть различными в зависимости от природы реагента и условий реакции.

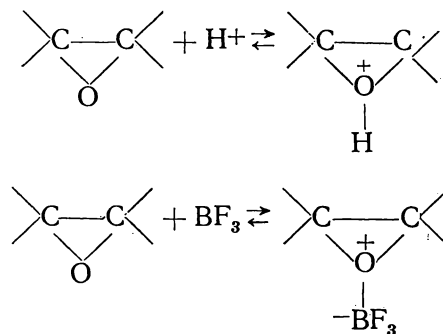
Так, реакции окисей с нуклеофильными реагентами, по-видимому, бимолекулярны и их течение будет управляться факторами, аналогичными для S_N2 -реакций.



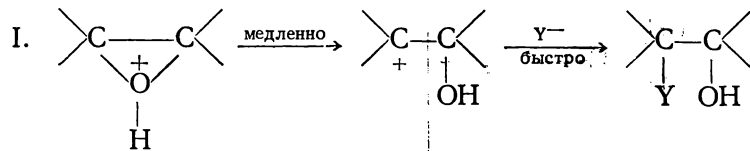
Как известно (глава II), реакция бимолекулярного нуклеофильного замещения благоприятствует высокая нуклеофильность реагента и отсутствие алкильных заместителей у того атома углерода, у которого происходит замещение*.

Поэтому неудивительно, что если один из атомов углерода кольца окиси этилена замещен алкильными радикалами в меньшей степени, чем другой, атака реагента направляется преимущественно, а иногда исключительно именно по этому менее замещенному атому.

В случае реакции с реагентами кислого характера или же реакции с нейтральными веществами в присутствии кислых катализаторов вначале образуется оксониевое соединение:

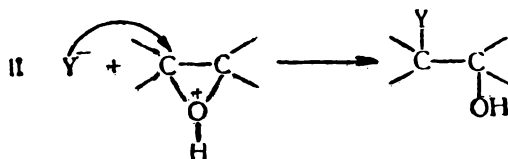


Далее, стадия размыкания трехчленного цикла оксониевого соединения может быть как мономолекулярной



* Так, например, условия для бимолекулярного гидролиза наиболее благоприятны в случае CH_3-Cl и наименее благоприятны в случае $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{Cl}$.

так и бимолекулярной.

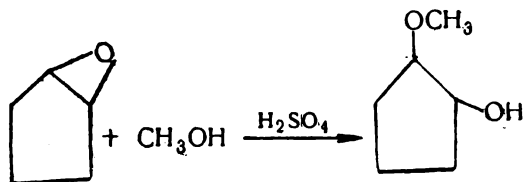


Кинетические исследования реакции окиси этилена с хлористым водородом и бромистым водородом свидетельствуют в пользу второго механизма. Оказалось, что эта реакция подчиняется уравнению реакции третьего порядка.

$$V = K_3 [\text{окись этилена}] [\text{H}^+] [\text{X}^-].$$

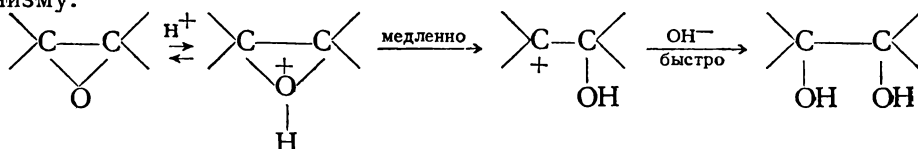
Стереохимия также свидетельствует в пользу этого механизма: многие реакции раскрытия кольца окисей происходят почти полностью с обращением конфигурации.

Укажем в качестве примера на присоединение метилового спирта к окиси цикlopентена в присутствии серной кислоты; в этой реакции образуется исключительно *транс*-2-метоксициклопентанол [48]:

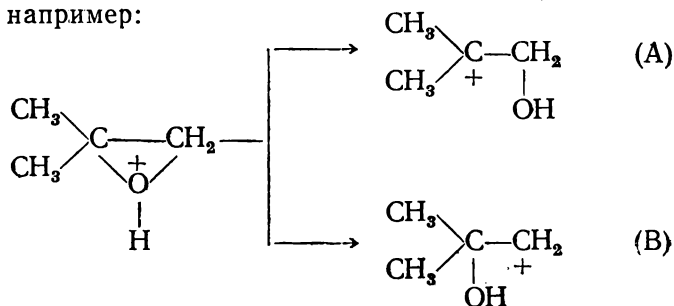


Если бы реакция протекала через стадию промежуточного образования иона карбония, следовало ожидать образования обоих изомеров (*цис*- и *транс*-).

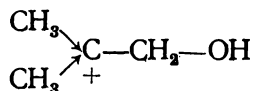
С другой стороны, ряд независимых данных [49] указывает на то, что гидролиз окисей, катализируемый кислотами, протекает через стадию образования карбониевого иона по мономолекулярному механизму:



Если реагирует несимметричная окись, то формально возможен разрыв обеих С—О-связей с образованием двух различных карбониевых ионов, например:



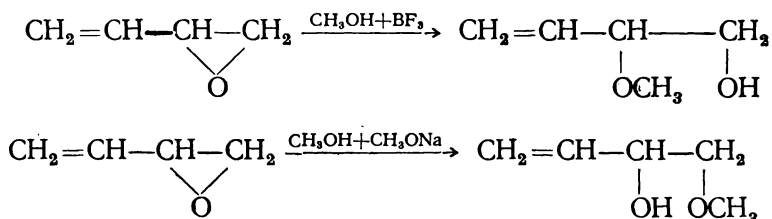
Легко, однако, видеть, что катионы А и В различны по устойчивости. В силу индукционного влияния алкильных групп катион А более устойчив и поэтому он будет образовываться преимущественно



Таким образом, в случае мономолекулярных реакций типа гидролиза окисей в присутствии кислот, связь кислород—углерод разрывается у наиболее замещенного атома углерода.

Из вышеизложенного следует, что несимметричная α -окись может давать различные продукты с одним и тем же нуклеофильным реагентом в присутствии кислотных катализаторов и без них вследствие различных механизмов реакций.

Вероятно, что наблюдаемое А. А. Петровым [45] присоединение метилового спирта к моноокиси дивинила в присутствии VF_3 — мономолекулярная реакция (протекающая через ион карбония), а в присутствии алкоголята — бимолекулярная реакция:

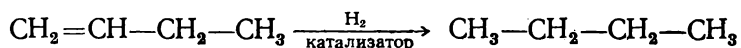


ПРИСОЕДИНЕНИЕ К СОЕДИНЕНИЯМ С СОПРЯЖЕННЫМИ ДВОЙНЫМИ УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНЫМИ СВЯЗЯМИ

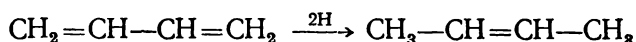
Характерные особенности соединений с сопряженными двойными углерод-углеродными связями заключаются в их повышенной реакционной способности (в реакциях присоединения) и в способности присоединять галоиды, галоидоводороды и т. п. в 1,4-положения.

Повышенная способность к реакциям присоединения у веществ с сопряженными двойными связями видна, например, из сопоставления гидрирования бутилена и бутадиена.

Бутилен обычно * не гидрируется водородом *in statu nascendi*; он присоединяет водород лишь в присутствии катализатора



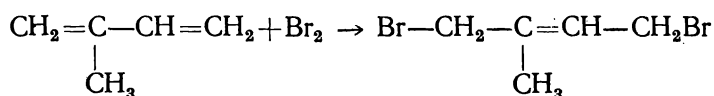
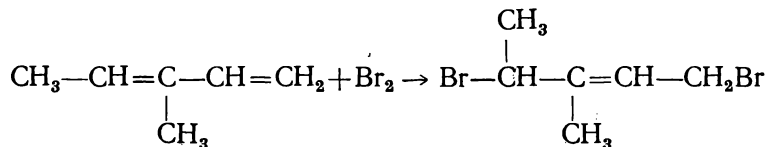
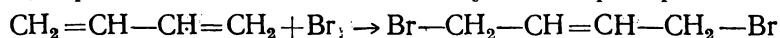
Бутадиен может присоединять водород *in statu nascendi*, давая бутен-2,



Последний гидрируется до бутана уже только в каталитических условиях.

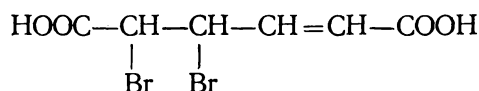
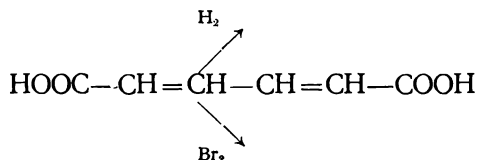
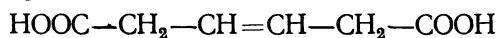
* Исключение составляет гидрирование моноолефинов водородом в момент выделения, получаемым из кальций-аммония $\text{Ca}(\text{NH}_2)_6$ [50].

Способность соединений с сопряженными двойными связями к реакциям 1,4-присоединения видна из следующих примеров:

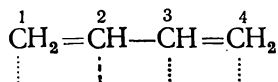


Во всех этих случаях, однако, образуются также и 1,2-дибромиды.

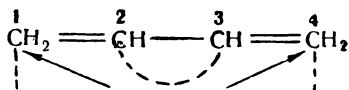
В зависимости от характера реагента присоединение к сопряженной системе может происходить либо в 1,4-, либо в 1,2-положения, например, в случае муконовой кислоты:



Для объяснения того, что в сопряженных системах реакции присоединения протекают в 1,4-положения, Тиле выдвинул гипотезу парциальных валентностей [51]. Согласно этой гипотезе, ненасыщенные углеродные атомы, связанные двойными связями, неполностью расходуют свое химическое средство, в результате чего у каждого из таких углеродных атомов имеется «остаточное средство» или «парциальная валентность», например:



Парциальные валентности атомов, расположенных рядом (2 и 3), взаимно насыщаются, в результате чего наиболее ненасыщенными оказываются атомы 1 и 4, к которым и идет присоединение

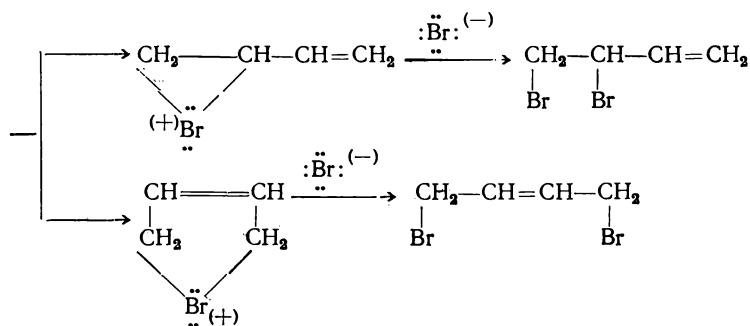
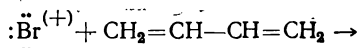


С точки зрения гипотезы Тиле реакции 1,4-присоединения кажутся естественными и понятными, но становится непонятным, почему наряду с 1,4-присоединением происходит также (а иногда и главным образом) 1,2-присоединение.

Неспособность объяснить 1,2-присоединение является слабым местом гипотезы Тиле.

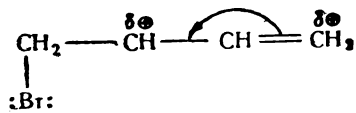
В недавнее время для реакций присоединения по двойным сопряженным связям был предложен механизм, аналогичный механизму присоединения к соединениям с изолированными двойными связями.

Согласно этому механизму, присоединение, например, галоида к бутадиену, начинается с присоединения катиона галоида, после чего может образоваться трехчленный или пятичленный циклический ониевый катион:



При взаимодействии трехчленного или пятичленного ониевых катионов с анионами брома происходит соответственно 1,2- и 1,4-присоединение.

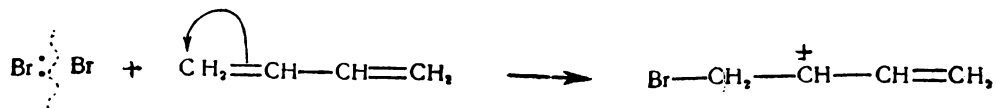
Нужно иметь, однако, в виду, что образование ониевого цикла в данном случае должно быть более затруднено, чем в случае присоединения к олефинам, так как ни второй, ни четвертый углеродные атомы после присоединения Br^+ не имеют целого положительного заряда как в случае присоединения катиона галоида к олефину



(стр. 232). В случае же 1,4-присоединения галоидоводородов образование ониевых циклов вообще исключено.

В связи с этим более правильным, по-видимому, является следующий механизм реакции [52].

В первую стадию катион галоида (или протон) присоединяется к бутадиену*.

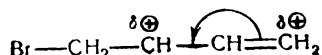


* То, что Br^+ присоединяется к первому, а не ко второму углеродному атому, вытекает из следующего рассуждения. Если Br^+ присоединится к первому углеродному атому, образуется катион I, а при присоединении ко второму углеродному атому образуется катион II

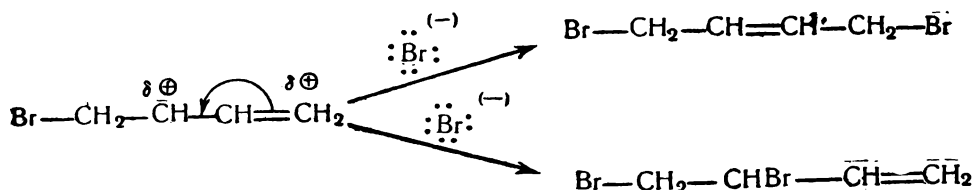


Энергия катиона II выше, так как в нем положительный заряд локализован на одном углеродном атоме. В силу этого реакция протекает через стадию образования катиона I.

В образовавшемся катионе положительный заряд не локализован на втором атоме углерода вследствие смещения к нему π -электронной пары соседней двойной связи

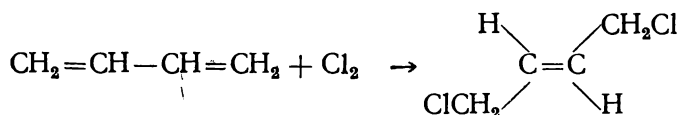


Во вторую стадию реакции анион брома может атаковать как второй, так и четвертый атом углерода:

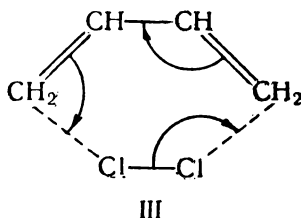


Соотношение образующихся 1,4- и 1,2-дибромидов должно зависеть от условий реакции, а также от устойчивости полученных соединений.

Изучение стереохимии 1,4-присоединения хлора к бутадиену показало [53], что эта реакция — *транс*-присоединение; образующийся продукт реакции содержит хлорметильные группы в *транс*-положении.

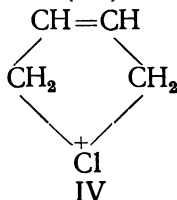


Этот результат указывает на то, что присоединение хлора к бутадиену не одностадийный процесс; поэтому циклическое переходное состояние (III)

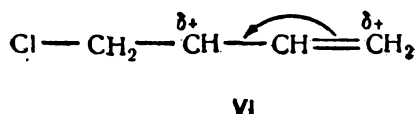
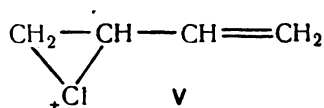


должно быть исключено из рассмотрения.

Ясно также, что *транс*-продукт не может образоваться из пятичленного хлорониевого катиона (IV):



транс-продукт мог образоваться из промежуточных катионов (V) или (VI)



Обычно присоединение хлора к бутадиену при умеренной температуре приводит к 1,2-аддукту. С повышением температуры реакции процент продукта 1,4-присоединения возрастает, так как энергия активации 1,4-присоединения выше, чем энергия 1,2-присоединения.

С другой стороны, 1,4-дихлорид термодинамически более устойчив, чем 1,2-дихлорид. Это видно, например, из того, что при нагревании смеси продуктов, полученных при комнатной температуре, с хлористым цинком до 200° и выше образуется равновесная смесь, содержащая около 70% 1,4-дихлорида [54].

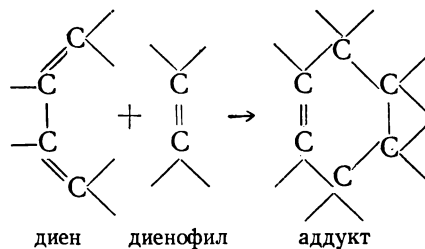
Таким образом, результат реакции при низких температурах определяется кинетическим фактором: менее устойчивый изомер образуется быстрее.

Аналогичная картина наблюдается при реакциях присоединения брома к циклопентадиену, циклогексадиену-1,3 и бутадиену (в неполярных растворителях), а также при реакциях хлористого и бромистого водорода с бутадиеном. Во всех этих случаях реакционные смеси содержат 1,2-аддукт в больших количествах, чем содержится его в равновесных смесях 1,2- и 1,4-аддуктов.

Однако ответить на вопросы, почему аддукты 1,4-присоединения термодинамически более устойчивы и почему продукты 1,2-присоединения образуются быстрее в ходе реакции пока еще удовлетворительно не удается [55]. Необходимы дальнейшие кинетические и стереохимические исследования.

Диеновый синтез (реакция Дильса—Альдера) [56]. Присоединение к диенам веществ неопределенного ряда (диенофилов), молекулы которых часто (но не всегда) содержат электронооттягивающие группы, находящиеся в сопряжении с C=C-связью, называется *реакцией диенового синтеза*, или *реакцией Дильса—Альдера*.

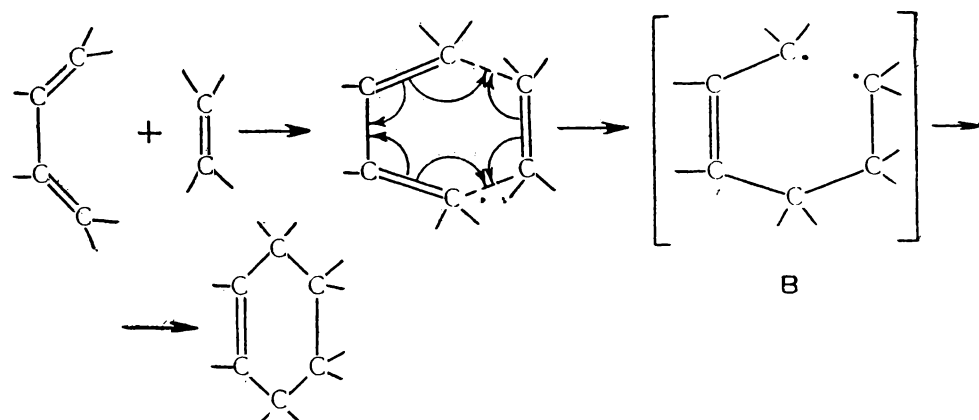
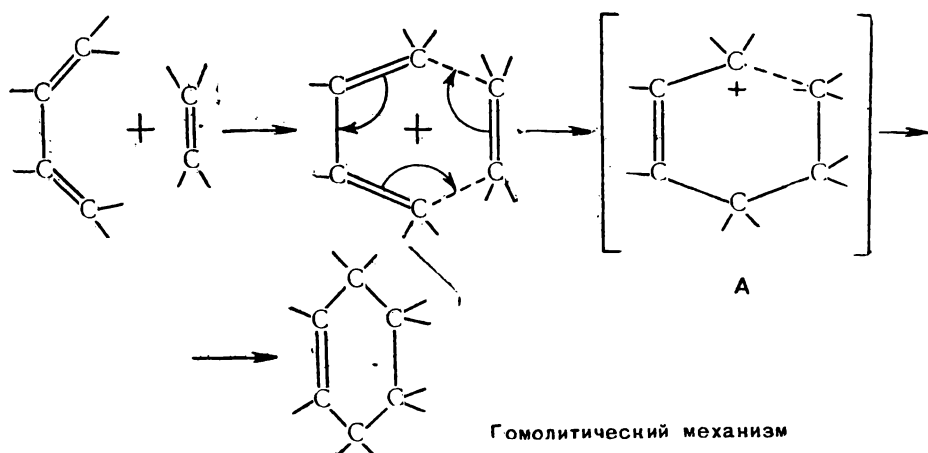
В результате этой реакции происходит образование шестичленного цикла



В ходе реакции Дильса—Альдера происходит перераспределение электронной плотности, в результате чего образуются две новые простые связи, три двойные связи превращаются в простые и одна простая связь превращается в двойную.

В настоящее время еще нельзя решить, какой характер имеет реакция диенового синтеза: гетеролитический или гомолитический. Отличия этих механизмов видны из двух следующих схем:

Гетеролитический механизм



(в последней схеме изогнутые стрелки символизируют смещение одного электрона).

Вполне вероятно, что в зависимости от строения реагирующих веществ и условий реакции диеновый синтез в одних случаях протекает по гетеролитическому, а в других по гомолитическому механизму.

Кинетика реакции (первый порядок по диену и первый порядок по диенофилу) [57] не дает возможности сделать выбор между этими двумя механизмами. Тот факт, что реакция диенового синтеза не ускоряется перекисями, еще ничего не говорит против гомолитического механизма, поскольку перекиси эффективны лишь для образования монадикалов; монадикалы же значительно легче вступают в различные побочные реакции, чем превращаются в бирадикалы.

Интересно, что реакции диенового синтеза более чувствительны к полярности растворителя, чем типичные свободнорадикальные реакции, но менее чувствительны, сравнительно с обычными гетеролитическими реакциями [58].

Каков бы ни был механизм реакции диенового синтеза — гетеролитический или гомолитический — промежуточные биполярный ион (А)

или бирадикал (В) существуют чрезвычайно короткое время, так как реакция Дильса—Альдера протекает как *цис*-присоединение.

В противном случае наблюдалось бы образование смеси продуктов *цис*- и *транс*-присоединения. Многие исследователи вообще считают, что обе простые связи образуются одновременно и биполярный ион (А) или бирадикал (В) не существуют вовсе [59].

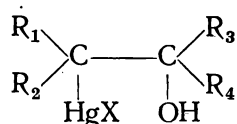
С другой стороны, в ряде случаев некоторые особенности зависимости реакционной способности диенов и диенофилов в реакции Дильса—Альдера от их строения свидетельствуют в пользу двухстадийности диенового синтеза.

Так, например, электронодонорные группы (типа алкильных или алкоксильных) в молекуле диена и электроноакцепторные группы (типа карбалкоксильной, циан-группы) в молекуле диенофила ускоряют реакцию. Эти данные согласуются с представлениями об образовании биполярного иона (А), однако они могут быть также истолкованы в пользу предварительного образования неустойчивого комплекса диена с диенофилом, в котором уже далее происходит перераспределение связей [60].

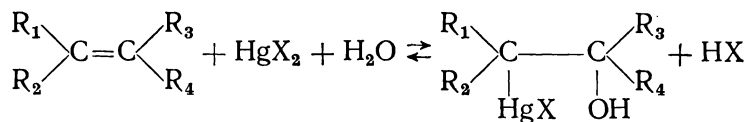
Реакции диенового синтеза в некоторых случаях катализируются кислотами. Это можно объяснить координационным присоединением протона к молекуле диенофила, которая становится более поляризованной и более реакционноспособной вследствие оттягивания электронов от реакционного центра.

Присоединение солей тяжелых металлов к этиленовым соединениям. Среди реакций солей тяжелых металлов с ненасыщенными соединениями наиболее изученными являются реакции присоединения солей ртути к этиленовым и ацетиленовым соединениям [61].

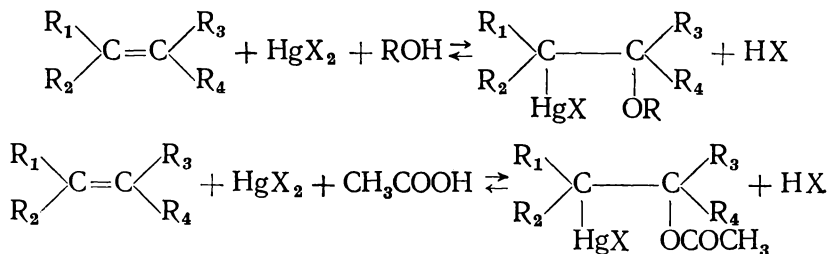
В водной среде к этиленовым соединениям присоединяются хорошо диссоциирующие соли ртути (нитрат, сульфат, ацетат). Образующиеся вещества



представляют собой продукты присоединения по двойной связи остатков HgX и OH



Аналогичным образом протекает реакция в спирте или в уксусной кислоте:



Присоединение солей ртути к олефинам протекает в соответствии с правилом Марковникова, т. е. атом ртути идет к более гидрогенизированному атому углерода.

Влияние строения олефина. Строение олефина оказывает заметное влияние на скорость реакции.

Транс-олефины в общем случае реагируют более вяло, чем их *цис*-изомеры. Так, фумаровая, мезаконовая и коричная кислоты не дают продуктов присоединения в водной среде, в то время как малеиновая, цитраконовая и аллокоричная кислоты нормально присоединяют соли ртути. Наличие электроноакцепторных групп по соседству с двойной связью затрудняет протекание реакции.

Интересно, что сильно разветвленные олефины вяло реагируют с солями ртути даже в тех случаях, когда с ненасыщенными атомами углерода связаны электронодонорные группы. Так, тетраметилэтилен не реагирует с солями ртути, в то время как несимметричный дифенилэтилен медленно реагирует, давая нормальный продукт присоединения*.

Следует отметить, что ни для диенов с сопряженными связями, ни для α -, β -ненасыщенных кетонов не наблюдалось 1,4-присоединения ртутных солей: присоединение всегда происходит в 1,2-положения.

Влияние условий реакций. Существенное значение для реакции солей ртути с олефинами имеет рН среды. Несмотря на то что кислота препятствует присоединению солей ртути, последние не присоединяются в щелочном растворе. Реакция идет лучше всего при осторожной нейтрализации водного раствора ртутной соли до образования основной соли. Последняя растворяется при добавлении небольшого количества олефина, после чего реакционную смесь вновь осторожно обрабатывают раствором щелочи и т. д.

Заметное влияние на направление и скорость реакции оказывает природа применяемой ртутной соли. Лучше всего применять нитраты и ацетаты, так как они присоединяются быстро, не давая заметных количеств побочных продуктов. Нейтрализация образующейся при реакции кислоты важна не столько в случае применения уксуснокислой ртути, сколько в случае азотнокислой ртути, так как уксусная кислота недостаточно сильна для того, чтобы обратная реакция протекала в заметной степени.

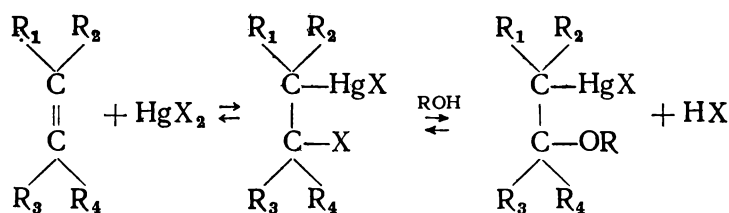
Присоединение солей ртути протекает наиболее гладко при комнатной температуре. Повышение температуры вызывает восстановление ртутных солей и образование нежелательных продуктов реакции.

Реакция имеет второй кинетический порядок (первый по каждому из компонентов).

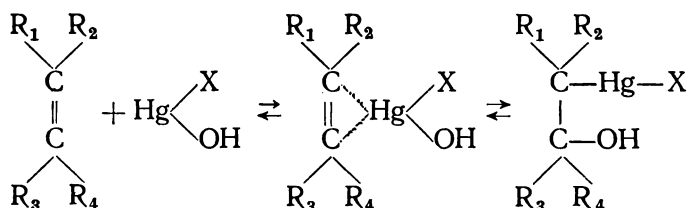
Известен ряд катализаторов, ускоряющих присоединение ртутных солей к олефинам в неводных растворителях. Так, например, присоединение HgX_2 к олефинам в метиловом спирте значительно ускоряется перекисями, азотной кислотой или эфиром трехфтористого бора.

Механизм присоединения солей ртути к олефинам. До 1935 г. большинство исследователей считали, что вначале олефин присоединяет молекулу ртутной соли, образовавшееся соединение взаимодействует с растворителем и дает конечный продукт реакции:

* Как видно, при реакциях присоединения солей ртути к олефинам пространственные препятствия играют значительно более важную роль, чем при присоединении галоидоводородов. Это объясняется тем, что катион ртути значительно больше по размеру, чем протон.



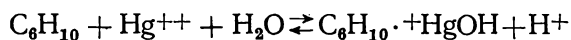
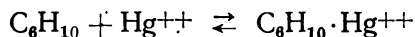
Занд высказал другую точку зрения, имеющую внешнее сходство с точкой зрения, распространенной в настоящее время. Он считал, что вначале за счет парциальных валентностей олефина образуется координационно построенное комплексное соединение олефина с основной солью, которое затем, перегруппировываясь, превращается в конечное вещество



Эти точки зрения в настоящее время представляют только исторический интерес.

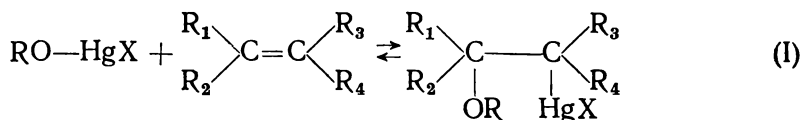
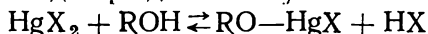
Результаты изучения равновесия между циклогексеном и водной азотнокислой ртутью явились единственным существенным доказательством существования координационного комплекса олефинов с ртутными солями.

Эти результаты могут быть хорошо объяснены только в том случае, если допустить существование двух, быстро устанавливающихся равновесий [62]:

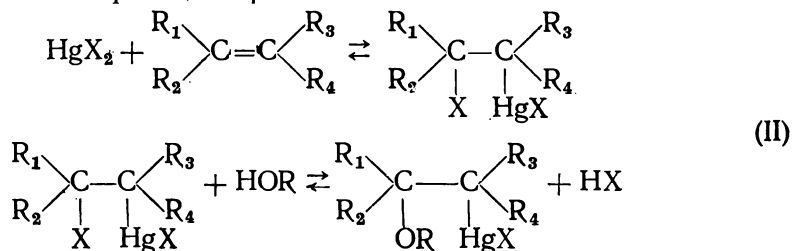


Последнее равновесие играет значительно более важную роль.

Присоединение солей ртути к олефинам протекает как реакция второго порядка, что подтверждает схему I

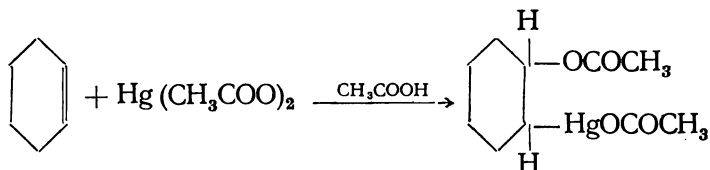


согласно которой алкоголиз (гидролиз) соли ртути предшествует присоединению. Если бы реакция протекала по схеме II

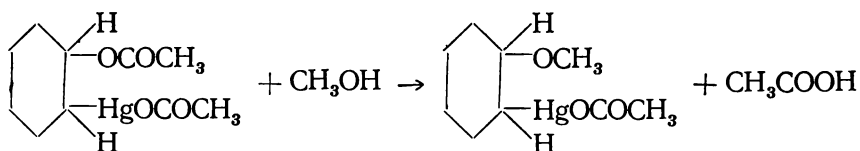


то порядок реакции определялся бы алкоголизом (специальными исследованиями установлено, что присоединение идет быстрее.) Алкоголиз же должен протекать как псевдомономолекулярная реакция вследствие большого избытка спирта.

С целью подтверждения схемы I был получен продукт присоединения ацетата ртути к циклогексену (в уксусной кислоте):

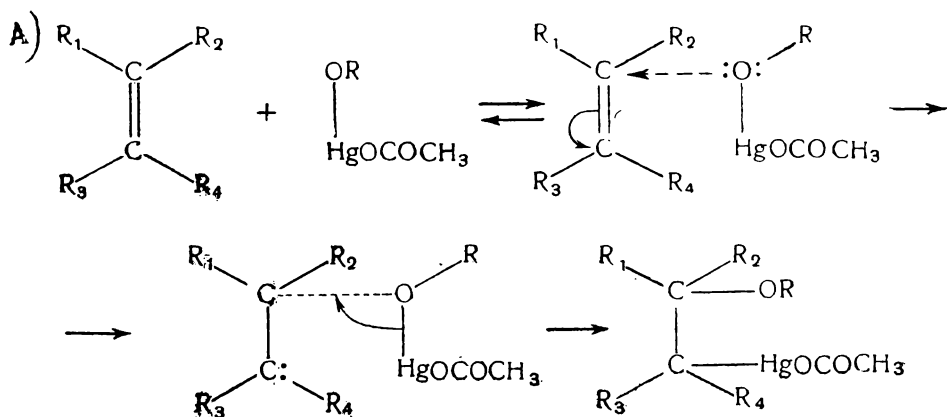


Последний был подвергнут алкоголизу в метиловом спирте:

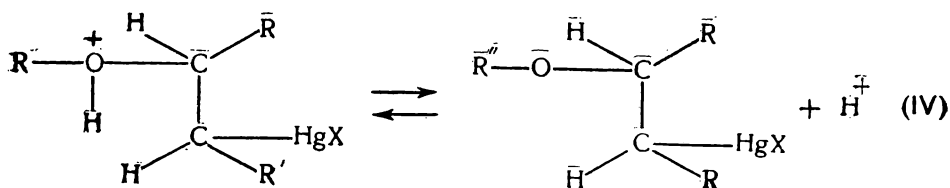
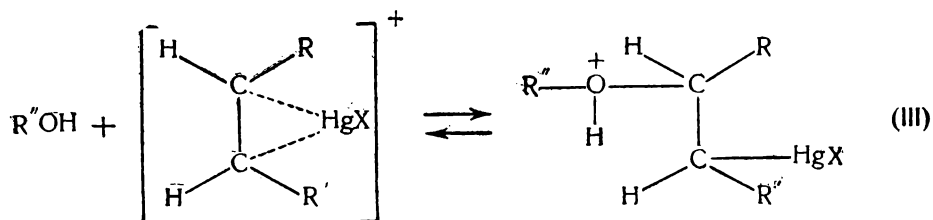
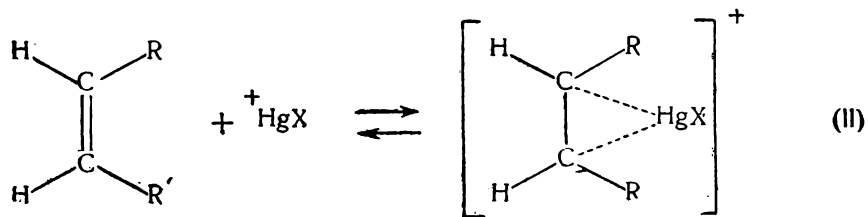
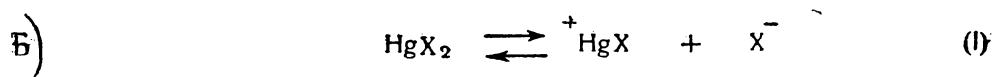


Изучение кинетики этих реакций (присоединения ацетата ртути и алкоголиза метиловым спиртом) показало, что обе они идут настолько медленно, что возможность протекания присоединения солей ртути к олефинам по схеме II сразу же отпадает по кинетическим соображениям.

В течение длительного времени наибольшее внимание привлекали два изображенных ниже механизма присоединения ртутных солей к олефинам.



Механизм А заключается в молекулярном присоединении алкокси (или основной) ртутной соли к олефину. Хотя наличие метоксимеркурацетата в метилалкогольном растворе ацетата ртути никем не доказа-



но, предполагается, что он может присутствовать в равновесной системе, причем его образование протекает быстро.

Механизм Б — ионный.

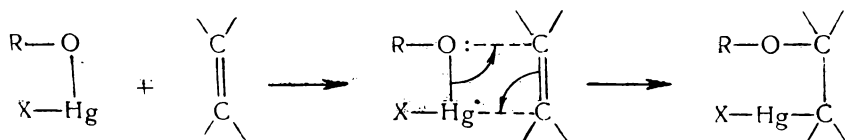
Конфигурация олефина сохраняется в ходе реакции в первом случае за счет свободной электронной пары карбаниона, а во втором — за счет образования циклического катиона.

При протекании реакции по механизму Б должно происходить *транс*-присоединение, в случае же механизма А — *цис*-присоединение или смешанное *цис*- и *транс*-присоединение.

До последнего времени выбор делался в пользу ионного механизма, так как (по аналогии с присоединением галоидов и галоидоводородов) считалось, что присоединение солей ртути к олефинам во всех случаях — *транс*-присоединение.

Недавно Райт [63] установил, что реакция оксимеркурирования Δ^1 -терпинеола в действительности является *цис*-присоединением. Им же получены кинетические данные, свидетельствующие против участия ионов в реакции присоединения солей ртути к алкенам [64].

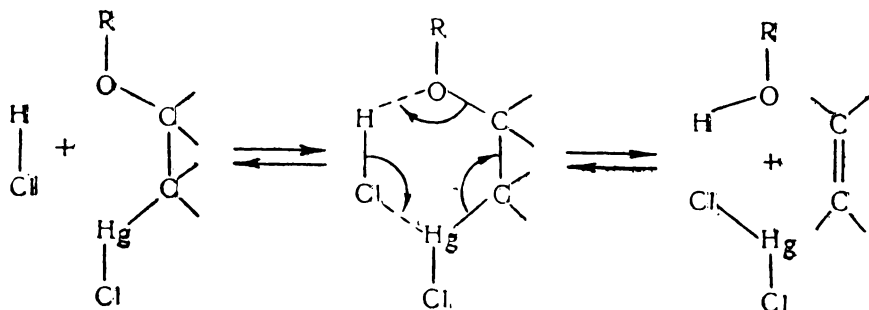
Согласно Райту [64], механизм реакций заключается в четырех-центровом *цис*-присоединении основной ртутной соли к олефину:



Эта схема согласуется с кинетическими (первый порядок по каждому из реагирующих компонентов) и стереохимическими (*цис*-присо-

единение) данными. Вещества реагируют в виде молекул или ионных пар, но не свободных ионов.

Рассматриваемый механизм имеет аналогию с механизмом реакции дезоксимеркурирования (разложение аддуктов под действием кислот на олефин и соль ртути)

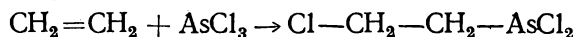


Здесь в циклическом переходном состоянии участвует еще и молекула хлористого водорода, кроме молекулы олефина и основной соли [65].

Следует, однако, считаться с возможностью различного стереохимического протекания реакции оксимеркурирования в зависимости от структуры олефина и условий реакции.

Так, например, изучение спектров ЯМР продуктов оксимеркурирования циклогексена (I) и 2-норборнена (II) свидетельствует в пользу *транс*-присоединения в случае I и *цис*-присоединения в случае II [66].

Аналогично солям ртути к олефинам присоединяется треххлористый мышьяк, например:



Реакция проводится без растворителя, в присутствии хлористого алюминия. Стереохимия и кинетика этой реакции не изучались.

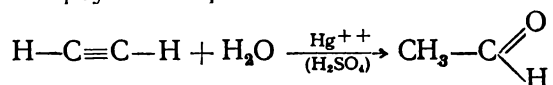
Многочисленные продукты присоединения солей серебра, меди, цинка, палладия, платины к олефинам типа



в отличие от вышеописанных ртутных и мышьяковых соединений, не представляют собой металлоорганических соединений, а являются комплексными.

Присоединение солей тяжелых металлов к ацетиленовым углеводородам. Первые исследования по присоединению ртутных солей к ацетиленовым углеводородам выполнены М. Г. Кучеровым [67], который на примере ацетилена и аллилена установил состав полученных им соединений и при разложении их в кислой среде получил ацетальдегид и ацетон. Эта реакция нашла важнейшее промышленное применение.

В настоящее время техническое получение ацетальдегида с ее помощью осуществляется присоединением воды к ацетилену в присутствии сернокислоты ртути и серной кислоты

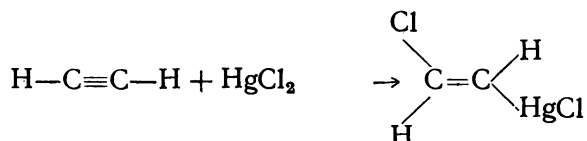


Реакция протекает через стадию образования продукта присоединения соли ртути к ацетилену. Этот продукт разлагается в сернокислотной среде, образуя ацетальдегид.

Присоединение солей ртути к несимметричным ацетиленовым углеводородам протекает в соответствии с правилом Марковникова, например:

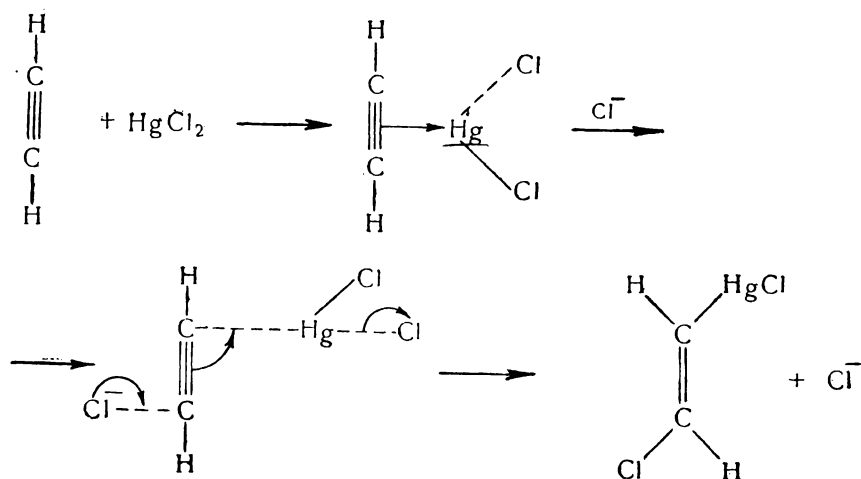


Наиболее широкому исследованию была подвергнута реакция ацетилена с водным раствором сулемы, протекающая по уравнению



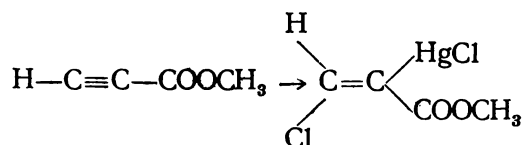
Оптимальный выход продуктов реакции получается при насыщении ацетиленом крепкого раствора сулемы в водной 15%-ной соляной кислоте [68].

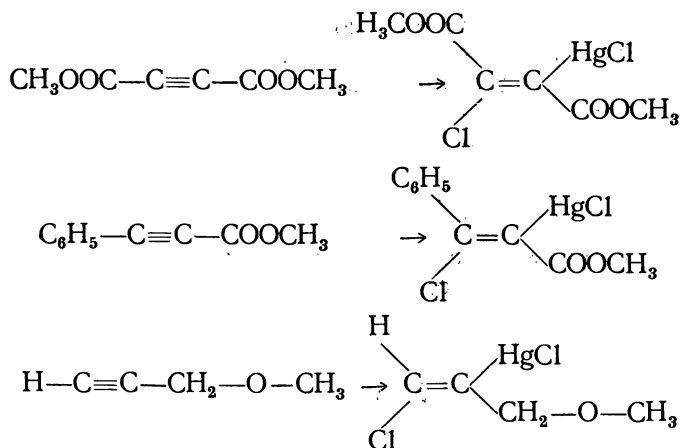
Реакция проходит исключительно как *транс*-присоединение. Изучение кинетики реакции, проведенное Е. А. Шиловым с сотр. [69], показало, что, как и в случае присоединения галоидоводородов, вначале образуется π -комплекс ацетилена с сулемой $\text{C}_2\text{H}_2 \cdot \text{HgCl}_2$, который затем во вторую стадию реакции взаимодействует с хлор-анионом.



Е. А. Шилов с сотр. [70] изучил также присоединение сулемы к ацетиленовым соединениям (в метаноле) в присутствии хлористого лития.

Во всех случаях наблюдалось *транс*-присоединение, например:

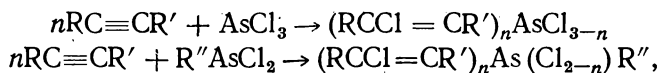




Реакция идет быстрее, чем нуклеофильное присоединение HCl из растворов LiCl (см. стр. 279).

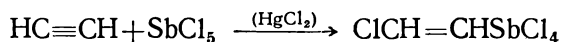
На основании этого факта авторы делают вывод, что реакция начинается электрофильной атакой сулемы с образованием π -комплекса. Во второй нуклеофильной стадии идет присоединение хлор-иона.

Ацетиленовые соединения присоединяют тригалогениды мышьяка или алкил(арил)-дихлорарсины в присутствии AlCl_3 с образованием смеси мышьяковоорганических соединений по схемам:



где R, R' — алкил, арил, водород, карбоксил, R'' — алкил, арил, хлор, $n=1, 2, 3$.

В аналогичных условиях ацетилен присоединяет пятихлористую сурьму (в присутствии сулемы)



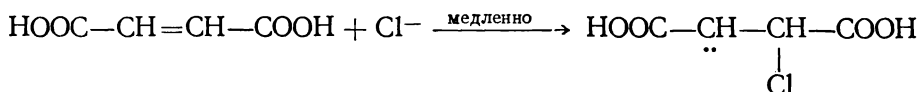
НУКЛЕОФИЛЬНОЕ ПРИСОЕДИНЕНИЕ К НЕНАСЫЩЕННЫМ СОЕДИНЕНИЯМ

Рассмотренные выше реакции присоединения галоидов, галоидоводородов и солей тяжелых металлов к ненасыщенным соединениям начинаются атакой молекулы неопределенного соединения катионом и поэтому относятся к реакциям электрофильного присоединения. Наличие по соседству с двойной связью электронодонорных групп облегчает реакции электрофильного присоединения; электроноакцепторные группы, напротив, затрудняют такие реакции (стр. 237). Можно ожидать, что наличие по соседству с двойной связью сильных электроноакцепторных групп может настолько уменьшить электронную плотность двойной углерод-углеродной связи, а следовательно, затруднить реакции электрофильного присоединения, что появится вероятность одновременного или даже преимущественного протекания реакций нуклеофильного присоединения, начинающихся атакой молекулы неопределенного соединения анионом.

Эксперимент подтверждает это предположение.

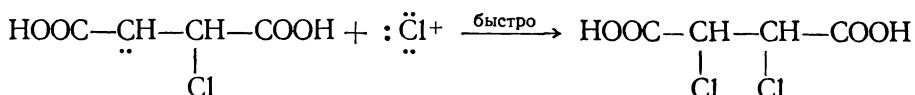
Так, например, было найдено, что присоединение галоидов к малеиновой и фумаровой кислотам, бромистому винилу и хлористому аллилу ускоряется в присутствии хлористого или бромистого лития [71],

т. е. катализируется анионами галоида. Так как из двух стадий реакции присоединения молекулы галоида к олефину только первая стадия — присоединение катиона или аниона галоида к олефину — может представлять собой медленный процесс, ясно, что в перечисленных выше случаях первой стадией, по-видимому, является присоединение к олефину аниона галоида, например:

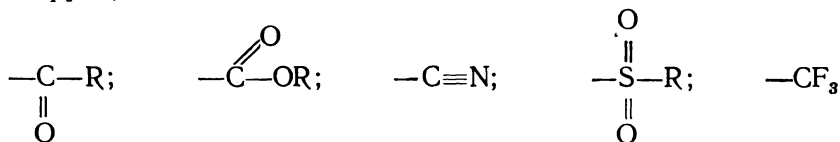


Добавление LiCl будет ускорять эту реакцию вследствие возрастания концентрации анионов хлора.

Вторая стадия реакции, представляющая собой чисто ионный процесс, протекает значительно быстрее и в силу этого не может оказывать влияния на скорость присоединения галоида к непредельному соединению в целом



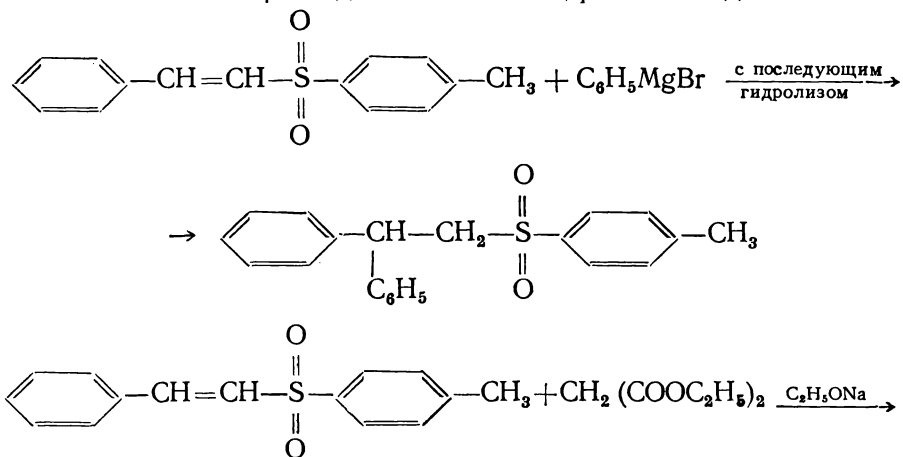
Нуклеофильный тип реакций присоединения сравнительно мало распространен. Он ограничен большей частью соединениями, в которых двойная связь находится под влиянием таких сильных электроноакцепторных групп, как

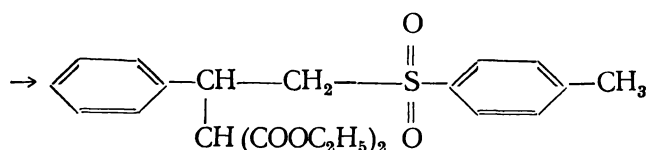


и которые подвергаются действию таких сильных нуклеофильных реагентов, как RMgX ; NaOAlk ; KCN .

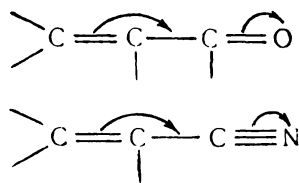
Приведем еще некоторые примеры реакций нуклеофильного присоединения.

К нуклеофильным реакциям относится присоединение к винилсульфонам бромистого фенилмагния, спирта или малонового эфира. Эти реагенты обычно не присоединяются к изолированным двойным связям

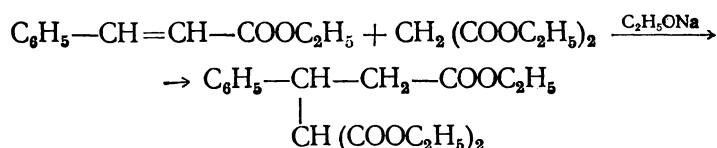




Способность к присоединению нуклеофильных реагентов проявляют α -, β -ненасыщенные кетоны, альдегиды, нитрилы. У этих соединений двойная углерод-углеродная связь значительно менее активна по отношению к электрофильным реагентам, а карбонильная группа проявляет пониженную активность к нуклеофильным реагентам. Причина такого явления заключается в сопряжении кратных углерод-углеродных и углерод-кислородных (углерод-азотных) связей:

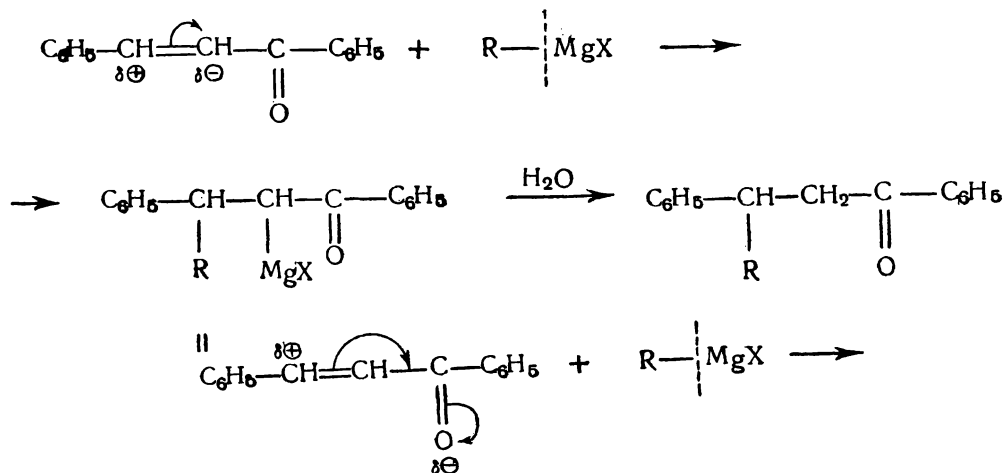


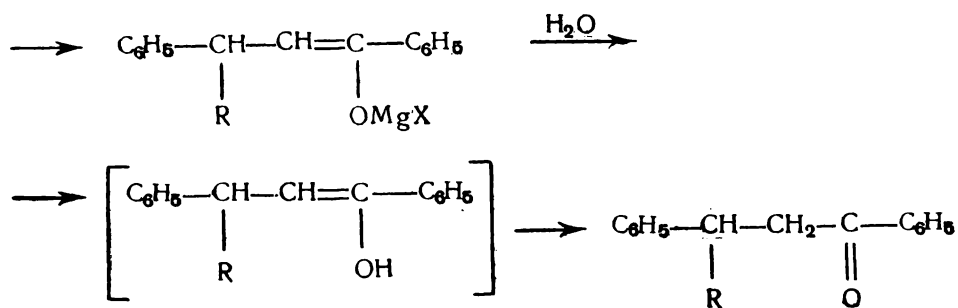
Примером нуклеофильного присоединения может служить реакция эфира коричной кислоты с малоновым эфиром в присутствии основного катализатора:



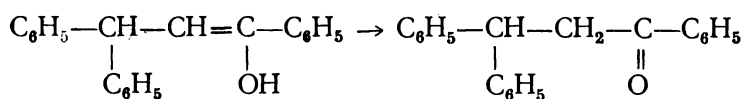
Во многих случаях нуклеофильного присоединения к α -, β -ненасыщенным соединениям неясно, происходит ли присоединение по двойной углерод-углеродной связи или же вначале имеет место 1,4-присоединение, вслед за которым происходит перегруппировка, приводящая к кетонизации.

Так, присоединение магнийорганического соединения к бензальацетофенону может происходить двумя путями:

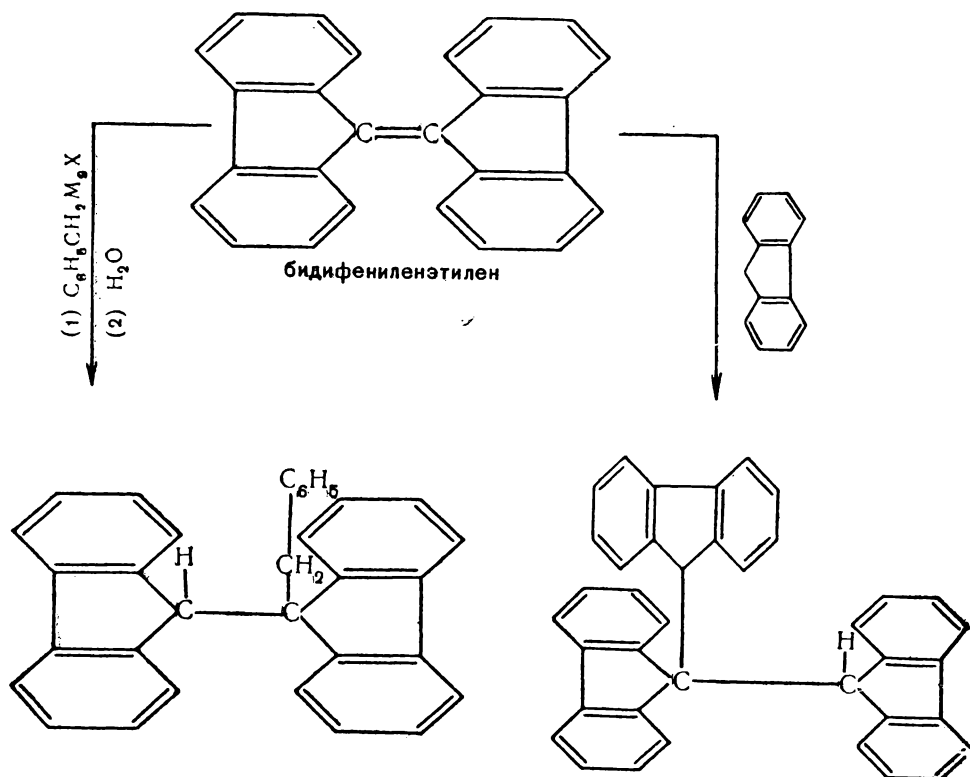




То, что в данной реакции действительно имеет место 1,4-присоединение (механизм II), было доказано выделением чистого кристаллического енола, полученного при гидролизе магниевого енолята. Этот енол медленно превращается в изомерный ему кетон

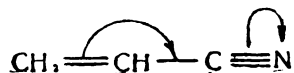


Известны, однако, такие реакции нуклеофильного присоединения к α -, β -ненасыщенным соединениям, где 1,4-присоединение невозможно, например [72]:



1,4-присоединение, естественно, невозможно также в случае перфторолефинов (стр. 277).

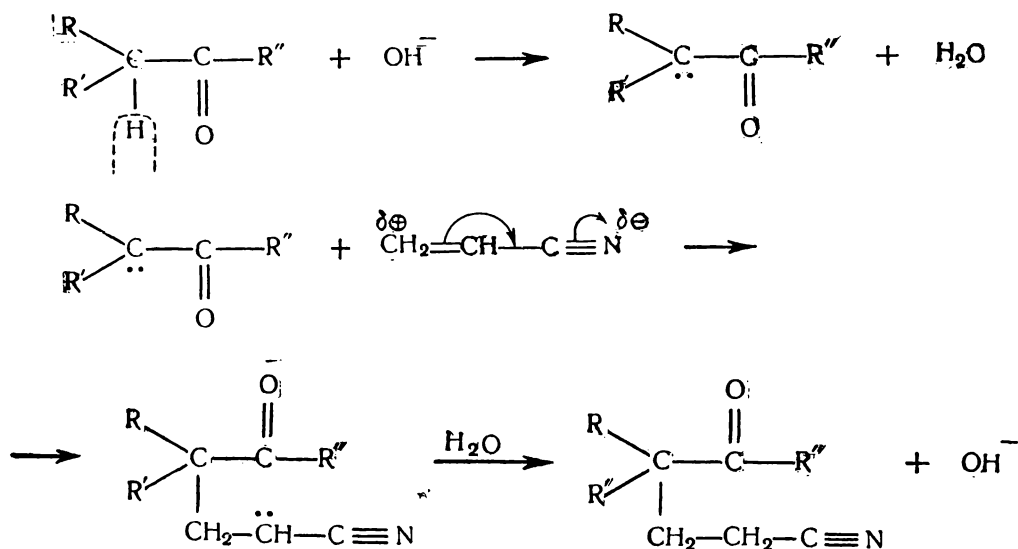
Двойная связь в акрилонитриле вследствие сильного электроноакцепторного влияния нитрильной группы



проявляет высокую реакционную способность по отношению к нуклеофильным реагентам.

Акрилонитрил присоединяет не только амины, фенолы, сероводород и спирты, но также и соединения, имеющие реакционноспособную метиленовую или метиновую группу (кетоны, альдегиды, нитросоединения). Такое присоединение носит название *реакции цианэтилирования*, так как β-цианэтильная группа вступает на место реакционноспособного атома водорода.

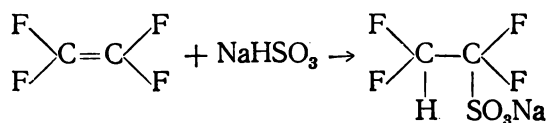
Механизм этой реакции может быть представлен, например, в случае цианэтилирования кетонов следующим образом:



Присоединение к фторзамещенным олефинам. Сильными электроноакцепторными свойствами обладают атомы фтора; поэтому накопление их у двойной углерод-углеродной связи настолько уменьшает ее электронную плотность, что перфторолефины, в отличие от олефинов, представляют собой настоящие электрофильные соединения. Так, например, тетрафторэтилен лишь с трудом присоединяет электрофильные реагенты, подобно бромистому водороду.

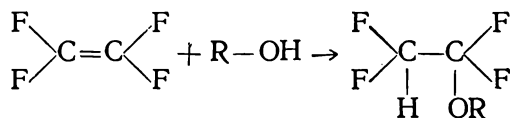
Присоединение нуклеофильных реагентов, напротив, протекает легко [73]. Эти реакции ускоряются катализаторами основного характера.

В водных растворах бисульфита идет присоединение HSO_3^- с образованием натриевой соли тетрафторэтансульфоновой кислоты

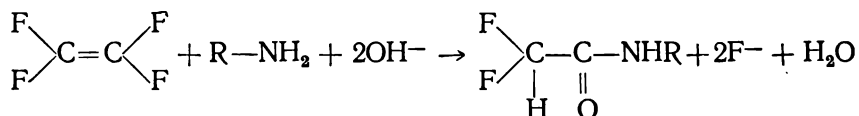


(одновременно идет гидролиз с образованием дифторуксусной кислоты).

В присутствии алкоголятов тетрафторэтилен легко присоединяет спирты:



В этих же условиях тетрафторэтилен реагирует с жирными аминами:



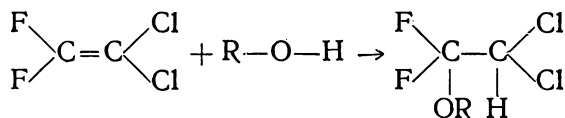
Все эти реакции перфторолефинов напоминают реакции присоединения к альдегидам и кетонам. Первой их стадией, без сомнения, является атака олефина анионоидной частью молекулы реагента, например:



Во вторую стадию образовавшийся карбанион быстро присоединяет катионоидную часть молекулы реагента

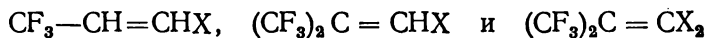


При реакциях присоединения к фторхлоролефинам несимметричного строения анион присоединяющейся молекулы связывается с «наиболее фторированным» углеродным атомом, например:

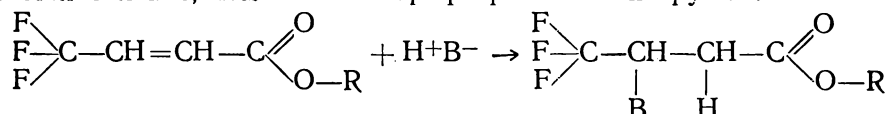


Это объясняется тем, что связь С—F более поляризована, чем связь С—Cl, а следовательно, углеродный атом, связанный с фтором, несет больший положительный заряд, облегчающий атаку аниона.

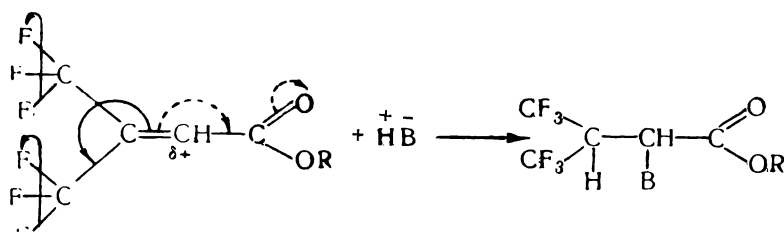
И. Л. Кнунянц систематически изучил и сопоставил [74] конкурирующее сопряжение одной и двух трифторметильных групп с другими электроотрицательными группировками, рассматривая порядок присоединения нуклеофильных реагентов ВН к замещенным олефинам типа



Присоединение нуклеофильных реагентов к трифторкротоновой кислоте или к ее эфирам происходит таким образом, что отрицательная часть молекулы присоединяется к β -углеродному атому относительно карбоксильной группы, и таким образом ее ориентирующее влияние оказывается сильнее, чем влияние трифторметильной группы:

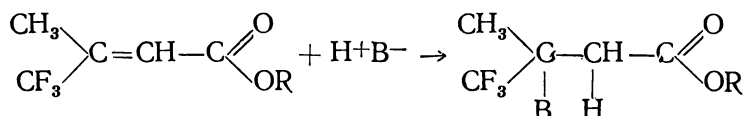


Однако, как показал И. Л. Кнунянц с сотр., сопряжение с двумя трифторметильными группами превалирует над сопряжением с одной карбоксильной группой и β,β' -бис-трифторметилакриловая кислота присоединяет нуклеофильный реагент в α -положении к карбоксилу*



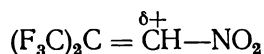
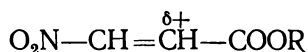
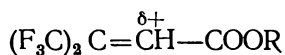
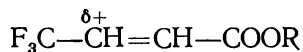
Так, например, присоединением аммиака был получен гексафторвалин.

То, что в этом случае главную роль играет сопряжение, а не пространственное блокирование β -углеродного атома, видно из порядка присоединения к β -трифторметилкротоновому эфиру. Как показал И. Л. Кнунянц, в этом случае нуклеофильная часть присоединяющейся молекулы ВН связывается с β -углеродным атомом.

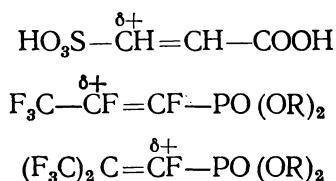


А между тем пространственные препятствия, создаваемые группами CH_3 и CF_3 у β -атома углерода, близки к пространственным препятствиям, создаваемыми двумя группами CF_3 .

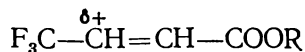
Ниже приведено несколько соединений, в молекулах которых имеется конкурирующее сопряжение. Знаком δ^+ обозначено место атаки нуклеофильным реагентом (место наименьшей электронной плотности).



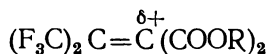
* Доминирующее сопряжение обозначено непрерывными изогнутыми стрелками; более слабое конкурирующее — пунктирными стрелками.



Интересно, что в случае конкурирующего сопряжения одной трифторметильной группы и одной карбалкоксильной группы ориентация присоединения определяется карбалкоксильной группой



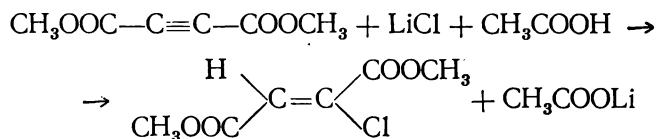
в то время, как при конкурирующем сопряжении двух трифторметильных групп с двумя карбалкоксильными группами ориентация присоединения определяется группами CF_3 :



Причина последнего явления заключается, по-видимому, в том, что одна из карбалкоксильных групп, связанных с одним и тем же атомом углерода, выключена из сопряжения вследствие нарушения копланарности.

Нуклеофильное присоединение по $\text{C} \equiv \text{C}$ -связи. Е. А. Шилов и сотрудники [75, 76] установили и изучили нуклеофильное присоединение галогеноводородов к некоторым ацетиленовым производным.

Изучение реакции присоединения хлористого водорода к диметиловому эфиру ацетилендикарбоновой кислоты показало, что растворы хлористого лития в ледяной уксусной кислоте способны давать с ацетилендикарбоновым эфиром продукт присоединения HCl



Образующийся хлорфумаровый эфир не способен присоединять HCl в тех же условиях.

Интересно, что при одинаковой концентрации реагентов и прочих равных условиях присоединение HCl из раствора LiCl в уксусной кислоте идет быстрее, чем в случае растворов самого HCl .

Присоединение HCl из раствора LiCl в CH_3COOH подчиняется уравнению

$$-\frac{dc}{dt} = K_2 AC,$$

где A — концентрация ацетилендикарбонового эфира и C — концентрация хлорида; $K_2 = 3,4 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$ при 30° . Со свободным хлористым водородом присоединение также идет как реакция второго порядка, но $K_2 = 0,9 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$ при 30° .

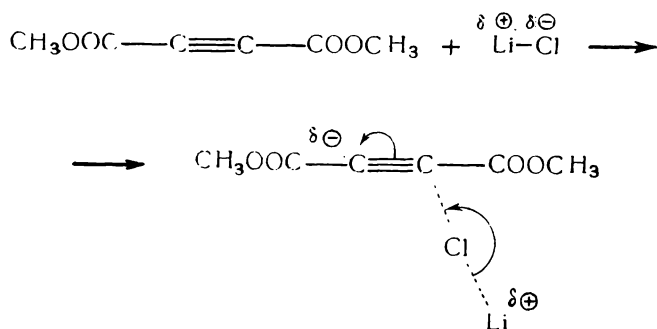
Когда в растворе находятся вместе LiCl и HCl , они реагируют с ацетилендикарбоновым эфиром независимо друг от друга. Другие сильные кислоты, например трихлоруксусная кислота, не влияют на скорость реакции с LiCl .

Недиссоциированные молекулы ацетилендикарбоновой кислоты реагируют почти одинаково быстро с водными растворами NaCl и HCl. Очевидно, что скорость присоединения HCl определяется концентрацией хлор-иона и не зависит от концентрации ионов водорода.

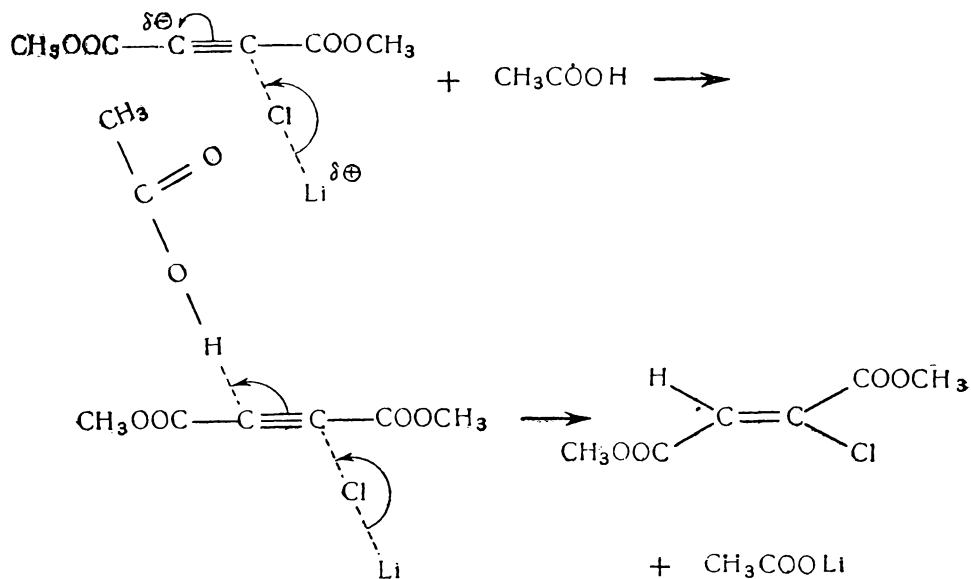
Ни средняя, ни кислая соли ацетилендикарбоновой кислоты не реагируют в заметной степени с водными и уксуснокислым растворами хлористых солей.

Бромистые и йодистые соли ведут себя аналогично хлористому литию, но оказываются значительно активнее. LiBr в ледяной уксусной кислоте реагирует с ацетилендикарбоновым эфиром приблизительно в 5 раз быстрее, чем LiCl; HJ присоединяется из раствора KJ (в 80%-ной уксусной кислоте) в 260 раз быстрее, чем HCl из LiCl в сходных условиях опыта.

Приведенные выше экспериментальные данные позволяют сделать вывод о том, что реакция присоединения HCl к ацетилендикарбоновому эфиру из раствора соли начинается нуклеофильной атакой LiCl молекулы ацетиленового соединения:

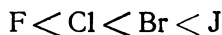


Во вторую стадию реакции на комплекс LiCl с ацетилендикарбоновым эфиром действует молекула уксусной кислоты:



Скорость реакции, однако, лимитирована взаимодействием ацетиленового соединения с LiCl, и ее вторая стадия не находит отражения в кинетическом уравнении.

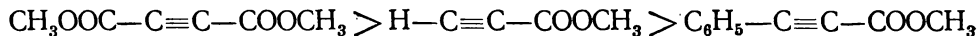
Если принять эту схему реакции, становится понятной меньшая активность молекул HCl сравнительно с молекулами LiCl, так как нуклеофильное сродство HCl уменьшено связью хлора с протоном. Понятна также большая активность LiBr и особенно LiI сравнительно с LiCl, так как нуклеофильная сила анионов галоидов возрастает в ряду



Нуклеофильная природа реакции присоединения HCl из растворов хлористых солей нашла подтверждение при изучении кинетики некоторых аналогичных реакций.

Оказалось, например, что замена группы $-\text{COOCH}_3$ на H или C_6H_5 приводит к замедлению присоединения галоидоводородов.

Как видно из рис. 2, скорость присоединения HI из раствора KI в 80%-ной уксусной кислоте падает в ряду



Реакция с метиловым эфиром пропиоловой кислоты идет в 70 раз медленнее, чем с ацетилендикарбоновым эфиром, а метиловый эфир фенилпропиоловой кислоты почти вовсе не реагирует с KI в тех же условиях. Следовательно, в противоположность реакциям электрофиль-

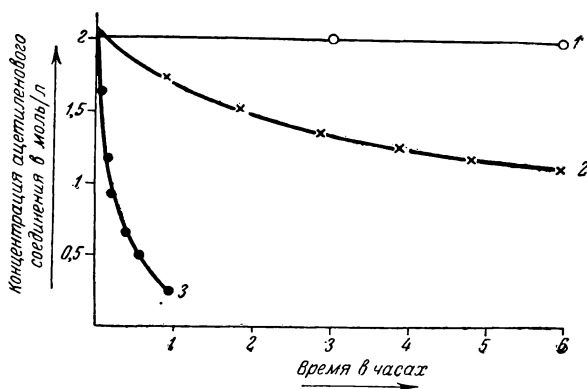
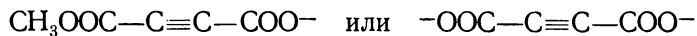


Рис. 2. Присоединение йодистого водорода из растворов йодистого калия в 80%-ной уксусной кислоте при 50°:

1 — метиловый эфир фенилпропиоловой кислоты;
2 — метиловый эфир пропиоловой кислоты; 3 — диметиловый эфир ацетилендикарбоновой кислоты

ного присоединения здесь устранение электроноакцепторных групп приводит к замедлению реакций.

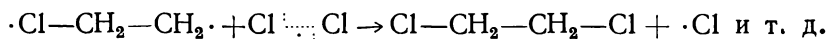
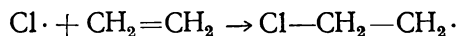
Меньшая реакционная способность солей ацетилендикарбоновой кислоты сравнительно с самой кислотой объясняется тем, что наличие отрицательных зарядов у анионов солей



затрудняет или делает невозможной атаку нуклеофильного реагента.

РАДИКАЛЬНОЕ ПРИСОЕДИНЕНИЕ К НЕНАСЫЩЕННЫМ СОЕДИНЕНИЯМ

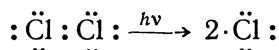
Радикальное присоединение галоидов. Ранее рассмотрено гетеролитическое присоединение галоидов к олефинам в жидкой и газовой фазе. В последнем случае присоединение является поверхностной реакцией, скорость которой зависит от природы стенок реакционного сосуда. Реакция эта может быть ускорена фотохимической активацией, однако при этом механизм ее превращается из гетеролитического в цепной, гомолитический:



Реакции фотохимического присоединения хлора и брома к изомерным дихлорэтиленам и тетрахлорэтилену также являются цепными гомолитическими процессами как в паровой фазе, так и в четыреххлористом углероде.

К реакциям этого же типа относится фотохимическое присоединение хлора к бензолу с образованием гексахлорциклогексана.

Для кинетики всех этих реакций характерно то, что результирующая скорость в жидкой фазе пропорциональна квадратному корню из интенсивности поглощения света. Из этого следует, что каждый квант поглощенного света вызывает образование двух активных частиц, дающих начало двум цепям



Сильным ингибитором реакций гомолитического присоединения галоидов к олефинам является кислород. При проведении реакции в присутствии значительных количеств кислорода из реакционной смеси можно выделить продукты окисления олефина. Так, при фотохимическом присоединении хлора к трихлорэтилену констатировано образование хлорангидрида дихлоруксусной кислоты $\text{CHCl}_2-\text{COCl}$; при присоединении хлора к тетрахлорэтилену — трихлорацетилхлорида CCl_3-COCl .

Так как сам кислород в условиях этих опытов неспособен реагировать с олефинами, возникает естественное предположение, что кислород реагирует с каким-то промежуточным соединением, образующимся в результате атаки олефина одним атомом галоида. Если бы к олефину присоединились два атома галоида, то конечный дигалогенид не реагировал бы с кислородом.

Изучение фотохимического присоединения галоидов к олефинам показало, что при присоединении небольших количеств брома в бензольном растворе на рассеянном свете к стиrolу, стильбену, хлористому аллилу, бромистому аллилу и коричной кислоте реакционная смесь поглощает кислород только тогда, когда бром присоединяется по двойной связи [77].

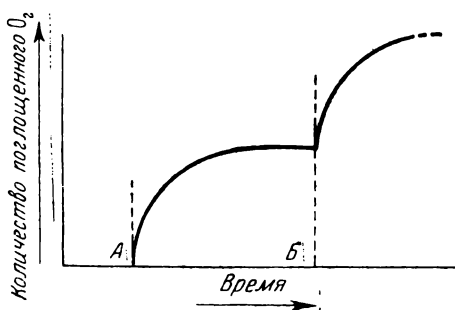
Рис. 3 иллюстрирует процесс присоединения кислорода к облученному раствору олефина в четыреххлористом углероде непосредственно после присоединения небольших количеств брома (бром прибавляется в моменты А и Б).

В образующемся продукте реакции поглощенный кислород может быть количественно оттитрован в виде перекисного кислорода. Это

указывает на образование в реакционной смеси неустойчивых перекисных соединений.

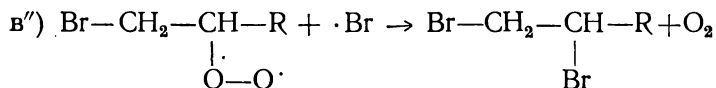
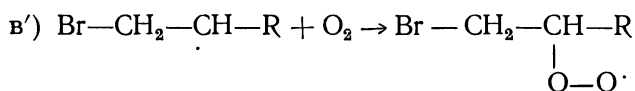
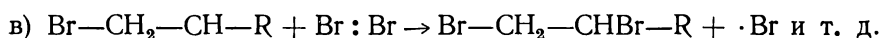
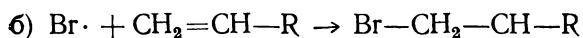
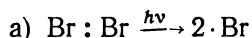
Механизм присоединения галоидов к олефинам в присутствии кислорода заключается в следующем. Атомарный галоид, образующийся при фотолизе молекулы галоида (стадия а), присоединяется к олефину, образуя свободный радикал с нечетным электроном на угле-

Рис. 3. Присоединение кислорода к олефину в растворе четыреххлористого углерода при облучении и добавлении небольших количеств брома



роде (стадия б). Взаимодействие этого радикала с молекулой галоида приводит к образованию конечного дигалогенида и атомарного галоида (стадия в).

В присутствии кислорода может идти и другой процесс — присоединение кислорода к органическому радикалу с образованием неустойчивого перекисного радикала (стадия в'):

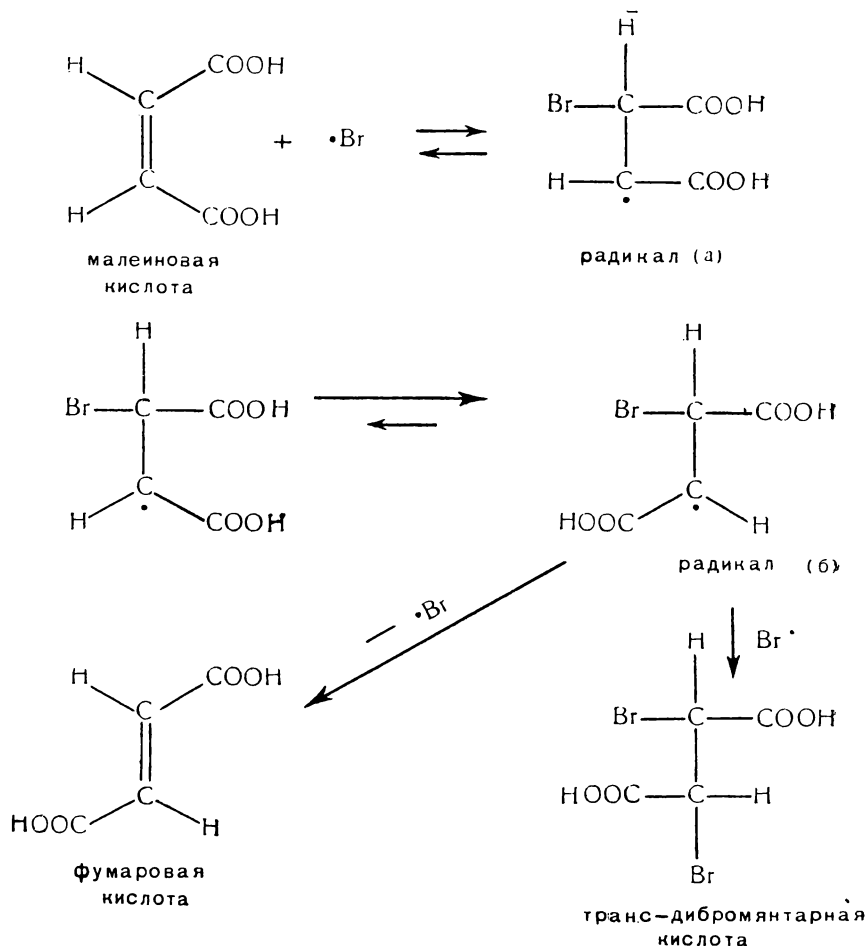


Это приводит к замедлению цепной реакции как вследствие замены активного радикала с нечетным электроном на углеводе на гораздо менее активный, так и вследствие обрыва цепи (стадия в''). С другой стороны, перекисный радикал может инициировать автоокисление.

Стереохимия радикального (гомолитического) присоединения галоидов. При гомолитическом присоединении галоидов к олефинам наблюдается *цис-транс*-изомеризация.

Так, например, *цис-транс*-изомеризация малеиновой кислоты в фумаровую легко происходит в растворе при добавлении небольших количеств брома или йода и при освещении ультрафиолетовым светом. При слабом освещении скорость изомеризации пропорциональна квад-

ратному корню из интенсивности света и концентрации галоида; если, однако, имеется больше световой энергии, чем может поглотить раствор, скорость становится пропорциональной квадратному корню из концентрации галоида. Из этих фактов следует, что стадией, определяющей скорость изомеризации, является фотолиз молекулы галоида на два атома. Каждый образовавшийся атом затем присоединяется по двойной связи, давая промежуточный радикал (а), в котором возможно свободное вращение. Если образовавшийся радикал теряет атом брома в состоянии (а), то регенерируется исходная малеиновая кислота. Однако в силу электростатического отталкивания карбоксильных групп промежуточные радикалы будут находиться в состоянии (б), в котором карбоксильные группы максимально удалены друг от друга (*транс*-расположение). При потере атома брома радикалом (б) образуется *транс*-изомер — фумаровая кислота.



При присоединении к радикалу (б) второго атома брома образуется *транс*-дибромянтарная кислота.

Если принять приведенный механизм для гомолитического присоединения галоидов к непредельным соединениям, становится понятной

не только причина *цис-транс*-изомеризации, но и преимущественное *транс*-присоединение в случае таких соединений, как малеиновая или аллокоричная кислота. Промежуточно образующиеся радикалы могут димеризоваться с потерей брома. Известно, что именно таким путем из коричных кислот могут получаться труксилловые и труксиновые кислоты.

Помимо галоидов в качестве катализаторов, вызывающих *цис-транс*-изомеризацию олефинов, могут быть использованы щелочные металлы, окись азота и перекись бензоила. Все эти вещества — радикальные реагенты, имеющие нечетный электрон.

Перекись бензоила вызывает быструю изомеризацию изостильбена в стильбен в темноте [78]; если, однако, добавить антиоксиданты, подобно гидрохинону или тиофенолу, то изомеризация не идет даже на солнечном свете. Эти ингибиторы быстро реагируют со свободными атомами брома и радикалами, вызывая обрыв цепей [79].

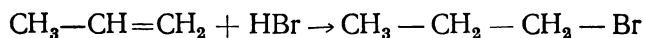
Во многих случаях фотохимическая изомеризация олефинов может быть вызвана облучением без применения катализаторов, если только применять свет достаточно короткой длины волны, который активирует двойную связь. При изомеризации олефинов, катализируемой радикалами, требуется менее мощное облучение, чем в случае некаталитической фотохимической изомеризации. Так, для малеиновой кислоты длины волн света, необходимого для реакции, которая катализируется бромом, и для реакции, протекающей без катализатора, составляют соответственно 4360 и 3130 Å.

Радикальное присоединение бромистого водорода. Изучение присоединения бромистого водорода к несимметричным олефинам показало, что направление реакции существенным образом зависит от условий ее проведения.

При проведении реакции со свежеочищенными веществами в отсутствие кислорода воздуха присоединение протекает в соответствии с правилом Марковникова



Если же присоединение проводится в присутствии кислорода воздуха или, что значительно эффективнее, в присутствии перекисей (перекись ацетила, перекись бензоила и т. п.), то происходит и другая («аномальная») реакция



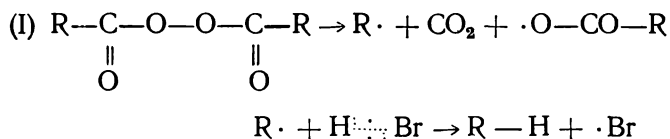
В отсутствие кислорода воздуха «аномальное» присоединение можно вызвать фотохимической диссоциацией небольших количеств бромистого водорода, а также других легко диссоциирующих веществ (например, альдегидов и кетонов).

Добавление перекисей (обычно в количестве примерно 1%) может целиком направить присоединение против правила Марковникова. Порядок присоединения HBr к сильно полярным молекулам типа акриловой или коричной кислот при добавлении перекисей не меняется. В противоположность этому добавление антиоксидантов (гидрохинона, тиокрезола, дифениламина) нейтрализует действие перекисей и способствует протеканию реакции в соответствии с правилом Марковникова.

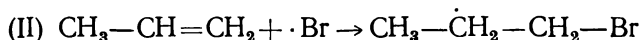
Хараш, открывший этот «перекисный эффект» [80], показал, что он имеет место в случае присоединения бромистого водорода к этиленовым, ацетиленовым углеводородам и диолефинам.

Причина аномального присоединения бромистого водорода заключается в том, что эта реакция в присутствии перекисей из гетеролитической, ионной превращается в гомолитическую, радикальную, имеющую цепной характер.

Реакция начинается с того, что радикал, образующийся при распаде перекиси, атакует молекулу бромистого водорода, в результате чего в реакционной смеси появляется атомарный бром:

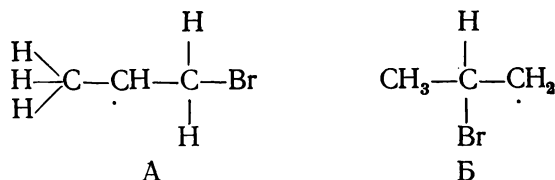


Во вторую стадию реакции атом брома атакует молекулу олефина и присоединяется по метиленовой группе

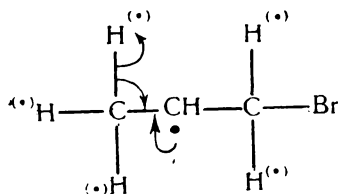


Присоединение атомарного брома к метиленовой, а не к метиновой группе объясняется следующим образом*.

В результате присоединения брома, с одной стороны, к метиленовой группе и, с другой, к метиновой группе образуются радикалы А и Б соответственно:

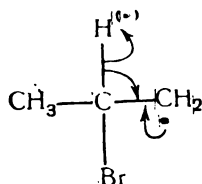


Из этих двух радикалов радикал А будет обладать меньшей энергией (большей устойчивостью), так как в нем неспаренный электрон углеродного атома находится в сопряжении с σ -электронами пяти С—Н-связей, а следовательно, радикальный характер имеет не только углерод, но и пять водородных атомов (с помощью изогнутых стрелок показано сопряжение неспаренного электрона углеродного атома с σ -электронами только одной С—Н-связи радикала А).



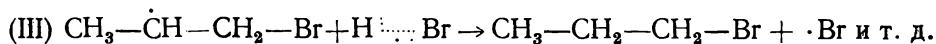
* Часто приводившееся в литературе объяснение, согласно которому атом брома присоединяется к метиленовой группе потому, что он является электрофильным реагентом (стремящимся приобрести лишний электрон для заполнения октета) и, следовательно, должен атаковать место наибольшей электронной плотности в молекуле, является неправильным (подробно см. стр. 293—295).

В радикале Б возможно сопряжение неспаренного электрона углеродного атома и σ -электронов только одной С—Н-связи

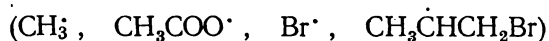


В силу этого здесь облако неспаренного электрона значительно больше локализовано на углеродном атоме, что является причиной большей энергии радикала Б сравнительно с радикалом А.

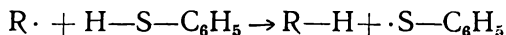
Третья стадия рассматриваемого присоединения бромистого водорода заключается во взаимодействии образовавшегося в стадии II радикала с новой молекулой бромистого водорода, в результате чего образуется конечное вещество и атомарный бром, способный продолжать цепную реакцию



Роль ингибиторов-антиоксидантов заключается в том, что они легко реагируют с активными радикалами



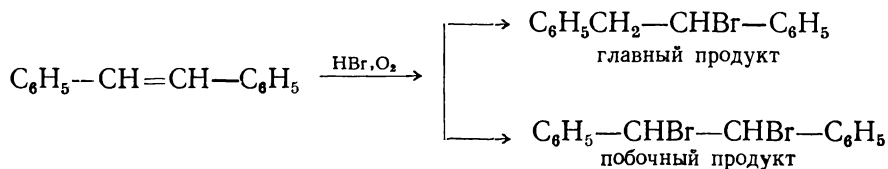
образуя при этом неактивные радикалы, не способные продолжить цепную реакцию, а способные лишь димеризоваться

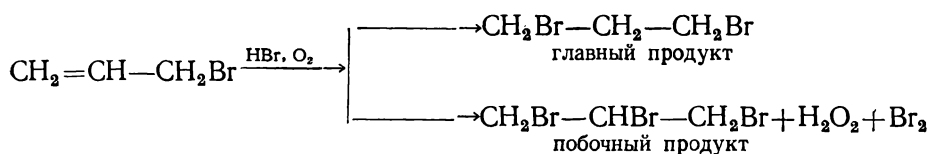


В результате этого происходит обрыв цепей и создаются неблагоприятные условия для радикального присоединения бромистого водорода. В таком случае идет ионная реакция и присоединение происходит в соответствии с правилом Марковникова.

Исследования побочных продуктов реакции подтвердили радикальный характер присоединения бромистого водорода в присутствии перекисей.

Так, например, было найдено, что бромистый водород реагирует со стильбеном в присутствии кислорода в темноте, образуя в качестве побочного продукта стильбендибромид; при проведении реакции с бромистым аллилом (в аналогичных условиях) в качестве побочных продуктов реакции образуются 1, 2, 3-трибромпропан, перекись водорода и свободный бром





Ясно, что побочные продукты такого рода не могут образоваться путем каких-либо ионных процессов, а возникают в результате взаимодействия радикалов.

В высшей степени интересно, что добавление перекисей может изменять только направление присоединения бромистого водорода к ненасыщенным соединениям. На направление присоединения HF, HCl, и HI перекиси влияния не оказывают.

Это явление становится понятным при рассмотрении данных термохимических исследований [81].

Таблица 1

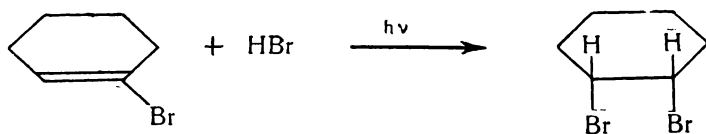
Теплоты реакций отдельных стадий радикального присоединения

Реакция	Теплота реакции ΔH , ккал			
	X=F	Cl	Br	I
Стадия I $\text{R}\cdot + \text{HX} \rightarrow \text{RH} + \cdot\text{X}$	-60	-15	0	+16
Стадия II $\text{R}'-\text{CH}=\text{CH}_2 + \cdot\text{X} \rightarrow \text{R}'-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2\text{X}$	+66	+26	+13	-1
Стадия III $\text{R}'-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2-\text{X} + \text{HX} \rightarrow \text{R}'\text{CH}_2\text{CH}_2\text{X} + \cdot\text{X}$	-60	-15	0	+16

Как видно из таблицы, суммарный тепловой эффект реакции в случае фтористого водорода и хлористого водорода отрицателен. Поэтому для протекания таких процессов потребовалась бы столь высокая энергия активации, что вероятность их осуществления крайне мала. В случае йодистого водорода, несмотря на положительный суммарный тепловой эффект радикальной реакции, она все же не осуществляется. Причина этого — крайне малая активность атомов йода, образующихся в стадиях I и III; в связи с этим конкурирующая ионная реакция присоединения HI будет идти значительно быстрее. Следует к тому же иметь в виду, что сам йодистый водород является антиоксидантом, быстро уничтожающим перекисные радикалы.

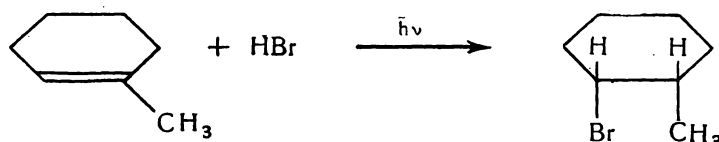
Стереохимия свободнорадикального присоединения. Стереохимия свободнорадикального присоединения HBr не может быть исследована в случае ациклических ненасыщенных соединений вследствие обратимости этой реакции и быстро протекающей *цис-транс*-изомеризации олефинового соединения (стр. 284). В случае циклических систем удастся избежать *цис-транс*-изомеризации и выяснить стереохимию реакции.

Свободнорадикальное присоединение бромистого водорода к 1-бромциклогексену дает исключительно *цис*-1,2-дибромциклогексан:



Ясно, что реакция идет как *транс*-присоединение. Так как *цис*-1,2-дибромциклогексан термодинамически менее устойчив, чем его *транс*-изомер, то исключается возможность объяснения результата реакции иной схемой типа: *цис*-присоединение с образованием *транс*-изомера \rightarrow \rightarrow *цис*-изомеризация.

Реакция бромистого водорода с 1-метилциклогексеном-1* — также процесс *транс*-присоединения, в результате которого образуется *цис*-1-бром-2-метилциклогексан.

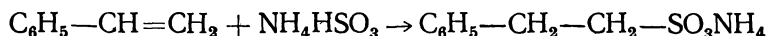


Радикально-цепное присоединение BrCCl_3 к циклогексену также является *транс*-присоединением.

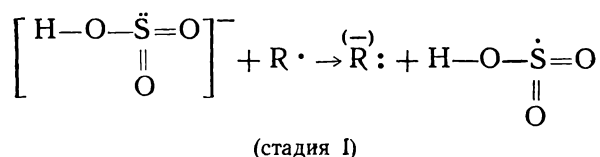
Таким образом, все стереохимически изученные в настоящее время реакции гомолитического присоединения к двойной углерод-углеродной связи представляют собой *транс*-присоединение.

Присоединение бисульфитов и тиолов к олефинам. В течение длительного времени считалось, что присоединение бисульфитов является характерной особенностью альдегидов и некоторых кетонов.

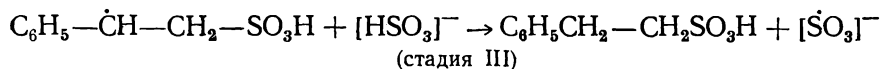
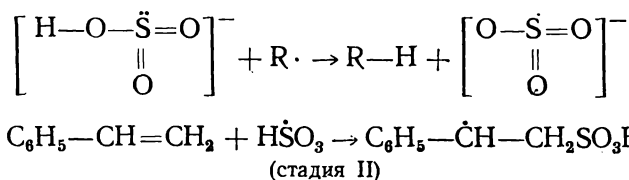
Оказалось, однако, что в присутствии кислорода воздуха или при добавлении перекисей бисульфиты присоединяются к олефинам. Так, например, бисульфит аммония присоединяется к стиролу с образованием аммониевой соли β -фенилэтансульфонокислоты



Реакции такого рода резко замедляются при добавлении антиоксидантов. Из этого следует, что присоединение бисульфитов к олефинам представляет собой радикальную цепную реакцию, протекающую по следующему механизму [82]:



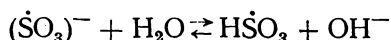
или



* Присоединение HBr к 1-метилциклогексену-1 — редкий пример протекания ионного и радикального присоединения со сравнимыми скоростями. Механизм реакции зависит от условий: при -80° реакция исключительно гетеролитическая, при $+35^\circ$ — исключительно гомолитическая.

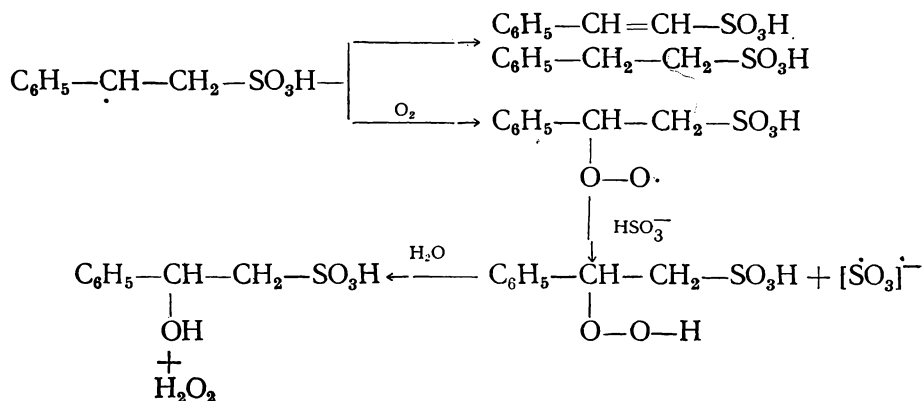
В стадии I от бисульфит-аниона отнимается электрон радикалом-инициатором, в результате чего возникает радикал бисульфита с нечетным электроном на сере ($\dot{\text{H}}\text{SO}_3$). Образовавшийся радикал в стадии II присоединяется к метиленовой группе стирола (ср. стр. 301). В стадии III происходит отнятие водорода с регенерацией бисульфитного радикала.

В зависимости от кислотности раствора активным радикалом может быть или электронейтральная молекула с нечетным числом электронов ($\dot{\text{H}}\text{SO}_3$) или радикал-ион ($\dot{\text{SO}}_3$)⁻:

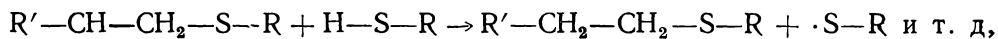
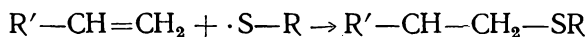
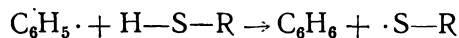
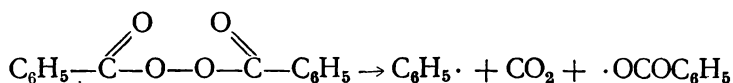


Эти же вещества играют важную роль при автоокислении сульфитов в сульфаты.

В качестве побочных процессов при присоединении бисульфитов к олефинам может происходить диспропорционирование и окисление (кислородом воздуха) промежуточно образующихся углеводородных радикалов, например:

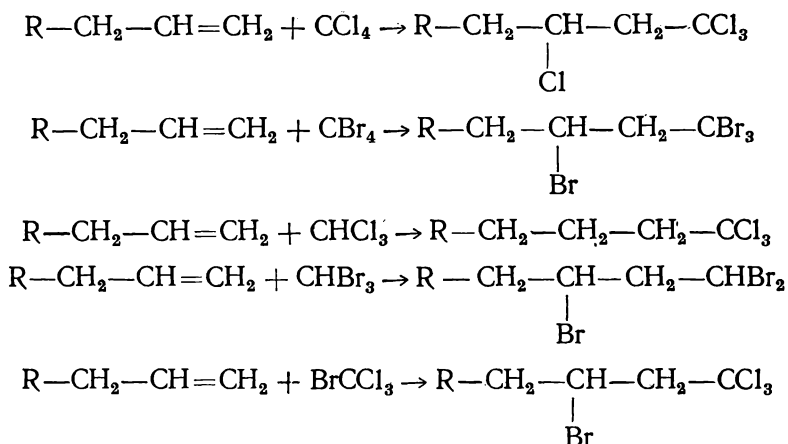


В отсутствие катализаторов тиолы не присоединяются к олефинам. В присутствии перекисей или при облучении реакционной смеси ультрафиолетовым светом к олефинам могут присоединяться меркаптаны, тиоэфиры и сероводород. Присоединение протекает против правила Марковникова и представляет собой цепной, радикальный процесс. Механизм его может быть изображен следующей схемой:

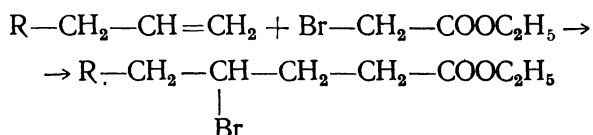


Радикальное присоединение галоидопроизводных углеводов к олефинам. В присутствии перекисей или при облучении реакционной смеси ультрафиолетовым светом к олефинам присоединяются полига-

лоидметаны: четыреххлористый углерод, хлороформ, четырехбромистый углерод, бромформ, бромтрихлорметан и т. п.:

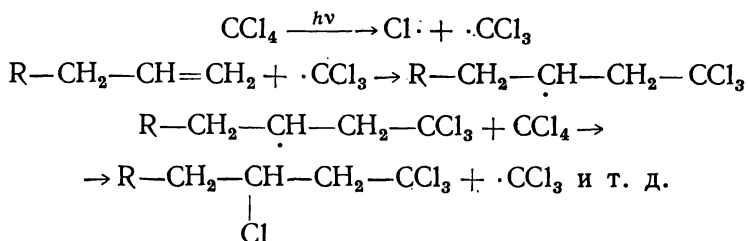


В аналогичных условиях присоединяется бромуксусный эфир:



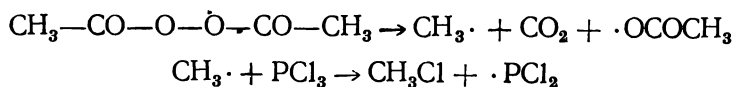
Реакции протекают лучше в отсутствие кислорода воздуха, так как последний является ингибитором.

Все эти реакции представляют собой цепные радикальные процессы. Так, например, присоединение четыреххлористого углерода в присутствии органических перекисей или при освещении ультрафиолетовым светом происходит по следующей схеме [83]:

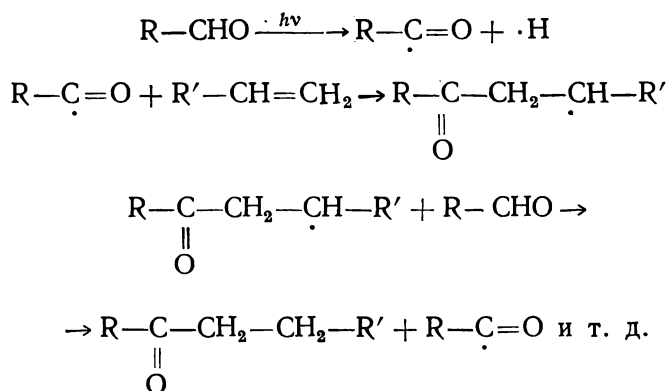


На основании изучения образующихся веществ был сделан вывод, что гомолитический разрыв протекает наиболее легко у связи C—Br (CHBr₃ присоединяется к олефинам даже при освещении видимым светом), несколько труднее у связи C—H и еще труднее у связи C—Cl.

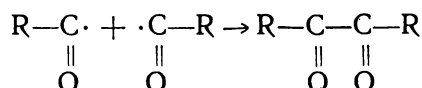
В присутствии перекиси ацетила или бензоила удастся осуществить свободнорадикальное присоединение треххлористого фосфора к олефинам [84]:



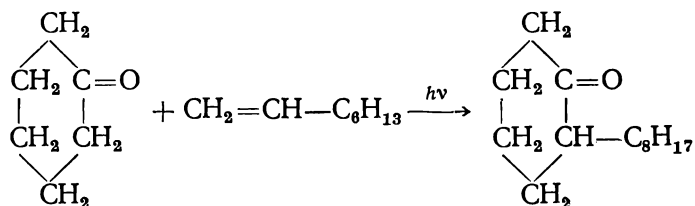
В аналогичных условиях к олефинам присоединяются альдегиды [88] и кетоны [89]:



В результате побочной реакции (с обрывом цепей) образуются α -дикетоны:



Циклогексанон присоединяется к октену-1 с образованием 2-октилциклогексанона:



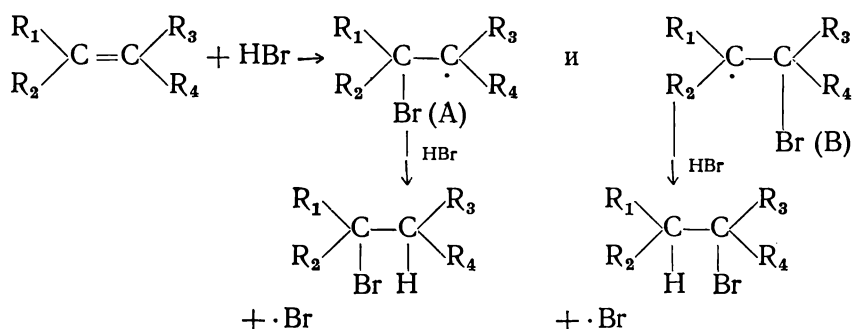
Направление реакций радикального присоединения. Направление присоединения свободного радикала по двойной связи определяется природой атомов или групп атомов, связанных с обоими ненасыщенными атомами углерода.

Были высказаны 3 гипотезы о факторах, определяющих направление свободнорадикального присоединения по двойной углерод-углеродной связи [90]:

а) атомы галоида и некоторые другие свободные радикалы являются по своей природе электрофильными реагентами, вследствие чего они атакуют место наибольшей электронной плотности ненасыщенного соединения (например, метиленовую группу в молекуле пропилена $\text{CH}_3-\overset{\delta+}{\text{CH}}=\overset{\delta-}{\text{CH}_2}$);

б) место атаки свободным радикалом непредельного соединения определяется пространственными факторами;

в) место атаки зависит от относительной устойчивости двух возможных промежуточных радикалов, образующихся после присоединения свободного радикала по двойной связи, например:



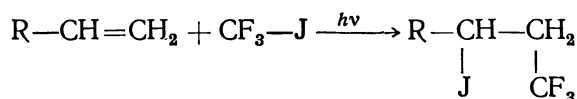
Реакция идет в том направлении, при котором образуется более устойчивый (обладающий меньшей энергией) радикал (А или В).

Первая гипотеза высказана Уотерсом, две последние — Майо и Уоллингом.

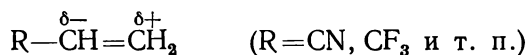
В последнее время Хасельдине получен ряд интересных данных, позволяющих лучше оценить три приведенные выше гипотезы [91].

При облучении ультрафиолетовым светом трифторидметана присоединяется к олефинам, причем первая стадия заключается в присоединении трифторметильного радикала $CF_3\cdot$.

Для широкого круга непредельных соединений $R-CH=CH_2$ ($R = CH_3, Cl, F, COOCH_3, CF_3, CN$) реакция идет так, что радикал $\cdot CF_3$ присоединяется исключительно по метиленовой группе [91]:

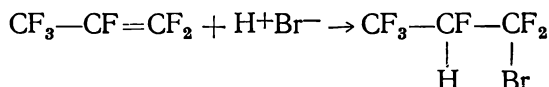


Между тем характер поляризации двойной связи в непредельных соединениях такого рода различен. Если, например, в пропилене метиленовая группа — место наибольшей электронной плотности $R-\overset{\delta-}{CH}=\overset{\delta+}{CH_2}$ ($R=CH_3$), то в акрилонитриле, 1,1,1-трифторпропилене и т. п. метиленовая группа — место меньшей электронной плотности сравнительно с группой метиновой:



Изучение реакций присоединения к перфторпропилену подтверждает, что свободные радикалы (и даже атомы галоида) не обязательно атакуют место наибольшей электронной плотности [92].

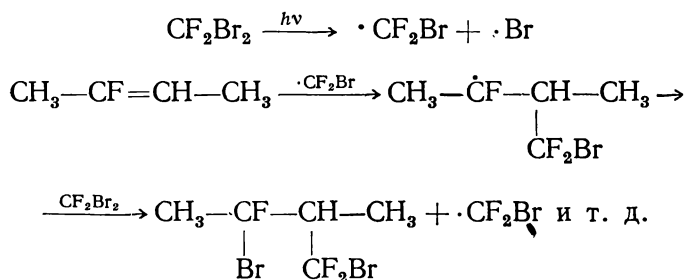
Молекула перфторпропилена поляризована следующим образом: $CF_3-\overset{\delta-}{CF}=\overset{\delta+}{CF_2}$. Это явствует, например, из направления ионного присоединения бромистого водорода:



При фотохимическом присоединении JCF_3 и HBr к перфторпропилену радикал $\cdot CF_3$ и атомарный бром $\cdot Br$ атакуют исключительно группу CF_2 , т. е. место наименьшей электронной плотности.

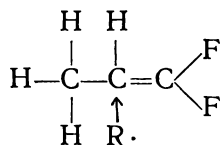
Приведенные выше примеры направления присоединения при свободнорадикальных реакциях можно было бы объяснить влиянием пространственных факторов (гипотеза б). Однако последние, по-видимому, не могут играть в этом случае решающей роли.

Так, уже реакцию



трудно понять, если принимать во внимание только пространственные препятствия, ибо фтор по объему лишь немногим больше водорода.

Совершенно непонятен с этой точки зрения характер присоединения радикалов $\cdot\text{CF}_3$ и $\cdot\text{CCl}_3$ к 1,1-дифторпропену-1



Присоединение происходит по метиновой группе, хотя ее атака связана с большими пространственными препятствиями, чем атака крайней группы CF_2 .

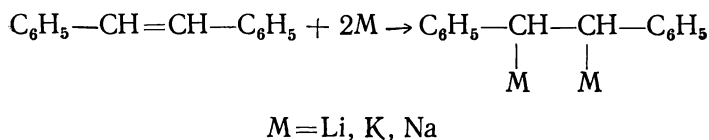
Решающим фактором, определяющим ориентацию гомодитического присоединения по двойной углерод-углеродной связи, по-видимому, является относительная устойчивость двух промежуточно образующихся радикалов (гипотеза в).

К сожалению, в настоящее время еще не существует общего метода сравнительной оценки устойчивости свободных радикалов; в большинстве случаев для этой цели пока применяются полуэмпирические приемы (стр. 286).

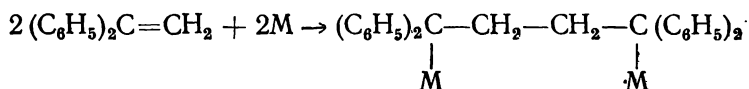
Присоединение щелочных металлов к олефинам. Щелочные металлы способны присоединяться по двойной углерод-углеродной связи, если последняя активирована сопряжением с ароматическим ядром или сходной по характеру группой атомов.

Известны три типа присоединения щелочных металлов по двойной связи: «нормальное», «димеризующее» и «диспропорционирующее» [93]

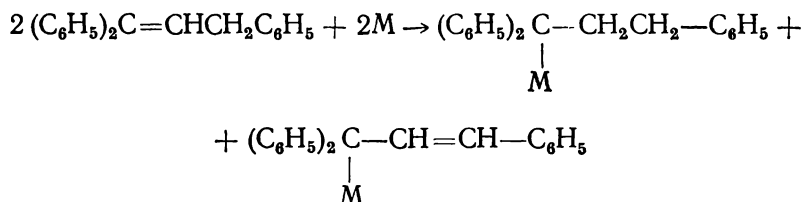
«Нормальное» присоединение:



«Димеризующее» присоединение:



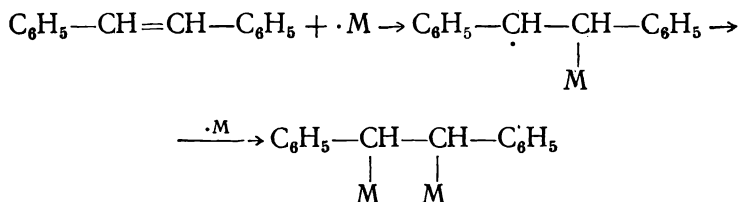
«Диспропорционирующее» присоединение:



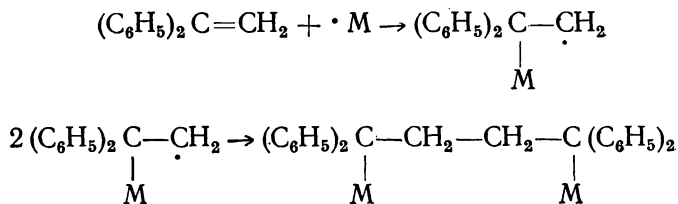
Все три типа присоединения щелочных металлов к непредельным ароматическим соединениям можно представить и как результат гомолитических и как результат гетеролитических превращений.

Если эти реакции являются гомолитическими процессами, то их механизм может быть представлен следующими схемами:

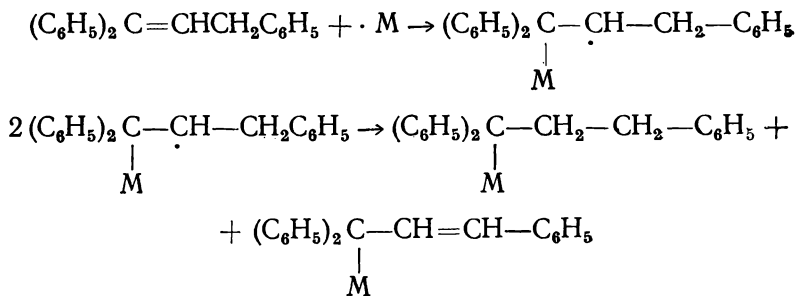
«Нормальное» присоединение:



«Димеризующее» присоединение:



«Диспропорционирующее» присоединение:

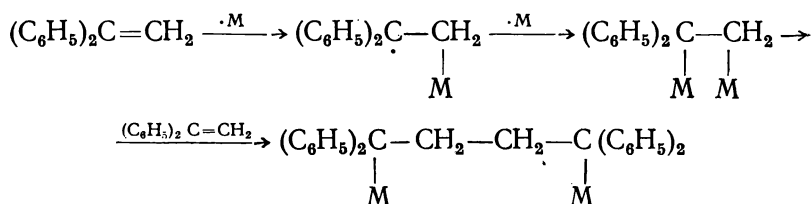


Следует, однако, отметить, что первоначальное присоединение атома щелочного металла к наименее гидрогенизированному атому углерода дифенилэтилена и трифенилпропилена при «димеризующем» и соответственно «диспропорционирующем» присоединении мало вероятно, так как образующиеся при этом свободные радикалы должны обладать сравнительно большой энергией (ср. стр. 302).

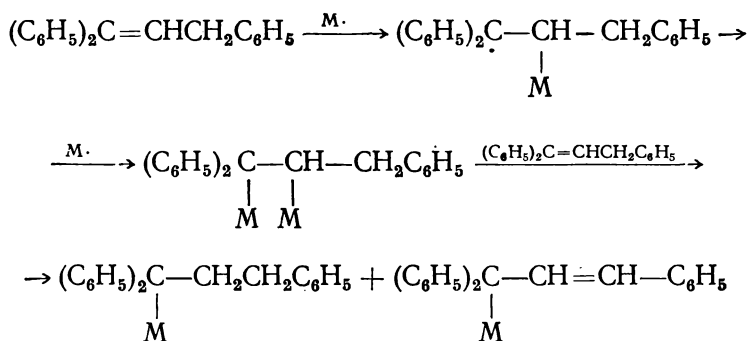
Поэтому более вероятно, что «димеризующее» и «диспропорционирующее» присоединение представляет собой смешанные процессы: вначале происходит гомолитическое «нормальное» присоединение, после чего образовавшиеся металлоорганические соединения дают конечные продукты в результате вторичных гетеролитических превращений (ср. стр. 304—305).

В таком случае механизм «димеризующего» и «диспропорционирующего» присоединения может быть представлен следующим образом:

«Димеризующее» присоединение:

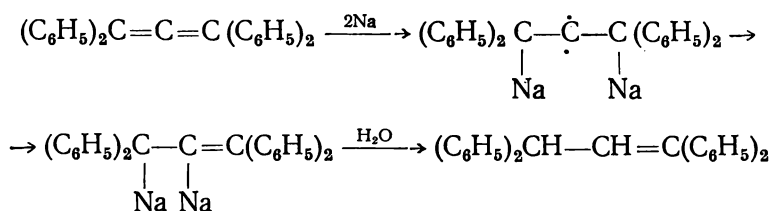


«Диспропорционирующее» присоединение:

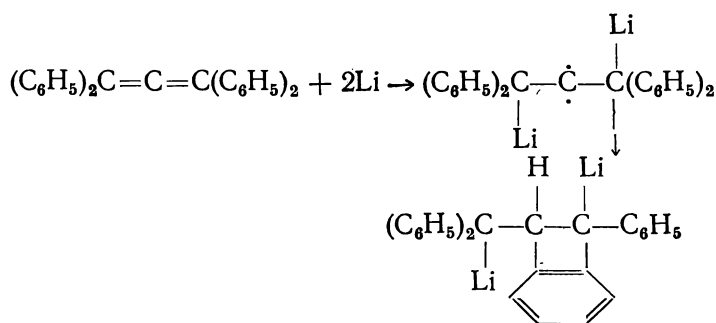


Для точного установления механизма реакций олефинов с щелочными металлами, лежащих на грани между гомолитическими и гетеролитическими процессами, необходимо проведение детальных дополнительных исследований с привлечением физико-химических методов.

Согласно Шленку и Бергману [94], присоединение щелочных металлов к алленам углерода протекает через промежуточную стадию образования бирадикала. Так, реакция тетрафенилаллена с металлическим натрием представляется следующим образом:



Присоединение лития к тетрафенилаллену протекает иначе и приводит к образованию циклического соединения:

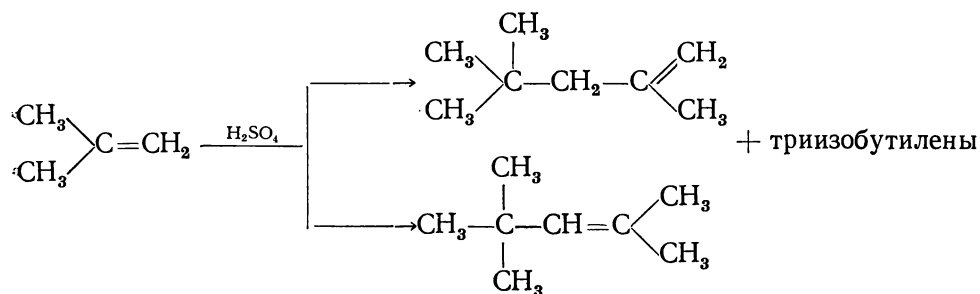


Возможно, что и олефины жирного ряда способны к гомолитическому присоединению металлов, поскольку такие металлы, как натрий, являются хорошими катализаторами полимеризации олефинов (стр. 304).

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ОЛЕФИНОВ

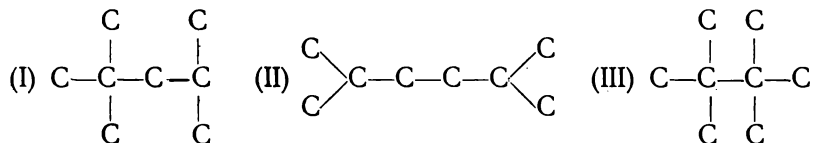
Полимеризация олефинов представляет собой процесс чрезвычайной важности. Эта реакция лежит в основе таких многотоннажных производственных процессов, как получение синтетического каучука, разнообразных видов пластических масс и синтетического волокна.

Механизм полимеризации изобутилена. Полимеризация олефинов была впервые открыта и изучена А. М. Бутлеровым на примере изобутилена [95]. Бутлеров показал, что при полимеризации изобутилена под действием серной кислоты получается главным образом смесь двух диизобутиленов, а также триизобутилены:



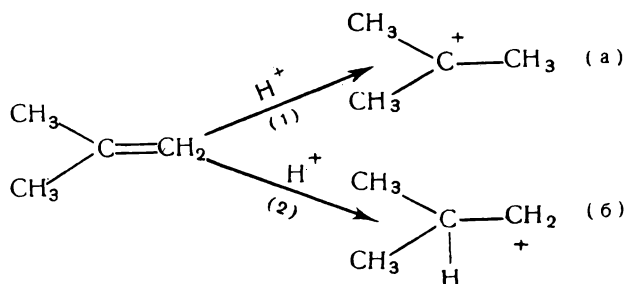
В небольших количествах образуются также более высокомолекулярные полимеры.

При димеризации изобутилена формально возможно образование любого из углеводородов, имеющего один из трех следующих углеродных скелетов:

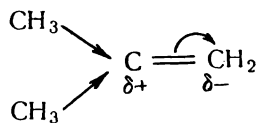


В действительности образуются только диизобутилены, имеющие углеродный скелет I. Причины этого заключаются в следующем.

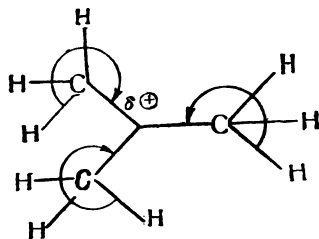
Полимеризация изобутилена начинается с присоединения протона (из серной кислоты) к молекуле олефина. Протон может присоединяться как к углеродному атому метиленовой группы, так и к центральному углеродному атому



Очевидно, что реакция (1) будет идти значительно быстрее реакции (2). Это следует, во-первых, из характера поляризации двойной связи изобутилена:

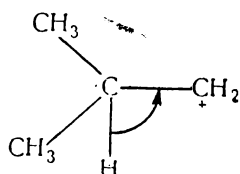


Так как местом наибольшей электронной плотности в нереагирующей молекуле является углерод метиленовой группы, то приближение к нему протона H^+ облегчено. С другой стороны, из двух промежуточно образующихся катионов (а) и (б) меньшей энергией обладает катион (а), потому что в катионе (а) положительный заряд может быть отчасти «погашен» смещением σ -электронов девяти $\text{C}-\text{H}$ -связей:



Столь высокие возможности сопряжения приводят к тому, что центральный углеродный атом несет лишь частичный положительный заряд (в небольшой мере становятся положительно заряженными все 9 водородных атомов).

В катионе (б) возможности сопряжения значительно меньше: к положительно заряженному атому углерода могут быть смещены σ -электроны только одной связи $C-H$:

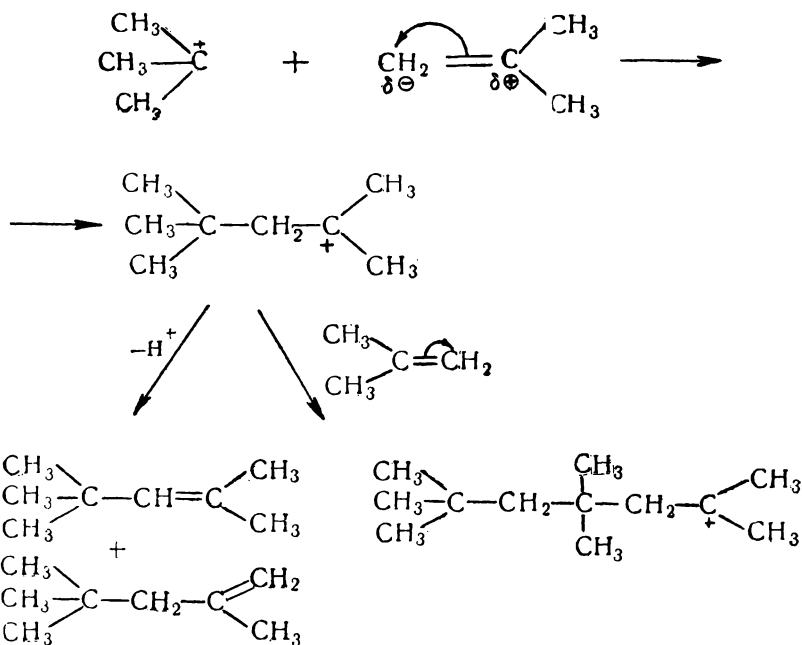


В результате этого положительный заряд почти полностью локализован на углеродном атоме метиленовой группы, что и является причиной большей энергии катиона (б) сравнительно с катионом (а).

Таким образом, и статические и динамические факторы благоприятствуют присоединению протона к метиленовой группе.

Образующийся в результате этого катион $(CH_3)_3C^+$ присоединяется к метиленовой группе второй молекулы изобутилена.

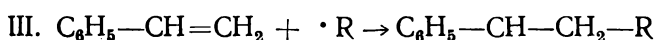
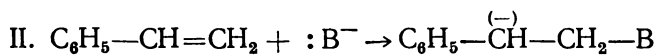
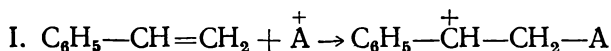
Получающийся при этом катион может реагировать с очередной молекулой изобутилена, давая катион триизобутилена, или, отщепив протон, дать один из двух изомерных диизобутиленов:



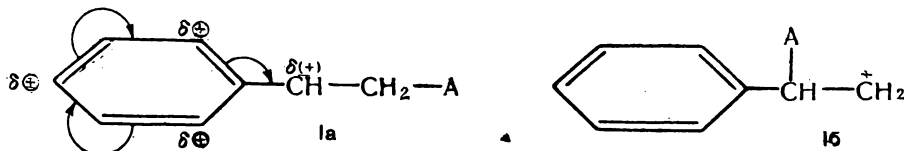
Полимеризация изобутилена протекает не только под влиянием серной кислоты, но и под влиянием других электрофильных реагентов (хлористый цинк, трехфтористый бор и т. п.). Механизм реакций во всех случаях совершенно аналогичен.

Механизм полимеризации стирола. Интересные закономерности удается выяснить при рассмотрении полимеризации стирола, которая вызывается электрофильными, радикальными и нуклеофильными реагентами.

Теоретическое рассмотрение вопроса показывает, что полимеризация стирола независимо от характера реагента должна начинаться с присоединения реагента к метиленовой группе молекулы стирола:



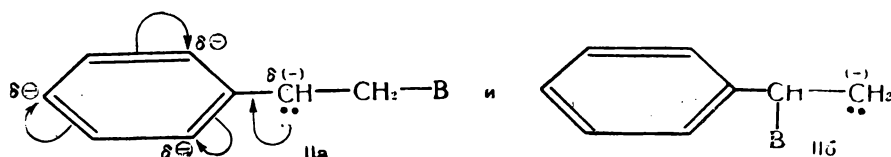
Это на первый взгляд неожиданное заключение вытекает из сравнительной оценки энергии соответствующих ионов и радикалов, которые могут образоваться, с одной стороны, при присоединении реагента к метиленовой группе и, с другой — к метиновой группе. При реакции стирола с электрофильным реагентом A^+ могут образоваться два катиона следующего строения:



Энергия их, однако, различна. В катионе Ia π -электроны бензольного кольца смещены в направлении положительно заряженного α -углеродного атома. В результате этого на α -углеродном атоме нет полного локализованного положительного заряда; орто- и парауглеродные атомы бензольного кольца в свою очередь несут частичные положительные заряды. В катионе Ib π -электроны бензольного кольца не могут участвовать в «погашении» положительного заряда на β -углеродном атоме. Локализованный заряд на β -углеродном атоме является причиной большей энергии катиона Ib сравнительно с катионом Ia.

Ясно, что образование катиона Ia должно происходить с большей скоростью. Другими словами, электрофильные реагенты будут присоединяться к метиленовой группе молекулы стирола.

При реакции стирола с нуклеофильным реагентом B^- могут образоваться два аниона:

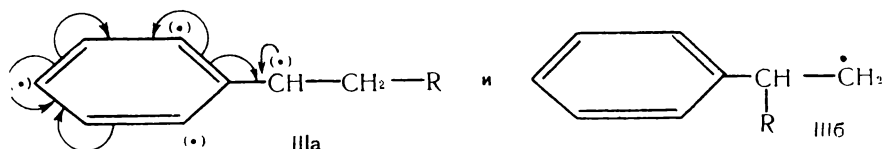


В анионе IIa свободная электронная пара α -углеродного атома взаимодействует с π -электронами бензольного кольца. Она не локализована на α -углеродном атоме, а смещена по направлению к бензольному кольцу. В результате плотность облака этой электронной пары

рассредоточена между α -углеродным атомом, двумя орто- и одним парауглеродным атомом бензольного кольца, которые несут некоторый небольшой отрицательный заряд. В анионе IIб взаимодействие электронной пары β -углеродного атома с π -электронами бензольного кольца невозможно. Поэтому β -углеродный атом несет локализованный отрицательный заряд, что и является причиной большей энергии аниона IIб сравнительно с анионом IIа.

Таким образом, и в случае взаимодействия нуклеофильного реагента с молекулой стирола присоединение реагента должно также происходить по метиленовой группе.

При присоединении радикального реагента $R\cdot$ к молекуле стирола возможно образование двух промежуточных радикалов:



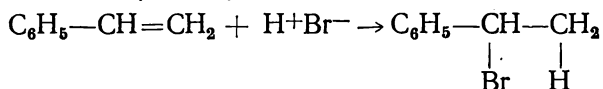
В радикале IIIа неспаренный электрон α -углеродного атома взаимодействует с π -электронами бензольного кольца (ср. стр. 346). Облако нечетного электрона рассредоточено между α -углеродным атомом и тремя углеродными атомами бензольного кольца (орто- и пара-атомы), и, следовательно, на α -углеродном атоме нет локализованного электрона.

В радикале IIIб взаимодействие между неспаренным электроном β -углеродного атома и π -электронами бензольного кольца невозможно, вследствие чего β -углеродный атом несет локализованный электрон. Это является причиной большей энергии радикала IIIб сравнительно с радикалом IIIа.

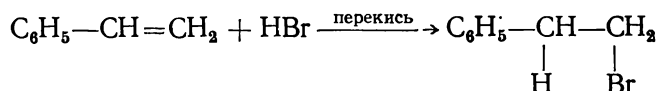
Таким образом, и радикальные реагенты должны присоединяться к молекуле стирола по метиленовой группе.

Экспериментальные данные находятся в полном соответствии с приведенными выводами о первоначальной атаке любым реагентом молекулы стирола по метиленовой группе.

При электрофильном присоединении к стиролу галоидоводородов (как показано ранее, стр. 228, первая стадия реакции заключается в присоединении иона H^+) водород связывается с метиленовой группой:

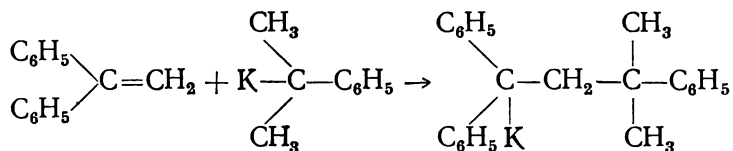


При радикальном присоединении к стиролу бромистого водорода в присутствии перекисей (реакция начинается с присоединения по двойной связи атомарного брома) (стр. 286) бром присоединяется по метиленовой группе:



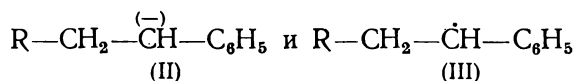
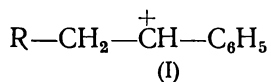
Экспериментальные данные о нуклеофильном присоединении к стиролу отсутствуют, так как нуклеофильные реагенты обычно вызывают полимеризацию стирола. Однако известны реакции, например

присоединение к несимметричному дифенилэтилену калийорганического производного изопропилбензола (которое, без сомнения, начинается атакой органического аниона), в которых анион (фенилизопропил-анион) присоединяется также к метиленовой группе:

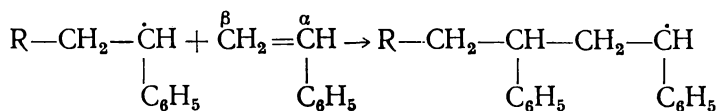
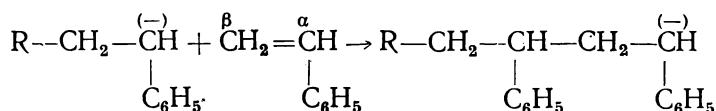
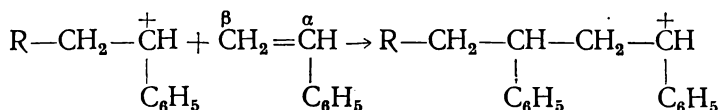


Учитывая все вышеизложенное, следует ожидать один и тот же тип полимеризации при действии на стирол всех трех видов реагентов.

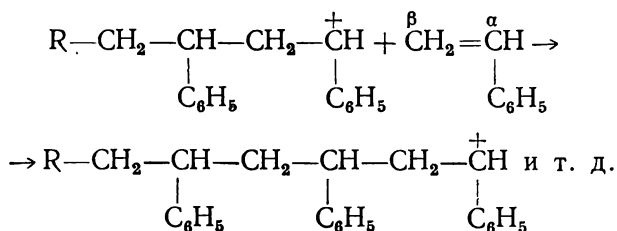
Если обозначить через R электрофильные (типа SnCl_4), нуклеофильные (типа $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}-\text{Na}^+$) и радикальные (типа $\text{C}_6\text{H}_5\cdot$) реагенты, применяемые для полимеризации стирола, то структуры продуктов, образующихся при присоединении реагентов R к стиролу, будут следующими:

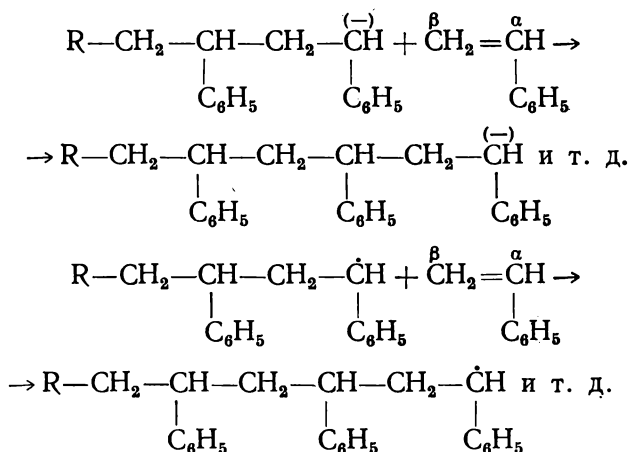


Следующая молекула стирола в силу причин, изложенных выше, может присоединяться к катиону I, аниону II и радикалу III только своей метиленовой группой:



Дальнейшее наращивание цепи должно происходить совершенно аналогичным образом:





Следовательно, независимо от характера реагента, вызывающего полимеризацию, наращивание цепи происходит путем присоединения к метиновой группе одной молекулы стирола метиленовой группы второй молекулы (α , β).

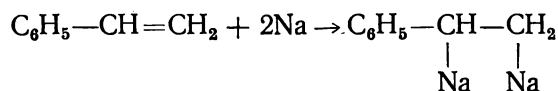
Этот вывод удовлетворительно согласуется с фактами, полученными в результате исследования строения полимеров стирола.

Интересно протекает полимеризация стирола под действием металлического натрия.

Если реакция останавливается на стадии димеризации (как это имеет место при действии натрия на стирол в спиртовом растворе), то получается 1,4-дифенилбутан, образование которого нельзя представить иначе, как в результате димеризации стирола по β -углеродным атомам (β , β). Если же полимеризация протекает дальше — с образованием полистиролов — то в них преобладающим расположением молекул является расположение α , β .

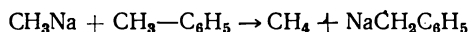
Обычно полимеризацию непредельных соединений щелочными металлами с большим основанием считают радикальной реакцией; однако вышеприведенные особенности полимеризации стирола не удается объяснить реакциями свободных радикалов. Эти особенности становятся понятными, если допустить металлоорганический механизм полимеризации стирола под действием металлического натрия.

В таком случае первая стадия реакции заключается в присоединении двух атомов натрия по двойной связи:



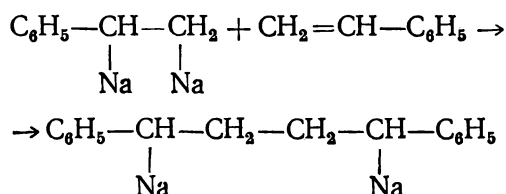
В полученном динатриевом производном стирола местом наибольшей нуклеофильной активности является группа CH_2^* . Поэтому даль-

* Подобный вывод основан на том, что натрийорганические соединения жирного ряда легко реагируют с толуолом, отрывая протон от метильной группы, например:

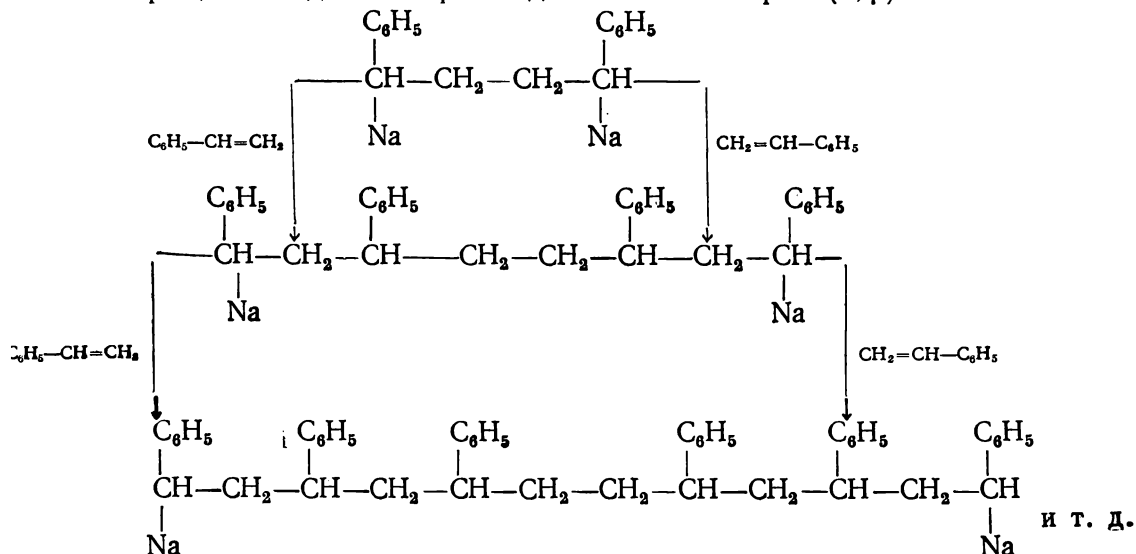


Обратная реакция невозможна, так как бензилнатрий — недостаточно сильный нуклеофильный реагент, чтобы оторвать протон от метана. В динатриевом производном стирола группа $-\text{CHNa}-$ близка по своим нуклеофильным свойствам группе NaCH_2 в бензилнатрии, а группа $-\text{CH}_2-$ этой же группе в метилнатрии.

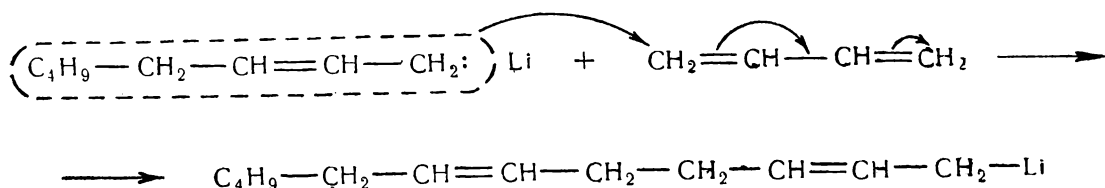
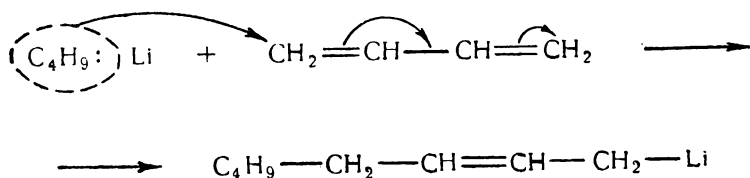
нейшая реакция протекает только между метиленовой группой динатриевого производного стирола и метиленовой группой стирола (β, β)



Если условия реакции способствуют дальнейшей полимеризации, то наращивание должно происходить с обеих сторон (α, β):



Изложенные выше представления о металлоорганическом механизме полимеризации стирола имеют достаточно прочное экспериментальное обоснование, так как полимеризация непредельных углеводородов легко протекает под действием заведомых металлоорганических соединений щелочных металлов, например:



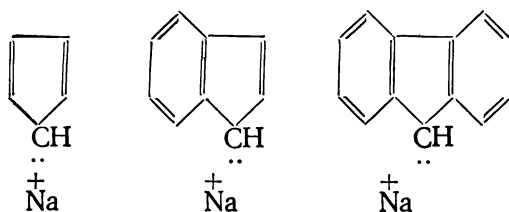
и т. д.

Соотношение продуктов 1,4- и 1,2-присоединения определяется факторами, аналогичными тем, которые были рассмотрены в случае электрофильного присоединения к углеводородам с сопряженными связями (стр. 261).

Так как присоединение металлоорганического соединения RMe к диену, по-видимому, начинается присоединением аниона R^- , то природа последнего в большой мере влияет на скорость полимеризации.

Наиболее активными полимеризующими агентами этого рода являются металлоорганические соединения щелочных металлов, представляющие собой производные жирных углеводородов. Это объясняется тем, что в анионах таких соединений (CH_3^- , $C_2H_5^-$, $C_3H_7^-$ и т. п.) электронная пара локализована на одном углеродном атоме и, следовательно, они обладают большой энергией и высокой реакционной способностью.

Напротив, литий- и натрийорганические соединения цикlopentadiена, индена и флуорена не способны вызывать полимеризацию бутадиена, ибо в анионах перечисленных соединений электронная пара, обуславливающая их отрицательный заряд, не локализована на каком-либо одном атоме углерода,

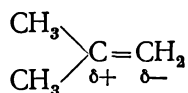


а рассредоточена на нескольких, что и является причиной малой энергии и низкой реакционной способности рассматриваемых анионов.

Влияние строения олефинов на способность к полимеризации. Необходимо особо остановиться на влиянии строения непредельных углеводородов на их способность к полимеризации.

При проведении полимеризации под действием электрофильных и нуклеофильных реагентов (гетеролитическая полимеризация) главную роль играют поляризация и поляризуемость двойных связей непредельных углеводородов.

Углеводороды, двойные связи которых поляризованы, например изобутилен



полимеризуются легко. С другой стороны, углеводороды типа бутадиена, несмотря на отсутствие дипольного момента, также полимеризуются очень легко. В этих случаях причина легкого протекания полимеризации заключается в легкой поляризуемости сопряженных связей под влиянием атакующего реагента.

Иногда, как например в случае стирола, легкость полимеризации обуславливается обоими факторами: поляризацией и поляризуемостью.

В тех случаях, когда двойные связи непредельных соединений неполяризованы и трудно поляризуемы, полимеризация протекает только в жестких условиях.

Это ясно видно при сравнении условий полимеризации изобутилена и этилена.

При действии разбавленной серной кислоты (65—70%) изобутилен полимеризуется при 25—30°.

Хлористый алюминий, трехфтористый бор и некоторые другие подобные катализаторы вызывают полимеризацию изобутилена (приводящую к образованию каучукоподобного полимера) при температурах около —70°.

В присутствии флоридина (гидросиликата алюминия) изобутилен легко полимеризуется даже при —80°.

Этилен под действием серной кислоты не полимеризуется (образуются устойчивые кислый и средний этилсульфаты). Попытки добиться полимеризации путем повышения температуры оказываются безуспешными (происходит лишь окисление этилена).

Этилен полимеризуется при действии хлористого алюминия или треххлористого бора при комнатной температуре под высоким давлением в присутствии соответствующего галоидоводорода в качестве промотора. При этом, однако, происходит сопряженная полимеризация*, дающая смесь парафинов и циклопарафинов.

А. М. Бутлеров впервые описал отличие в способности к полимеризации этилена, с одной стороны, и пропилена и бутилена, с другой — под действием трехфтористого бора [95]. Он показал, что в присутствии трехфтористого бора этилен не полимеризуется даже при 200°, а пропилен и бутиден полимеризуются уже при комнатной температуре.

Непредельные углеводороды, двойные связи которых не поляризованы и трудно поляризуемы, могут быть успешно полимеризованы под действием катализаторов радикального характера, подобно органическим перекисям. Отсутствие разделенных зарядов не препятствует атаке олефинов электронейтральными радикалами.

Так, этилен под действием перекисей при 200—300 ат дает высокомолекулярный полимер. В присутствии метилового спирта и перекиси бензоила при 110—120° образуется воск с молекулярным весом от 2000 до 3000. Полимеризация при 1000—2000 ат и 180—220° в присутствии 0,05—0,1% кислоты (как катализатора радикального характера) дает твердый полиэтилен (политен) с молекулярным весом 15 000—20 000 и более (до ~50 000), обладающий исключительно ценными свойствами.

Это так называемый полиэтилен «высокого давления». В его молекулах имеются короткие и длинные боковые цепи.

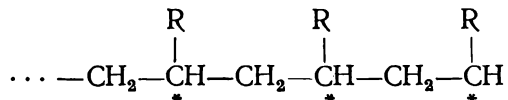
Циглер [96] предложил метод получения полиэтилена «низкого давления» с молекулярным весом до $\sim 3 \cdot 10^6$. Метод заключается в полимеризации этилена с помощью смешанных катализаторов (например, $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$)**. Титан при этом переходит в соединение с низшей валентностью. Натта предложил анионный механизм для этой реакции.

* Принято различать истинную и сопряженную полимеризацию. Продукты истинной полимеризации состоят из олефинов, молекулярные веса которых являются кратными молекулярному весу мономера. Сопряженная полимеризация дает сложную смесь парафинов, олефинов, диолефинов, циклопарафинов, циклоолефинов, циклодиолефинов и иногда ароматических углеводородов. Продукты ее не обязательно содержат число атомов углерода, кратное числу атомов углерода в молекуле мономера.

** Неницеску осуществил полимеризацию этилена при нормальном давлении с помощью $\text{AlkNa} + \text{TiCl}_4$ [97].

По-видимому, полиэтилен «низкого давления» отличается не только более высоким молекулярным весом, но также и отсутствием разветвлений в молекулах.

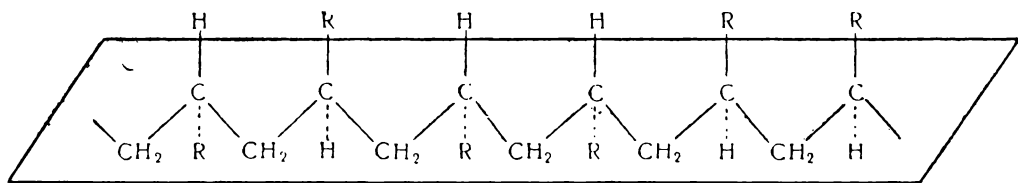
Стереорегулярная полимеризация*. При полимеризации винильных соединений типа $RCH=CH_2$ образуются высокомолекулярные соединения, в полимерной цепи которых атомы углерода, связанные с радикалом R, асимметричны:



Образование D- и L-конфигураций этих атомов в ходе полимеризации равновероятно; поэтому молекула полимера в целом будет оптически неактивной вследствие статистической внутримолекулярной компенсации.

Если в такой молекуле D- и L-конфигурации чередуются хаотически, то полимер называется *атактическим*.

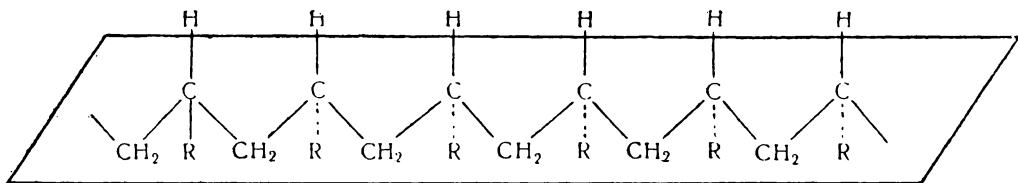
Если представить себе, что главная углеродная цепь полимерной молекулы расположена в одной плоскости (в действительности силы отталкивания, действующие между группами R, вызывают спиральное закручивание молекулы), то полимерная цепь атактического соединения будет иметь следующий вид:



(I) атактический полимер

Если вместо хаотического распределения атомов углерода с D- и L-конфигурациями в молекулах имеется любой (сколь угодно сложный) *порядок чередования*, то это будет характерным признаком *стереорегулярных полимеров*.

Синтезированы стереорегулярные полимеры, в молекулах которых асимметрические атомы углерода имеют одинаковую конфигурацию (DDDD... или LLLL...). Такие полимеры (II) называются *изотактическими*.

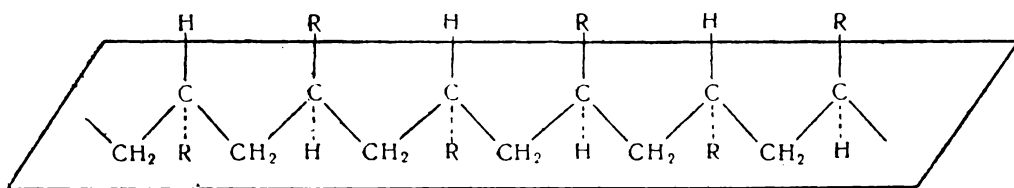


(II) изотактический полимер

С другой стороны, получены стереорегулярные полимеры, в молекулах которых имеется правильное чередование (DL DL DL...) конфи-

* Обзор см. [98].

гурации асимметрических атомов углерода. Такие полимеры (III) называются *синдиотактическими* *.



(III) синдиотактический полимер

Атактические полимеры аморфны, изотактические и синдиотактические кристалличны, так что конфигурация их цепей может быть установлена рентгенографическим методом. С кристалличностью и изотактическими и синдиотактическими полимерами связаны их многие практические ценные свойства.

Для осуществления стереоспецифической полимеризации необходимо контролировать реакцию инициирования, реакцию присоединения и характер подхода мономера к растущей цепи [99]. Согласно Натта [100], стереоспецифическая полимеризация винильных соединений требует такого контроля за процессом, чтобы реакция протекала: а) всегда «голова к хвосту», б) без образования разветвлений благодаря передаче цепи, в) без образования разветвлений при сополимеризации мономера с олигомерами и г) таким образом, чтобы мономерные звенья сами образовывали хорошо упорядоченные пространственные конфигурации.

По существу главная задача заключается в создании переходного комплекса определенной структуры в момент роста цепи.

Управление структурой этого переходного комплекса может быть осуществлено с помощью особых катализаторов гетерогенного или гомогенного типа (например, алюминийорганических соединений с $TiCl_3$), предложенных Циглером и Натта, которые оказывают влияние на геометрию указанного переходного комплекса. Могут быть также использованы различные факторы, способствующие ориентации мономерных молекул непосредственно перед их полимеризацией, например ориентирующее влияние кристаллической решетки мономера при его полимеризации в твердой фазе**. В некоторых случаях важную роль может играть температура реакции: в связи с тем что свободная энергия присоединения очередного звена с той же конфигурацией, что и предыдущее, больше свободной энергии присоединения очередного звена с обратной конфигурацией, применяя низкие температуры (до -70°) при радикальной полимеризации, можно иногда получать достаточно чистые синдиотактические полимеры.

Отметим, наконец, что, несмотря на наличие асимметрических атомов, большинство стереорегулярных полимеров винилового типа

* При стереорегулярной полимеризации винильных соединений типа $RCH=CHR'$ получены стереорегулярные полимеры, главная цепь молекул которых состоит исключительно из асимметрических атомов углерода. Если все атомы углерода имеют одинаковую (DDDD... или LLLL...) конфигурацию, полимеры называются *треодиизотактическими*. В случае правильного чередования (DLDL... или LDLD...) конфигурации, полимеры называются *эритро-дидиизотактическими*.

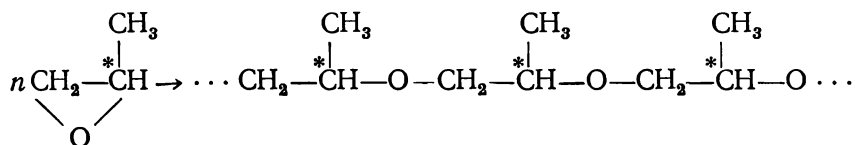
** В работах В. А. Жаргина с сотр. [101—104] выявлен ряд интересных кинетических закономерностей быстрой полимеризации в твердой фазе.

оптически неактивны. Как известно, оптическая активность, вызываемая асимметрическим атомом углерода, зависит от заместителей, находящихся в непосредственной близости или по соседству от этого атома. В высокомолекулярном виниловом полимере две смежные области асимметрического атома углерода (две метиленовые группы) идентичны. Асимметричными в полном смысле являются лишь атомы углерода концевых групп, но их концентрация в общей массе полимера ничтожна.

В связи с этим синтез оптически активных полимеров представляет собой особую проблему.

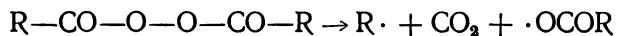
Наиболее простой логический подход к этой проблеме, по-видимому, заключается в использовании оптически активного мономера.

Так, например, L-окись пропилена была полимеризована с сохранением конфигурации асимметрического атома углерода [105]



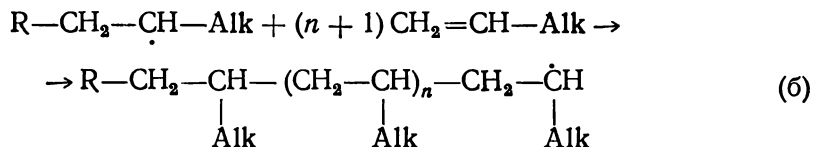
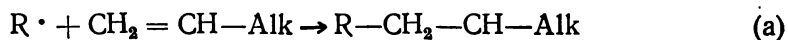
Первые важные выводы о полимеризации олефинов по радикальному механизму сделал Н. Д. Прянишников в 1928 г. [106]. Изучая полимеризацию этилена и псевдобутилена в тихом разряде, он отметил, что этот процесс в общем весьма напоминает полимеризацию олефинов при высоких температурах и давлениях. Н. Д. Прянишников пришел к выводу, что процесс полимеризации сопровождается не только перегруппировкой атомов водорода, но и отщеплением и присоединением углеводородных радикалов.

Имеющиеся в настоящее время данные позволяют составить достаточно обстоятельное представление о механизме радикальной полимеризации олефинов. Первой стадией полимеризации, инициируемой перекисью, является разложение перекиси с образованием свободных радикалов.

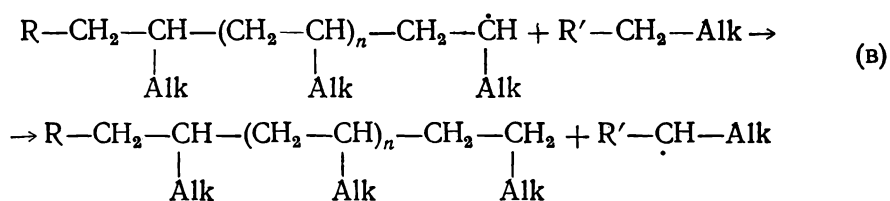


При инициировании реакции кислородом перекись или свободный радикал могут образоваться из продукта присоединения кислорода к олефину. В случае термической или фотохимической полимеризации свободный радикал может образоваться в результате разрыва двойной связи или диссоциации C—H-связи.

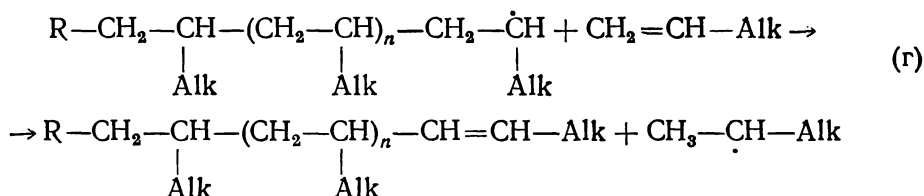
Развитие цепи. Свободный радикал R· реагирует с олефином следующим образом:



Передача цепи. Полимерный свободный радикал может насытиться, оторвав водород от молекулы R'—CH₂—Alk (мономера, полимера или растворителя):

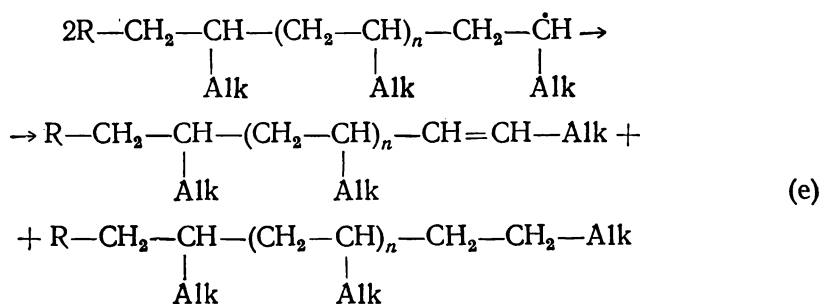
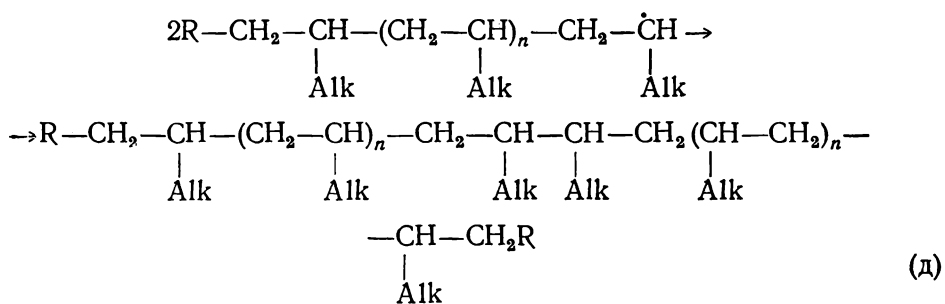


Передача цепи возможна также в результате перехода водорода от свободного радикала полимера к молекуле мономера:



Свободные радикалы $\text{R}'-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{Alk}$ и $\text{CH}_3-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{Alk}$, образовавшиеся в стадиях (в) и (г), начинают новые цепи, как в стадиях (а) и (б).

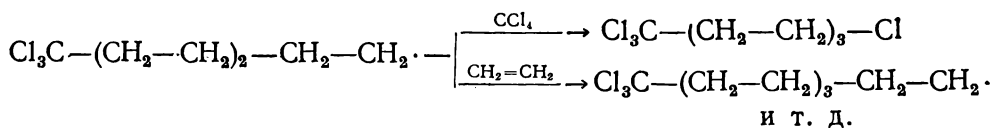
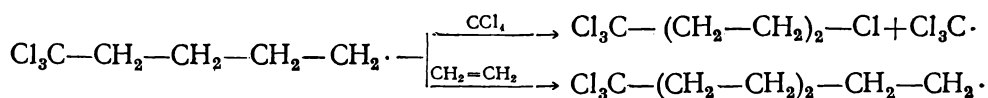
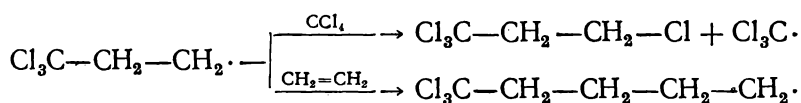
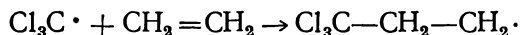
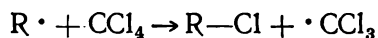
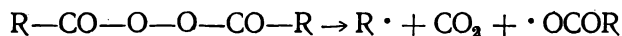
Обрыв цепи. Два свободных радикала (не обязательно одинаковых) могут рекомбинироваться (д) или диспропорционироваться (е):



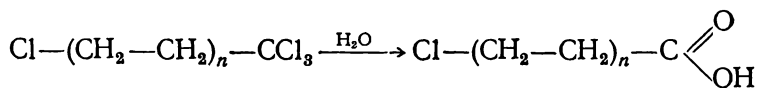
Обрыв цепи может происходить также в результате взаимодействия полимерного свободного радикала с посторонними примесями, содержащимися в мономере. Отсюда вытекает необходимость применения мономеров высокой степени чистоты в тех случаях, когда желательно получение полимеров с очень большим молекулярным весом*.

* Обзор по радикальной полимеризации см. [107].

Интересной, своеобразной реакцией радикальной полимеризации является полимеризация этилена, вызываемая перекисями и прерываемая четыреххлористым углеродом (теломеризация):



В зависимости от условий реакции протекает преимущественное образование тех или иных продуктов теломеризации. Теломеризация может служить удобным путем синтеза ω -хлорзамещенных одноосновных кислот

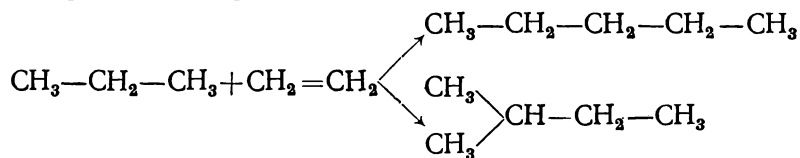


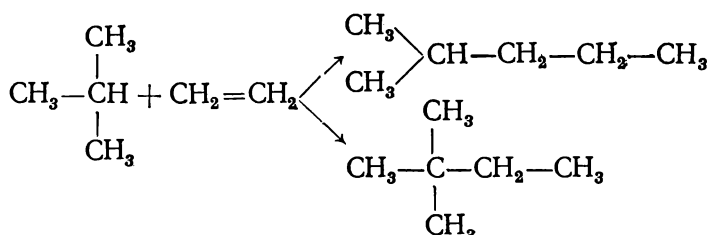
Следует отметить, что процесс теломеризации, в частности, и процесс полимеризации под влиянием радикальных реагентов вообще может быть, по-видимому, объяснен только реакциями кинетически независимых свободных радикалов. В высшей степени маловероятно, чтобы такие процессы могли протекать исключительно в реакционном клубке (стр. 393) без образования свободных радикалов как кинетически независимых частиц.

Алкилирование парафинов олефинами. Реакция алкилирования парафинов олефинами, открытая в 1932—1935 гг., имеет важное промышленное значение, так как она нашла применение для синтеза углеводородов с разветвленным углеродным скелетом, обладающих высоким октановым числом.

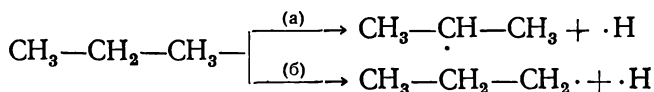
Алкилирование может быть термическим и каталитическим. Пропан и высшие парафины можно алкилировать термическим способом. Такое алкилирование требует высоких температур (около 500°) и давлений (200—300 ат).

Реакция заключается в присоединении парафина по двойной связи олефина (водород идет к одному ненасыщенному атому углерода, а алкильный радикал к другому)

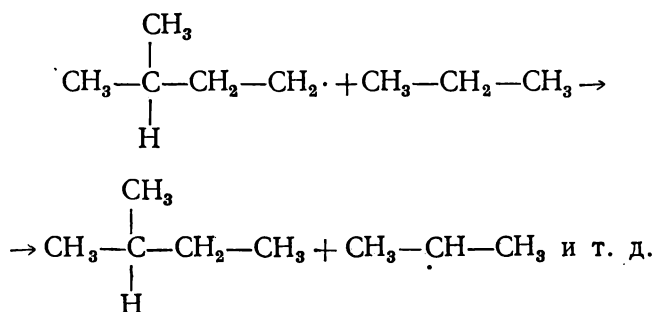
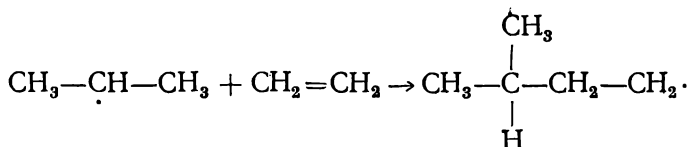




Термическое алкилирование, по-видимому, представляет собой свободнорадикальный цепной процесс, механизм которого может быть представлен следующим образом:



Так как вторичные свободные радикалы образуются легче первичных, то главные продукты реакции обязаны своим происхождением изопропильному радикалу:



n-Пентан образуется в этой реакции в значительно меньших количествах, чем изопентан.

Так как третичный углеводородный радикал $(\text{CH}_3)_3\text{C}\cdot$ образуется легче первичного $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\cdot$, то при алкилировании изобутана этиленом 2,2-диметилбутан получается в больших количествах (44%), чем 2-метилпентан (11%).

Каталитическому алкилированию подвергаются только парафины, содержащие третичные атомы водорода. Реакция протекает в значительно более мягких условиях (температура от 30 до 100°, давление 1—15 ат). Выходы при каталитическом алкилировании выше, чем при термическом.

При каталитическом алкилировании применяются кислотные катализаторы, которые могут быть разделены на 2 класса:

1) безводные галогениды типа катализаторов Фриделя—Крафтса—Густавсона (AlCl_3 , AlBr_3 , TiCl_4 , BF_3 ; промоторами для этих катализаторов служат галоидоводороды) и 2) кислоты (концентрированная сер-

ная кислота и жидкий фтористый водород). Таким образом, все катализаторы, применяемые при алкилировании, являются электрофильными реагентами.

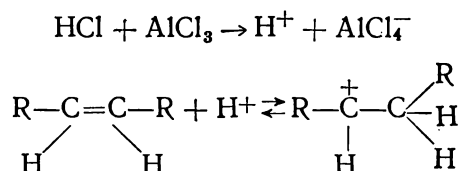
Во всех случаях при каталитическом алкилировании изопарафинов олефинами образуются не только продукты конденсации одной молекулы изопарафина с одной или несколькими молекулами олефина, но также и парафины с промежуточным молекулярным весом, т. е. реакция каталитического алкилирования всегда сопровождается крекингом. Соединения, образующиеся при каталитическом алкилировании, часто имеют иное строение, чем при термическом алкилировании.

Так, например, при каталитическом алкилировании изобутана пропиленом образуются: 2,3-диметил- и 2,4-диметилпентан, 2,2,4-триметил- и 2,3,4-триметилпентан, 2,3-диметилбутан, 2-метилбутан, 2,2-диметилпентан, получающийся обычно при термическом алкилировании, в продуктах каталитического алкилирования не найден.

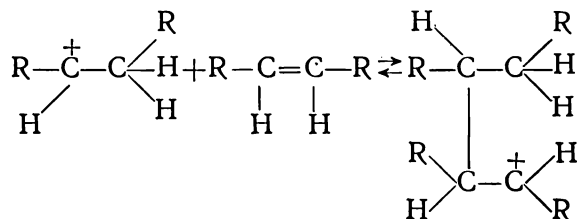
При каталитическом алкилировании изобутана изобутиленом, приводящем преимущественно к получению изооктана (2,2,4-триметилпентана), в качестве побочных продуктов реакции образуются: 2,3,3-триметилпентан, 2,2,3-триметилпентан, 2,3,4-триметилпентан и 2,4-диметилпентан.

Механизм каталитического алкилирования изопарафинов олефинами в значительной мере еще не выяснен. Однако в общих чертах он, по-видимому, заключается в следующем.

1. При присоединении протона к олефину образуется карбониевый ион:

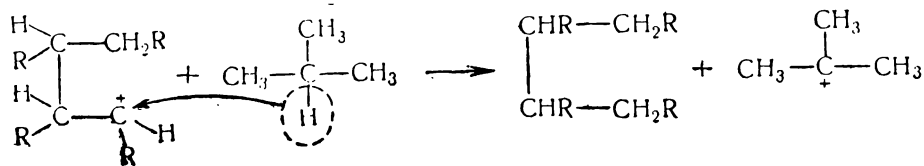


2. Образовавшийся карбониевый ион присоединяется ко второй молекуле олефина, давая новый карбониевый ион:

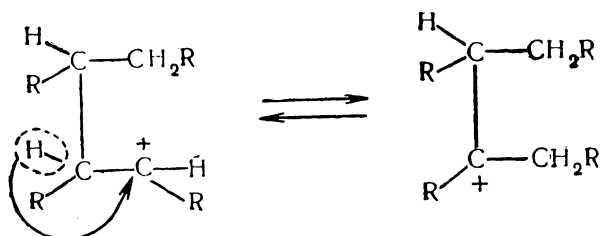


3. Карбониевый ион, возникший во второй стадии, может претерпевать далее одно из следующих превращений:

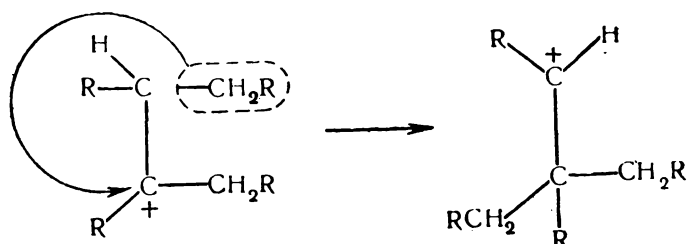
а) он может отрывать атом водорода вместе с электронной парой от молекулы изопарафина, например, от изобутана.



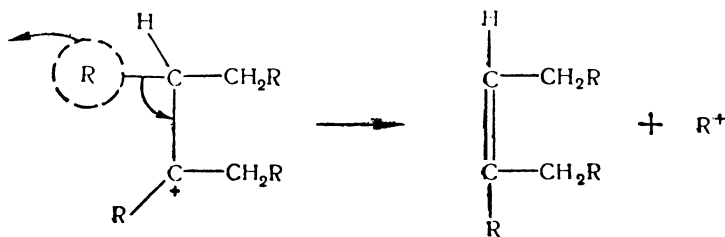
б) к атому углерода, несущему положительный заряд, может мигрировать атом водорода с электронной парой от α -углеродного атома:



в) к новому образовавшемуся иону карбония может мигрировать алкильная группа с электронной парой от β -углеродного атома:



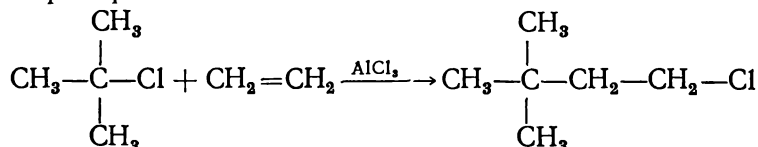
г) и, наконец, может происходить диссоциация с образованием еще одного карбониевого иона и олефина:



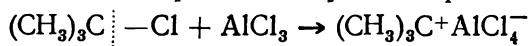
Имеются косвенные подтверждения правильности отдельных стадий сложной реакции каталитического алкилирования изопарафинов олефинами [108].

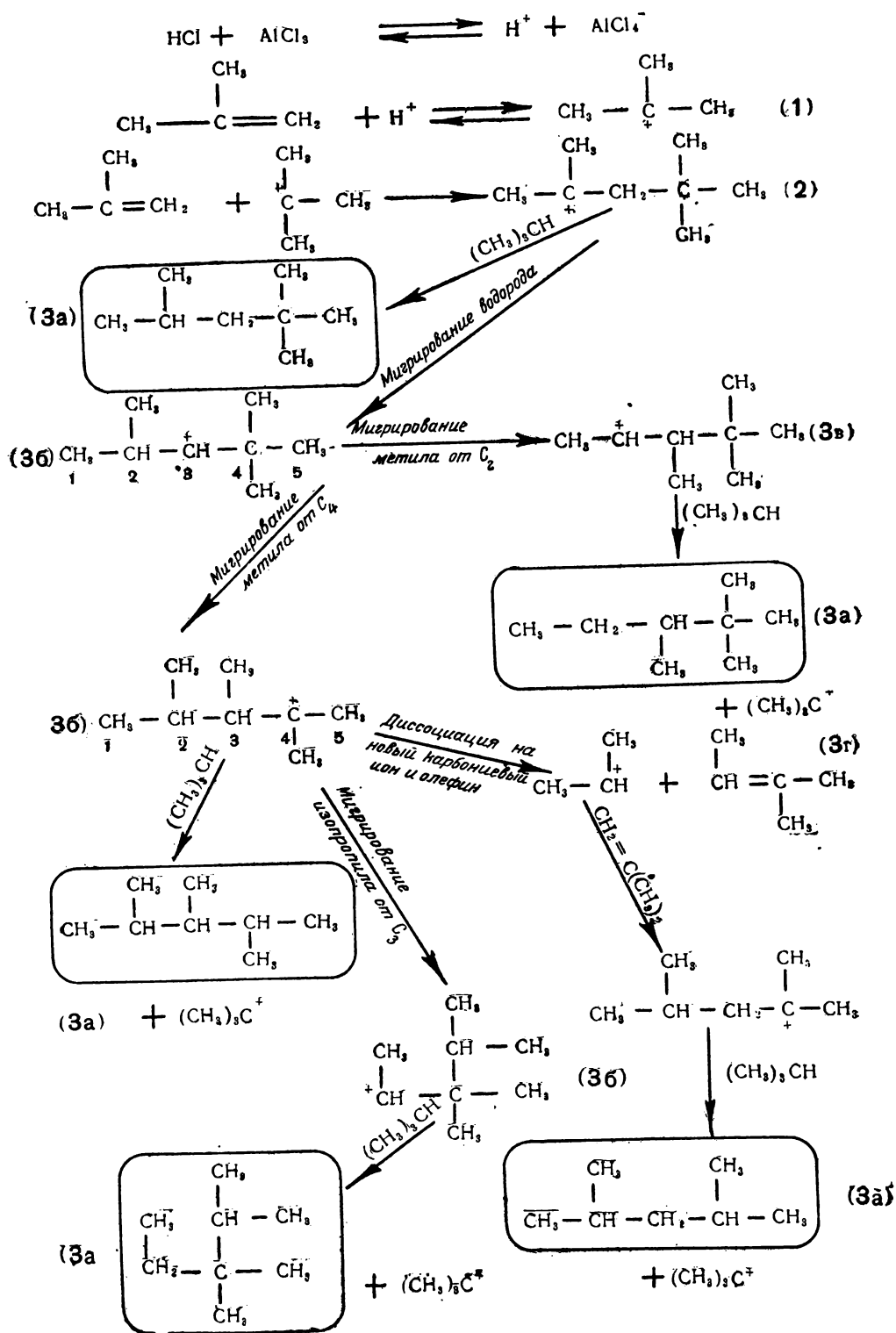
Стадия 1 вряд ли может вызывать какие-либо сомнения, так как способность олефинов присоединять протон общеизвестна.

Стадия 2 представляет собой случай хорошо известного присоединения галоидных алкилов к олефинам в присутствии хлористого алюминия, например:



Роль хлористого алюминия заключается в отнятии от галоидного алкила аниона галоида и образовании углеводородного катиона:

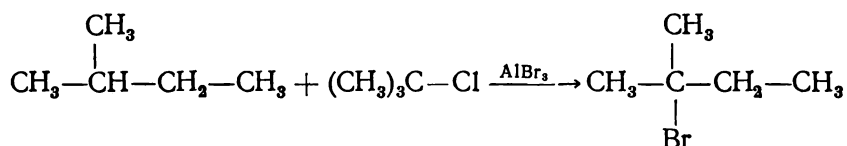




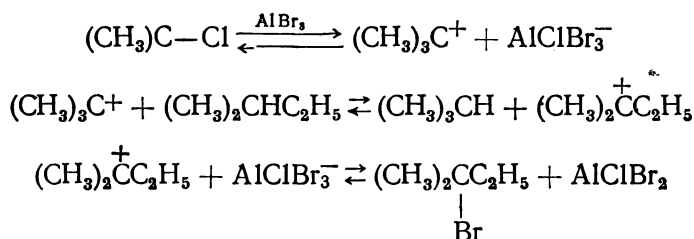
Стадии 3а, 3б, 3в, 3г находятся в соответствии с основными положениями теории карбониевых ионов, в ряде случаев подтвержденными экспериментом.

Так, возможность стадии 3а подтверждена изучением реакции между изопентаном и третичным хлористым бутилом в присутствии бромистого алюминия.

Уже при комнатной температуре чрезвычайно быстро образуется третичный бромистый амил:



Последний может образоваться только в результате последовательных реакций, одна из которых идентична стадии 3а:



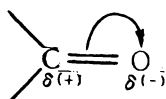
Используя только что рассмотренный механизм, можно, например, результаты алкилирования изобутана изобутиленом объяснить схемой, приведенной на стр. 316.

Следует в заключение отметить, что приведенное выше объяснение роли хлористого алюминия в реакциях с участием галоидных алкилов является упрощенным. В самом деле, доказано, что кислота $\text{H}^+\text{AlCl}_4^-$ не может существовать даже кратковременно. Кроме того, из приведенного выше объяснения непонятно, почему, например, реакция Фриделя—Крафтса часто вообще не идет в отсутствие воды.

В связи с этим существенный интерес представляет гипотеза Неницеску, согласно которой катализатором является не сам хлористый алюминий, а комплексное соединение $\text{AlCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, т. е. фактически кислота $\text{H}^+[\text{AlCl}_3\text{OH}]$, реагирующая с галоидными алкилами с образованием $\text{Alk}^+[\text{AlCl}_3\text{OH}]$. Последнее соединение, а не $\text{Alk}^+[\text{AlCl}_4]^-$ и служит переносчиком алкил-катиона.

ПРИСОЕДИНЕНИЕ ПО ДВОЙНОЙ УГЛЕРОД-КИСЛОРОДНОЙ СВЯЗИ

Для карбонильной группы характерна поляризация π -связи. π -Электроны смещены по направлению к более электроотрицательному атому — кислороду:

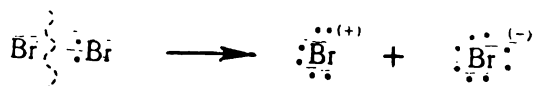


Поэтому карбонильная группа имеет два центра: положительный (электрофильный, катионоидный) на углероде и отрицательный (нуклеофильный, анионоидный) на кислороде. При реакциях карбонильных соединений определяющую роль играет электрофильный центр на углероде, ибо карбонильная группа в противоположность олефинам легко присоединяет нуклеофильные реагенты (HCN, NH₃, NaHSO₃).

Все катионы являются электрофильными, а все анионы — нуклеофильными реагентами. Молекулы же обычно имеют и электрофильные и нуклеофильные реакционные центры, однако в огромном большинстве случаев реакционная способность одного из них больше. Это обстоятельство и является критерием для отнесения молекул к электрофильным или нуклеофильным реагентам.

Рассмотрим следующий ряд реагентов в гетеролитических реакциях: Br₂, HBr, H₂O, HCN.

Молекула брома в гетеролитических реакциях распадается с образованием катиона и аниона:



Из двух этих ионов большей энергией, а следовательно, и большей реакционной способностью обладает катион брома. Он определяет характер реакционной способности молекулы брома в целом, вследствие чего она является электрофильной. Положение несколько не меняется в случае тех реакций, где не происходит образования свободных ионов, а молекула брома претерпевает гетеролитическое расщепление и реагирует в реакционном клубке.

В молекуле бромистого водорода различие в активности электрофильного и нуклеофильного центров H—Br также выражено достаточно ярко. Электрофильный центр (на водороде) значительно активнее нуклеофильного центра, вследствие чего молекула бромистого водорода обладает электрофильными свойствами. В молекуле воды между активностью электрофильного и нуклеофильного центров H—OH отсутствует значительное различие.

Активность электрофильного центра невысока; этим объясняется, например, то, что вода не присоединяется к олефинам в отсутствие катализаторов.

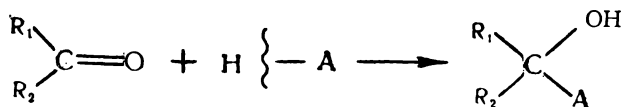
С другой стороны, активность нуклеофильного центра также невелика, так как вода, например, не присоединяется к альдегидам и кетонам, за некоторыми исключениями (стр. 323). Наконец, в случае синильной кислоты H—CN реакционная особенность молекулы в целом определяется нуклеофильным центром, так как наличие свободной электронной пары на углероде в ионе C≡N⁽⁻⁾ обуславливает его большую энергию и более высокую реакционную способность, чем иона H⁺. Анион CN⁽⁻⁾ стремится атаковать электрофильный центр реагирующей молекулы и поделиться электронной парой с каким-либо другим атомом, образовав с ним ковалентную связь. Это свойство аниона CN⁽⁻⁾ обуславливает, в частности, очень малую константу диссоциации HCN (7·10⁻¹⁰).

Таким образом, синильная кислота представляет собой нуклеофильный реагент.

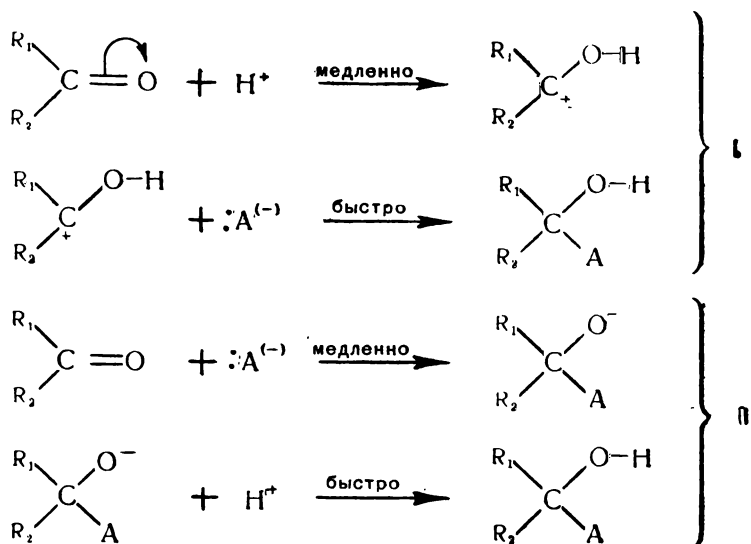
МЕХАНИЗМ ПРИСОЕДИНЕНИЯ НУКЛЕОФИЛЬНЫХ РЕАГЕНТОВ

Причины электрофильной реакционной способности карбонильных соединений могут быть уяснены из следующего рассмотрения.

Основываясь на аналогии с реакциями присоединения к олефинам, можно предположить, что присоединение к карбонильным группам — процесс двухстадийный; так, например, для реакции:



казалось бы, возможны два механизма:



Так как кинетику реакции определяет медленная стадия, то для решения вопроса об истинном механизме присоединения к карбонильной группе следует оценить скорости медленных стадий реакции механизма I и механизма II.

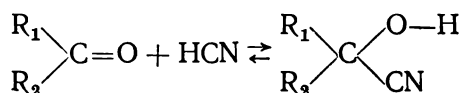
В первом случае в результате медленной стадии реакции образуется катион с положительным зарядом на углероде, во втором — анион с отрицательным зарядом на кислороде.

Энергия аниона должна быть меньше энергии катиона. Известны многочисленные устойчивые анионы с зарядом на кислороде, например, HO^- , AlkO^- и т. п. Наоборот, катионы с положительным зарядом на углероде крайне неустойчивы, за исключением катионов типа триарилметила.

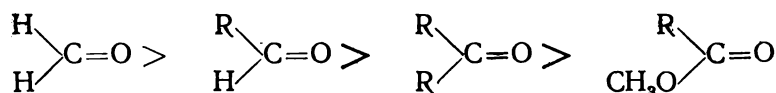
Таким образом, присоединение к карбонильным соединениям должно протекать по механизму II, через стадию образования устойчивого аниона.

Экспериментальные факты подтверждают это теоретическое предположение.

Так, например, циангидринная реакция

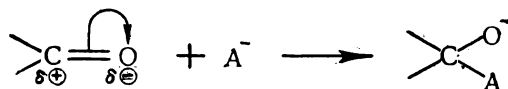


которая представляет собой бимолекулярную реакцию, ускоряется при добавлении оснований или солей слабых кислот, но не нейтральных солей, и замедляется при добавлении кислот [109]. Из этих фактов прежде всего следует, что синильная кислота присоединяется не в виде молекулы. Если бы ионы H^+ и CN^- присоединялись одновременно, то реакция была бы тримолекулярной и ее скорость зависела бы от кон-



Причины последовательного понижения реакционной способности карбонильной группы в альдегидах, кетонах и сложных эфирах* сравнительно с формальдегидом можно объяснить следующим образом.

Первой, медленной стадией реакций присоединения по карбонильной группе является атака нуклеофильным реагентом карбонильного атома углерода:

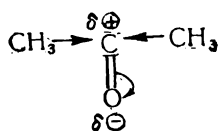


поэтому реакционная способность карбонильной группы должна существенно зависеть от величины положительного заряда на карбонильном углероде. Чем больше этот положительный заряд, тем легче идет присоединение нуклеофильного реагента A^- , а следовательно, и вся реакция в целом.

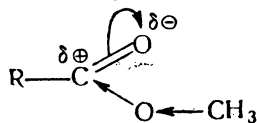
Так как алкильные группы проявляют положительный индукционный эффект (см. стр. 240), то в альдегидах, начиная с уксусного, положительный заряд карбонильного углерода должен быть уменьшен сравнительно с формальдегидом



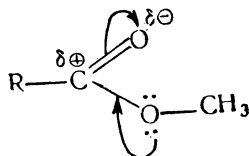
В кетонах с карбонильной группой связаны две алкильные группы, положительный индукционный эффект которых еще в большей, чем в альдегидах, степени уменьшает положительный заряд карбонильного углерода:



Наконец, в сложных эфирах положительный заряд углерода карбонильной группы еще меньше, так как он погашается смещением не только σ -электронов связи $\text{O}-\text{CH}_3$:

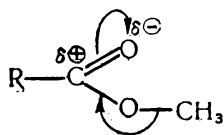


но и смещением p -электронов кислорода:

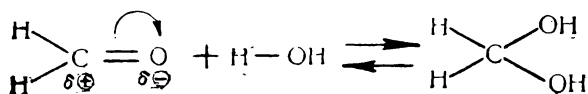


* Сравнение электрофильной активности производных кислот см. на стр. 424.

Суммарный эффект может быть изображен следующим образом:

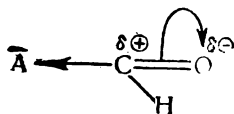


Формальдегид, карбонильная группа которого наиболее реакционноспособна по отношению к нуклеофильным реагентам, в отличие от высших альдегидов, по-видимому, присоединяет даже такой слабый нуклеофильный реагент, как вода:

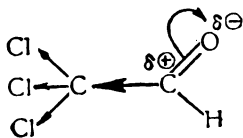


Изучение спектров комбинационного рассеяния света водных растворов формальдегида показывает, что в них содержится лишь небольшое количество негидратированных молекул CH_2O , так как в спектрах отсутствуют частоты, характерные для карбонильной группы. Гидратная форма формальдегида, однако, неустойчива и не может быть выделена из раствора.

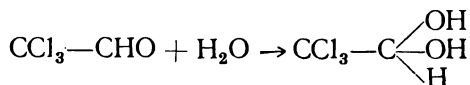
Естественно ожидать, что если в молекуле формальдегида заменить атом водорода на какую-либо электронооттягивающую группу, то положительный заряд углерода карбонильной группы увеличится:



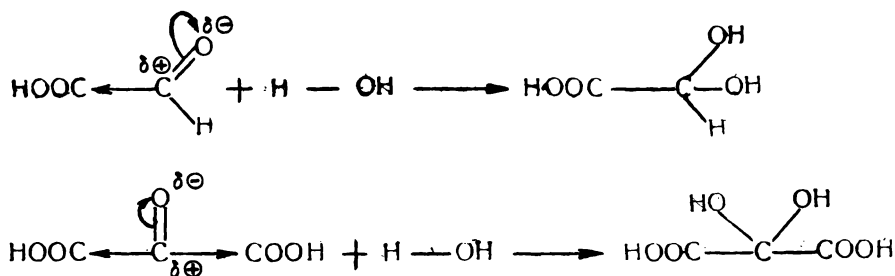
В этом случае следует ожидать более высокой реакционной способности по отношению к воде, а также большей устойчивости образующихся гидратов. Такие структурные особенности имеются, например, в молекуле хлораля:



Электронооттягивающая группа CCl_3 увеличивает положительный заряд углерода карбонильной группы. Вследствие этого хлораль легко присоединяет молекулу воды, давая хлоральгидрат:



Совершенно аналогичны причины образования устойчивых гидратов глиоксиловой и мезоксалево^{*} кислот:



В этих случаях увеличение положительного заряда на углероде карбонильной группы достигается смещением σ -электронов от карбонильного углерода к карбоксильным группам.

Широкие экспериментальные исследования реакционной способности C=O-группы в различных соединениях проведены П. И. Петренко-Критченко [112, 113].

Результаты изучения кинетики реакции различных кетонов с гидроксиламином, фенилгидразином и бисульфитом калия приведены в табл. 2 [112, 113].

Таблица 2

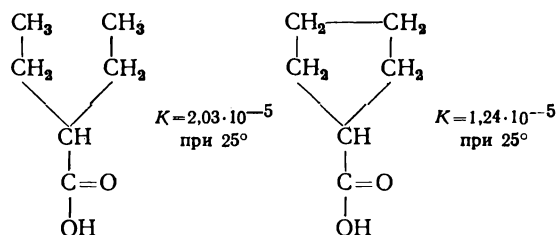
Скорость реакции кетонов с гидроксиламином, фенилгидразином и бисульфитом калия

Кетон или альдегид	Скорость, час		
	NH ₂ OH	C ₆ H ₅ NHNH ₂	KHSO ₃
Ацетон	82	—	—
Метилэтилкетон	79,2	—	—
Метилпропилкетон	74,6	—	—
Метилгексилкетон	67,6	—	—
Диэтилкетон	37,9	11	1,8
Этилпропилкетон	38,8	10	2
Дипропилкетон	31,4	7,5	0
Метилизопропилкетон	33	15	2,7
Этилизопропилкетон	28,9	—	—
Ацетофенон	9,2	—	—
Бензойный альдегид	85	—	—
Изомасляный альдегид	76,7	—	—
Циклопентанон	61,8	42,3	7
Циклогексанон	92	39,7	35
Циклогептанон	44,2	29,9	4,8
Метилциклопропилкетон	9,1	5,6	0

* Высокая реакционная способность карбонильной группы мезоксалево^{*}й кислоты, превосходящая реакционную способность карбонильной группы альдегидов, показывает, что пространственные препятствия могут играть лишь подчиненную роль в уменьшении реакционной способности карбонильной группы при переходе от формальдегида к нормальным высшим альдегидам и далее к кетонам и сложным эфирам (в пределах жирного ряда).

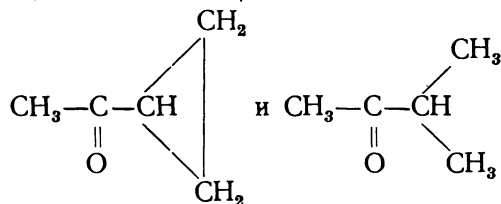
Из приведенных в таблице данных видно, что наиболее реакционноспособны метилкетоны. Замена метильной группы на любую другую алкильную группу снижает реакционную способность. Это может быть объяснено как большим индукционным эффектом высших алкильных радикалов, так и возрастанием пространственных препятствий. Вероятно, в действительности оказывают влияние оба фактора. Большая реакционная способность циклических кетонов (ср., например, диэтилкетон и циклопентанон) в первую очередь, возможно, обусловлена уменьшением пространственных препятствий вследствие определенной ориентации цикла.

Если бы в данном случае определяющую роль играло индукционное влияние заместителей, то циклические кетоны были бы менее реакционноспособны, как это следует, например, из сравнения силы диэтилуксусной и циклопентанкарбоновой кислоты:



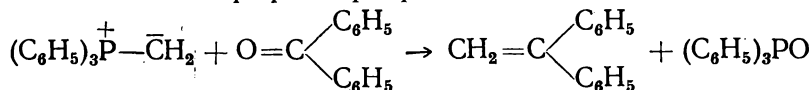
Так как на константы диссоциации пространственные препятствия не могут оказывать существенного влияния, то ясно, что индукционный эффект тетраметиловой группы $\text{CH}_2\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---CH}_2$ больше, чем индукционный эффект двух этильных групп.

Интересно, что соединения, имеющие трехчленный цикл, значительно менее реакционноспособны, чем соединения с открытой цепью:

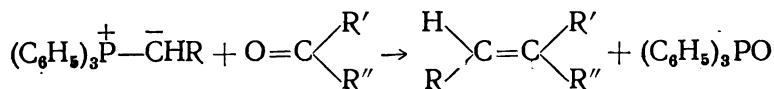


Трехчленный цикл, по ряду свойств напоминающий двойную связь, и здесь оказывает такое же пассивирующее влияние на карбонильную группу, как двойная связь в метилвинилкетоне. Механизм такого влияния, однако, не выяснен.

Реакция Виттига*. В 1953 г. Виттиг [121] установил, что метилентрифенилфосфоран реагирует с бензофеноном с образованием 1,1-дифенилэтилена и окиси трифенилфосфина:



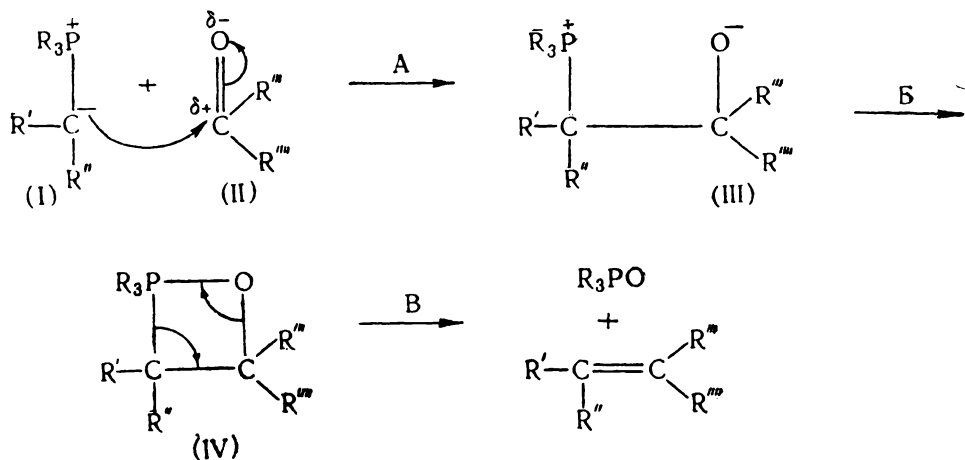
В последующие годы Виттиг разработал эту реакцию в качестве общего метода превращения карбонильной группы $\text{C}=\text{O}$ в группу $\text{C}=\text{C}$:



* Обзоры см. [114—120].

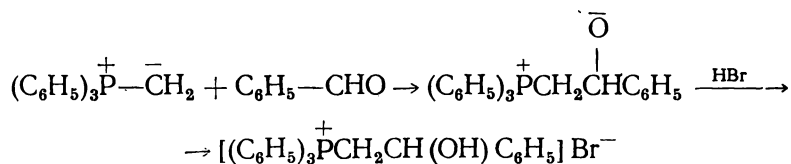
Реакция приобрела важное синтетическое значение, особенно в химии природных соединений.

Предложен [122] трехстадийный механизм этой реакции:



В первую стадию (А) алкилидентрифенилфосфоран (I) реагирует с карбонильным соединением (II) по поляризованной карбонильной группе с образованием бетаина (III), который затем превращается в четырехчленное соединение (IV) с пятивалентным фосфором. Последнее распадается (самопроизвольно или при нагревании) на окись трифенилфосфина и олефин.

Первая стадия протекает тем легче, чем более поляризована карбонильная группа и чем более реакционноспособен фосфоран. Наличие этой стадии подтверждено выделением устойчивого бетаина (в виде бромгидрата) при реакции метилентрифенилфосфорана с бензальдегидом:



Особое значение, по-видимому, имеет для успеха реакции стадия (Б) перехода бетаина в циклическое соединение; если стерические или электронные факторы препятствуют образованию циклического соединения, реакция может остановиться на стадии бетаина.

Механизм третьей стадии (В) неясен, так как кинетика реакции Виттига пока изучена недостаточно.

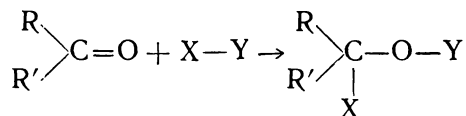
Стереохимия реакции Виттига изучалась М. М. Шемякиным с сотрудниками [123], а также Хоузе с Расмуссоном [124].

Стереохимия реакций присоединения по карбонильной группе. В настоящее время нет достаточных данных для того, чтобы судить, являются ли те или иные реакции присоединения по карбонильной группе *цис*- или *транс*-присоединением; причина заключается в том, что конформация вещества, образующегося в результате реакции, немедленно теряется вследствие свободного вращения по связи C—O.

Однако в случае реакций присоединения по карбонильной группе

имеется другая стереохимическая проблема, в достаточной степени изученная.

Если реагирует несимметричное карбонильное соединение RCOR' , то в результате реакции образуется вещество с асимметрическим атомом углерода:



Если исходное карбонильное соединение RCOR' не имеет асимметрического атома углерода, то в результате реакции присоединения образуется рацемат.

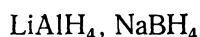
Однако если молекула RCOR' содержит асимметрический атом углерода (особенно в альфа-положении), то образуется смесь двух диастереомеров (*трео* и *эритро*), один из которых будет в преобладающем количестве.

Обычно преобладающим диастереомером будет тот, который образуется через наименее пространственно затрудненное переходное состояние.

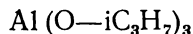
Рассмотрим, например превращение кетона



в карбинол либо путем реакции с магнийорганическим соединением, либо путем реакции с донорами гидрид-ионов типа



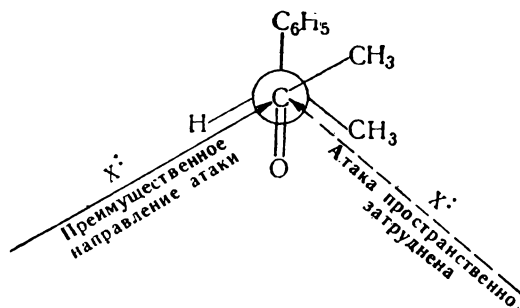
или



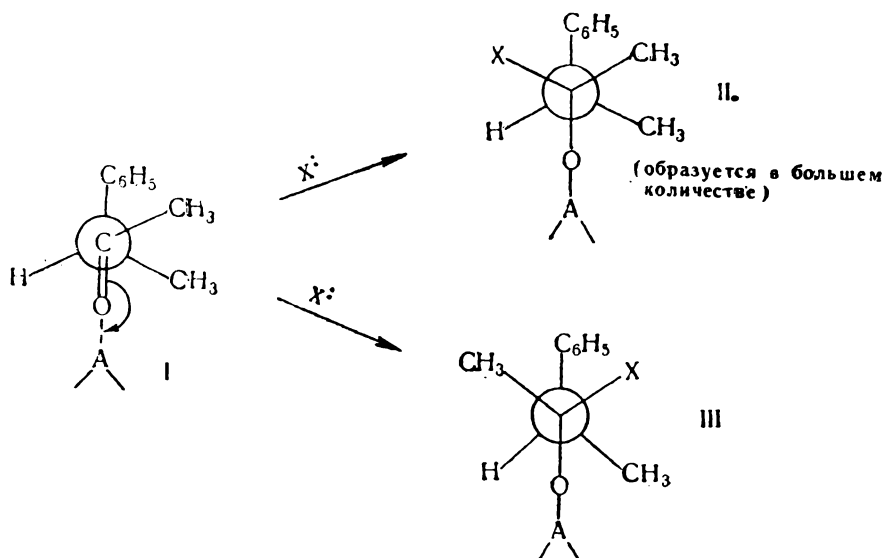
Прежде всего нужно учитывать, что кислородный атом карбонильной группы в ходе этих реакций, по-видимому, принимает участие в комплексообразовании (с атомами магния, алюминия или бора) еще до того, как карбонильный углерод атакуется нуклеофильным реагентом.

Естественно далее считать, что молекула кетона будет по преимуществу находиться в виде такой конформации (I), при которой комплексно связанная карбонильная группа ($\text{C}=\text{O} \cdots \text{A}$) наиболее далеко расположена от объемистой фенильной группы.

Нуклеофильный реагент ($\text{X}:$) должен атаковать молекулу I преимущественно с той стороны, с которой расположен малый по объему α -атом водорода: при этом образуется диастереомер II:

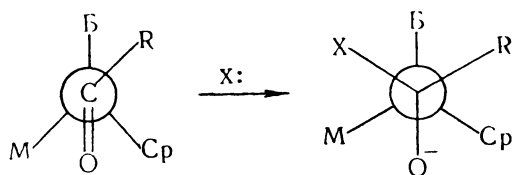


Атака с той стороны, где расположена более объемистая метильная группа, пространственно затруднена, поэтому диастереомер III образуется в меньшем количестве:



Вышеприведенный ход рассуждений о «стереохимическом контроле асимметрической индукции» (правило Крама) применим во многих случаях, аналогичных рассмотренному выше. Согласно правилу Крама, если при реакции присоединения возникает асимметрический центр, смежный с уже имевшимся в молекуле, двойная связь в более предпочтительном переходном состоянии будет «заблокирована» двумя менее объемистыми α -заместителями и атакующий реагент приближается к двойной связи с менее пространственно затрудненной стороны [125].

Протекание реакции по правилу Крама можно схематически представить следующим образом. (большой заместитель обозначен буквой Б, малый — М, средний — Ср.).



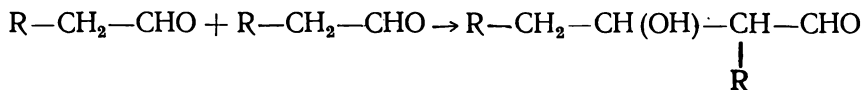
Это правило неприменимо для реакций присоединения в условиях гетерогенного катализа, так как в этих случаях стереохимия определяется ориентацией молекул, адсорбированных на поверхности катализатора*.

Присоединение нуклеофильных реагентов в присутствии катализаторов. Каталитическое присоединение молекул как к карбонильным

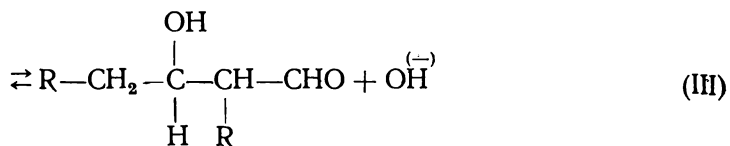
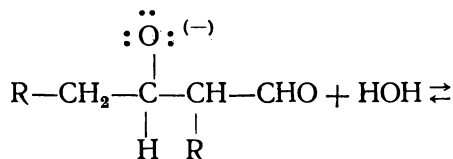
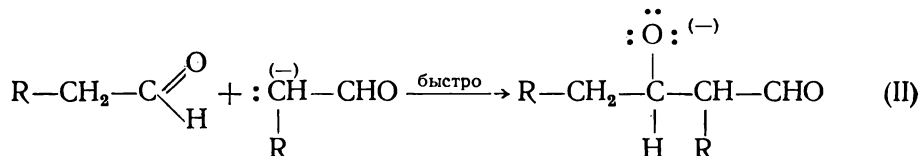
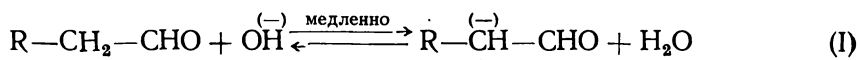
* Обсуждение более сложных вопросов стереохимии реакций присоединения по карбонильной группе в ряду алициклоанов см. [126].

соединениям, так и к веществам, содержащим нитрильную группу, может быть разграничено от некаталитического присоединения типа циангидринной реакции.

Характерным примером каталитического присоединения по карбонильной группе может служить альдольная конденсация, протекающая под влиянием веществ основного характера:

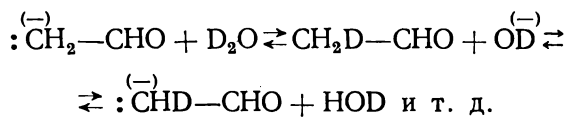


Роль катализатора (обычно NaOH или KOH) заключается в отрыве от молекулы альдегида α -водородного атома в виде протона; образующийся при этом органический анион присоединяется по карбонильной группе второй молекулы, в результате чего образуется новая углерод-углеродная связь. Механизм реакции может быть представлен следующей схемой:



Из двух стадий I и II более медленной является стадия I, так как кинетическими исследованиями показано [127], что альдольная конденсация является реакцией первого порядка относительно альдегида.

В зависимости от строения реагирующего карбонильного соединения соотношение скоростей медленной стадии I и быстрой стадии II может быть различным. Так, в случае ацетальдегида скорость стадии II настолько велика, что стадия I практически необратима. Это доказано экспериментально при проведении альдольной конденсации в окиси дейтерия. Если бы стадия I была обратимой, дейтерий должен был бы связаться с α -углеродным атомом:

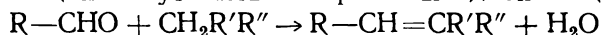


В действительности же такой дейтерообмен не происходит [128]. Этим подтверждается, что стадия II должна наступать сразу же за стадией I, делая последнюю практически необратимой. В отличие от ацетальдегида, альдольная конденсация ацетона, проводимая в среде окиси дейтерия, дает диацетоновый спирт, содержащий дейтерий [129], т. е. разница в скоростях стадий I и II в случае альдольной конденсации ацетона меньше, чем в случае ацетальдегида.

Продукты альдольной конденсации легко теряют воду, давая α , β -ненасыщенные карбонильные соединения.

Несомненно, что альдольная конденсация является первой стадией целого ряда хорошо известных конденсаций карбонильных соединений. К ним относится конденсация альдегидов с альдегидами или кетонами в присутствии щелочи [130], конденсация альдегидов или кетонов с малоновым, ацетоуксусным, циануксусным эфирами или нитросоединениями в присутствии органических оснований [131] и реакция Перкина, заключающаяся в конденсации альдегидов с ангидридами кислот в присутствии соли карбоновой кислоты [132].

Все эти реакции могут быть изображены одной общей схемой



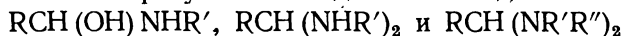
(R' и R'' — группы, обладающие электроакцепторными свойствами).

К вышеприведенным реакциям близка по своему характеру кляйзеновская ацетоуксусная конденсация [133]:

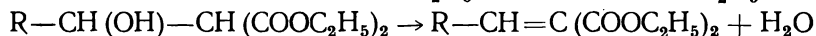
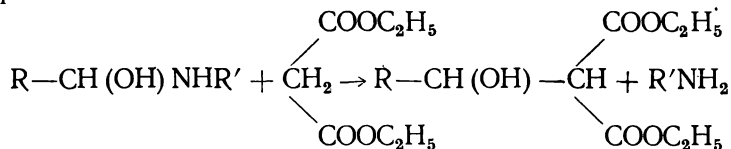


Весьма важным в теоретическом отношении является вопрос о роли катализаторов в конденсациях подобного типа.

Катализаторы основного характера могут действовать как на альдегидный компонент, так и на компонент, имеющий реакционноспособную метиленовую группу. Первой точки зрения придерживался ряд химиков, открывших реакции конденсации (Кновенагель, Кляйзен). Так, Кновенагель [134] считал, что при конденсации альдегидов с малоновым, ацетоуксусным, циануксусным эфирами вначале происходит присоединение органического основания по альдегидной группе. Такая точка зрения возникла в результате выделения соединений типа:

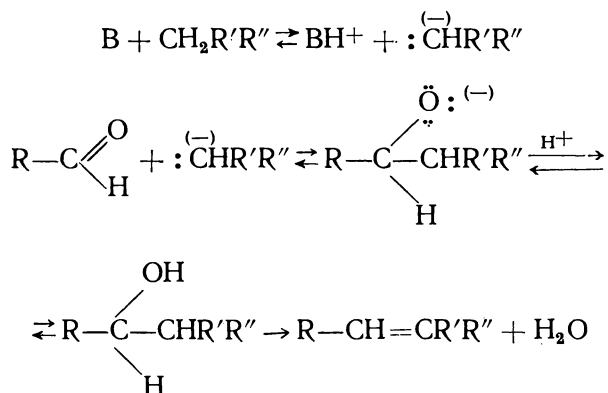


Предполагалось, что вещества такого рода легко реагируют с соединениями, содержащими реакционноспособную метиленовую группу, например:



Однако при таком предположении оставалось непонятным, почему третичные основания катализируют подобные конденсации. К тому же сам факт выделения продуктов присоединения аминов к альдегидам не является доказательством их промежуточного участия в рассматриваемой реакции.

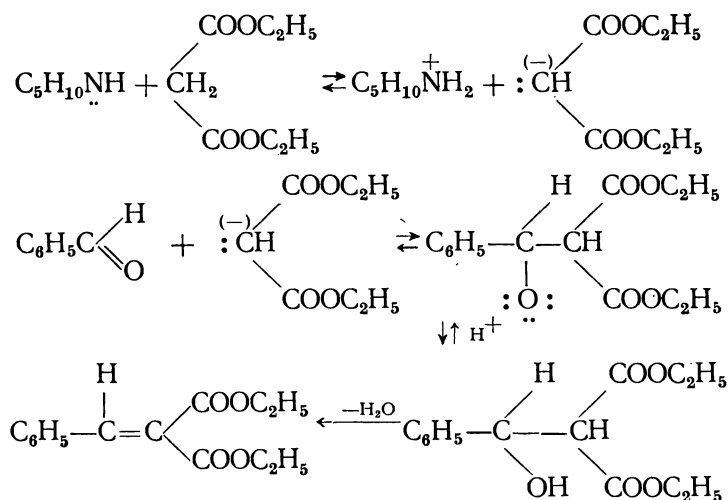
Согласно современным представлениям [135], роль основного катализатора заключается в отрыве α -водородного атома от молекулы, содержащей активированную метиленовую группу. Образующийся органический анион присоединяется к карбонильному соединению, давая анион альдоля. Последний, присоединяя протон, дает альдол, который легко претерпевает необратимую дегидратацию:



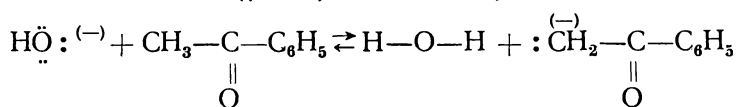
(В — основания: $\text{OAlk}^{\cdot(-)}$, $\text{OH}^{\cdot(-)}$, $\text{CH}_3\text{COO}^{\cdot(-)}$, R_3N и т. д.).

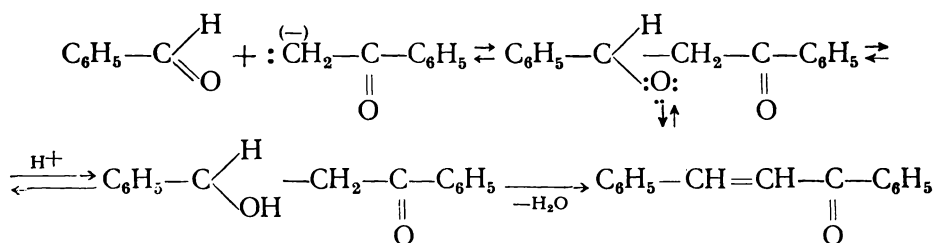
В соответствии с этими общими представлениями о роли основного катализатора, механизмы различных каталитических реакций присоединения по карбонильной группе должны быть следующими:

Реакция бензальдегида с малоновым эфиром в присутствии пиперидина (реакция Кновенагеля)

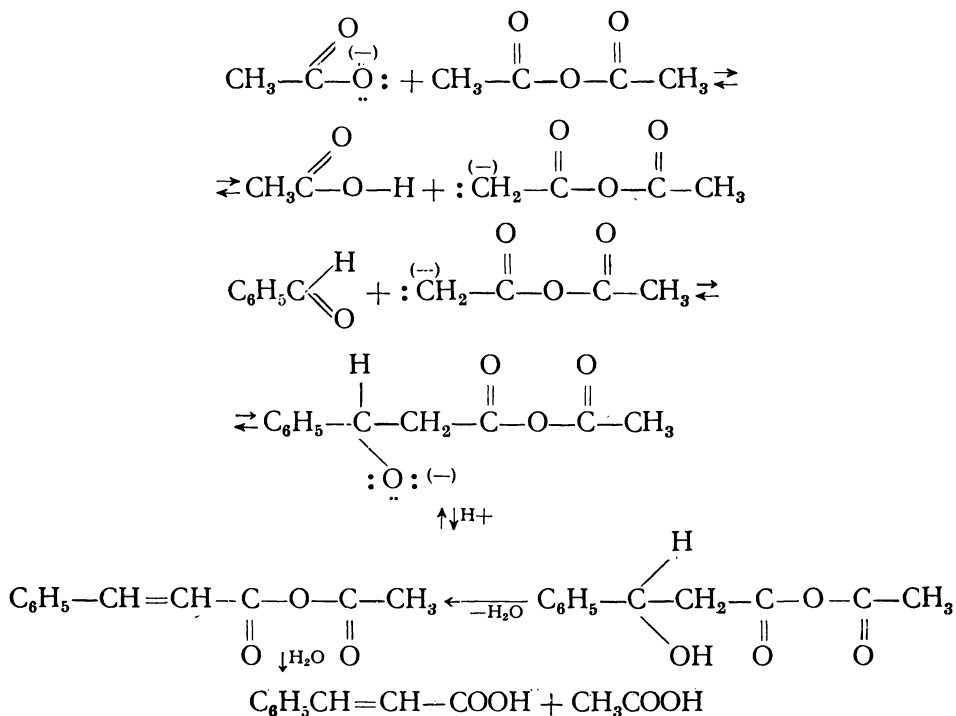


Реакция бензальдегида с ацетофеноном в присутствии едкого натра (реакция Кляйзена)



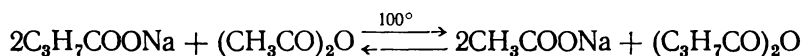


Реакция бензальдегида с уксусным ангидридом в присутствии уксуснокислого натрия (реакция Перкина)



В течение нескольких десятилетий мнения химиков о роли уксусного ангидрида и уксуснокислого натрия были противоречивыми. Перкин считал, что коричные кислоты образуются в результате конденсации альдегида с ангидридом кислоты, а натриевая соль играет роль катализатора. Фиттиг, напротив, основываясь на образовании α -этилкоричной кислоты при нагревании до 100° смеси бензальдегида, уксусного ангидрида и маслянокислого натрия, считал, что с бензальдегидом конденсируется соль кислоты, а ангидрид играет роль катализатора. Точка зрения Фиттига была широко распространена в течение длительного времени. Ее и до сих пор нередко излагают в некоторых современных учебниках органической химии.

В своих опытах, однако, Фиттиг не учел того, что уксусный ангидрид при нагревании легко реагирует с солью высшей кислоты, например:

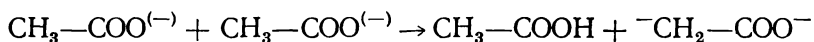


Равновесие сильно сминуто в сторону ангидрида высшей кислоты; последний в условиях опыта и реагировал с бензальдегидом, давая α -алкилкоричную кислоту.

То, что в обычных условиях реакции Перкина именно ангидрид, а не соль кислоты взаимодействует с альдегидом, доказывается и другими фактами. Так, например, бензальдегид легко конденсируется с уксусным ангидридом в присутствии неорганических и органических веществ основного характера (углекислого калия, триэтиламина и т. д.), но не конденсируется с уксуснокислым натрием в присутствии тех же самых катализаторов или дегидратирующих веществ.

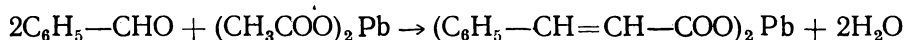
Это не значит, однако, что в более жестких условиях соли жирных кислот не могут непосредственно реагировать с альдегидами. Так, например, уже при простом повышении температуры до 240° (вместо 180°) можно получать *o*-хлоркоричную кислоту при реакции *o*-хлорбензальдегида с уксуснокислым калием.

В этих условиях первая стадия реакции, по-видимому, заключается во взаимодействии двух молекул соли:

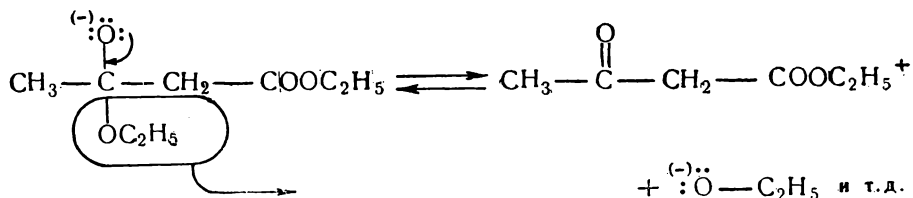
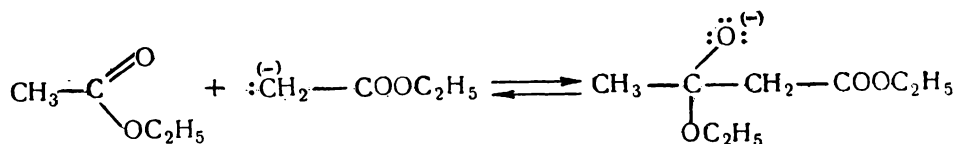
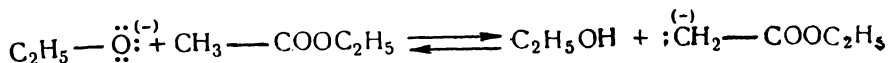


Образовавшийся анион $^-\text{CH}_2\text{—COO}^-$ реагирует далее с альдегидом.

Уксуснокислый свинец, имеющий значительно более реакционно-способные α -водородные атомы (стр. 174), может конденсироваться с бензальдегидом в обычных условиях, давая коричную кислоту с хорошим выходом [136].

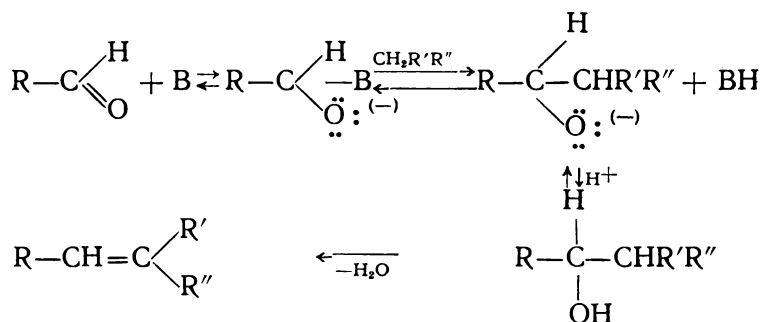


Ацетоуксусная конденсация (кляйзеновская конденсация) [137]:

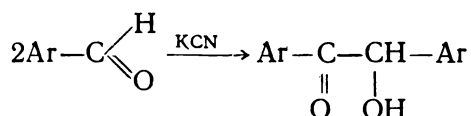


Несмотря на большую вероятность приведенных механизмов реакций каталитического присоединения по карбонильной группе, следует иметь в виду их гипотетический характер. Определенных экспериментальных доказательств того, что удаление протона от второго компонента является единственной (или даже главной) функцией катализаторов, не имеется. Возможно, что более важная роль катализаторов заключается в активировании карбонильной группы альдегидов или

сложных эфиров. В свете этого предположения общая схема протекания рассмотренных конденсаций должна иметь следующий вид:



В отдельных случаях роль основного катализатора как активатора карбонильной группы не вызывает сомнений. Это имеет место, например, в случае бензоиновой конденсации. *Бензоиновая конденсация* [138] заключается в конденсации двух молекул ароматического альдегида при действии на него цианистого калия или цианистого натрия:

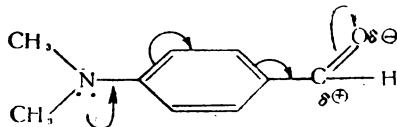


Скорость реакции подчиняется уравнению $v = k[\text{ArCHO}]^2[\text{CN}^-]$. Реакция обратима, не ускоряется при добавлении HCN или щелочей и вовсе не идет, если в *o*- и *n*-положениях ароматического ядра альдегида имеются сильные ориентанты 1-го или 2-го рода.

Все эти особенности бензотиновой конденсации могут быть объяснены, если предположить следующий ее механизм:

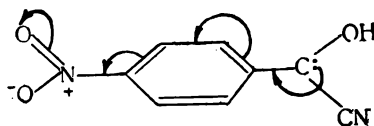
* Наличие сильных ориентантов как 1-го, так и 2-го рода в *o*, *n*-положениях ароматического альдегида должно препятствовать протеканию стадии (в).

В случае сильного ориентанта 1-го рода, например:



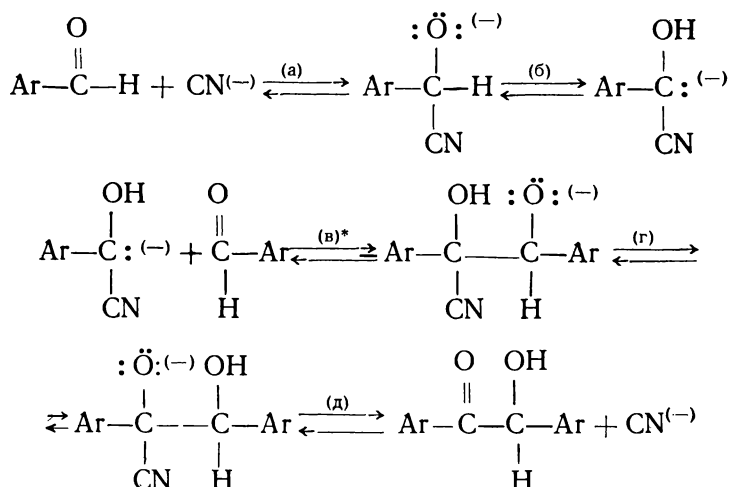
альдегидная группа будет пассивирована по отношению к нуклеофильным реагентам вследствие уменьшения положительного заряда на карбонильном углероде.

С другой стороны, при наличии сильного ориетанта 2-го рода, например,



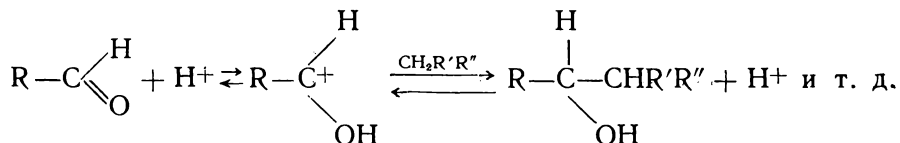
анион, образующийся в результате присоединения CN^- к альдегиду, может обладать недостаточно сильными нуклеофильными свойствами вследствие оттягивания электронной пары нитрогруппой. Это может обусловить неспособность такого аниона к присоединению по карбонильной группе молекулы другого альдегида.

В обоих крайних случаях бензоиновая конденсация не будет происходить.



Так как бензоиновая конденсация — реакция третьего порядка, то наиболее медленной ее стадией, определяющей скорость процесса в целом, должна быть стадия (в) или стадия (г). Более вероятно, что это стадия (в), в которой образуется новая углерод-углеродная связь.

Известно, что альдольная конденсация может происходить и под влиянием кислот как катализаторов. Очевидно, что в этом случае роль катализатора заключается в активировании карбонильной группы альдегида:

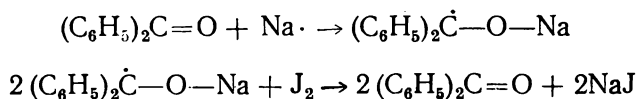


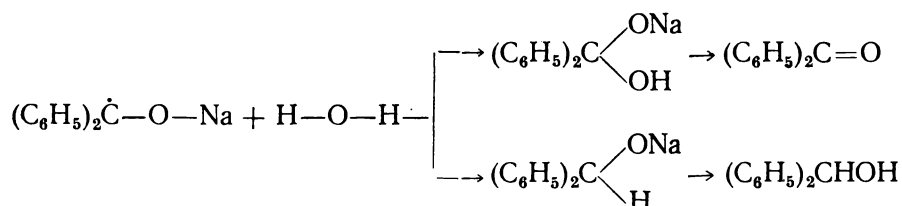
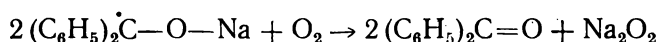
Органический катион, образующийся в результате присоединения протона к альдегиду, реагирует со вторым компонентом. Происходит обычная реакция электрофильного замещения у насыщенного углеродного атома (связанного с подвижными α -водородными атомами), в результате чего образуется новая углерод-углеродная связь и освобождается протон, способный далее продолжить цепную реакцию.

РАДИКАЛЬНОЕ ПРИСОЕДИНЕНИЕ ПО КАРБОНИЛЬНОЙ ГРУППЕ

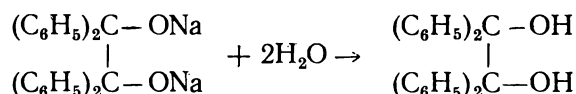
В 1891 г. было найдено [139], что при растворении металлического натрия в свободных от воздуха растворах ароматических кетонов в сухом эфире образуются вещества темно-синего цвета.

Шленк и Вейкель [140] пришли к выводу, что эти вещества, названные кетиллами, содержат трехвалентный углерод, так как они, подобно трифенилметилу, быстро реагируют с йодом и кислородом, регенерируя исходный кетон, а не димерный продукт. При разложении водой они дают смесь исходного кетона и соответствующего спирта:

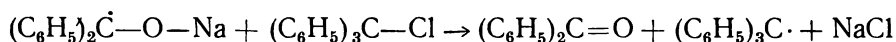
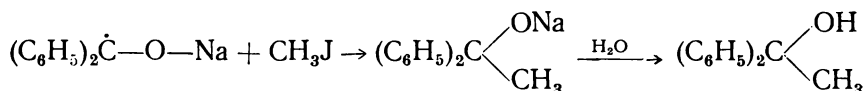




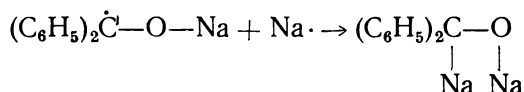
а не пинакона, который должен был бы образоваться в том случае, если бы кетилы были соединениями четырехвалентного углерода:



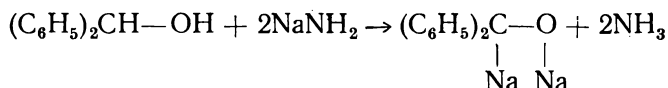
Строение металлкетиллов как свободных радикалов, а не пинаконов, подтверждают также следующие реакции:



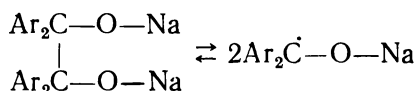
Аналогично тому, как трифенилметил реагирует с металлическим натрием, металлкетилы медленно взаимодействуют с избытком натрия, давая фиолетовые динатриевые производные:



Последние также образуются при действии амида натрия на соответствующие спирты в жидком аммиаке:

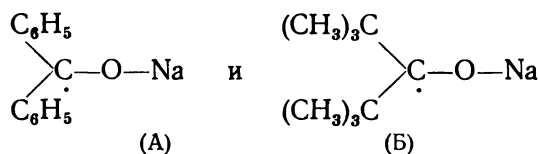


Растворы металлкетиллов в диоксане парамагнитны. Это является бесспорным физическим доказательством их свободнорадикального характера. В то же время магнитные измерения показали, что ароматические кетилы существуют в обратимом равновесии с диамагнитными пинаколятами:



Кетилы алифатического ряда, полученные А. Е. Фаворским и И. Н. Назаровым [141] из дитретичных кетонов, как например, из дитретичного бутилкетона, быстро подвергаются полной димеризации.

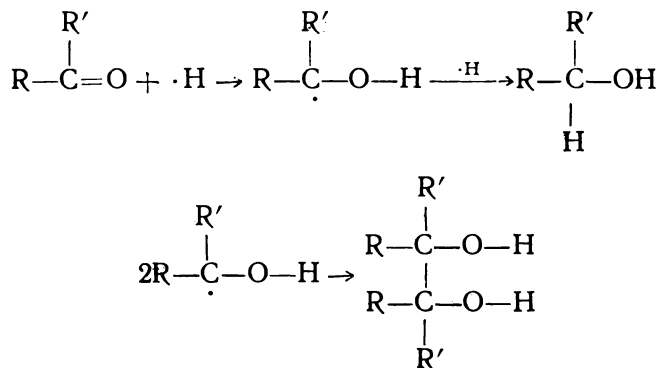
Такое различие в поведении ароматических и жирных кетиллов



вполне понятно, так как первые (А) близки по своему строению к свободным радикалам ряда трифенилметила, а вторые (Б) фактически должны напоминать простейшие свободные алкильные радикалы вследствие наличия на углеродном атоме локализованного электрона (см. главу V).

Электролитическое восстановление карбонильных соединений во многих случаях, вероятно, также представляет собой процесс гомолитического присоединения по карбонильной группе.

При электролитическом восстановлении кетонов образуются пи-наконы; альдегиды в аналогичных условиях дают гликоли. Эти продукты, по-видимому, получаются в результате димеризации промежуточно образующихся нейтральных радикалов (А):



ЛИТЕРАТУРА

1. Norrish R. J. Chem. Soc., **123**, 3006, 1923.
2. Davis H. J. Amer. Chem. Soc., **50**, 2769, 1928.
3. Francis A. J. Amer. Chem. Soc., **47**, 2340, 1925; Terry E., Eichelberger L. Ibid., **47**, 1067, 1925; Biilman E. Rec. trav. chim., **36**, 313, 1917; Conant J., Jackson E. J. Amer. Chem. Soc., **46**, 1727, 1924; Backer H., Strating J. Rec. trav. chim., **53**, 525, 1934.
4. Tarbell D., Bartlett P. J. Amer. Chem. Soc., **59**, 407, 1937.
5. Шилов Е. А., Вайнштейн Ф. М., Ясников А. М. Кинетика и катализ, **2**, 215, 1961.
6. O'Connor S., Baldinger L., Vogt R., Hennion G. J. Amer. Chem. Soc., **61**, 1454, 1939.
7. Dewar M.J.S. The Electronic theories of Organic Chemistry. Oxford, 1949, p. 143.
8. Roberts J. D., Kimball G. J. Amer. Chem. Soc., **59**, 947, 1937.
9. Сыркин Я. К. Журнал ВХО им. Д. И. Менделеева, **7**, № 4, 409, 1962.
10. Шилов Е. А. «Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности». Изд-во АН СССР, 1955, стр. 749.
11. Шилов Е. А., Шилов А. Е. ДАН СССР, **91**, 873, 1953; Укр. хим. журнал, **20**, 39, 1954.
12. White E., Robertson P. J. Chem. Soc., 1509, 1939.

13. McKenzie. Proc. Chem. Soc., **27**, 150, 1911; J. Chem. Soc., **101**, 1196, 1912; Holmberg B. Chem. Abst., **6**, 2072, 1912; Frankland E. J. Chem. Soc., **101**, 673, 1912; Hammet. Physical Organic Chemistry, McGraw-Hill Book Co, 1940, pp. 147—149.
14. Sandin R., Hay A. J. Amer. Chem. Soc., **74**, 274, 1952.
15. Ingold C., Ingold E. H. J. Chem. Soc., 2354, 1931, См. также Ber., **37**, 3317, 1904; **40**, 918, 1907.
16. Львов М. Д. и Шешуков М. И. ЖРХО, **15**, 129, 1883. Шешуков М. И. ЖРХО, **16**, 478, 1884; Кондаков И. Л. ЖРХО, **17**, 290, 1885.
17. Тищенко Д. В. ЖОХ, **6**, 1116, 1549, 1936; **8**, 1232, 1938; **11**, 402, 1941; Тищенко Д. В. и Щигельская М. ЖОХ, **7**, 1246, 1947.
18. Марковников В. В. Материалы по вопросу о взаимном влиянии атомов в органических соединениях. Казань, 1869.
19. Bergman E. J. Chem. Soc., 402, 1936.
20. Campbell K. W., Campbell B. K. Chem. Revs., **31**, 77, 1942.
21. Campbell K. W., Eby L. T. J. Amer. Chem. Soc., **63**, 216, 2683, 1941.
22. Dobson W. A. с сотр. Tetrahedron, **16**, 16, 1961.
23. Douglas I. E., Rabinovitch B. S. J. Amer. Chem. Soc., **74**, 2486, 1952.
24. Rabinovitch B. S., Looney T. S. J. Amer. Chem. Soc., **75**, 2652, 1953.
25. Смирнов-Замков И. В. и Шилов Е. А. ДАН СССР, **67**, 671, 1949; Изв. АН СССР, ОХН, **32**, 1951.
26. Вагнер Е. Е. ЖРХО, **20**, 72, 1888.
27. Wiberg K. B., Salgebarth K. A. J. Amer. Chem. Soc., **79**, 2822, 1957.
28. Boeseken I. Rec. trav. Chim., **40**, 553, 1921; **47**, 683, 839, 1928.
29. Waters W. A. J. Chem. Soc., 717, 1956.
30. Criegee R., Marchand B., Wannowius H. Lieb. Ann., **522**, 75, 1936; **550**, 99, 1938.
31. Drummond A. Y., Waters W. A. J. Chem. Soc., 435, 440, 2836, 3119, 1953; 2456, 1954; 497, 1955.
32. Ladbury J. W., Cullis C. F. Chem. Revs., **58**, 403, 1958.
33. Прилежаев Н. Органические перекиси, их применение для окисления непредельных соединений. Варшава, 1912.
34. Bartlett P. Rec. Chem. Progress, **11**, 47, 1950.
35. Красуский К. А. ЖРХО, **39**, 460, 1469, 1907.
36. Пономарев Ф. Г., Черкасова Л. Н., Чернышова Р. М. ЖОХ, **25**, 1753, 1955.
37. Данилов С. Н., Мартынов В. Ф. ЖОХ, **22**, 1572, 1952.
38. Мартынов В. Ф., Кастрон Я. А. ЖОХ, **24**, 498, 1954.
39. Марковников В. В. ЖРХО, **8**, 23, 1875.
40. Красуский К. А. ЖРХО, **34**, 562, 1902.
41. Петров А. А. ЖОХ, **9**, 2232, 1939; **10**, 981, 1013, 1887, 1940; **11**, 991, 1941; **13**, 690, 1943.
42. Кнунянц И. Л., Кильдишева О. В., Петров И. П. ЖОХ, **19**, 95, 1949.
43. Кнунянц И. Л., Кильдишева О. В., Быховская Э. Я. ЖОХ, **19**, 101, 1949.
44. Петров А. А. ЖОХ, **14**, 1038, 1944; **16**, 1206, 1625, 1946; ДАН СССР, **50**, 249, 1945; ЖОХ, **17**, 51, 1947.
45. См., например, Петров А. А. «Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности», стр. 778.
46. Reeve W., Sadle A. J. Amer. Chem. Soc., **72**, 1251, 1950.
47. Browne C. L., Lutz R. E. J. Org. Chem., **17**, 1187, 1952.
48. Nichols P. L., Ingham J. D. J. Amer. Chem. Soc., **77**, 6547, 1955; Winstein S., Henderson J. Amer. Chem. Soc., **65**, 2196, 1953.
49. Pritchard I. G., Long F. A. J. Amer. Chem. Soc., **78**, 2663, 2667, 6008, 1956; **79**, 2362, 1957.
50. Казанский Б. А. и Гастунская И. В. ДАН СССР, **76**, 407, 1951.
51. Thiele J. Lieb. Ann., **308**, 338, 1899.
52. Burton H., Ingold C. J. Chem. Soc., 910, 1928; Ingold C. Ann. Reports, **25**, 131, 1928.
53. Mislow K., Hellman H. M. J. Amer. Chem. Soc., **73**, 244, 1951.
54. Пудовик А. Н. ЖОХ, **19**, 1179, 1949.
55. См., например, Петров А. А. «Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности», стр. 765.
56. Обзоры см. Клетцель М. С. Органические реакции, т. 4, ИЛ, М., 1951,

- стр. 7—85; Холмс Г. Л. Органические реакции, т. 4, стр. 86—214; Бутц Л. В. и Ритина А. В. Органические реакции, т. 5, стр. 91—154.
57. Wassermann H. H. Trans. Faraday Soc., **34**, 128, 1938.
58. Wassermann H. H., et al. J. Chem. Soc., 870, 1939; 618, 623, 1942; 3046, 1949.
59. См., например, Rubin T., Wassermann H. H. J. Chem. Soc., 2205, 1950; Evans W., Warhurst H. Trans. Faraday Soc., **34**, 614, 1938; **53**, 824, 1939.
60. Andrews L. J., Keefer R. M. J. Amer. Chem. Soc., **77**, 6284, 1955; Berson J. A., Reynolds R. D., Jones G. T. Ibid., **78**, 6049, 1956.
61. Chatt J. Chem. Reviews, No. 1, 7, 1951.
62. Lucas H., Hepner F., Winstein S. J. Amer. Chem. Soc., **61**, 3102, 1939.
63. Brook A. G., Wright G. F. J. Org. Chem., **22**, 1314, 1957.
64. Rodgman A., Wright G. F. J. Amer. Chem. Soc., **73**, 5490, 1951.
65. Berg O. W., Lay W. P., Rodgman A., Wright G. F. Canadian J. of Chem., **35**, 358, 1957; Park W. R. E., Wright G. F. Ibid., 1088, 1957; Rodgman A., Shearer D. A., Wright G. F. Ibid., 1377, 1957.
66. Anderson M. M., Henry P. H. Chem. and Ind., 50, 2053, 1961.
67. Кучеров М. Г. Бер., **14**, 1540, 1881; **17**, 13, 1884.
68. Несмеянов А. Н., Фрейдлина Р. Х. ДАН СССР, **24**, 59, 1940.
69. Смирнов-Замков И. В., Шилов Е. А. ДАН СССР, **73**, 723, 1950.
70. Дворко Г. Ф., Шилов Е. А. ДАН УССР, 636, 1959; Дворко Г. Ф. Там же, 498, 1959.
71. Nozaki K., Ogg R. J. Amer. Chem. Soc., **64**, 697, 704, 709, 1942.
72. Fuson R., Porter H. J. Amer. Chem. Soc., **70**, 895, 1948.
73. Barrick P. L. 1946. Пат. США 2403207; Hanford W. E. 1946. Пат. США 2433844; Rigby G. W., Schroeder H. E. 1946. Пат. США 2409315; Кнуныц И. Л., Щекотихин А. И., Фокин А. В. Изв. АН СССР, ОХН, **261**, 1952; **282**, 1953. Кнуныц И. Л. Реакционная способность перфторуглеродов. В сб.: «Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности», стр. 716.
74. Кнуныц И. Л. Журнал ВХО им. Менделеева, № 3, 1962.
75. Шилов Е. А. и Шилов А. Е. ДАН СССР, **91**, 873, 1953.
76. Островерхов В. Ч., Шилов Е. А. Укр. хим. журнал, **22**, 590, 1956.
77. Brown H., Daniels F. J. Amer. Chem. Soc., **62**, 2820, 1940.
78. Kharasch M., Mansfield J., Mayo F. J. Amer. Chem. Soc., **59**, 1155, 1937.
79. Price Ch. Ibid., **58**, 1834, 1936; Brown R., Daniels F. Ibid., **62**, 2822, 1940.
80. Kharasch M., Mayo F. J. Amer. Chem. Soc., **55**, 2468, 1933.
81. Mayo F., Walling Ch., Chem. Reviews, **27**, 375, 1940.
82. Kharasch M., May E., Mayo F. J. Org. Chem., **3**, 175, 1938.
83. Kharasch M., Jensen E., Urry W. J. Amer. Chem. Soc., **67**, 1864, 1945; **67**, 1626, 1945; **68**, 154, 1946; **69**, 1100, 1947.
84. Kharasch M., Jensen E., Urry U. J. Amer. Chem. Soc., **67**, 1864, 1945.
85. Sommer L., Whitmore E., Pietrusza E. J. Amer. Chem. Soc., **69**, 188, 1947; Barry A., de Pree и др. Ibid., **69**, 2916, 1947.
86. Топчиев А. В., Наметкин Н. С. и Соловова О. П. ДАН СССР, **86**, 965, 1952; Burkhard Ch., Krieble R. J. Amer. Chem. Soc., **69**, 2687, 1947; Burkhard Ch. Ibid., **72**, 1402, 1950; Agree C. Ibid., **71**, 300, 1949.
87. Urry W., Stacey F., Huyser E. Juveland O. J. Amer. Chem. Soc., **76**, 450, 1954.
88. Kharasch M., Urry W., Kuderna B. J. Org. Chem., **14**, 248, 1949.
89. Kharasch M., Kuderna J., Nudenberg W. Ibid., **18**, 1225, 1953.
90. Hey D. Free-Radical Addition Reactions of olefinic Systems. Quarterly Reviews, **8**, 308, 1954.
91. Haszeldine R., Steele B. J. Chem. Soc., 1199, 1953; Haszeldine R. Ibid., 2504, 3490, 1952.
92. Haszeldine R. J. Chem. Soc., 3559, 1953.
93. Кочешков К. А. и Талалаева Т. В. Синтетические методы в области металлоорганических соединений, вып. I. М.—Л., 1949, стр. 87, 211, 324.
94. Schlenk W., Bergmann E. Lieb. Ann., **463**, 235, 1928.
95. Горяинов В. и Бутлеров А. М. ЖРХО, **5**, 302, 1873; Бутлеров А. М. Избранные работы по органической химии, изд. АН СССР, 1951, стр. 335 и 381; Lieb. Ann., **169**, 146, 1873.
96. Ziegler K., Gellert H. G. Пат. США 2699457; Ziegler K. Kunststoffe, **45**, 506, 1955; Petrol. Ref., **34**, III, 1955.

97. Nenitzescu C. D., Huch C., Huch A., Dimitrescu N., Gavai M. *Revistade Chimie*, No. 6, 395, 1957.
98. Гейлорд Н., Марк Г. Линейные и стереорегулярные полимеры. ИЛ, М., 1962.
99. Arcus C. L. *J. Chem. Soc.*, 2801, 1955.
100. Natta G. *Angew. Chemie*, 68, 393, 1956; Natta G., Pino P., Mazzanti G. *Gazz chim. ital.*, 87, 528, 1957.
101. Каргин В. А., Кабанов В. А., Паписов И. М., Зубов В. П. *ДАН СССР*, 141, 389, 1961.
102. Каргин В. А., Кабанов В. А. Международный симпозиум по макромолекулярной химии, секц. II. М., 1960, стр. 453.
103. Каргин В. А., Кабанов В. А., Зубов В. П., Паписов И. М. *Высокомолекулярные соединения*, 3, 426, 1961.
104. Каргин В. А., Платэ Н. А., Ван Цуэ-чжу. *ДАН СССР*, 142, 1312, 1962.
105. Price C. C. с сотр. *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 690, 4787, 1956.
106. Прянишников Н. Д. *Ber.*, 61, 1358, 1928.
107. Уоллинг Ч. Свободные радикалы в растворе. ИЛ, М., 1960.
108. Bartlett P., Condon F., Schneider A. J. *Amer. Chem. Soc.*, 66, 1534, 1944; Schmerling L. *Ibid.*, 67, 1778, 1945.
109. Lapworth A. J. *Chem. Soc.*, 995, 1903; 1206, 1904.
110. Lapworth A., Manske R. J. *Chem. Soc.*, 2533, 1928; 1976, 1930.
111. Hantzsch A. *Ber.*, 25, 702, 1892.
112. Петренко-Критченко П. И. *ЖРХО*, 35, 405, 1903; 36, 1505, 1904.
113. Петренко-Критченко П. И. и Канчев В. *ЖРХО*, 38, 773, 1906.
114. Виттиг Г. *Усп. химии*, 26, 1141, 1957; *Experientia*, 12, 41, 1956.
115. Wittig G. *Angew. Chemie*, 68, 505, 1956.
116. Kostka K. *Wiad. chem.*, 12, 521, 1958.
117. Pelc B. *Chem. Listy*, 53, 177, 1959.
118. Levisalles J. *Bull. Soc. chim. France*, 1021, 1958.
119. Schöllkopf U. *Angew. Chem.*, 71, 240, 1959.
120. Яновская Л. А. *Усп. химии*, 30, 813, 1961.
121. Wittig G., Geisler G. *Lieb. Ann.*, 580, 44, 1953.
122. Wittig G., Schöllkopf U. *Ber.*, 87, 1318, 1954.
123. Бергельсон Л. Д., Вавер В. А., Барсуков Л. И., Шемякин М. М. *ДАН СССР*, 143, 111, 1962.
124. House H. O., Rasmusson G. H. *J. Org. Chem.*, 26, 4278, 1961.
125. Cram D., Elhafez A. J. *Amer. Chem. Soc.*, 74, 5828, 1952; Cram D. с сотр. *Ibid.*, 74, 5835, 1952.
126. Dauben W. G. с сотр. *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 2579, 1956.
127. Bell R. J. *Chem. Soc.*, 1673, 1937.
128. Bonhoeffer K., Walters W. *Z. physik. Chem., A.*, 181, 441, 1938.
129. Walters W., Bonhoeffer K. *Z. physik. Chem.*, 182, 265, 1938.
130. Claissen L. *Ber.*, 14, 2471, 1881.
131. Knovenagel E. *Ber.*, 37, 4461, 1904.
132. Perkin W. J. *Chem. Soc.*, 32, 389, 1877.
133. Claissen L. *Ber.*, 20, 646, 1887.
134. Knovenagel E. *Ber.*, 31, 2596, 1898.
135. Arndt F., Eistert B. *Ber.*, 69, 2381, 1936; Hauser C., Renfrow W. *J. Amer. Chem. Soc.*, 59, 1823, 1937; 60, 463, 1938; Hauser C. *Ibid.*, 60, 1957, 1938; Hauser C., Breslow D. *Ibid.*, 61, 793, 1939; 62, 593, 1940.
136. Миклухин Г. П. *ДАН СССР*, 73, 117, 1950.
137. Хаузер Ч., Хадсон Б. Конденсация сложных эфиров и смежные реакции. В сб.: «Органические реакции» под редакцией Р. Адамса, т. I. ИЛ, М., 1948, стр. 345.
138. Айд В. и Бак С. Синтезы бензоинов. В сб.: «Органические реакции», т. 4. ИЛ, М., 1951, стр. 229.
139. Beckman E., Paul T. *Lieb. Ann.*, 266, 1, 1891.
140. Schlenk W., Weickel T. *Ber.*, 44, 1182, 1911; 46, 2940, 1913.
141. Фаворский А. Е. и Назаров И. Н. *АН СССР, ОХН*, 1309, 1933. *Bull. Soc. Chim.*, 1 (5), 46, 1934.

СВОБОДНЫЕ РАДИКАЛЫ

КРАТКИЙ ИСТОРИЧЕСКИЙ ОБЗОР

Термин «радикал» введен в науку Гюнтон де Морво и Лавуазье; последний включил в это определение как простые радикалы (элементы), так и сложные радикалы, указав, что неорганические радикалы являются обыкновенно элементами, в то время как органические состоят по крайней мере из углерода и водорода, а часто содержат также фосфор и азот.

В 1815 г. Гей-Люссак получил циан, который, по его мнению, являлся первым радикалом, выделенным в свободном состоянии.

С этого времени и примерно до середины XIX столетия работы с радикалами неизменно вызывали живой интерес в химических кругах.

Либих, Велер, а также Лоран работали с радикалом бензоилом, Бунзен — с радикалом какодилом, Франкляд — с метилом, Кольбе — с этилом.

Так как большинство химиков того времени не признавали закона Авогадро, то они не могли решить, имеют ли они дело с радикалами, например с метилом, этилом, бензоилом или с этаном, бутаном и дибензоилом.

Постепенное признание закона Авогадро и определение молекулярных весов предполагаемых радикалов очень скоро показали, что в действительности не получено ни одного свободного радикала, так как молекулярный вес этих мнимых радикалов оказался удвоенным.

С 1860 по 1890 г. положение о четырехвалентности углерода (исключавшее возможность существования свободных радикалов) завоевывает всеобщее признание.

Таким образом, важное положение теории химического строения — положение о четырехвалентном углероде — возникло и утвердилось в значительной мере вследствие многочисленных неудачных попыток получения свободных радикалов, т. е. групп атомов, содержащих углерод с валентностью ниже четырех.

Естественно, что сообщение Гомберга [1] в 1900 г. о получении им свободного радикала трифенилметила было встречено химиками с недоверием.

Однако опыты, безукоризненно проведенные самим Гомбергом, и работы ряда других исследователей, в том числе А. Е. Чичабаина, В. В. Марковникова, Кермана, Флюршейма, Шмидлина, с несомненностью показали, что получен первый свободный радикал.

Открытие Гомберга было рождением химии свободных радикалов, которая далее развивалась очень быстро. Кроме трифенилметила был получен целый ряд свободных радикалов трифенилметанового ряда и исследованы их свойства; были синтезированы бирадикалы.

Изучению подвергся класс ароматических металлкетиллов, оказавшихся свободными радикалами. А. Е. Фаворским и И. Н. Назаровым были получены и исследованы жирные металлкетилы.

Оказалось, что способность образовывать свободные радикалы является свойством не только атома углерода. Были открыты радикалы двухвалентного азота, радикалы одно- и четырехвалентного азота, радикалы одновалентного кислорода.

Все упомянутые радикалы при соблюдении определенных предосторожностей могут существовать сколь угодно длительное время.

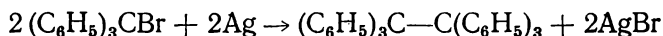
Вопрос о принципиальной возможности существования простейших радикалов типа метила и этила оставался открытым еще в течение почти трех десятилетий со времени синтеза Гомбергом трифенилметила, пока в 1929 г. Панет не получил свободные метильный и этильный радикалы путем термического разложения тетраметил- и тетраэтилсвинца соответственно.

Если изучение свободных радикалов в течение трех первых десятилетий нашего столетия имело только теоретический интерес, то последовавшие за этим исследова-

ния свободных радикалов с коротким периодом жизни неожиданно пролили свет на природу химических процессов, имеющих большое практическое значение (полимеризационные и пирогенетические процессы, автоокисление и др.).

ТРИАРИЛМЕТИЛЬНЫЕ РАДИКАЛЫ

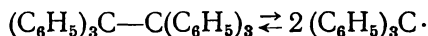
При реакции трифенилбромметана с металлом, например серебром, следует ожидать образования гексафенилэтана:



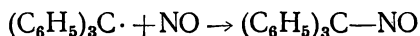
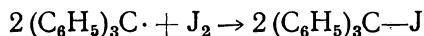
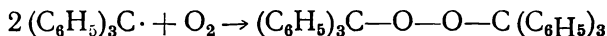
Последний, казалось бы, должен быть устойчивым мало реакционно-способным соединением.

Однако Гомбергу удалось получить его только при полном отсутствии воздуха. Гексафенилэтан — бесцветное кристаллическое вещество. При растворении в эфире он дает желтые растворы. Растворы гексафенилэтана мгновенно реагируют с кислородом воздуха, йодом, окисью азота и другими реагентами, давая при этом производные трифенилметила.

Все эти свойства, совершенно необычные для углеводородов, привели к предположению, что гексафенилэтан в растворах диссоциирует на свободные трифенилметильные радикалы:



Последние и реагируют с O_2 , J_2 , NO и т. п.:



Предположение о диссоциации гексафенилэтана и других гексаарилэтанов на триарилметильные радикалы было подтверждено определением молекулярных весов, на основании которых была вычислена степень диссоциации.

Определение кажущихся молекулярных весов гексаарилэтанов криоскопическим методом может быть выполнено лишь с малой степенью точности (ошибка до 10%), тем не менее оно вполне пригодно для качественного сопоставления степеней диссоциации этих соединений.

Как видно из табл. 1, степень диссоциации углеводородов $\text{R}_3\text{C}—\text{CR}_3$ на радикалы $\text{R}_3\text{C}\cdot$ возрастает с увеличением числа ароматических колец.

Степень диссоциации гексафенилэтана на трифенилметил может быть также определена колориметрическим путем, так как сам углеводород бесцветен, а радикал желтого цвета.

В табл. 2 приведены константы диссоциации и теплоты диссоциации гексафенилэтана в различных растворителях.

Несмотря на значительные отличия констант диссоциации, теплота диссоциации гексафенилэтана имеет, по-видимому, во всех растворителях постоянное значение $11,3 \pm 1$ ккал/моль.

Надежным методом определения степени диссоциации гексаарилэтановых соединений считался метод измерения магнитной восприимчивости их растворов.

Таблица 1

Диссоциация соединений типа R_3C-CR_3

Соединение R_3C-CR_3	Процент диссоциации в бензоле при 5° (концентрация 2—3%)
$(CH_3)_3C-C(CH_3)_3$	0
$(C_6H_5)_3C-C(C_6H_5)_3$	2—3
$ \begin{array}{c} C_6H_5 \quad C_6H_5 \\ \diagdown \quad \diagup \\ C_6H_5-C_6H_4-C-C-C_6H_4-C_6H_5^* \\ \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \\ C_6H_5 \quad C_6H_5 \quad C_6H_5 \quad C_6H_5 \end{array} $	15
$ \begin{array}{c} C_6H_5-C_6H_4 \quad C_6H_4-C_6H_5 \\ \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \\ C_6H_5-C_6H_4-C-C-C_6H_4-C_6H_5 \\ \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \\ C_6H_5 \quad C_6H_5 \quad C_6H_5 \quad C_6H_5 \end{array} $	79
$(C_6H_5-C_6H_4)_3C-C(C_6H_4-C_6H_5)_3$	100
$(C_6H_5)_3C-(C_6H_5)_2C-C(C_6H_5)_2-C(C_6H_5)_3$	100
$(O_2N-C_6H_4)_3C-C(C_6H_4-NO_2)_3$	100
$ \begin{array}{c} C_6H_5 \quad C_6H_5 \\ \diagdown \quad \diagup \\ C_6H_5-C-C-C_6H_5 \\ \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \\ (C_6H_5)_2CH \quad CH=C(C_6H_5)_2 \end{array} $	80
$ \begin{array}{c} (CH_3)_3C \quad C(CH_3)_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ C_6H_5-C_6H_4-C-C-C_6H_4-C_6H_5 \\ \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \\ C_6H_5-C_6H_4 \quad C_6H_4-C_6H_5 \end{array} $	74
$ \begin{array}{c} C_6H_5 \quad C_6H_5 \\ \diagdown \quad \diagup \\ C_6H_5-C-C-C_6H_5 \\ \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \\ \alpha-C_{10}H_7 \quad \alpha-C_{10}H_7 \end{array} $	60
$ \begin{array}{c} C_6H_5 \quad C_6H_5 \\ \diagdown \quad \diagup \\ C_6H_5-C-C-C_6H_5 \\ \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \\ \beta-C_{10}H_7 \quad \beta-C_{10}H_7 \end{array} $	33
$(\beta-C_{10}H_7)_3C-C(\beta-C_{10}H_7)_3$	24

* Заместители во всех приведенных соединениях находятся в параположении.

Помимо того что этот метод позволяет надежно отличить диссоциацию на радикалы от диссоциации на ионы*, он применим также для определения степени диссоциации сильно окрашенных веществ.

Степени диссоциации гексафенилэтана в децимолярном бензольном растворе приведены в табл. 3.

Определенные этим методом степени диссоциации гексаарилэтанов, имеющих заместители в параположениях, приведены в табл. 4.

* Свободные радикалы всегда парамагнитны.

Следует, однако, иметь в виду, что измерения магнитной восприимчивости, которые использовались для определения степени диссоциации замещенных этанов, содержат ошибку, обусловленную тем, что диамагнетизм самого свободного радикала не мог быть с достоверностью измерен или оценен [3,4]. Поэтому цифры, приведенные в табл. 3 и 4, могут содержать ошибку до $\pm 50\%$.

В связи с этим обстоятельством исключительно важное значение приобретает метод парамагнитного резонанса (ПМР). Так как явление парамагнитного резонанса свойственно электронам только в парамагнитных объектах, то с помощью метода ПМР можно определить наличие неспаренных электронов непосредственно, не рассматривая при этом диамагнетизм недиссоциированного вещества (см. стр. 44).

Таблица 2

Константы и теплоты диссоциации гексафенилэтана в различных растворителях [2]

Растворитель	Константа диссоциации $K \cdot 10^4$ при 20°	Теплота диссоциации, ккал
Нитрил пропионовой кислоты	1,2	11,1
Этилбензоат	1,67	12,0
Ацетофенон	1,70	11,50
Диоксан	2,5	11,6
Бромбензол	3,7	11,5
Бромистый этилен	3,9	11,4
Бензол	4,1	11,3
Хлороформ	6,9	10,5
Сероуглерод	19,2	11,0

Таблица 3

Степени, константы и теплоты диссоциации гексафенилэтана в децимолярном бензольном растворе, полученные измерением магнитной восприимчивости

Температура, °C	100 α *	Константа диссоциации, K	Теплота диссоциации, ккал
23	2,4	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$11,6 \pm 1,7$
75	8,9	$53 \cdot 10^{-4}$	

* α —степень диссоциации.

Таблица 4

Диссоциация соединений типа $(n\text{-RC}_6\text{H}_4)_3\text{C}-\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{R})_n$ в децимолярном бензольном растворе при 29°

Группа R	C_2H_5	$n\text{-C}_3\text{H}_7$ —	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{CH—}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \text{CH—}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array}$
100- α	17	21	26	27	33	22

Для определения свободных радикалов можно также использовать их свойство катализировать орто-парапереходы у водорода.

Молекулы водорода существуют в орто- и парасостояниях, различающихся тем, что в ортоводородах ядерные спины атомов симметричны, а в параводороде — антисимметричны. Орто- и параводороды имеют небольшое, но заметное отличие в физических свойствах. Состав равновесной смеси ортоводорода и параводорода меняется с температурой. Так, например, содержание параводорода в смеси при 20°K составляет 99,82%, а при комнатной и более высоких температурах достигает минимального значения 25%.

Взаимопревращение параводорода в ортоводород и обратно в обычных условиях в отсутствие катализаторов — очень медленный процесс. Однако некоторые вещества сильно катализируют конверсию даже при очень низких температурах. К ним относятся, например, древесный уголь и никель.

Большой интерес представляет конверсия водорода в условиях гомогенной системы, так как было рассчитано [5], что равновесие должно быстро наступать под влиянием магнитного поля парамагнитных молекул. Опыты подтвердили это предположение. Так, быстрая конверсия происходит в газовой фазе в присутствии таких парамагнитных молекул, как кислород, окись азота и двуокись азота.

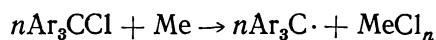
Естественно, что превращение параводорода в ортоводород было использовано для обнаружения свободных органических радикалов, например трифенилметила [6] и некоторых более сложных [7]. Твердые органические радикалы, подобно дифенилпикрилпидразилу [8], также катализируют конверсию параводорода.

Несмотря на то что методика определения радикалов с помощью превращения параводорода несложна, в последние 20 лет она применялась очень редко.

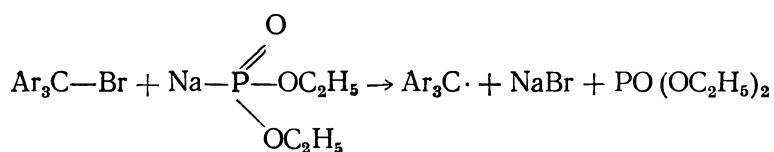
Это обусловлено, по-видимому, двумя причинами: 1) эффективность превращения параводорода в ортоводород под влиянием радикалов определяется очень сложным математическим выражением и 2) чувствительность метода ограничена тем обстоятельством, что медленное превращение параводорода в ортоводород имеет место даже в диамагнитных растворах вследствие взаимодействия водорода с атомами растворителя (особенно водородами), которые обладают ядерными спинами, обуславливающими очень небольшой парамагнетизм.

Препаративное получение триарилметильных радикалов наиболее удобно проводить по методу Гомберга и методу Арбузовых.

Согласно первому из них, на раствор триарилхлорметана в органическом растворителе (эфир, бензол, бензин, сероуглерод, этилацетат) действуют металлом (чаще всего цинком, медью или ртутью):



Метод Арбузовых [9] заключается в восстановлении триарилбромметана диэтилфосфитом натрия:



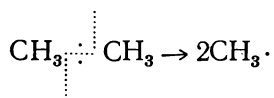
Свободные триарилметильные радикалы могут быть также получены восстановлением триарилгалогидметанов или триарилкарбинолов в сильно кислой среде с помощью двухлористого ванадия, треххлористого титана и двухлористого хрома [10].

ПРИЧИНЫ ОБРАЗОВАНИЯ И УСТОЙЧИВОСТИ СВОБОДНЫХ ТРИАРИЛМЕТИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ

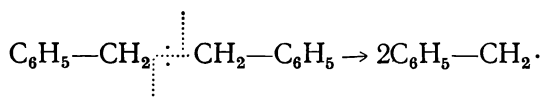
Классические теоретические представления органической химии не могли быть использованы для объяснения образования и существования свободных радикалов, подобных трифенилметилу. Существование и свойства последних не удавалось объяснить и при применении классических электронных представлений.

Выяснение этих вопросов оказалось возможным только тогда, когда были приняты во внимание квантовомеханические свойства электронов.

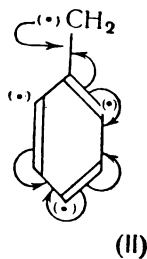
Как известно, для гомолитического разрыва углерод-углеродной связи необходимо затратить большую энергию*. Так, например, для разрыва молекулы этана на два метильных радикала необходимо затратить 84,2 ккал/моль



Однако энергия такого разрыва углерод-углеродной связи может быть понижена в том случае, если с углеродными атомами (связь между которыми должна разорваться) связаны ароматические радикалы. Так, для разрыва С—С-связи в симметричном дифенилэтано уже требуется лишь 68 ккал/моль



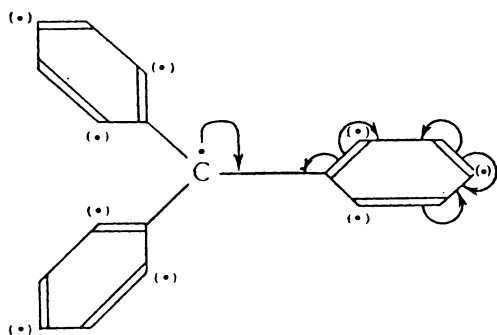
Столь заметное понижение энергии разрыва связи в дифенилэтано сравнительно с этаном объясняется тем, что образующийся во втором случае радикал бензил обладает меньшей энергией, чем радикал метил, образующийся в первом случае. Такое снижение энергии можно понять, если иметь в виду возможность сопряжения нечетного электрона метиленовой группы с π -электронами бензольного кольца:



* Энергии диссоциации связей углерод — элемент (С — Х) см. в табл. 5 и 6 (стр. 668 Приложений).

В результате электронное облако валентного электрона не сосредоточено на углероде метиленовой группы, а рассредоточено фактически на четырех углеродных атомах. Это обстоятельство и является причиной пониженной энергии, так как большая энергия свойственна радикалам с валентным электроном, локализованным на одном углеродном атоме (типа метила, этила).

Если в радикале бензиле оба водородных атома метиленовой группы заместить на фенильные группы, то следует ожидать еще большего рассредоточения валентного электрона и, следовательно, еще большего снижения свободной энергии получаемого таким образом радикала — трифенилметила, так как в трифенилметиле валентный электрон может взаимодействовать с π -электронами всех трех бензольных колец (таким образом, как это изображено ниже только для одного кольца; каждая стрелка показывает смещение одного электрона):

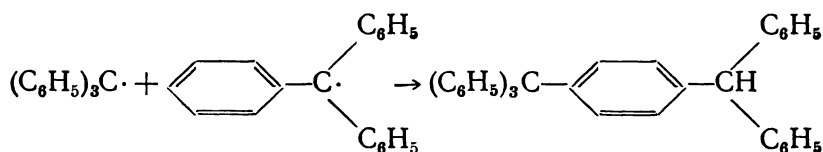


Естественно, что энергия разрыва $C-C$ -связи, приводящего к образованию трифенилметильных радикалов, должна быть еще более низкой, чем при разрыве связи у дифенилэтана. И действительно, для разрыва $C-C$ -связи у гексафенилэтана требуется затратить лишь около 11—12 ккал/моль. Столь небольшая энергия диссоциации приводит к тому, что гексафенилэтан легко диссоциирует на трифенилметильные радикалы.

Большие возможности взаимодействия валентного электрона трифенилметила с π -электронами бензольных колец (рассредоточение электронного облака) являются причиной того, что трифенилметил по своей реакционной способности несколько не похож на такие радикалы, как метил и этил, где валентный электрон локализован на одном углеродном атоме. Если радикалы типа метила и этила, способные существовать лишь в течение очень короткого времени, энергично реагируют с огромным числом различных веществ вплоть до благородных металлов, то радикалы типа трифенилметила характеризуются определенной химической инертностью, легко взаимодействуют только с наиболее энергичными реагентами (кислород, галоиды, окись азота и т. п.).

Из изложенного следует, что в трифенилметиле определенную «радикальную активность» должны проявлять орто- и особенно (в связи с отсутствием пространственных препятствий) парауглеродные атомы бензольных колец.

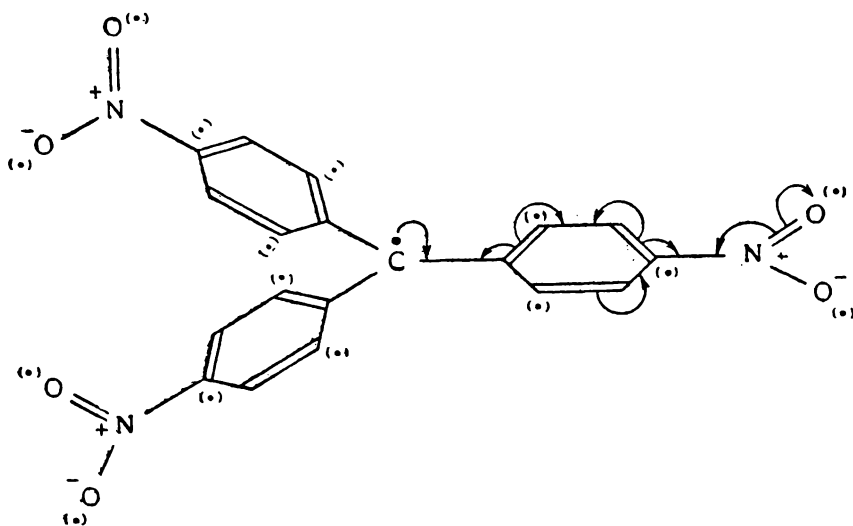
Экспериментальным подтверждением такого вывода может служить образование *n*-бензгидрилтетрафенилметана из трифенилметильных радикалов:



В только что приведенной реакции трифенилметил реагирует с радикальным реагентом (трифенилметилом) именно парауглеродным атомом.

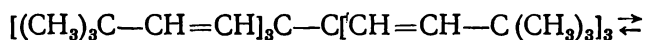
Устойчивость триарилметильных радикалов существенно зависит от природы арильных групп. В общем случае с увеличением возможностей рассредоточения электронного облака валентного электрона устойчивость свободных радикалов возрастает. Так, например, гексафенилэтан диссоциирован в бензоле (концентрация 2—3%) при 5° на 2—3%, а гекса-*n*-бифенилэтан и декафенилбутан в тех же условиях диссоциированы с образованием соответственно три-*n*-бифенилметильных и пентафенилэтильных радикалов на 100% (см. табл. 1).

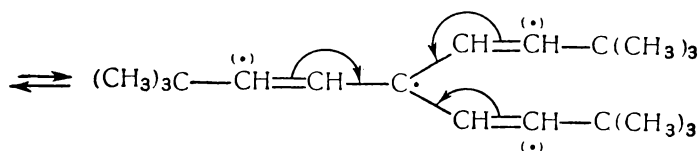
Гекса-*n*-нитрофенилэтан диссоциирован на 100%, так как наличие нитрогруппы (ср. стр. 472) приводит к значительному возрастанию возможностей рассредоточения облака нечетного электрона у свободного радикала:



Пространственные факторы и вес радикалов в большинстве случаев имеют второстепенное значение при диссоциации гексаарилэтанов. Это видно, например, из сравнения степени диссоциации гекса- β -нафтилэтана и гекса-*n*-нитрофенилэтана. Первый из них диссоциирован только на 24%, в то время как второй диссоциирован на 100% даже в твердом состоянии.

На это же указывает способность к диссоциации гекса-(*трет*-бутилвинил)этана:





Несомненно, что пространственные факторы оказывают определенное влияние на легкость образования и свойства триарилметильных радикалов. Уже простейший из них, трифенилметил, имеет не плоское, а «пропеллерное» строение.

Пространственные факторы приобретают исключительно важное значение в том случае, когда гексаарилэтаны имеют заместители в ортоположениях.

Влияние пространственных факторов можно видеть из степени диссоциации замещенных гексафенилэтанов, приведенных в табл. 5.

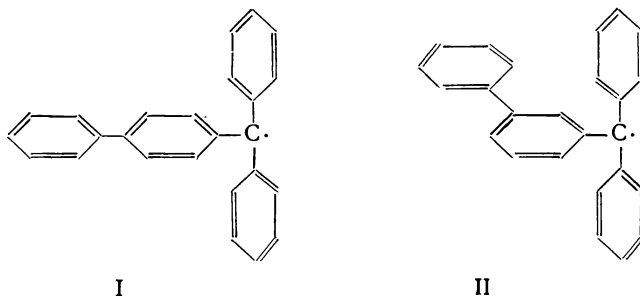
Таблица 5

Степень диссоциации замещенных гексафенилэтанов в децимолярном бензольном растворе, определенная измерением магнитной восприимчивости [11]

Вещество	Процент диссоциации $100 \cdot \alpha$
$[n\text{-C}_6\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}]_2$	5
$[n\text{-(CH}_3)_2\text{CH-C}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}]_2$	8—10
$[o\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}]_2$	25
$[o\text{-C}_2\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}]_2$	33
$[n\text{-C}_6\text{H}_5\text{-C}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}]_2$	12
$[m\text{-C}_6\text{H}_5\text{-C}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}]_2$	13
$[\alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}]_2$	54
$[o\text{-C}_2\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{C}_6\text{H}_5\text{C}]_2$	82
$[(n\text{-C}_6\text{H}_5\text{-C}_6\text{H}_4)_2\text{C}_6\text{H}_5\text{C}]_2$	18

Из таблицы видно, что две этильные группы в ортоположениях в большей мере влияют на степень диссоциации, чем добавочные четыре бензольных кольца в параположениях.

О сравнимой роли влияния пространственных факторов по отношению к влиянию электронных факторов свидетельствует поведение ди-*m*-бифенилтетрафенилэтана и ди-*n*-бифенилтетрафенилэтана. Если бы электронные факторы были определяющими, то последнее соединение было бы диссоциировано в большей степени ввиду того, что в образующемся свободном радикале I имеются большие возможности рассредоточения электронного облака неспаренного электрона сравнительно с радикалом II

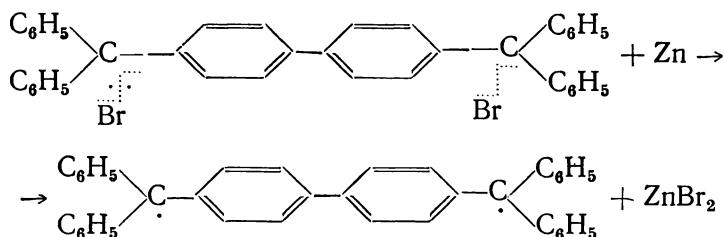


Однако в действительности [12] оба упомянутых замещенных этана диссоциируют в бензольном растворе при 25° приблизительно одинаково: на 11—14%.

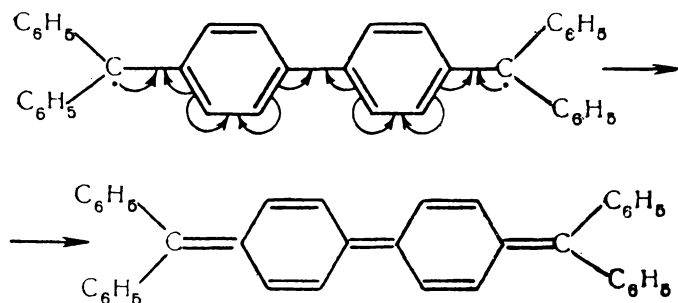
Таким образом, в общем случае легкость образования и свойства триарилметильных радикалов обусловлена не только особенностями их электронного строения, но и пространственными факторами.

Ряд интересных особенностей проявляют бирадикалы.

При действии цинка на дибромид *n, n'*-дибензгидрилбифенила можно было бы ожидать образования соответствующего парамагнитного бирадикала



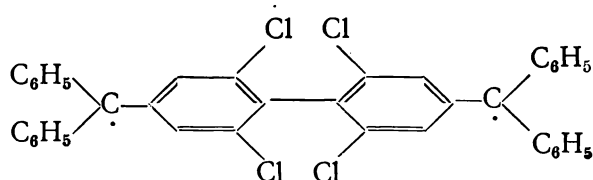
Однако в действительности при этом образуется углеводород Чичибабина, практически лишенный парамагнитных свойств [13]. Это объясняется тем, что электронные облака двух неспаренных электронов и π -электронов, оси которых могут расположиться параллельно (или быть близкими к такому расположению), взаимодействуют друг с другом так, что валентные электроны также участвуют в образовании связей:



Следует отметить, что углеводород Чичибабина катализирует ортопарапревращение водорода [14]. Эта аномалия стала понятной после того, как углеводород Чичибабина был изучен методом парамагнитного резонанса [15], точность которого значительно превышает точность обычных измерений магнитной восприимчивости. При этом оказалось, что углеводород существует на 4—5% в бирадикальной форме.

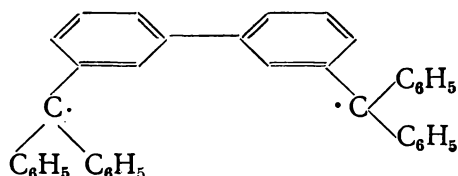
В случае нарушения копланарного расположения бензольных колец спаривание нечетных электронов становится невозможным.

Так, у тетрахлорпроизводного углеводорода Чичибабина



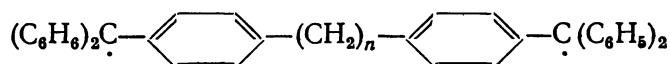
атомы хлора препятствуют плоскостному расположению молекулы, вследствие чего изображенное выше соединение является настоящим парамагнитным бирадикалом.

По другой причине способен существовать углеводород Шленка:



У этого бирадикала ничто не препятствует плоскостному расположению молекулы, однако оба валентных электрона не взаимодействуют друг с другом, ибо заместители, расположенные в метоположении, не оказывают заметного влияния друг на друга. На эту особенность сопряженных систем указывалось ранее (стр. 87).

Способны к существованию также бирадикалы следующей общей формулы:



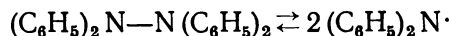
В этом случае трифенилметильные системы разделены цепью насыщенных атомов углерода, через которую не может быть осуществлено взаимодействие неспаренных электронов.

СВОБОДНЫЕ РАДИКАЛЫ С АЗОТОМ И КИСЛОРОДОМ

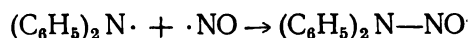
Наряду с радикалами, неспаренный электрон у которых находится на атоме углерода, известны достаточно устойчивые радикалы и других элементов. Таковы, например, органические радикалы азота и кислорода. У всех таких радикалов атом, несущий валентный электрон, связан с ароматическими ядрами, вследствие чего приведенное объяснение образования и свойств триарилметильных радикалов применимо и для устойчивых радикалов других элементов.

Примерами радикалов с азотом могут служить радикалы диарил-азота, гидразильные радикалы и дифенилоксид азота.

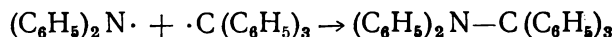
Тетрафенилгидразин по ряду свойств напоминает гексафенилэтан. Он представляет собой бесцветное кристаллическое вещество, устойчивое при хранении. Однако при нагревании его растворов происходит диссоциация с образованием окрашенных в зеленый цвет радикалов дифенилазота [16]:



Дифенилазот, подобно трифенилметилу, очень быстро реагирует с окисью азота с образованием нитрозодифениламина:



Радикальный характер дифенилазота подтверждается и его реакцией с трифенилметилом, в результате которой образуется третичный амин:



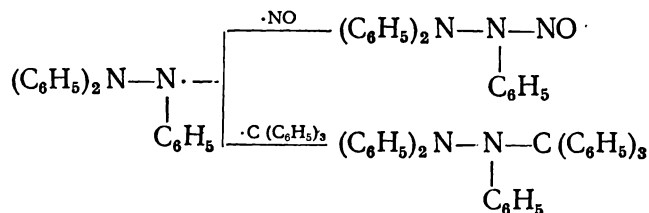
В отличие от трифенилметила, дифенилазот не реагирует ни с кислородом, ни с йодом. Это, по-видимому, связано с тем, что такие реакции эндотермичны и приводят к образованию неустойчивых продуктов.

Тенденция к диссоциации по связи N—N наиболее ярко выражена в ряду тетразанов [17], получаемых окислением триарилгидразинов:

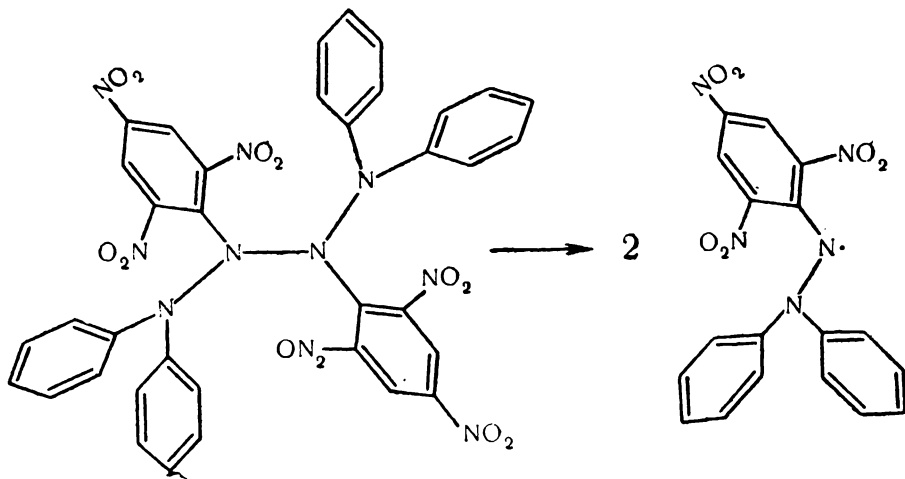


Диссоциация гексафенилтетразана происходит уже при комнатной температуре.

Трифенилгидразил мгновенно реагирует с окисью азота и медленно — с трифенилметилом:



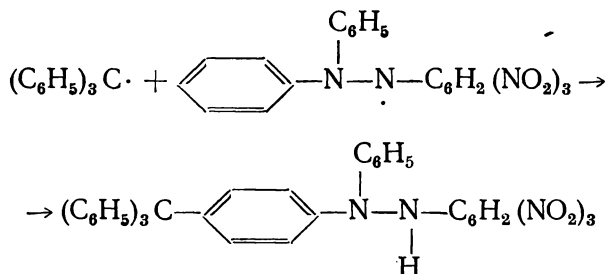
Ди-пикрил-тетрафенилтетразан полностью диссоциирует на 2,2-дифенил-1-пикрилгидразильные радикалы:



Столь легкой диссоциации благоприятствуют как пространственные факторы, так и особенно большие возможности рассредоточения электронного облака в образующемся радикале.

Существование дифенилпикрилгидразила доказано криоскопическими измерениями, измерениями магнитной восприимчивости [18] и спектрами электронного парамагнитного резонанса [19]. В настоящее время дифенилпикрилгидразил часто используется в качестве стандарта при определении магнитных свойств радикалов [15].

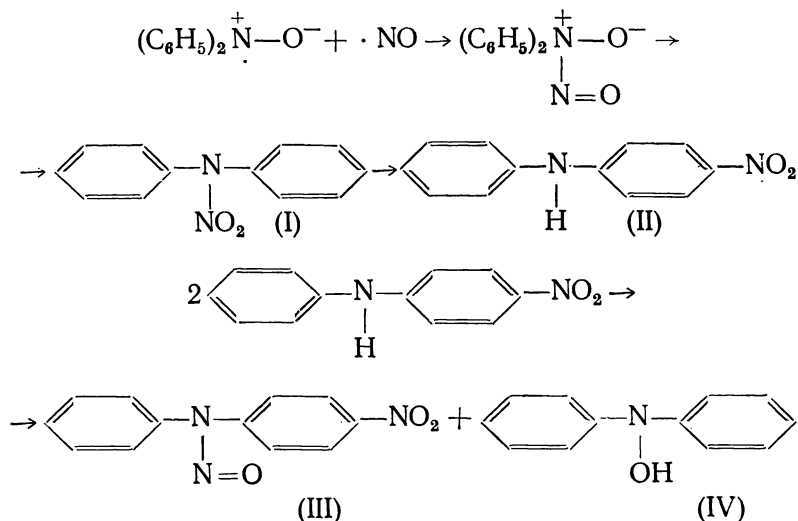
Химия дифенилтикрилгидразида пока еще изучена недостаточно [20]. В случае реакции с трифенилметилом структура образующегося вещества установлена



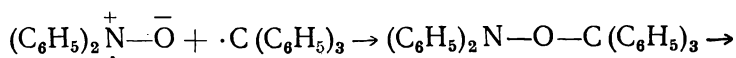
Трифенилметил не связывается с азотом, но вступает в паразоложение бензольного кольца.

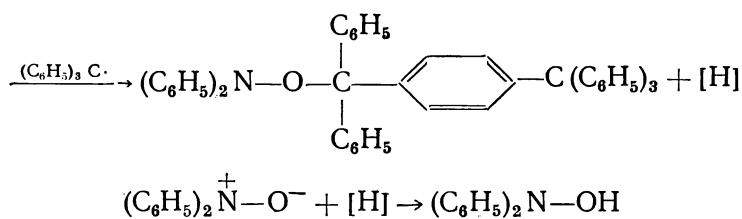
Оксид дифенилазота $\text{C}_6\text{H}_5\text{—N}^+(\text{C}_6\text{H}_5)\text{—}\ddot{\text{O}}\text{:}^-$ можно получить вымораживанием темно-красной реакционной смеси, образующейся при окислении дифенилгидроксиламина [21]. Измерение молекулярного веса показывает, что оксид дифенилазота — радикал, не ассоциирующий даже при очень низких температурах. Он мгновенно реагирует с окисью азота.

Образующийся при этом N-нитроамин (I) претерпевает перегруппировку, превращаясь в паранитродифениламин (II) (механизм см. глава IX, стр. 598). Последний диспропорционирует в N-нитрозо-паранитродифениламин III и дифенилгидроксиламин IV:



Мгновенно протекающая реакция окиси дифенилазота с трифенилметилом также приводит к образованию бесцветных веществ:

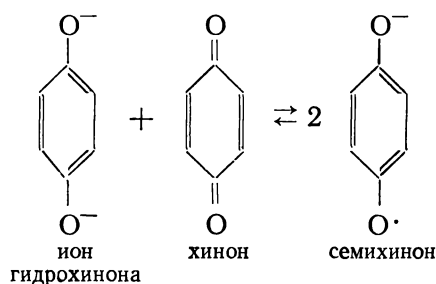




Семихиноны *. Семихиноны могут служить примером стабильных свободных органических радикалов с неспаренным электроном на кислороде.

Семихиноны являются промежуточными соединениями при окислении гидрохинонов или при восстановлении хинонов в щелочной среде.

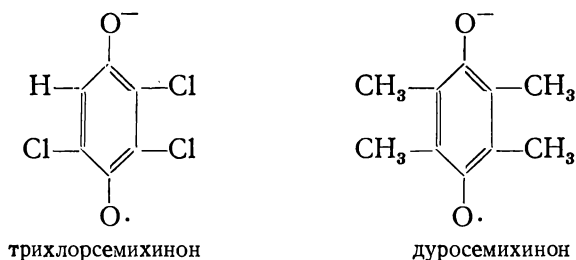
На большом числе примеров надежно установлено существование следующего равновесия:



Семихиноны были изучены при помощи парамагнитной восприимчивости [23], потенциометрического титрования и спектров поглощения, но особенно успешно при помощи метода электронного парамагнитного резонанса [24].

В приведенной выше формуле оба кислорода неравноценны (один несет отрицательный заряд, а другой — неспаренный электрон).

В действительности, по-видимому, неспаренный электрон (так же как и отрицательный заряд) в равной мере принадлежит обоим кислородным атомам. Сверхтонкая структура спектров ЭПМР (например, в случае трихлорсемихинона и дуросемихинона)

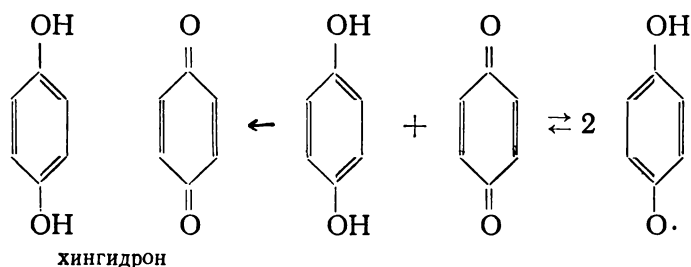


определенно указывает на значительную делокализацию неспаренного электрона.

Таким образом, семихиноны имеют симметричное строение, при котором оба кислорода имеют одинаковую электронную плотность.

* Обзоры см. [22].

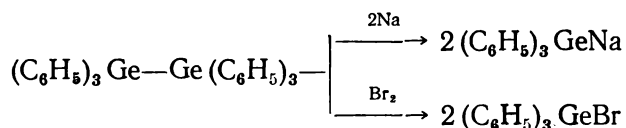
Следует иметь в виду, что в кислом растворе семихиноны неустойчивы и равновесие сдвинуто нацело влево:



Молекулярные комплексы гидрохинонов с хинонами — хингидроны диамагнитны.

О МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ СВОБОДНЫХ РАДИКАЛАХ

Металлоорганические соединения типа $\text{Ar}_3\text{Me—MeAr}_3$ аналогично гексафенилэтану в ряде случаев легко реагируют с натрием, а также с йодом и другими галоидами



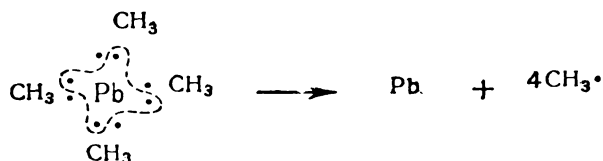
Гексафенилдистаннан $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Sn—Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ окисляется кислородом воздуха. металлоорганические соединения жирного ряда, подобно гексаметилдистаннану $(\text{CH}_3)_3\text{Sn—Sn}(\text{CH}_3)_3$, также легко реагируют с кислородом, серой, йодом и металлическим натрием. Некоторые из указанных соединений имеют кажущиеся низкие молекулярные веса. Все эти свойства, по-видимому, указывают на возможность диссоциации с образованием свободных металлоорганических радикалов:



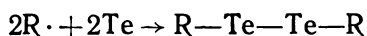
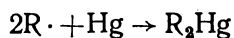
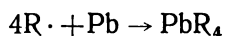
Однако измерение магнитной восприимчивости показало [25], что все металлоорганические соединения германия, олова и свинца, которые считались способными диссоциировать на свободные радикалы, обладают только диамагнитными свойствами. Таким образом, свободные металлоорганические радикалы до сих пор неизвестны. Возможное объяснение отсутствия диссоциации соединений типа гексафенилдистаннана на радикалы заключается в том, что объемы атомов олова значительно больше объемов атомов углерода. Поэтому объемистые фенильные радикалы легко могут быть связаны с центральными атомами металлов без создания значительного пространственного напряжения, и без значительного ослабления центральной связи металл—металл. Высокая реакционная способность металлоорганических соединений $\text{R}_3\text{Me—MeR}_3$ может быть объяснена малой энергией связи металл—металл.

СВОБОДНЫЕ АЛИФАТИЧЕСКИЕ РАДИКАЛЫ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ *

Панет получил свободные метильные [27] и этильные радикалы [28] нагреванием тетраметил- (соответственно тетраэтил) свинца:



Вследствие наличия локализованного неспаренного электрона на углеродном атоме (а следовательно, высокой энергии) метильный и этильный радикалы существуют всего лишь 0,001 секунды и обладают чрезвычайно высокой реакционной способностью. При комнатной температуре они реагируют с самыми различными металлами, давая металлоорганические соединения:

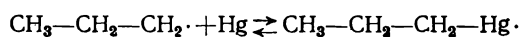
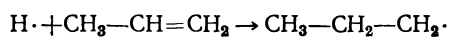
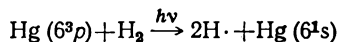


При взаимодействии свободных метильных и этильных радикалов с металлическим мышьяком образуются соединения типа AsR_3 , $\text{R}_2\text{As}-\text{AsR}_2$ и AsR_5 ; с сурьмой — соединения типа SbR_3 и $\text{R}_2\text{Sb}-\text{SbR}_2$; с висмутом — BiR_3 и $\text{R}_2\text{Bi}-\text{BiR}_2$.

При термическом разложении тетраалкильных соединений свинца не удается получить каких-либо высших алкильных радикалов, например пропила или бутила при разложении тетрапропил- и тетрабутилсвинца. По-видимому, высшие алкильные радикалы в условиях эксперимента распадаются с образованием метильных или этильных радикалов.

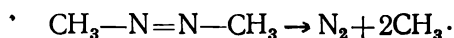
Однако при комнатной температуре эти радикалы, в частности пропил, по-видимому, существуют.

Так, например, при облучении ультрафиолетовым светом смеси паров ртути, водорода и пропилена происходит следующая реакция [29]:



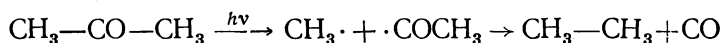
Кроме пиролиза и фотолиза металлоорганических соединений свободные алкильные радикалы могут быть получены пиролизом и фотолизом ряда других органических веществ.

Так, например, свободный радикал метил с количественным выходом образуется при нагревании азометана до 400°.



* Подробно см. [26].

При разложении паров альдегидов и кетонов ультрафиолетовым светом также образуются свободные радикалы, например*:

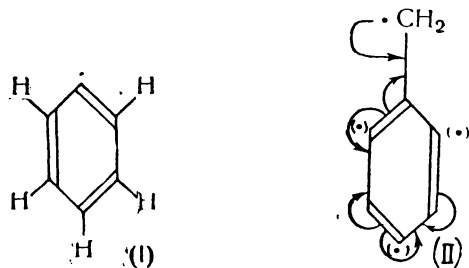


Свободные радикалы возникают также при фотолизе алкилгалогенидов.

Образование метиленового бирадикала при распаде диазометана было доказано при помощи метода зеркал: при распаде диазометана образуются активные частицы, реагирующие с зеркалами из селена, теллура, мышьяка или сурьмы. Однако они не действуют, в отличие от метильных радикалов, на зеркала из цинка, кадмия или свинца.

СВОБОДНЫЕ АРОМАТИЧЕСКИЕ РАДИКАЛЫ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ

Свободный фенильный радикал (I) имеет неспаренный электрон, по-видимому, в значительной степени локализованный на одном атоме углерода, так как у него нет возможностей для рассредоточения облака этого электрона подобно тому, как это, например, имеет место у радикала бензила (II):



В связи с этим фенил должен иметь столь же большую энергию и столь же короткий период существования, как метильный и этильный радикалы.

Естественно, поэтому, что Панету и сотр. не удалось открыть присутствия C_6H_5 при пиролизе тетрафенилолова, в то время как бензил легко был обнаружен при пиролизе тетрабензилолова.

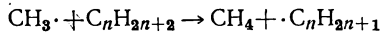
Очень кратковременное существование фенильного радикала в газовой фазе было доказано при фотолизе ацетофенона.

СВОБОДНЫЕ РАДИКАЛЫ В ЖИДКОЙ ФАЗЕ

ПРЕДПОЛОЖЕНИЕ О ВОЗНИКНОВЕНИИ КРАТКОВРЕМЕННО СУЩЕСТВУЮЩИХ РАДИКАЛОВ В РАСТВОРАХ

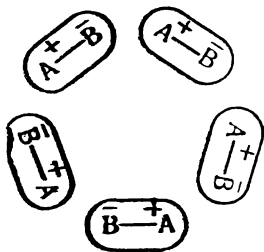
Гомолитический распад единичной молекулы, т. е. газовой частицы, происходит легче, чем гетеролитический, ибо в случае гетеролити-

* При проведении этой реакции с парафином вместо этана образуется метан, растворитель теряет эквивалент водорода, взаимодействуя с метильными радикалами:



ческого расщепления необходима значительная энергия для преодоления электростатических сил. Поэтому газовые реакции в большинстве своем идут по гомолитическому типу.

Картина, однако, меняется при проведении органических реакций в растворах, где молекулы расположены близко друг от друга, вследствие чего нельзя пренебрегать их взаимодействием. Так, например, электрическая поляризация связи А—В может быть значительно повышена путем образования замкнутых цепей полярных молекул.



Таким образом, у растворенных веществ энергия, требуемая для гетеролитического разрыва, может стать много меньшей, чем таковая для гомолитического разрыва, и, действительно, в огромном большинстве органические реакции в растворах протекают гетеролитически.

Однако ряд явлений, открытых исследователями при изучении органических реакций в растворах, ни при каких обстоятельствах не мог быть объяснен ионными механизмами. Особенно много таких фактов стало известно начиная с 30-х годов нашего века. Необходимость объяснения этих фактов, число которых непрерывно возрастало, послужила причиной допущения того, что в ряде случаев при проведении реакций в растворах могут образоваться и образуются обычно кратко-временно существующие свободные радикалы.

В результате многочисленных исследований возникла новая область органической химии, которая с полным правом может быть названа химией свободных радикалов в растворах.

Следует отметить, что специфические особенности свободных радикалов в растворах (кратковременность существования, а главное параллельное протекание многих реакций) в подавляющем большинстве случаев обусловили значительные затруднения при исследованиях физико-химическими методами (например, измерение магнитной восприимчивости). Таким образом, прямых методов обнаружения и идентификации кратко-временно существующих радикалов в растворах в настоящее время еще нет. С открытием электронного парамагнитного резонанса химики получили важный физический метод изучения свободных радикалов, однако метод ЭПМР неприменим к большинству свободнорадикальных реакций в растворах в связи с тем, что концентрации свободных радикалов в этих случаях чрезвычайно низки.

Поэтому в настоящее время главным критерием существования свободных радикалов в растворах и методом изучения свойств служит исследование конечных продуктов реакций.

В связи с этим изложенный далее материал о свободных радикалах в жидкой фазе будет классифицирован по типам реакций, в ходе которых образуются кратко-временно существующие алкильные или арильные радикалы.

РАЗЛОЖЕНИЕ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

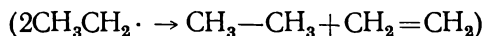
Термическое и фотохимическое разложение металлоорганических соединений жирного ряда. Термическое разложение различных элементорганических соединений происходит при разных температурах, начиная от температур значительно ниже 0° (металлоорганические соединения меди, серебра) и кончая температурами выше 500° (кремнийорганические соединения). Для весьма широкого круга металлоорганических соединений разложение это происходит, видимо, по одной и той же схеме, установленной Панетом на примере пиролиза тетраметил- и тетраэтилсвинца



Здесь электроны, осуществляющие ковалентные связи, разъединяются, причем образуются свободные радикалы с их нечетными электронами*.

Тетраалкилсвинец не такое удобное вещество для получения свободных радикалов в растворах, как в парах, так как он не разлагается ниже 200° .

При изучении реакции тетраэтилсвинца с жидкими углеводородами при $200\text{--}270^\circ$ было показано, что радикал этил, отрывая атом водорода от растворителя, гидрогенизуется до этана и, кроме того, претерпевает диспропорционирование до этана и этилена



причем значительное количество этилена превращается в высококипящие углеводороды вследствие полимеризации.

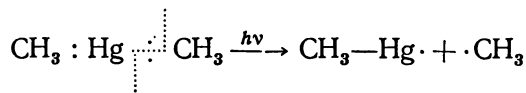
Парафиновые углеводороды (включая циклопарафины) и олефины дегидрируются легко, но ароматические углеводороды не реагируют с этильным радикалом при температурах ниже 300° .

Метиленовая и метиновая группы отдают водород легче, чем метильная группа.

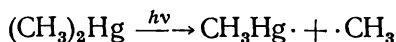
Олефиновые углеводороды (циклогексен, гептен) легче реагируют с потерей водорода, нежели с образованием продуктов присоединения.

Г. А. Разуваев с сотр. [31] изучил фотохимическое разложение диметилртути в органических растворителях.

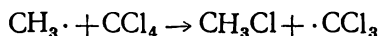
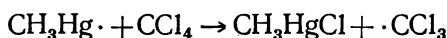
Первичной реакцией является отрыв одной метильной группы



Образование радикала $\text{CH}_3\text{Hg}\cdot$ доказывается его реакциями с галоидсодержащими растворителями. Так, например, при фотолизе диметилртути в четыреххлористом углероде образуется метилмеркурхлорид, хлористый метил и гексахлорэтан. Образование этих продуктов реакции можно объяснить следующей схемой:



* Подробно о механизме термического распада тетраэтилсвинца см. [30].

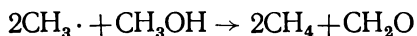
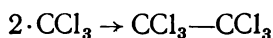
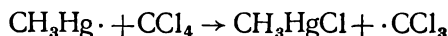


При фотолизе диметилртути в хлороформе имеет место образование метилмеркурхлорида, гексахлорэтана и метана.

В растворителях, не содержащих галоида, метилртуть распадается далее на ртуть и радикал метил.

Метильные радикалы, образующиеся при фотолизе диметилртути, не реагируют с бензолом.

При облучении диметилртути, растворенной в смеси метилового спирта и четыреххлористого углерода, образующиеся радикалы $\text{CH}_3\text{Hg}\cdot$ и $\text{CH}_3\cdot$ реагируют избирательно, каждый с определенной составной частью растворителя:

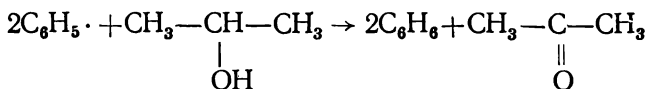
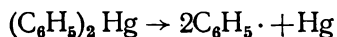


Образование подобных продуктов реакции показывает, что радикалы $\text{CH}_3\text{Hg}\cdot$ и $\text{CH}_3\cdot$ должны существовать в растворе как кинетически независимые частицы достаточное время, чтобы встретиться с молекулой соответствующего компонента растворителя.

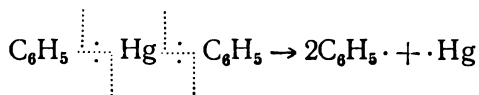
Термическое разложение металлоорганических соединений ароматического ряда. При изучении термического разложения ртутноорганических соединений Г. А. Разуваевым и М. М. Котоном [32] были получены первые данные относительно возникновения свободных арильных радикалов в растворах.

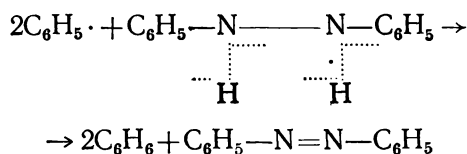
Авторы показали, что при кипячении растворов дифенилртути в веществах, легко отдающих водород, всегда образуется бензол, металлическая ртуть и соответствующий продукт дегидрирования растворителя. Так, разложение дифенилртути в присутствии пропилового, изопропилового спиртов, бензгидрола дает бензол, ртуть и соответственно пропионовый альдегид, ацетон и бензофенон.

Авторы высказали далее предположение, что распад фенильных производных ртути, свинца и олова идет с промежуточным образованием свободного радикала фенила, который легко вступает в различные реакции, например:



Реакция дифенилртути с гидразобензолом, проводимая при 150° в лигроине, сопровождалась образованием бензола, металлической ртути и азобензола:



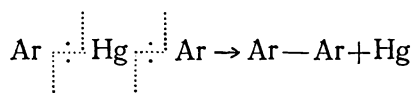


Взаимодействие дифенилртути с изопреном, дивинилом, псевдобутиленом, пирролом при 250—300° протекает с выделением металлической ртути и образованием высокополимерных продуктов реакции. Бензола при этом не получается, так как образовавшийся радикал фенил реагирует с неопределенным соединением, инициируя его цепную полимеризацию.

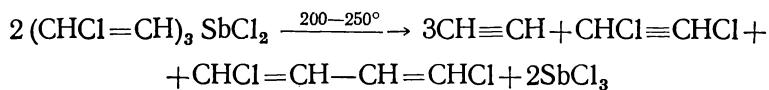
Большинство из приведенных реакций не идет для дибензилртути; последняя чаще всего дает дибензил. Эта особенность дибензилртути объясняется сравнительно небольшой энергией радикала бензила (сравнительно с фенилом), а следовательно, его относительно малой реакционной способностью и достаточной устойчивостью, что и является причиной его димеризации, а не реакции с растворителем.

Радикал фенил, обладающий высокой реакционной способностью, немедленно реагирует с растворителем, вследствие чего образования дифенила не наблюдается.

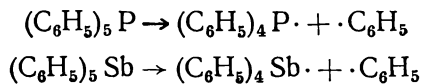
Биарилы образуются при нагревании полных ртутноорганических соединений в отсутствии растворителя



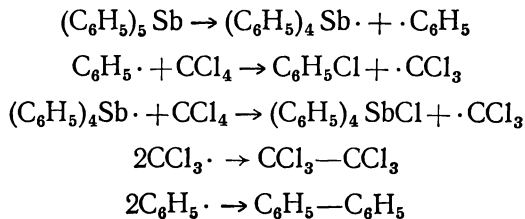
Как показано А. Н. Несмеяновым и А. Е. Борисовым [33], при разложении двуххлористой трихлорвинилсурьмы в отсутствие растворителя образуется 1,4-дихлорбутadiен-1,3. Это вещество, по-видимому, также является продуктом димеризации образующихся хлорвинильных радикалов



Свободные арильные радикалы образуются также при термическом разложении пентафенилфосфора и пентафенилсурьмы в растворах [34]:

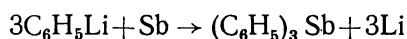
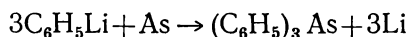
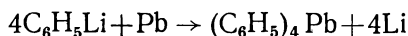
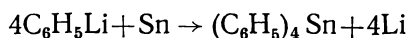
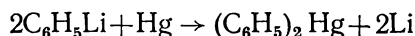
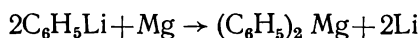


Так, например, распад пентафенилсурьмы в четыреххлористом углероде, при котором образуются тетрафенилстибонийхлорид, хлорбензол и дифенил, может быть представлен следующей схемой:

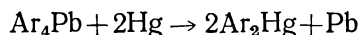
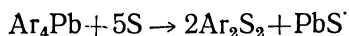
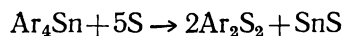
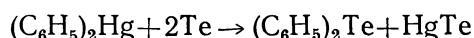
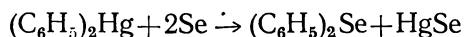
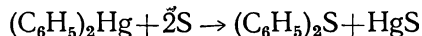
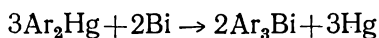
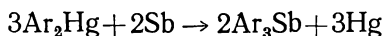
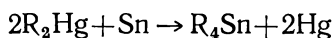
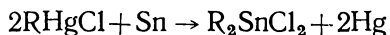
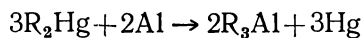
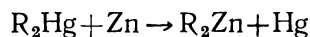
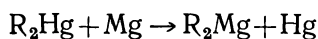
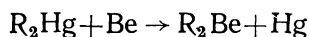
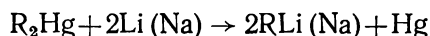


Образование фенилрадикалов в реакциях этого типа было подтверждено с помощью дифенилпикрилгидразида.

По-видимому, гомолитический тип разрыва связей углерод—металл имеет место в многочисленных обменных реакциях металлоорганических соединений с металлами (и некоторыми неметаллами), протекающих при длительном нагревании. Ряд таких реакций для литийорганических соединений открыт К. А. Кочешковым и Т. В. Талаевой [35]:

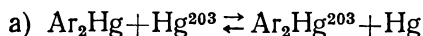


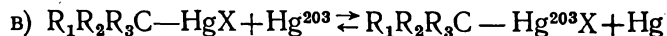
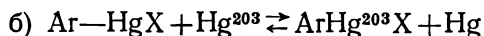
Многие аналогичные реакции, особенно характерные для ртутноорганических соединений, известны давно и лежат в основе одного из важных методов синтеза металлоорганических соединений:



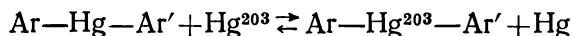
Следует иметь в виду, что отнюдь не во всех вышеприведенных гомолитических реакциях радикалы образуются как кинетически независимые частицы.

По крайней мере для случаев гомолитических реакций изотопного обмена следующих типов:





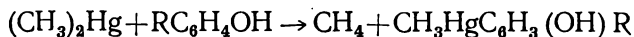
совершенно определенно доказано [36—40], что свободные радикалы не образуются. Реакции эти легко идут при таких мягких условиях, которые исключают возможность термического разложения ртутноорганических соединений с образованием свободных радикалов. Реакция типа (в) протекает со строгим сохранением конфигурации у асимметрического атома углерода. Наконец, если проводить изотопный обмен несимметричной диарилртути с радиоактивной ртутью, то образуется только радиоактивное несимметричное соединение



без примеси продуктов диспропорционирования ($\text{Ar}_2\text{Hg}^{203}$ и $\text{Ar}_2'\text{Hg}^{203}$).

Хайн с сотр. [41] считает, что нейтральные фенильные радикалы образуются при разложении солей пентафенилхрома $(\text{C}_6\text{H}_5)_5\text{CrX}$, являющихся сильными восстановителями и легко теряющих одну фенильную группу.

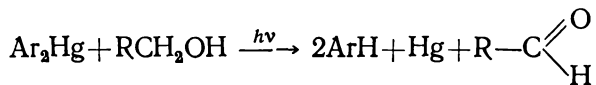
Реакции металлирования фенолов с помощью диметилртути и дифенилртути, изученные М. М. Котоном [42]



по всей вероятности, также представляют собой гомолитические процессы, что подтверждает, например, образование 3-метилртути-4-нитрофенола при взаимодействии диметилртути с *n*-нитрофенолом. Если бы эта реакция была не радикальной, а электрофильной, следовало бы ожидать образования 2-метилртути-4-нитрофенола в соответствии с правилами ориентации при реакциях электрофильного замещения в бензольном кольце.

Фотохимическое разложение металлоорганических соединений ароматического ряда. Фотохимические реакции ароматических металлоорганических, преимущественно ртутноорганических, соединений были подробно изучены главным образом Г. А. Разуваевым с сотр.

Фотохимические реакции ртутноорганических соединений типа Ar_2Hg со спиртами протекают по уравнению



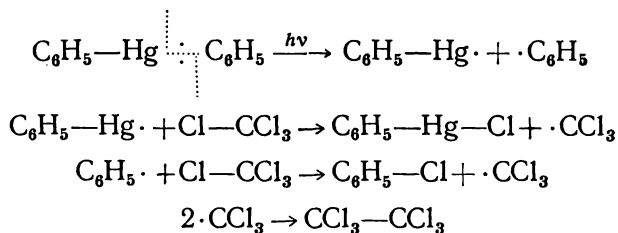
т. е. идут так же, как и термические реакции диарилртути со спиртами.

При фотореакции дифенилртути с 2,2,4-триметилпентаном, толуолом, этиловым эфиром, этилцеллозольвом, ацетоном и этилформиатом во всех случаях образуется бензол и металлическая ртуть. Реакции с различными растворителями резко отличаются по скорости.

Как известно, дифенил- и дитолилртуть не реагируют с галоидопроизводными углеводов даже при многосуточном кипячении реакционных смесей. Реакция не имеет места также при нагревании дифенилртути с хлороформом и бромформом в запаянных трубках до 130°; с дифенилртутью реагируют только йодоформ с образованием

бензола, фенилмеркурийодида и тетраидэтилена. Такая инертность ртутноорганических соединений объясняется, по-видимому, тем, что в условиях реакции еще не происходит разрыв связи арил—металл с образованием арильных радикалов, так как последние способны легко реагировать с галоидпроизводными углеводородов (стр. 376, 380).

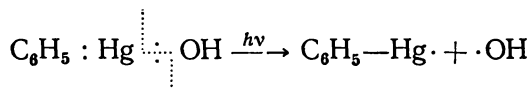
В противоположность вышеизложенному, диарилртуть легко реагирует с галоидпроизводными углеводородов при облучении реакционной смеси ультрафиолетовым светом. При фотолизе дифенилртути в четыреххлористом углероде образуются фенилмеркурхлорид, хлорбензол и гексахлорэтан. Реакция идет, по-видимому, по следующей схеме:



Фотореакция дифенилртути с трихлорэтиленом протекает легко с образованием фенилмеркурхлорида и бензола, из чего следует, что наличие двойной связи при углероде, связанном с галоидом, не сказывается на скорости реакции. Интересно отметить, что третичный хлористый бутил, имеющий весьма подвижный атом хлора при нуклеофильных реакциях, лишь крайне медленно реагирует с дифенилртутью при облучении*.

Другие диарильные соединения ртути (дитолилртуть, динафтилртуть и т. д.) в фотохимических реакциях ведут себя так же, как и дифенилртуть.

Арилмеркургалогениды не разлагаются даже при длительном облучении. В отличие от них, фенилмеркургидроксид легко реагирует при облучении с различными растворителями. Судя по характеру образующихся веществ, первая стадия заключается в фотолизе $\text{C}_6\text{H}_5\text{HgOH}$ на свободные радикалы



Образующийся гидроксил-радикал во всех случаях отнимает водород от растворителя, образуя воду. Радикал $\text{C}_6\text{H}_5\text{Hg}\cdot$ реагирует с растворителями совершенно так же, как и в случае фотореакций дифенилртути.

Взаимодействие галоидных алкилов с металлами. Реакции галоидных алкилов с металлами, идущие через стадию возникновения нейтральных радикалов и приводящие к образованию металлоорганических соединений, известны уже давно. Однако их механизм мог быть правильно уяснен только сравнительно недавно благодаря успехам, достигнутым химией свободных радикалов с коротким периодом существования.

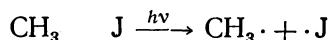
В 1850 г. Франкланд [44] заметил, что йодистый этил взаимодействует с металлической ртутью с выделением газообразных продуктов реакции. Два года спустя он обнаружил [45], что йодистый метил также реагирует с металлической ртутью, причем образуется метилмеркурийодид. Реакция эта идет быстрее на солнечном свете. Этилмеркур-

* О механизме распада дифенилртути в углеводородах см. [43].

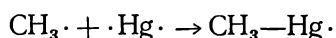
йодид таким путем получить не удалось; вместо него при реакции йодистого этила с ртутью на солнечном свете образуются йодистая ртуть, этан и этилен.

Замечательная реакция йодистых алкилов с металлической ртутью, в свое время приковавшая внимание многих химиков, в настоящее время может быть объяснена следующим образом.

Под влиянием света связь углерод—йод разрывается гомолитически с образованием свободного алкильного радикала и атомарного йода:



Алкильный радикал реагирует с металлической ртутью, с образованием свободного радикала с нечетным электроном у атома ртути (ср. стр. 378):



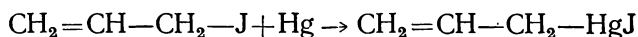
Последний атакует следующую молекулу йодистого алкила, отнимая от нее атом йода и освобождая новый алкильный радикал, способный дальше продолжать цепную реакцию:



Неудачные опыты получения этилмеркурийодида в приведенных выше условиях объясняются разложением этого соединения прямым солнечным светом.

Этилмеркурийодид можно получить при облучении смеси йодистого этила и металлической ртути рассеянным светом, которым конечное ртутноорганическое соединение не разлагается.

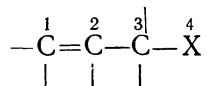
Н. Н. Зинин [46] нашел, что при встряхивании смеси йодистого аллила с металлической ртутью быстро и с хорошим выходом (80—90%) происходит образование аллилмеркурийодида:



При проведении этой реакции не только не требуется специального облучения солнечным светом, но приходится даже разбавлять йодистый аллил этиловым спиртом во избежание слишком бурной реакции.

Столь большая легкость взаимодействия йодистого аллила с металлической ртутью обусловлена следующим обстоятельством.

Известно, что в системах типа



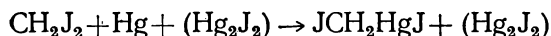
связь С—Х (3, 4) вследствие сопряжения со связью С=С (1, 2) обладает повышенной реакционной способностью. Эта повышенная реакционная способность проявляется, в частности, и в реакциях, сопровождаемых гомолитическим разрывом связи С—Х.

В молекуле йодистого аллила следует ожидать легкого гомолитического разрыва связи углерод—йод под влиянием различных факторов

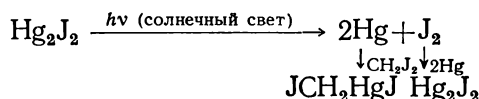
(дневной свет, столкновение с атомами ртути и т. п.). Это создает возможность возникновения в реакционной смеси большого количества аллильных радикалов, которые способны инициировать цепную реакцию йодистого аллила с ртутью.

Наличие же большого количества цепей, естественно, сокращает время, необходимое для протекания реакции.

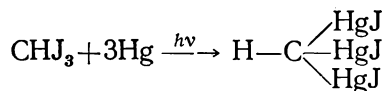
При взаимодействии йодистого метилена и йодоформа с металлической ртутью, при нагревании в запаянной трубке в присутствии йодистой ртути, происходит образование ртутноорганических соединений:



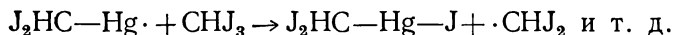
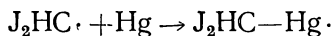
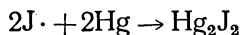
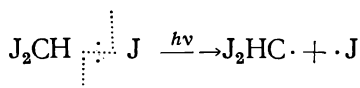
По-видимому, йодистая ртуть в этой реакции служит источником реакционноспособной мелкодисперсной металлической ртути



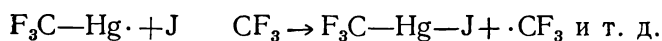
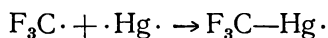
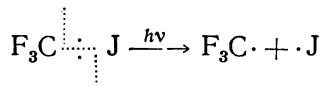
Йодоформ легко реагирует с металлической ртутью на солнечном свете в среде этилового спирта, образуя трижды меркурированный метан:



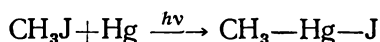
Вряд ли можно сомневаться в том, что обе приведенные реакции протекают через стадию образования свободных радикалов, которые возникают в результате фотолиза или термического распада йодпроизводного, например:



Трифторйодметан при облучении ультрафиолетовым светом реагирует с ртутью с образованием трифторметилмеркурийодида. Реакция протекает через стадию образования трифторметильных свободных радикалов

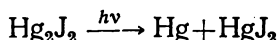


Майнард [47] подробно изучал механизм взаимодействия йодистого метила со ртутью. Он установил, что при проведении реакции

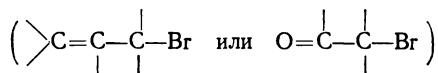


в каждом отдельном случае проходит от 3 до 10 часов, прежде чем в реакционной смеси появляется йодистая метилртуть. Во всех случаях вначале образуется йодистая ртуть и только после этого образование йодистой метилртути начинает идти с заметной скоростью.

Роль йодистой ртути, таким образом, заключается в том, что она, разлагаясь фотохимически, дает мелкодробленную металлическую ртуть, которая и реагирует с йодистым алкилом:

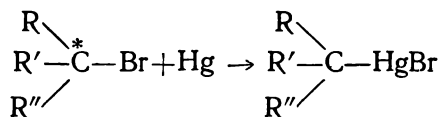


Длительное время считалось, что бромистые алкилы, за исключением бромбензилцианида, а также ароматические йодпроизводные с металлической ртутью не реагируют. Однако оказалось [48], что бромпроизводные, в молекулах которых связь углерод — бром активирована сопряжением с двойной связью



способны реагировать с металлической ртутью, в ряде случаев давая с хорошими выходами ртутноорганические соединения типа R—HgBr .

Реакция бромпроизводных с металлической ртутью является удобным методом синтеза оптически активных ртутноорганических соединений с ртутью при асимметрическом атоме углерода [49]:



Взаимодействие бромформа и четыреххлористого углерода с металлической ртутью ускоряется в присутствии перекиси бензоила (что согласуется с представлением о радикальном характере этих реакций), но не приводит к образованию металлоорганических соединений.

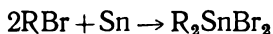
Так, взаимодействие четыреххлористого углерода с ртутью в присутствии перекиси бензоила протекает при температуре кипения CCl_4 по уравнению



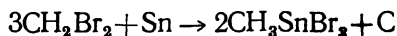
Реакции хлористых (CCl_4 , CHCl_3) и бромистых (CHBr_3 , $\text{CH}_2=\text{CH—CH}_2\text{Br}$) алкилов с ртутью ускоряются также при облучении ультрафиолетовым светом.

Олово, мышьяк, сурьма и некоторые другие металлы способны реагировать с галоидными алкилами (йодистыми, а иногда и бромистыми), давая металлоорганические соединения.

При действии олова на йодистые алкилы в некоторых случаях на солнечном свете при обыкновенной температуре, в других случаях при нагревании до $150\text{—}180^\circ$ образуются смеси соединений R_2SnJ_2 и R_3SnJ . С бромистыми алкилами реакция идет более гладко

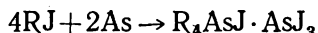


Как показал К. А. Кочешков [50], при нагревании олова с бромистым метилом происходит образование трибромметилолова и углерода



Хлористый метилен, несмотря на 120-часовое нагревание (185—220°), с металлическим оловом почти не реагирует. С йодистым метиленом происходит образование четырехйодистого олова.

Хорошо измельченный мышьяк взаимодействует с избытком йодистого алкила при 150—200° в запаянной трубке с образованием двойного соединения йодистого тетраалкиларсония и трехйодистого мышьяка



Аморфный мышьяк, обладающий большой поверхностью, реагирует с йодистым метилом уже на холоду или при температуре водяной бани с образованием метилдийодарсина, йодистого какодила, триметиларсина и трехйодистого мышьяка. С йодоформом аморфный мышьяк реагирует бурно, со вспышкой; в бензольном растворе реакция идет более спокойно, с образованием дийодметилдийодарсина CHJ_2AsJ_2 и бис-дийодметилдийодарсина $(CHJ_2)_2AsJ$.

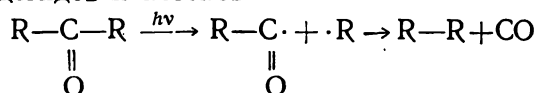
При взаимодействии аморфного мышьяка с хлороформом, четыреххлористым углеродом, дихлор- и дибромэтаном, металлоорганических соединений мышьяка не образуется.

Хорошо измельченная металлическая сурьма при быстром нагревании в запаянной трубке до 140° реагирует с галоидными алкилами, причем образуется главным образом двугалоидная триалкилсурьма R_3SbX_2 .

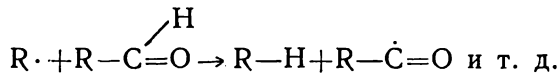
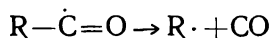
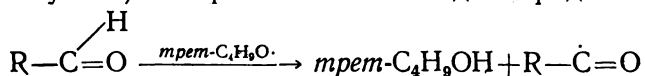
Приведенные реакции галоидных алкилов с оловом, мышьяком и сурьмой, по-видимому, имеют гомолитический характер, так же как и реакции галоидных алкилов с металлической ртутью.

ДЕКАРБОНИЛИРОВАНИЕ. АЛЬДЕГИДОВ И КЕТОНОВ

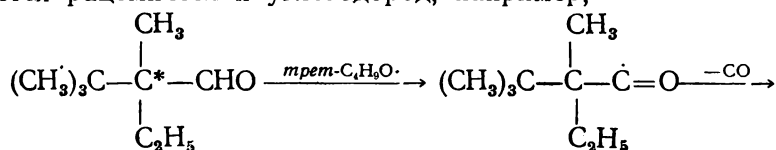
Свободные алькильные радикалы образуются при фотохимическом разложении альдегидов и кетонов

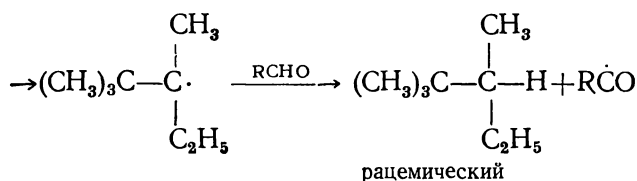


Альдегиды декарбонилируются в присутствии перекисей (например перекиси *трет*-бутила) с образованием свободных радикалов:

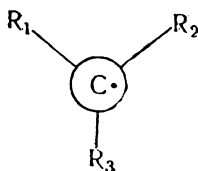


Как показал Дёринг [51], если происходит декарбонилирование оптически активного альдегида у асимметрического атома углерода, то образуется рацемический углеводород, например,

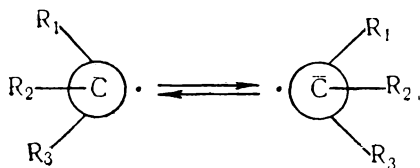




Этот факт согласуется с ранее приведенными доказательствами (стр. 169) в пользу того, что свободные алкильные радикалы не сохраняют конфигурацию либо вследствие расположения всех трех связей в одной плоскости

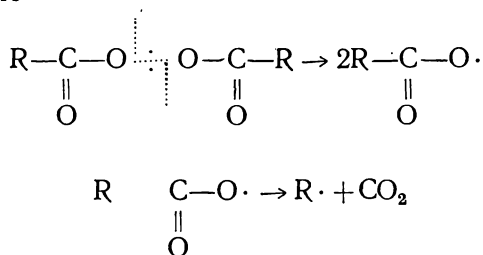


либо вследствие быстрых взаимопревращений тригональных конфигураций:



ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ПЕРЕКИСЕЙ ДИАЦИЛОВ

Термическое и фотохимическое разложение перекисей диацилов протекает по схеме

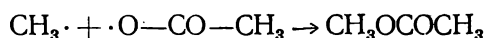
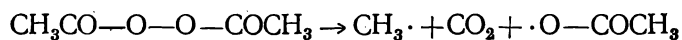


При фотохимическом разложении перекиси ацетила в паровой фазе образуется этан, углекислый газ и немного метана, в то время как фотолиз чистой жидкой перекиси ацетила или ее растворов в циклогексане или этаноле дает много больше метана, чем этана. Таким образом, метильные радикалы в паровой фазе димеризуются, а в жидкой преимущественно отрывают водород от растворителя.

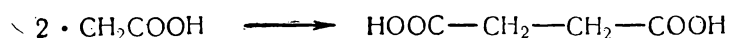
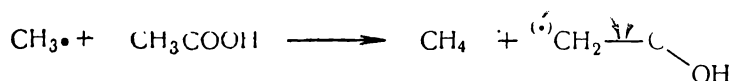
При кипячении перекиси ацетила в толуоле образующиеся газы содержат около 50% метана и менее 2% этана.

При продолжительном кипячении перекиси ацетила в уксусной кислоте или уксусном ангидриде образуются углекислый газ, янтарная кислота (выход 50%) и метилацетат (выход 5%).

Образование метилацетата, вероятно, протекает по схеме *



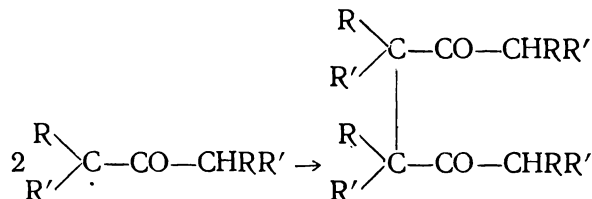
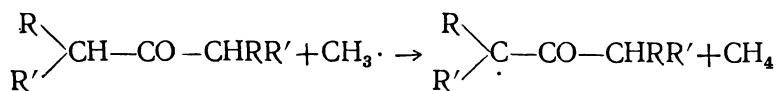
Образование янтарной кислоты объясняется, по-видимому, реакцией уксусной кислоты со свободным метильным радикалом и последующей димеризацией радикала $\cdot\text{CH}_2\text{COOH}$, существующего относительно продолжительное время вследствие возможности рассредоточения облака свободного электрона между углеродным и кислородным атомами:



Сходным образом при разложении перекиси ацетила в изомасляной и хлоруксусной кислотах среди продуктов реакции обнаружены соответственно тетраметилянтарная и дихлорянтарная кислоты.

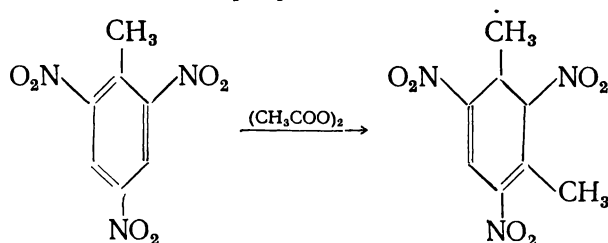
Хараш с сотр. подробно исследовали ряд случаев распада перекиси ацетила, при которых происходит вырывание подвижного водорода из молекулы растворителя и образование димерных продуктов [52].

Так, например, разложение перекиси ацетила в алифатических кетонах было использовано им для синтеза 1,4-дикетон^{ов}:



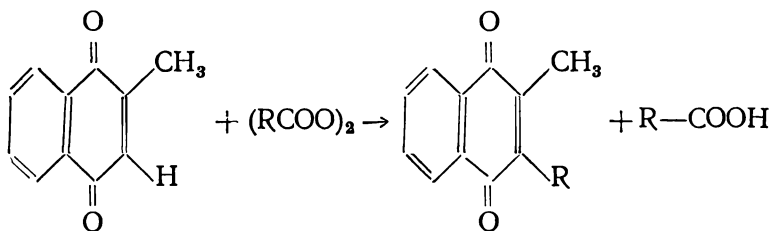
Хотя свободные радикалы с трудом реагируют с бензолом, они все же могут замещать водород в некоторых ароматических системах.

Физер и др. [53] показали, что тринитроксил^{ол} может быть получен с выходом 10% при продолжительном кипячении перекиси ацетила с тринитротолуолом в ледяной уксусной кислоте



* См., однако, стр. 394.

Подобным же образом *m*-динитробензол дает окись 2,4-динитротолуола и 2,4-динитро-*m*-ксилола. Этим методом могут легко алкилироваться хиноны. Реакция может быть проведена с большим числом перекисей ацилов ($R = \text{CH}_3$, *n*- $\text{C}_{15}\text{H}_{31}$, *n*- $\text{C}_{17}\text{H}_{35}$ и др.) [54].

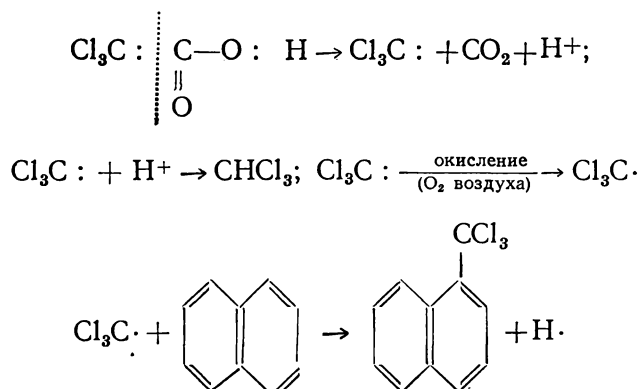


В хиноидное кольцо могут быть введены даже ненасыщенные алкильные радикалы, что указывает на возможность их кратковременного существования.

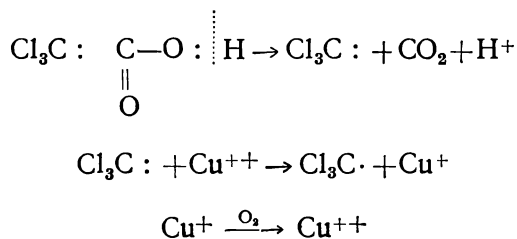
Как показал А. Н. Несмеянов с сотр. [55], трихлорметильный радикал также способен замещать водород в некоторых ароматических системах.

Так, при разложении трихлоруксусной кислоты в нафталине при 150—170° в присутствии следов пиридина наряду с хлороформом была выделена α -нафтойная кислота с 3%-ным выходом. В присутствии солей двухвалентной меди выход α -нафтойной кислоты повысился до 23%.

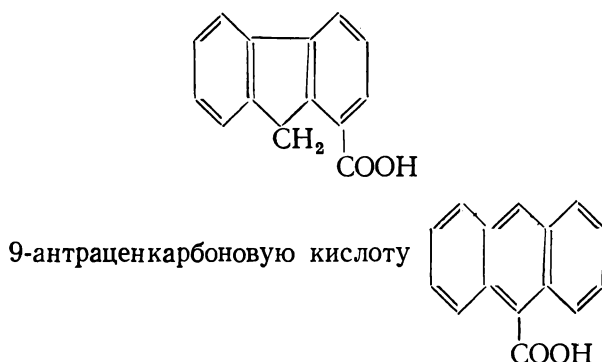
По-видимому, распад трихлоруксусной кислоты идет по схеме



В присутствии соли меди происходит более полное окисление трихлорметильного аниона до радикала, вследствие чего замещение в нафталиновом ядре протекает с большим выходом:

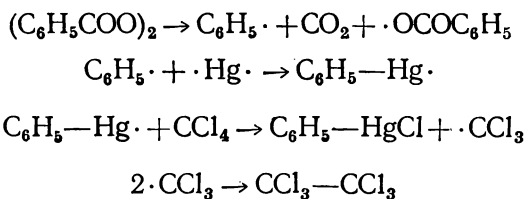


Разложение трихлоруксусной кислоты в флуорене дает флуореновую кислоту, а в антрацене —

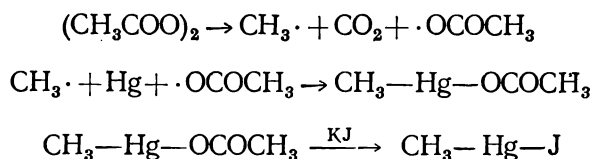


Взаимодействие перекисей ацилов с металлической ртутью изучал Г. А. Разуваев с сотр. [56, 57].

При нагревании смеси металлической ртути, четыреххлористого углерода и перекиси бензоила образуется фенилмеркурхлорид, хотя и с незначительным выходом. Реакция, по-видимому, протекает по следующей схеме:

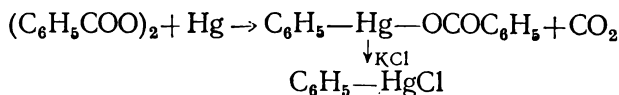


При нагревании перекиси ацетила с ртутью в бензоле образуется метилмеркурацетат, который может быть выделен в виде метилмеркурийодида с выходом в 65%:



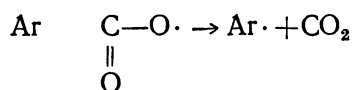
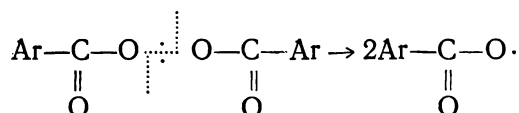
Столь высокий выход ртутноорганического соединения объясняется, по-видимому, тем обстоятельством, что метильные радикалы не реагируют с бензолом при температурах ниже 300°, вследствие чего побочная реакция перекиси ацетила с растворителем практически не имеет места.

При замене перекиси ацетила перекисью бензоила побочная реакция с растворителем играет заметную роль, однако и в этом случае выход ртутноорганического соединения составляет 31,5%

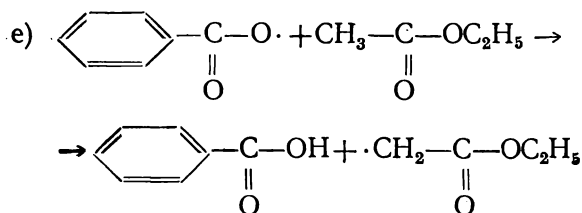
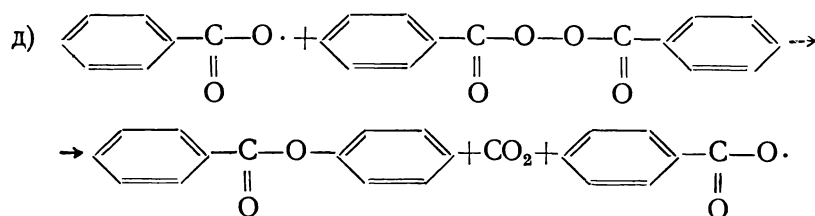
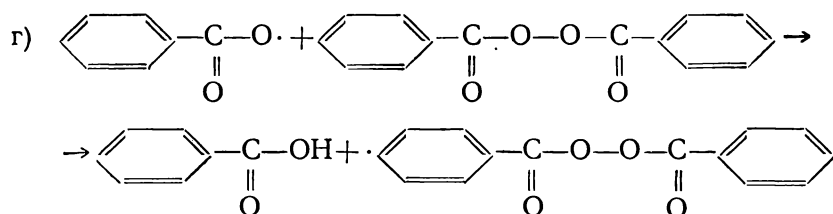
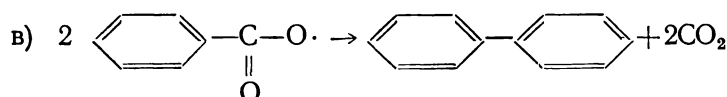
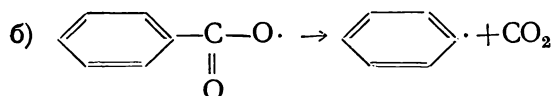
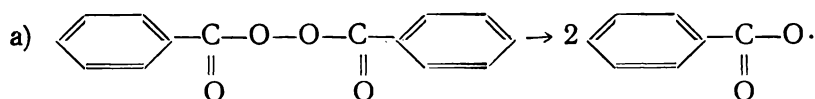


ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ ПЕРЕКИСЕЙ

Разложение ароматических перекисей, по-видимому, происходит в две стадии:



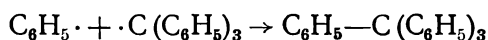
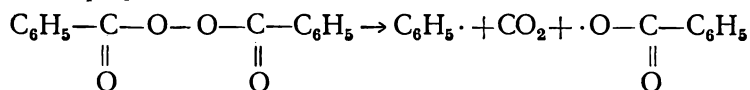
Х. С. Багдасарьян и Р. И. Милютинская [58], подробно исследовавшие разложение перекиси бензоила в этилацетате, предложили следующую радикально-цепную схему ее распада:



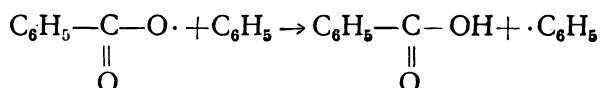
Образование основных продуктов реакции — дифенила, углекислого газа, бензойной кислоты — обусловлено конкурирующими реакциями: рекомбинацией радикалов (в) и цепных реакций (д) и (е).

Перекись бензоила окисляет этиловый спирт до ацетальдегида, в то время как при ее разложении в изобутиловом спирте были выделены (наряду с бензолом и изомасляным альдегидом) изобутилбензоат, а также *о*- и *п*-бутоксibenзойные кислоты, что указывает на способность бутоксирадикала замещать водород в ароматическом ядре.

Виланд с сотр. [59] получил доказательства образования свободных арильных радикалов из ароматических растворителей при распаде в них перекиси бензоила. Оказалось, что при действии перекиси бензоила на трифенилметил в бензольном растворе образуется некоторое количество тетрафенилметана:



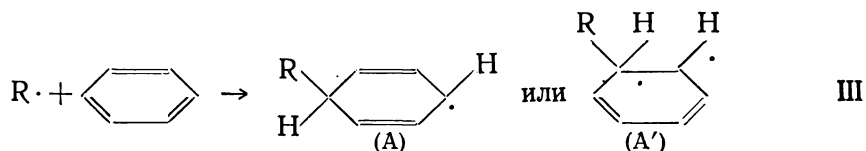
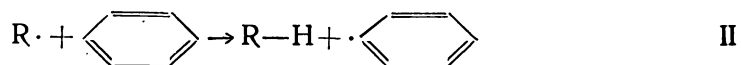
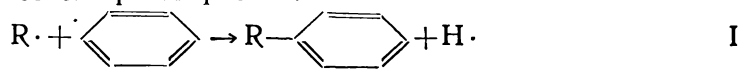
Реакция, однако, не столь проста, так как в ней принимает участие и растворитель



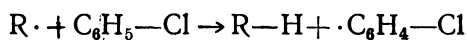
ибо тетрафенилметан образуется и в том случае, когда вместо перекиси бензоила берется перекись *п*-фенилбензоила.

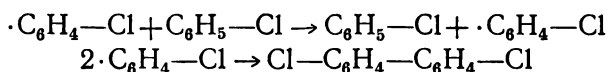
Разложение перекиси бензоила в ароматических растворителях изучено весьма обстоятельно. Продуктами реакций являются бензойная кислота, углекислый газ, замещенные фенилбензоаты, полифенилы и значительные количества смолы [60].

Рассматривались три возможных варианта взаимодействия образующихся при распаде перекиси радикалов ($\text{C}_6\text{H}_5\cdot$ и $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}\cdot$) с молекулами ароматического растворителя:



Вариант I наименее вероятен, так как такая реакция сильно эндотермична. Реакция отрыва водорода от ароматического кольца (вариант II) эндотермична лишь в небольшой степени, однако тем не менее она, по-видимому, не осуществляется в действительности. Об этом свидетельствует то обстоятельство, что при разложении перекиси бензоила в растворителях типа хлорбензола образуются только монозамещенные дифенилы ($\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$). Если бы реакция шла по варианту II, то образовывались бы также дизамещенные дифенилы наряду с RH .

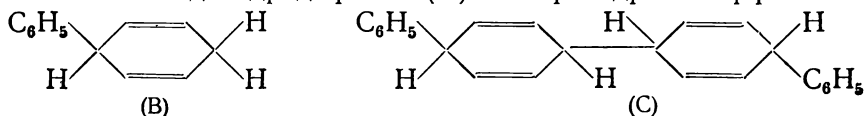




Таким образом, взаимодействие радикала с молекулой ароматического растворителя, по-видимому, идет по схеме III.

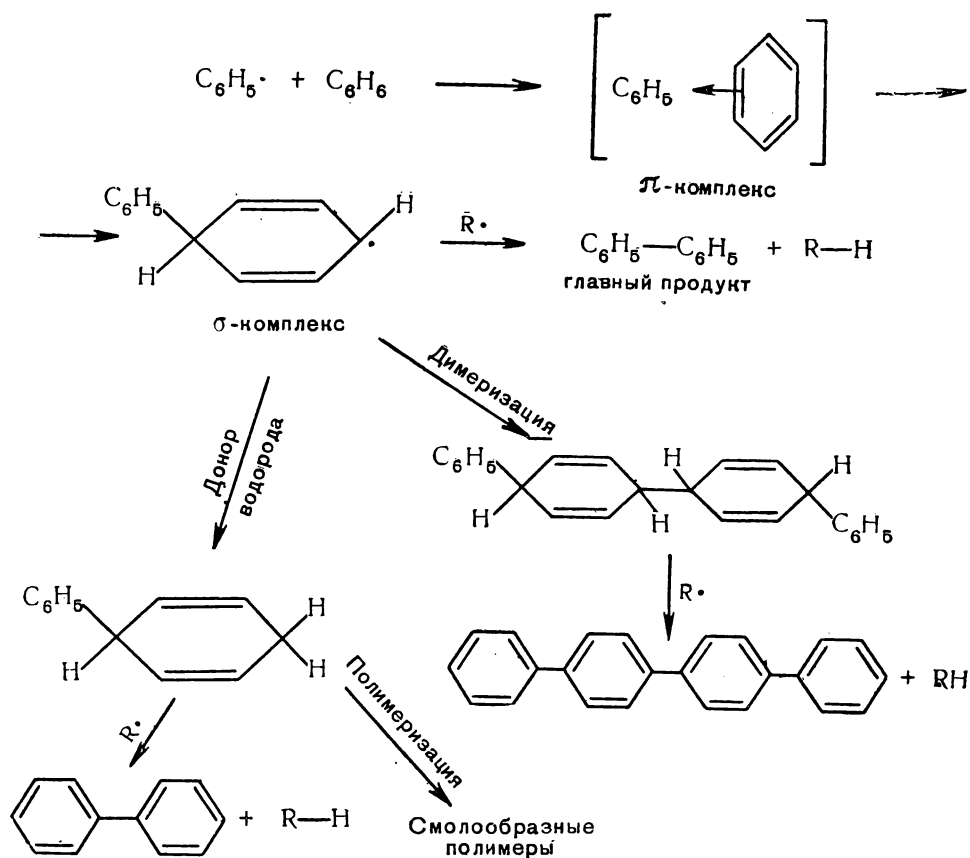
Энергетика такого процесса неизвестна, однако можно думать, что энергия, затрачиваемая на нарушение устойчивой π -электронной системы бензольного кольца, может компенсироваться за счет того, что образуется радикал с новой С—С связью и нечетным электроном в аллильном положении (А или А').

Недавно удалось выделить из продуктов реакции перекиси бензоила с бензолом дигидродифенил (В) и тетрагидрокватерфенил С [61]:



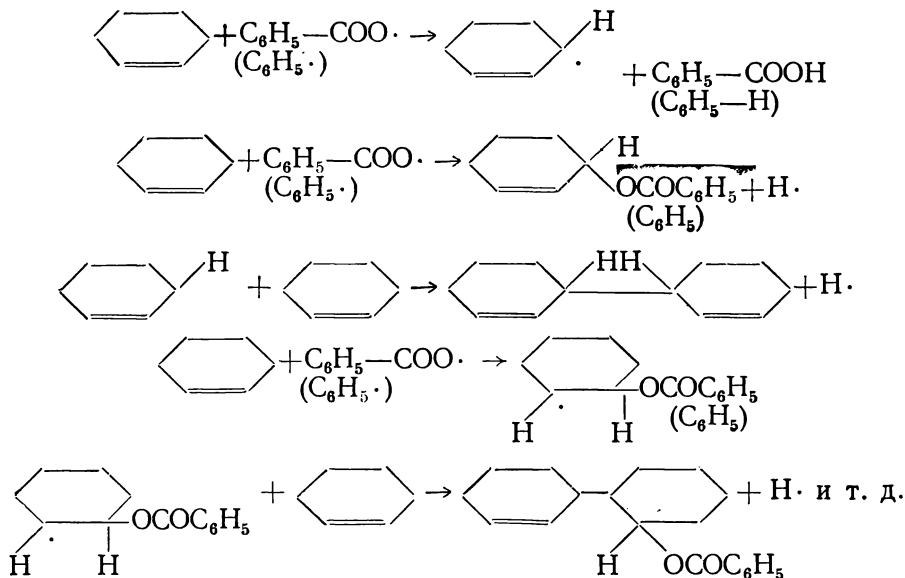
Первое вещество, по-видимому, образовалось в результате гидрирования радикала А, второе — в результате димеризации радикала А.

Учитывая вышеизложенное, а также результаты обстоятельных исследований реакции с помощью меченых атомов [62], общий ход реакции перекиси бензоила с бензолом можно выразить следующей схемой:



Строение дифенилов, образующихся в ароматических растворителях, детально изучено рядом исследователей [63].

В высшей степени сложная смесь образуется при разложении ароматических перекисей в присутствии олефинов. Так, Фармер и Михаэль [64] показали, что при разложении перекиси бензоила в циклогексене имеют место следующие реакции:



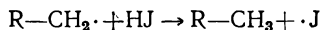
Как видно, местом атаки свободных радикалов в системе $\text{—}\overset{\alpha}{\text{CH}}_2\text{—CH=CH}_2$ является преимущественно α -метиленовая группа, а не двойная связь. Это обстоятельство имеет особенно большое значение в химии окислительных и полимеризационных процессов.

Органические перекиси вызывают полимеризацию непредельных соединений.

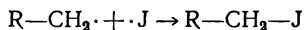
Так, при нагревании перекиси бензоила с сырой резиной до 140° наступает своеобразная вулканизация; по-видимому, при таких же условиях активными вулканизаторами являются многие диазосоединения.

Весьма интересные исследования были проведены С. С. Медведевым и сотр. [65], ими был получен ряд новых фактов, подтверждающих представление о радикальной природе процессов макрополимеризации.

Изучая полимеризацию хлоропрена под влиянием органических перекисей (перекись бензоила, гидроперекись тетралина), они доказали наличие свободных радикалов по выделению йода из йодистого водорода



и по присоединению йода

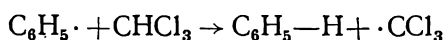


Количество свободных радикалов при полимеризации хлоропрена прогрессивно возрастает. По мнению авторов, причина накопления свободных радикалов заключается в огромном увеличении вязкости среды, затрудняющей, а на определенных стадиях практически устраняющей взаимодействие радикалов друг с другом.

При кипячении перекиси бензоила в четыреххлористом углероде образуются хлорбензол, ω -трихлор-*n*-толуиловая кислота и гексахлорэтан.

В хлороформном растворе были обнаружены бензол, ω -трихлор-*n*-толуиловая кислота и фосген.

Эти результаты указывают на образование трихлорметильного радикала из растворителя:



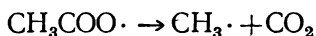
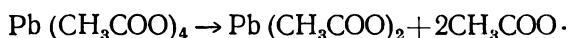
Продуктами разложения перекиси α -нафтоила в четыреххлористом углероде оказываются углекислый газ, α -хлорнафталин, α -нафтойная кислота, нафталин-1,4-дикарбоновая кислота, 4- α -нафтоил- α -нафтойная кислота и гексахлорэтан.

При кипячении перекиси бензоила в тетрахлорэтилене образуются хлорбензол и α,β,β -трихлорстирол. Этот результат указывает на возможность образования радикала $\text{ClC}=\text{CCl}_2$.

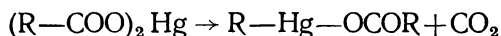
РАЗЛОЖЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЛЕЙ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

При нагревании тетраацетата свинца с нитробензолом образуются нитротолуолы. Динитробензол в этих условиях метилируется до динитротолуолов или динитроксилолов, а нафталин, антрацен и бензпирен дают соответствующие ацетоксипроизводные $\text{Ar}-\text{O}-\text{COCH}_3$.

Образование всех указанных выше продуктов, по-видимому, объясняется реакциями радикалов $\text{CH}_3\cdot$ и $\cdot\text{OCOCH}_3$ возникающих при термическом разложении тетраацетата свинца:



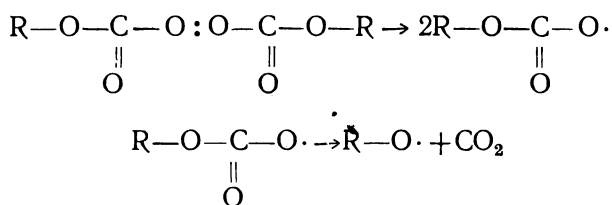
Разложение (фотохимическое или термическое в присутствии перекисей) ртутных солей органических кислот также имеет свободнорадикальный характер. Эта реакция декарбоксилирования ртутных солей может быть использована для синтеза ртутноорганических соединений [66]:



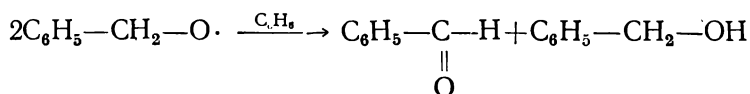
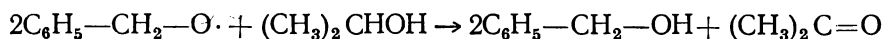
ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ПЕРКАРБОНАТОВ

Перкарбонаты являются удобным источником получения простых кислородсодержащих радикалов типа $\text{RO}\cdot$ как в газовой фазе, так и в растворах [67].

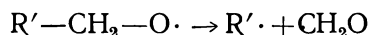
Термическое разложение перкарбонатов происходит по следующей схеме:



Радикалы $RO\cdot$, в зависимости от характера растворителя, либо дегидрируют молекулы растворителя, либо диспропорционируются, например:



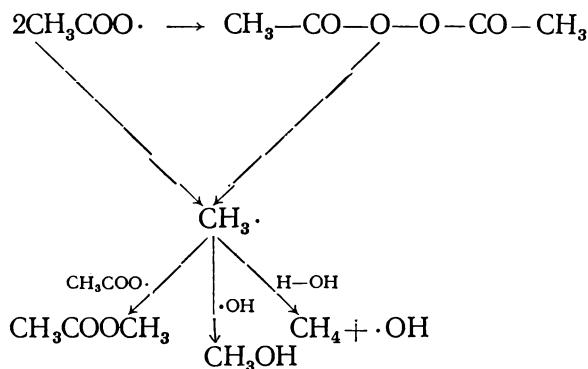
Во многих случаях радикалы типа $RO\cdot$ распадаются с образованием альдегида и алкильного радикала [68], например:



Электролитическое получение свободных радикалов. Реакция Кольбе. При электролизе уксуснокислого натрия на аноде образуется этан и углекислый газ. Долгое время это явление объяснялось быстрым разрядом аниона и димеризацией метильных радикалов.

Однако оставалась неясной причина образования в некоторых случаях побочных продуктов — метана, метилацетата и метилового спирта.

В настоящее время все особенности реакции Кольбе могут быть объяснены характерными реакциями карбоксильных радикалов:

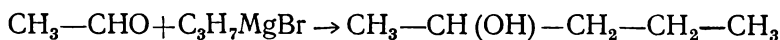
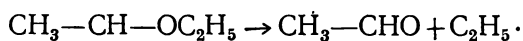
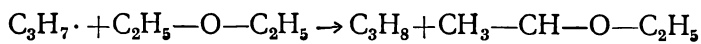


Образование свободных радикалов при реакции Кольбе подтверждается метилированием толуола в анодной ячейке [69], а также замещением в пиридиновом кольце [70] при проведении электролиза в пиридине.

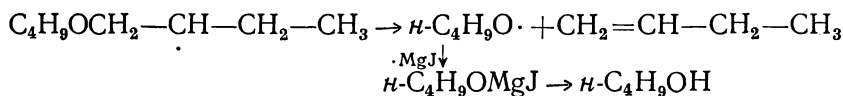
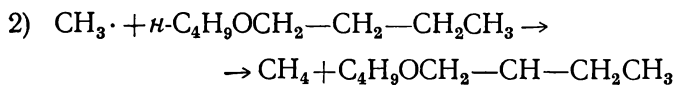
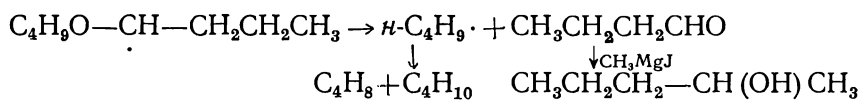
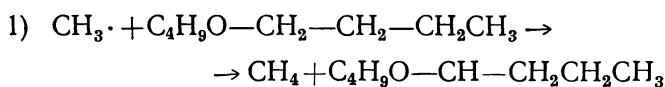
Электролиз металлоорганических соединений жирного ряда. При электролизе металлоорганических соединений щелочных металлов на аноде образуются свободные радикалы. Так, при электролизе этилнатрия (в диэтилцинке как растворителе) в случае применения свинцового анода образуется тетраэтилсвинец; газообразные продукты реакции представляют собой этан и этилен.

Аналогичные результаты получаются при электролизе магниорганических соединений в среде простых эфиров [71].

а) При электролизе бромистого пропилмагния в диэтиловом эфире газообразные продукты реакции состоят из пропана, пропилена, этилена и углекислого газа; в растворе электролита образуются гексан, этиловый, пропиловый и вторичный амиловый спирты:



б) При электролизе метилмагниййодида в ди-*n*-бутиловом эфире метильный радикал вырывает водород из α - и β -положений:



Из данных об электролизе *n*-бутил, изобутил, третично-бутил- и *n*-гексилмагнийбромидов следует, что с увеличением длины цепи радикала возрастает его тенденция к димеризации и убывает способность реагировать с растворителем.

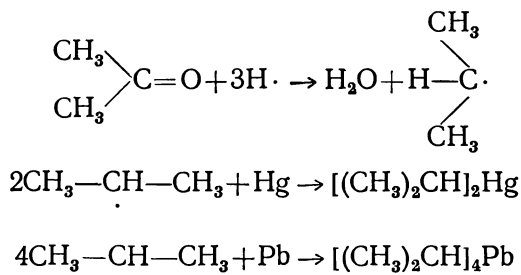
При электролизе водного или спиртового раствора метилртутихлорида на катоде осаждается черное вещество, которому приписывается строение свободного радикала $CH_3-Hg\cdot$, содержащего ненасыщенный атом ртути. Метилртуть также образуется при электролизе раствора метилртутихлорида в жидком аммиаке. Вещество очень хорошо проводит электрический ток. При обыкновенной температуре $CH_3Hg\cdot$ быстро разлагается с выделением ртути и диметилртути [72].

В аналогичных условиях может быть получена этилртуть $C_2H_5Hg\cdot$.

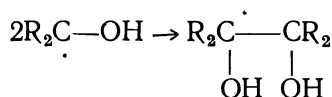
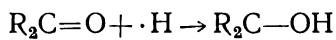
Оба вещества, возможно, не являются свободными радикалами, а представляют собой соединения одновалентной ртути типа $R-Hg-Hg-R$.

Катодное восстановление карбонильных соединений. При электролитическом восстановлении кетонов и некоторых альдегидов на ртутном или свинцовом катоде образуются с хорошими выходами металлоорганические соединения. Так, например, при восстановлении ацетона

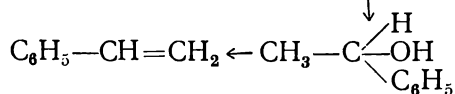
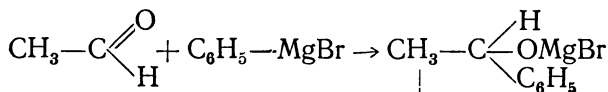
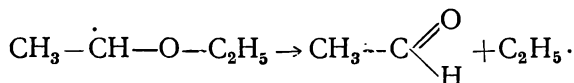
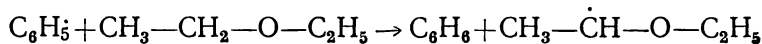
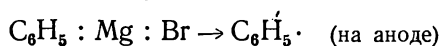
образуются диизопропилртуть и тетраизопропилсвинец, вероятно, по следующей схеме:



При электролитическом восстановлении кетонов обычно образуются также пинаконы, а при восстановлении альдегидов — гликоли. Эти вещества, по-видимому, представляют собой димеры промежуточных свободных радикалов, образующихся при присоединении одного атома водорода к карбонильному соединению.



Получение арильных радикалов путем электролиза. Электролиз фенилмагниибромида в сухом эфире дает главным образом бензол и стирол, следы дифенила, *n*-терфенила, высших углеводородов и небольшое количество этилового спирта



Электролиз бромистого бензилмагния приводит к хорошим выходам дибензила, так как радикал бензил более устойчив и, следовательно, не сразу реагирует с растворителем, а может встретиться с другим бензильным радикалом.

Изучение электролиза магнийорганических соединений типа арил-магнийгалогенидов приводит к выводу, что свободные радикалы типа фенила должны обладать большей свободной энергией, а следовательно, быть более реакционноспособными, чем свободные алкильные радикалы типа этила, так как для первых (при их получении электролизом) характерно взаимодействие с растворителем, в то время как для вторых — димеризация и диспропорционирование.

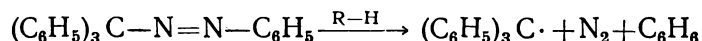
РАЗЛОЖЕНИЕ АЗО- И ДИАЗОСОЕДИНЕНИЙ

Многие реакции разложения азо- и диазосоединений не могут быть объяснены, если считать их гетеролитическими. Эти реакции, по-видимому, являются гомолитическими, т. е. они протекают через стадию образования нейтральных органических радикалов.

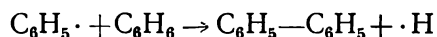
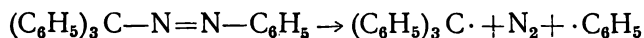
Ниже описаны важнейшие из реакций этого типа.

РАЗЛОЖЕНИЕ АРИЛАЗОТРИАРИЛМЕТАНОВ

Фенилазотрифенилметан в растворах петролейного эфира, ксилола, этилбензоата выделяет азот при температуре порядка 80° с образованием трифенилметила и бензола (но не дифенила)



Разложение фенилазотрифенилметана в бензоле или хлорбензоле приводит к получению дифенила с количественным выходом и соответственно 4-хлордифенила:



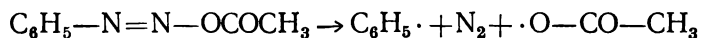
Реакция фенильных радикалов с растворителем идет настолько быстро, что димеризация вовсе не имеет места.

При употреблении в качестве растворителей: а) толуола, б) пиридина, в) четыреххлористого углерода — в продуктах реакции были обнаружены: а) смесь метилдифенилов, б) смесь фенилпиридинов, в) трифенилхлорметан и хлорбензол.

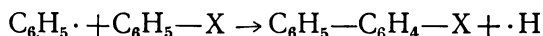
РАЗЛОЖЕНИЕ ДИАЗОАЦЕТАТОВ

Фенилдиазоацетат является очень удобным веществом для получения свободных радикалов, ибо последние наиболее легко образуются при проведении распада в недиссоциирующих растворителях с низкой диэлектрической постоянной, а фенилдиазоацетат хорошо растворим в большинстве органических растворителей, в том числе в неполярных.

В 1934 г. Грив и Хей [73] показали, что фенилдиазоацетат претерпевает мономолекулярный распад с постоянной скоростью в разнообразных растворителях. Скорость реакции определяется стадией, протекающей с выделением азота,



в этой стадии реакции, по мнению авторов, растворитель не участвует. Вторичный процесс — взаимодействие свободных радикалов с растворителем



Так как, независимо от характера X, всегда образуются парапроизводные, то, следовательно, фенильный радикал является неполярным, свободным радикалом.

Уотерс [74] показал, что арильные радикалы, полученные из фенилдиазоацетата, обладают необычайно высокой реакционной способностью (подобно радикалам Панета).

Органические растворители всех типов атакуются продуктами распада фенилдиазоацетата. Разложение в *n*-гексане, циклогексане, эфире, диоксане, ацетоне, этилацетате, ацетонитриле и уксусном ангидриде дает во всех случаях бензол и уксусную кислоту.

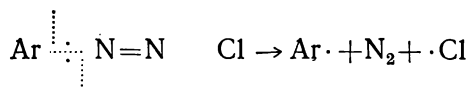
Металлы: цинк, железо, медь, олово, свинец — атакуются при разложении фенилдиазоацетата даже в присутствии избытка щелочи, что ни в коем случае не может быть объяснено действием уксусной кислоты в присутствии кислорода воздуха, а только действием свободного радикала $\text{CH}_3\text{COO}\cdot$. Важным доказательством промежуточного возникновения свободных радикалов при распаде фенилдиазоацетата является образование металлоорганических соединений.

Так, при разложении фенилдиазоацетата в четыреххлористом углероде в присутствии ртути образуется фенилмеркурхлорид.

При реакции фенилдиазоацетата с пиридином образуется смесь α , β и γ -фенилпиридинов с общим выходом 60%. Лишь нейтральные фенильные радикалы могут реагировать с образованием подобных продуктов реакции.

РАЗЛОЖЕНИЕ ХЛОРИДОВ АРИЛДИАЗОНИЕВ

В общем случае в кислых водных растворах ароматических диазосоединений свободные радикалы не образуются, но их возникновение представляется возможным в неводных растворителях, в которых ионная диссоциация менее вероятна. В этих условиях хлориды арилдиазониев, по-видимому, разлагаются в форме ковалентного диазосоединения:

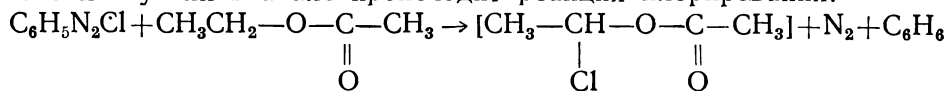


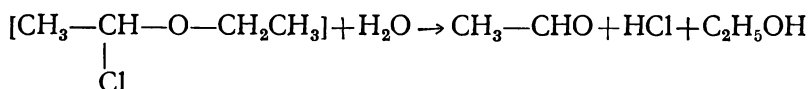
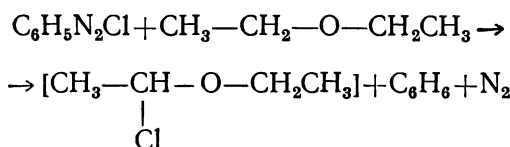
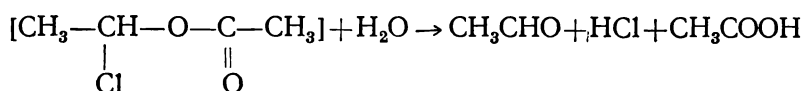
Уотерс [75] нашел, что свободнорадикальный распад имеет место в спирте, ацетоне, этилацетате, ацетонитриле и эфире. Некоторые реакции, изученные Уотерсом, были весьма неожиданны:



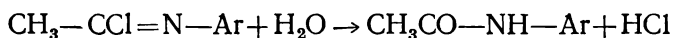
Ясно, что в этом случае реагирует не инертный хлор-анион, а радикал $\text{Cl}\cdot$.

Диэтиловый эфир и этилацетат при реакции с хлористым фенилдиазонием расщепляются с образованием этилацетата; по-видимому, в обоих случаях вначале происходит реакция хлорирования:

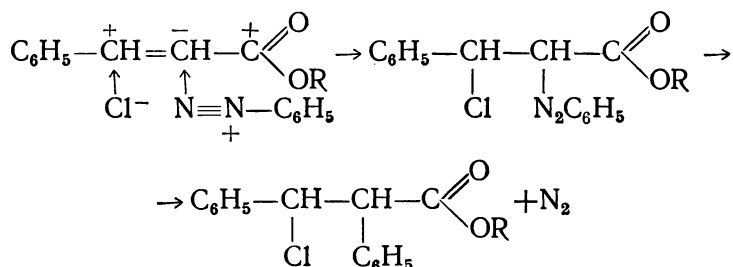




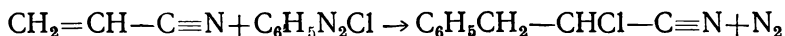
Свободные радикалы, образующиеся при разложении ArN_2Cl , могут присоединяться к нитрильной группе:



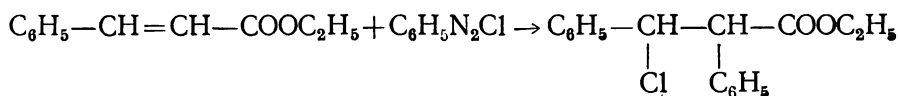
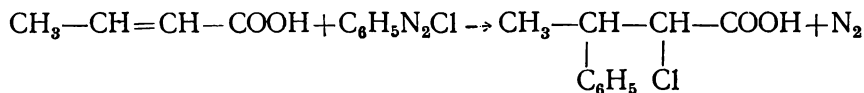
Мейервейн с сотр. [76] рассматривали такие и аналогичные им реакции как ионные, где направление присоединения определяется эфирной, карбонильной или нитрильной группами:



Однако Кёльш [77] описал примеры присоединения, которые не могут быть объяснены полярной схемой Мейервейна*. Так, хлористый фенилдиазоний в ацетоне, содержащем немного хлорной меди, реагирует следующим образом с акрилонитрилом:



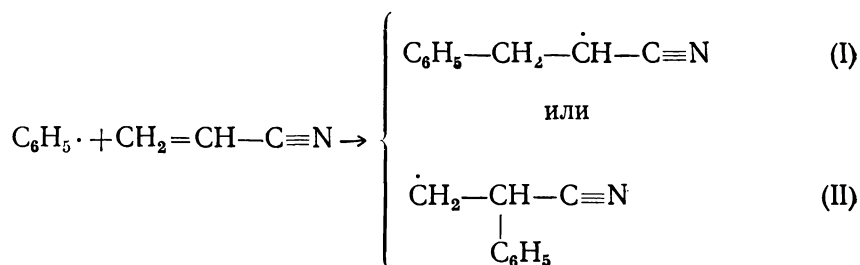
Присоединение хлористого фенилдиазония к кротоновой кислоте и к эфирам коричной кислоты идет по схемам:



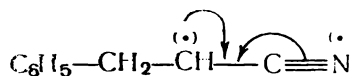
Эти несоответствия с полярной схемой Мейервейна определенно указывают на свободнорадикальный механизм.

* Обзоры по реакции Мейервейна см. [78, 79].

При присоединении фенильного радикала к молекуле акрилонитрила могут образоваться промежуточные радикалы (I) или (II):

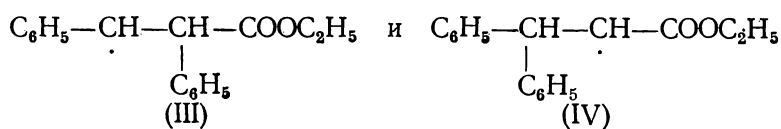


Однако в действительности присоединение фенильного радикала к акрилонитрилу должно происходить легче по метиленовой группе, так как радикал (I) беднее энергией (более устойчив) вследствие того, что в нем имеет место сопряжение неспаренного электрона с π -электронами нитрильной группы



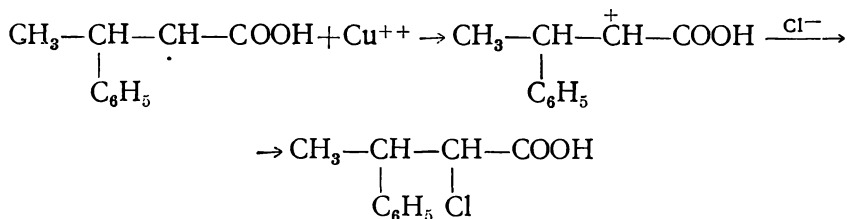
В радикале (II) таких возможностей нет и электрон в нем локализован на одном углеродном атоме.

В случае присоединений к коричной кислоте из двух радикалов:

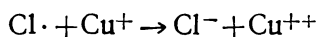


более устойчив радикал (III) вследствие взаимодействия нечетного электрона с π -электронами ароматического кольца.

Роль медной соли, по мнению Кельша, состоит в отрыве одного электрона от радикала с образованием катиона, к которому могут приблизиться анионы галоида:

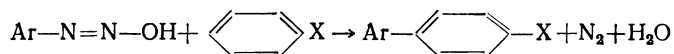


Атом хлора, освобожденный при первоначальной диссоциации хлористого фенилдиазония, окисляет Cu^+ до Cu^{++}



Реакции типа $\text{AgN}_2\text{X} \rightarrow \text{AgX} + \text{N}_2$, которые обычно нуждаются в таких катализаторах, как соли одновалентной меди или металлическая медь (реакции Зандмейера и Гаттермана), по-видимому, также не являются ионными, а протекают как радикальные [80].

Распад диазогидратов изучался еще в 1895 г. Бамбергером. Стремясь найти удобный метод для синтеза производных дифенила, Гомберг с сотр. продолжили исследования Бамбергера и разработали реакцию



которая приобрела большое синтетическое значение («реакция Гомберга»).

Реакция эта также имеет радикальный характер, так как независимо от характера X, радикал арил из арилдиазогидрата всегда вступает в пара- или ортоположение к имеющемуся заместителю [81].

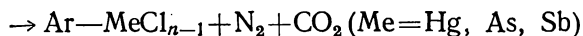
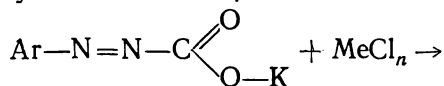
Разложение *син*-диазоцианидов в неионизированных растворителях катализируется порошком меди и дает радикалы — свободный арил и свободный циан, реагирующие с растворителем. Последнее указывает на ошибочность взглядов Ганча, согласно которым смежные радикалы немедленно соединяются друг с другом после выделения азота.

РАЗЛОЖЕНИЕ ДИАЗОСОЕДИНЕНИЙ И ДВОЙНЫХ ДИАЗОНИЕВЫХ СОЛЕЙ, ПРИВОДЯЩЕЕ К ОБРАЗОВАНИЮ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

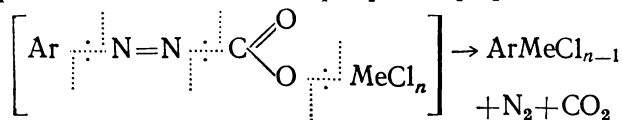
Разложение диазосоединений и двойных диазониевых солей, приводящее к образованию металлоорганических соединений, широко исследовано с чисто синтетической целью. Механизм этих реакций, однако, исследован недостаточно. Как будет видно из последующего изложения, такие реакции могут быть как гомолитическими, так и гетеролитическими.

Три метода синтеза металлоорганических соединений являются близкими по условиям их проведения, обычно благоприятствующим протеканию радикальных реакций: метод Несмеянова, метод Уотерса и метод синтеза через арилазокарбоновокислые соли.

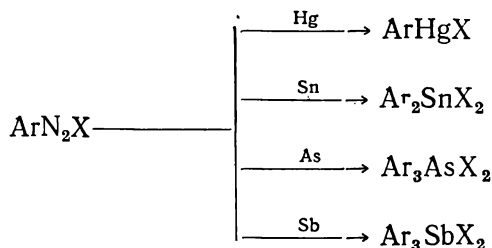
При действии хлоридов тяжелых металлов на арилазокарбоновокислый калий образуются металлоорганические соединения:



По-видимому, промежуточно образуется неустойчивая соль арилазокарбоновой кислоты и тяжелого металла, распадающаяся гомолитически с образованием конечных продуктов [82]



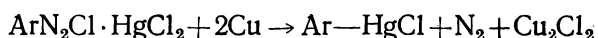
Метод Уотерса (1937) заключается во взаимодействии арилдиазонийхлоридов с порошками металлов в органических растворителях [83, 84]



Ввиду низких выходов метод не имеет препаративного значения.

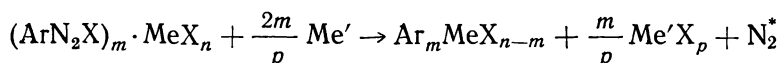
Наиболее важным методом синтеза металлоорганических соединений через диазосоединения является метод двойных диазониевых солей или диазометод Несмеянова, заключающийся в разложении двойных солей арилдиазонийгалогенидов и галогенидов тяжелых металлов металлическими порошками в среде ацетона или этилацетата.

Метод открыт в 1929 г. на примере ртутноорганических соединений [85]



В последующие годы он был распространен на синтез металлоорганических соединений олова, свинца, таллия, висмута, мышьяка и сурьмы [82, 86].

Реакция в большинстве случаев протекает по схеме



Механизм реакций диазосоединений, приводящих к синтезу металлоорганических веществ, и, в частности, механизм реакции Несмеянова до конца не выяснен, несмотря на наличие ряда исследований по этому вопросу.

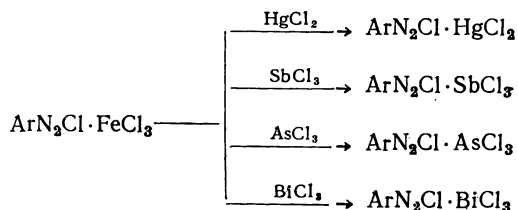
Уотерс, подробно исследовавший свободнорадикальные реакции диазосоединений в органических растворителях (арилдиазонийхлориды, диазоацетаты), пришел к выводу, что и реакция Несмеянова носит радикальный, гомолитический характер [87].

Основным доказательством гомолитической природы реакции Несмеянова считается характер побочных процессов, которые представляют собой реакции свободных арильных радикалов с растворителем.

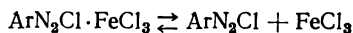
В последнее время, однако, при исследовании механизма реакции Несмеянова получен ряд данных, заставляющих критически пересмотреть эту точку зрения [88].

Основной довод в пользу гомолитического характера реакции Несмеянова заключается в образовании побочных продуктов в результате реакций явно радикального характера. Этому факту, однако, легко дать и иное объяснение.

Двойные диазониевые соли в органических растворителях способны вступать в обменную реакцию, например:

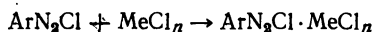


По всей вероятности, двойные диазониевые соли хлорного железа в органических растворителях отчасти диссоциированы



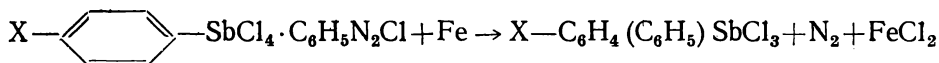
* Me — арилируемый металл с валентностью, равной n . Me' — металл-восстановитель с валентностью, равной p .

При добавлении хлорида тяжелого металла происходит образование более трудно растворимой соли

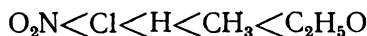


Так как двойные диазониевые соли могут диссоциировать с образованием свободного диазония, то ясно, что в условиях реакции Несмеянова всегда присутствует некоторое количество свободного арилдиазония*. Разложение ArN_2Cl порошком металла (или термическое разложение), естественно, приводит к образованию свободных радикалов (и атомарного хлора), реагирующих с растворителем. Однако эта реакция является побочной по отношению к реакции двойной диазониевой соли с металлом, приводящей к образованию металлоорганического соединения.

К предположению о гетеролитическом характере разложения двойных диазониевых солей приводит изучение зависимости скорости следующих реакций от характера заместителя X:

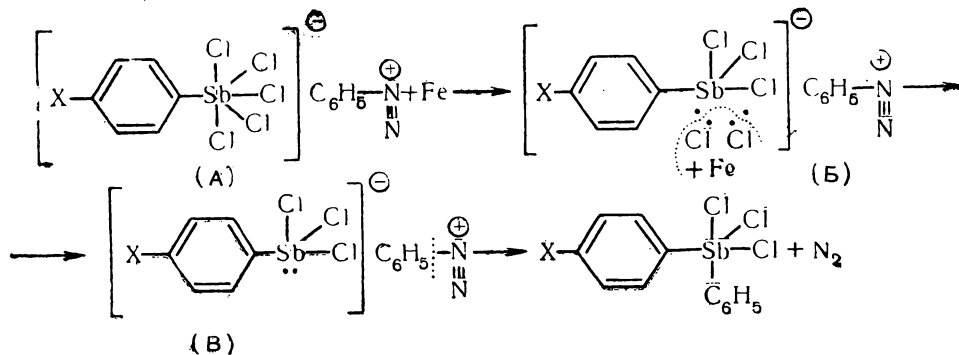


Оказалось, что заместители X увеличивают скорость реакции в той же последовательности, в которой возрастают их электронодонорные свойства:



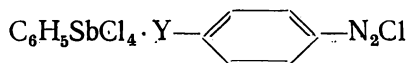
Так как величина электронной плотности не является определяющим фактором при радикальных реакциях (стр. 294), то столь простая зависимость скорости реакции от электроотрицательных свойств заместителей не может быть понята, если считать указанную реакцию гомолитической.

Наоборот, наблюдаемая зависимость может быть объяснена предположением о гетеролитическом характере разложения двойных солей порошком железа, например, по следующей схеме:



Естественно, что разложение промежуточно образующейся двойной соли В (присоединение катиона Ag^+ по свободной электронной паре атома сурьмы) должно облегчаться заместителями I рода и затрудняться заместителями II рода.

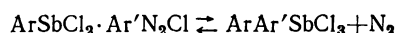
Зависимость скорости разложения двойных солей



* Способность двойных диазониевых солей диссоциировать в ацетоне с образованием свободного арилдиазония подтверждается кинетическими исследованиями [89].

от характера заместителя Y также согласуется (ср. стр. 388) с гетеролитическим механизмом рассматриваемой реакции (с возрастанием электронодонорных свойств заместителей скорость реакции уменьшается).

К аналогичным результатам приводит изучение устойчивости двойных диазониевых солей типа $\text{ArSbCl}_2 \cdot \text{Ar}'\text{N}_2\text{Cl}$, обычно легко разлагающихся в ацетоне или этилацетате по уравнению



Устойчивость солей типа $\text{ArSbCl}_2 \cdot \text{Ar}'\text{N}_2\text{Cl}$ различна и зависит от характера как Ar' , так и Ar . Заместители первого рода в радикале сурьмяноорганического компонента понижают, а в радикале диазокомпонента повышают устойчивость двойных солей. Наоборот, заместители второго рода в радикале сурьмяноорганического компонента повышают, а в радикале диазокомпонента понижают устойчивость двойных солей.

Таблица 6*

Устойчивость двойных солей $\text{X}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SbCl}_2 \cdot \text{Y}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}_2\text{Cl}$ в зависимости от характера X и Y

№ п/п	Заместитель Y	Заместитель X			
		$n\text{-O}_2\text{N}-$	$n\text{-H}_2\text{NO}_2\text{S}-$	$n\text{-H}$	$n\text{-CH}_3$
1	$n\text{-O}_2\text{N}-$	—	—	—	—
2	$m\text{-O}_2\text{N}-$	—	—	—	—
3	$n\text{-C}_2\text{H}_5\text{OOC}-$	—	—	—	—
4	$n\text{-CH}_3-\text{C}(=\text{O})-$	$\boxed{+}$	—	—	—
5	$n\text{-H}-$	$\boxed{\pm}$	$\boxed{\pm}$	$\boxed{\pm}$	—
6	$n\text{-CH}_3-$	$\boxed{\pm}$		$\boxed{\pm}$	$\boxed{\pm}$
7	$n\text{-CH}_3\text{O}-$	$\boxed{\pm}$		$\boxed{\pm}$	$\boxed{\pm}$
8	$n\text{-C}_2\text{H}_5\text{O}-$		$\boxed{\pm}$	$\boxed{\pm}$	
9	$n\text{-(CH}_3)_2\text{N}-$	$\boxed{\pm}$	$\boxed{\pm}$	$\boxed{\pm}$	$\boxed{\pm}$

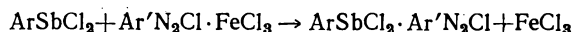
* $\boxed{\pm}$ двойная соль получена;

— соль не способна существовать (разлагается);

незаполненная клетка означает, что такая соль не исследовалась.

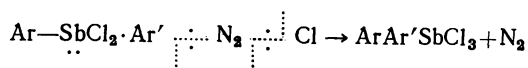
Многие соли (особенно те, которые содержат заместитель второго рода в радикале диазокомпонента и заместитель первого рода в радикале сурьмяноорганического компонента) не способны к существованию и при всех попытках их получения сразу же разлагаются с образованием треххлористой диарилсурьмы.

В табл. 6 приведены данные об устойчивости двойных диазониевых солей арилдихлорстибинов, полученных по реакции

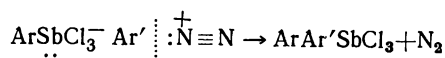


Наиболее интересной является определенная зависимость устойчивости рассматриваемых солей от характера радикала в сурьмяноорганической части двойной соли.

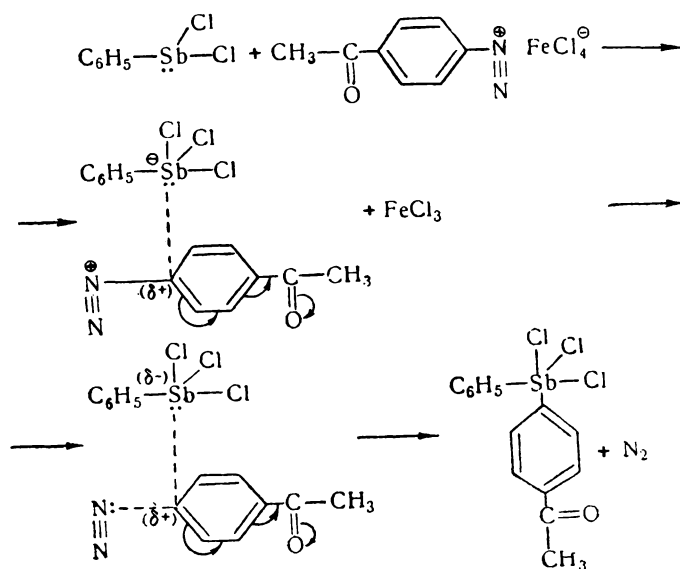
Это явление трудно понять, если считать, что разложение двойных солей, протекающее с образованием диарилтрихлорстибинов, — гомолитическая реакция:



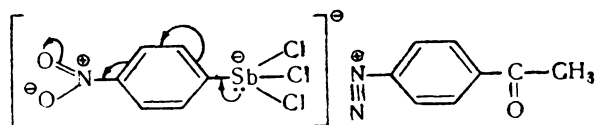
Если же предположить, что эта реакция протекает гетеролитически



то зависимость устойчивости солей $\text{ArSbCl}_2 \cdot \text{Ar}'\text{N}_2\text{Cl}$ от характера Ar может быть объяснена. По-видимому, неустойчивость двойных диазониевых солей с ориентантами второго рода в радикале диазосоединения обусловлена взаимодействием между анионом сурьмяноорганического соединения и катионом арилдиазония, которое в свою очередь является результатом наличия, с одной стороны, свободной электронной пары у атома сурьмы и, с другой стороны, частичного положительного заряда на углеродном атоме бензольного кольца, связанном с азотом, благодаря оттягиванию электронов заместителем второго рода, например:



Введение в орто- или паразположение радикала фенилдихлорстибина заместителя II рода должно привести к оттягиванию свободной электронной пары атома сурьмы по направлению к бензольному кольцу

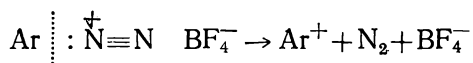


в результате чего взаимодействие атома сурьмы с углеродным атомом радикала диазония будет уменьшено, а следовательно, устойчивость двойной соли возрастет. Этим, вероятно, и объясняется способность паранитрофенилдихлорстибина давать устойчивые двойные соли с арилдиазонийгалогенидами даже в том случае, когда радикал диазония содержит заместитель II рода (ацетил) [90].

Вышеприведенный материал служит доводом в пользу гетеролитического характера реакции Несмеянова*. Следует, однако, иметь в виду, что среди многочисленных реакций разложения двойных диазониевых солей**, приводящих к образованию металлоорганических соединений, могут быть как гетеролитические, так и гомолитические.

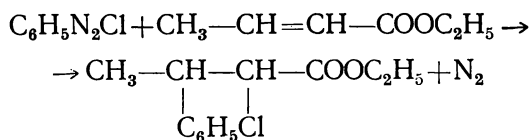
РАЗЛОЖЕНИЕ БОРФТОРИДОВ АРИЛДИАЗОНИЯ

Твердо установленными примерами гетеролитических реакций диазосоединений в органических растворителях являются исследованные А. Н. Несмеяновым с сотр. процессы разложения арилдиазонийборфторидов с образованием арилкатионов:



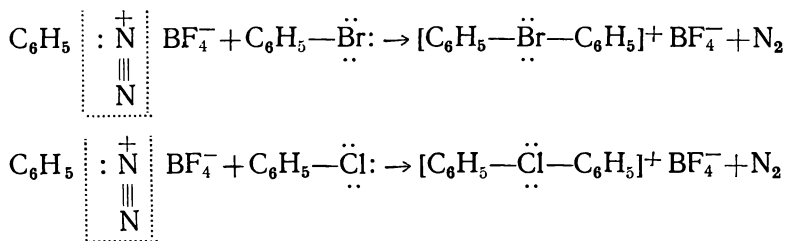
Если арил-радикал, возникающий при разложении хлористого арилдиазония, вступает в пара- или ортоположение как к заместителю I, так и II рода в бензольном кольце, то арил-катион, образующийся при разложении борфторида арилдиазония, как и всякий электрофильный реагент, подчиняется правилу ориентации и вступает в бензольное кольцо, содержащее метаориентант, в метоположении [92].

Если, как это было показано Кёльшем [93], арил-радикал, образующийся при распаде ArN_2Cl , в присутствии неопределенного соединения присоединяется к последнему, не подчиняясь правилу Марковникова,

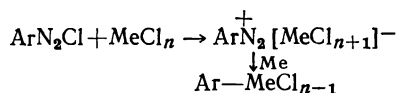
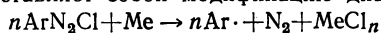


то фенил-катион, образующийся при распаде борфторида фенилдиазония, присоединяется к неопределенным соединениям, будучи положительно заряженной частицей, в соответствии с правилом Марковникова [92].

При разложении борфторида фенилдиазония в бромбензоле и хлорбензоле удалось синтезировать соли дифенилбромония и дифенилхлорония [94]:



* Вероятно, синтез металлоорганических соединений по Уотерсу (стр. 384) протекает через стадию промежуточного образования двойных диазониевых солей хлоридов металлов и представляет собой модификацию диазометода Несмеянова:



** О строении двойных диазониевых солей см. [91].

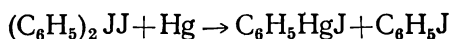
При разложении в бромбензоле и хлорбензоле фенилдиазоацетата, как известно, дающего свободные фенильные радикалы (стр. 380), бромониевые и хлорониевые соединения не образуются. Этот результат понятен, так как по свободной электронной паре хлора или брома в $C_6H_5-\ddot{X}$: способен, по-видимому, присоединяться арил-катион, но не арил-радикал.

Следует отметить, что образование арил-катиона при распаде борфторида арилдиазония не является удивительным, так как оно сопровождается образованием энергетически весьма устойчивого аниона BF_4^- .

РАЗЛОЖЕНИЕ ДИАРИЛГАЛОГЕНОНИЕВЫХ СОЛЕЙ

Имеется большое сходство между разложением различных диазосоединений и солей йодония под действием порошков металлов.

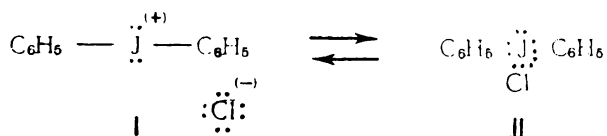
Сэндин, Мак-Клор и Ирвин [95] показали, что при кипячении йодистого дифенилйодония с *n*-пропиловым спиртом в присутствии металлической ртути образуется некоторое количество фенилмеркурийодида:



В тех же условиях хлористый дифенилйодоний дает фенилмеркурхлорид с выходом 40%. Реакция идет в некоторой степени даже в кипящей воде в присутствии извести.

При кипячении в *n*-пропиловом спирте йодистого дифенилйодония в присутствии порошкообразного теллура образуется дифенилтеллур; в водном растворе сернистого натрия, содержащем порошок сурьмы, йодистый дифенилйодоний дает сернистую трифенилсурьму.

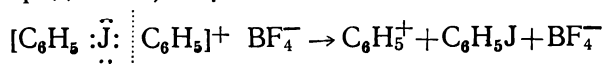
Эти реакции настолько сходны с гомолитическими реакциями разложения солей арилдиазониев порошками металлов, что Сэндин, Мак-Клор и Ирвин сделали предположение о существовании равновесия между солями йодония и ковалентным комплексом, в котором у атома йода имеется больше восьми валентных электронов (в образовании валентных связей участвуют и *d*-электроны):



Вероятно, что распад солей йодония, по крайней мере частично, осуществляется гомолитически в ковалентной форме (II) с образованием свободных арильных радикалов и атомарного галоида; последние, атакуя металл, дают металлоорганическое соединение:



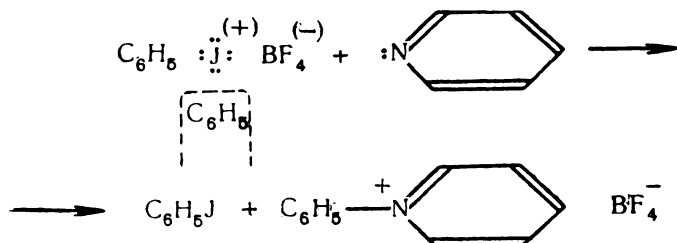
Интересно, что при разложении борфторида дифенилйодония образуются не фенил-радикалы, а фенил-катионы:



Если фенил-радикал, возникающий при разложении хлористого фенил-диазония, вступает в ядро пиридина *

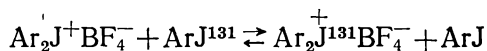


то, как показали Л. Г. Макарова и А. Н. Несмеянов [96], фенил-катион, образующийся при распаде борфторида дифенилйодония, присоединяется по свободной электронной паре азота, давая фенилпиридиниевую соль с 88%-ным выходом



В отличие от йодистого и хлористого дифенилйодония, борфторид дифенилйодония совершенно не образует с металлической ртутью ртутьорганического соединения.

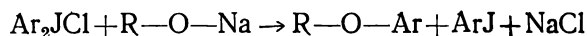
При нагревании борфторида диарилйодония в растворе арилйодида, меченного изотопом J^{131} , происходит следующая реакция изотопного обмена [96a]:



В ходе реакции арил в виде катиона переходит от атома йода молекулы борфторида диарилйодония к атому йода ArJ , присоединяясь за счет неподеленной электронной пары последнего. Реакция замедляется в тех случаях, когда арил представляет собой фенильный остаток с электроотрицательным заместителем, например, $\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4$ или $\text{C}_2\text{H}_5\text{OOCSC}_6\text{H}_4$. По-видимому, это связано с понижением электронной плотности у атома йода молекулы ArJ за счет электрооттягивающего действия заместителей X

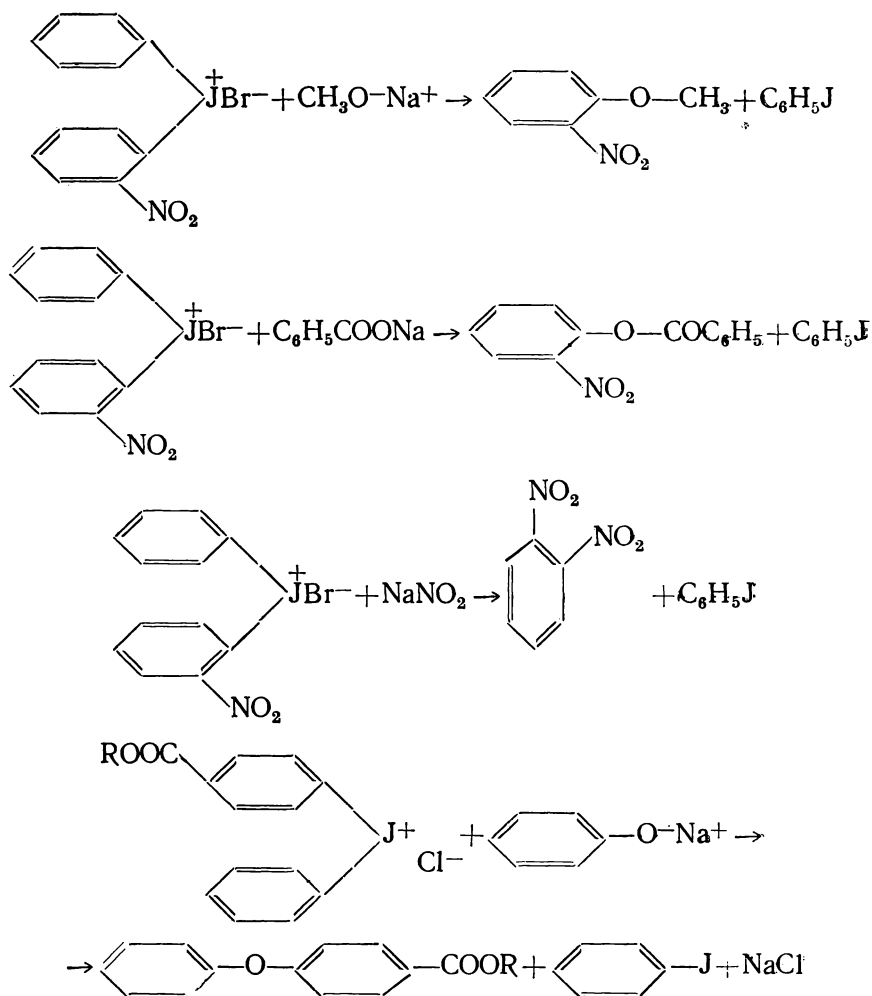


В результате затрудняется атака атома йода фенил-катионом. Изучая реакции смешанных диарилйодонийхлоридов типа AgAg'JCl , с такими нуклеофильными реагентами, как, например, алкоголяты и феноляты щелочных металлов, Беринджер [97] показал, что происходящее при этом арилирование

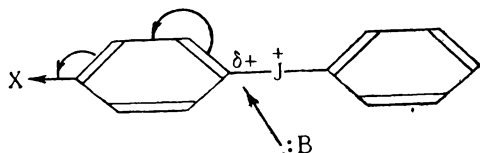


* Образуется смесь α -, β -, γ -фенилпиридинов.

гетеролитическая реакция. Этот вывод сделан на основании того, что из молекулы $\text{ArAr}'\text{JCl}$ на кислород переходит всегда более электроотрицательный радикал, например:

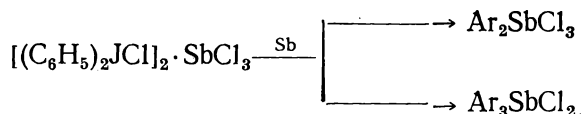


Это явление можно понять, если иметь в виду, что под влиянием электроотрицательного заместителя на атоме углерода, связанном с йодом, возникает частичный положительный заряд, что облегчает атаку по этому месту нуклеофильным реагентом

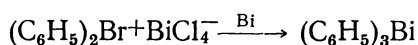
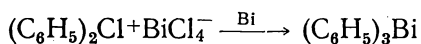
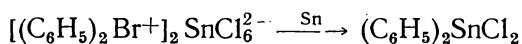
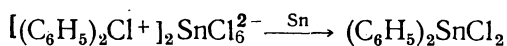
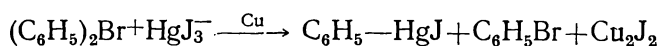
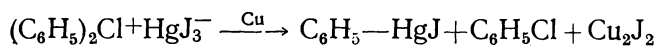


Как и хлористый арилдиазоний, хлористый диарилйодоний образует с хлоридами металлов двойные соли типа $\text{Ar}_2\text{JC}] \cdot n\text{MeCl}_n$. Разработаны методы синтеза металлоорганических соединений ртути,

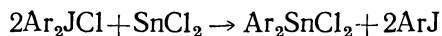
олова, сурьмы, висмута разложением указанных двойных солей порошками металлов [98]. Так, например, сурьяноорганические соединения образуются при разложении порошком сурьмы двойных солей хлористого диарилйодония и треххлористой сурьмы в ацетоне



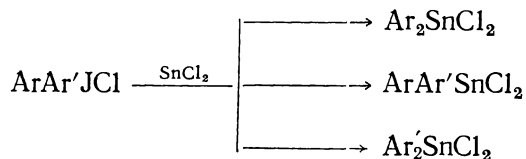
Было показано, что разложение металлическими порошками двойных солей хлористого дифенилхлорония и хлористого дифенилбромония с хлоридами металлов приводит к образованию металлоорганических соединений так же, как и в случае двойных солей диарилйодония [98a]:



Для синтеза оловоорганических соединений весьма удобно пользоваться реакцией между хлористым диарилйодонием и двуххлористым оловом [99]



Реакция, по-видимому, имеет гомолитический характер. В пользу этого предположения свидетельствует катализ реакции кислородом воздуха и отсутствие определенного сколько-либо ярко выраженного влияния полярных факторов на ее направление. Так, при разложении несимметричных хлоридов диарилйодония $ArAr'JCl$ двуххлористым оловом, преимущественного перехода на металл более электроотрицательного радикала не наблюдается. Образуется смесь всех возможных диарильных оловоорганических соединений [100]:



НЕКОТОРЫЕ ОБЩИЕ ВОПРОСЫ ХИМИИ СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ В РАСТВОРАХ

О свободных радикалах в растворах как кинетически независимых частицах. В последние годы имеется тенденция обозначать все жидкофазные реакции, протекающие с гомолитическим разрывом ковалентных связей, как свободнорадикальные, хотя лишь в немногих случаях имеется достаточно оснований считать, что они протекают через стадию образования кинетически независимых частиц.

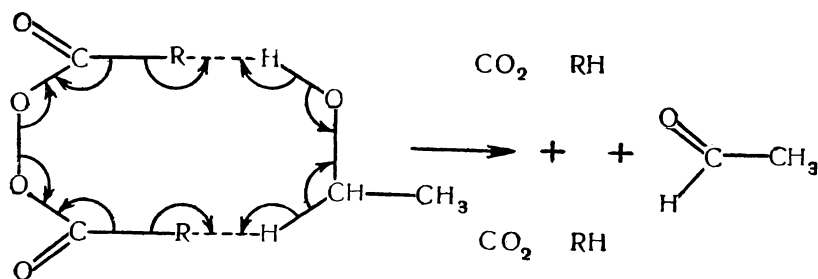
В связи с этим целесообразно в заключение специально рассмотреть вопрос о возможности протекания гомолитических реакций в растворах без образования кинетически независимых частиц (свободных радикалов) — через стадию активного комплекса.

Как указывалось ранее (глава I, стр. 45), существование в растворах свободных радикалов с коротким периодом жизни удалось непосредственно доказать (методом ЭПМР) пока лишь в единичных случаях.

Поэтому главным до сих пор методом изучения реакций коротко-временно существующих свободных радикалов в растворах является исследование конечных продуктов. Допущение промежуточного возникновения в растворах кинетически независимых частиц с неспаренным электроном является в общем случае гипотезой, требующей доказательства в каждом конкретном случае.

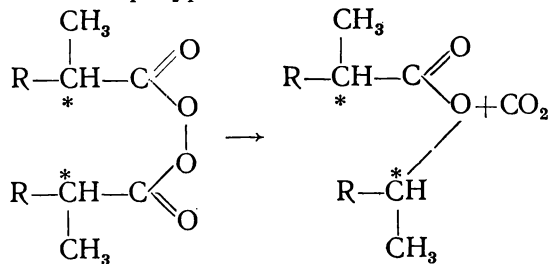
Равновероятно, что многие реакции, аномальные с точки зрения обычной органической химии и приписываемые свободным радикалам, в действительности протекают через стадию активного комплекса без образования кинетически независимых частиц.

Очевидно, что любой так называемый свободнорадикальный процесс может быть представлен и без допущения промежуточного образования свободных радикалов как идущий внутри реакционного комплекса. В таком случае, например, распад перекисей диацилов в этиловом спирте изобразится следующей схемой, где стрелки обозначают смещение одного электрона:

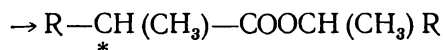
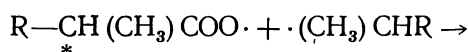
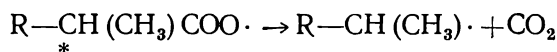
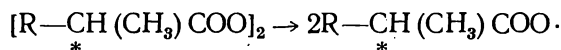


Отличить свободнорадикальные реакции от гомолитических несвободнорадикальных реакций весьма трудно. В некоторых случаях важным критерием могут служить результаты стереохимических исследований. Приведем пример.

Установлено [101], что при разложении перекисей диацилов, содержащих асимметрический атом углерода в альфа-положении, образуются сложные эфиры, в молекулах которых оба асимметрических атома углерода сохраняют конфигурацию

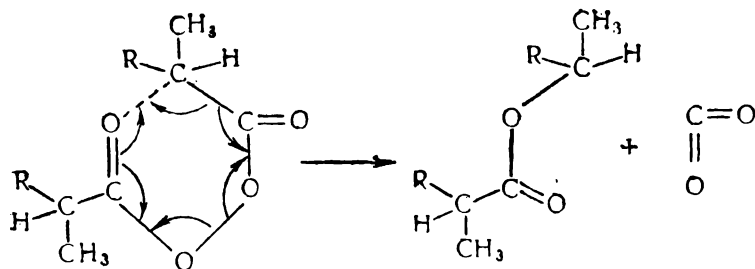


Если бы реакция протекала через стадию образования свободных радикалов:



конфигурация асимметрического атома углерода в алкильной части сложного эфира не сохранилась бы.

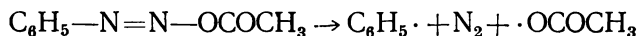
Нужно думать, что эта гомолитическая реакция в действительности идет без образования свободных радикалов, например, через следующее циклическое переходное состояние:



Некоторые другие критерии, позволяющие судить о том, образуются ли в ходе гомолитических реакций радикалы как кинетически независимые частицы, будут приведены далее (стр. 402).

Казалось бы, что веским доводом в пользу первоначального образования свободных радикалов в стадии, протекающей без участия растворителя, являются результаты кинетических исследований Грива и Гея [73] по изучению распада фенилдиазоацетата в различных растворителях.

Авторами было показано, что фенилдиазоацетат претерпевает мономолекулярный распад с постоянной скоростью (измерялась скорость выделения азота) в различных растворителях (бензол, хлорбензол, нитробензол, анизол и др.), на основании чего ими сделан вывод, что первоначальная реакция



является процессом, в котором растворитель не участвует.

Однако такой вывод из этих исследований не кажется единственным возможным.

Во-первых, в условиях опытов Грива и Гея практически не исключается возможность протекания бимолекулярных реакций по типу мономолекулярных, так как избыток растворителей, в которых проводилось разложение фенилдиазоацетата, столь велик, что их убыль в конце реакции составляет в среднем только около 1,5%. Ввиду этого возможно, что разложение фенилдиазоацетатов в органических растворителях в действительности является бимолекулярной реакцией.

Во-вторых, хотя выделение азота при распаде фенилдиазоацетата в опытах Грива и Гея и протекает с постоянной скоростью в различных растворителях, однако эта скорость в различных случаях неодинакова (хотя и составляет величины одного порядка).

Эти различия в скорости, возможно, указывают на то, что во всех изученных авторами случаях, выделение азота связано не просто с распадом молекул фенилдиазоацетата, протекающим совершенно без участия растворителей, а с предварительным образованием какого-то промежуточного активного комплекса с молекулами того или иного растворителя.

Кинетические исследования скорости разложения хлористого фенилдиазония в различных спиртах, особенно детально проведенные Уэрингом и Абрамсом [102], показали, что хотя константа скорости суммар-

ной реакции $k = PZe^{-\frac{E}{RT}}$ является постоянной, энергия активации и предэкспоненциальный член PZ меняются при переходе от одного спирта к другому. Такой результат также косвенно указывает на возможность первоначального образования активного комплекса хлористого фенилдиазония с тем или иным спиртом; в таком случае энергия активации, естественно, меняется при переходе от одного спирта к другому.

Многочисленные исследования скорости распада перекиси бензоила показали, что распад проходит как реакция первого порядка в толуоле [102], нитробензоле [103], бензоле [104—106], в смесях стирола и бензола [107], винилацетата и бензола [106], в аллилацетате [106, стр. 816].

Однако в отдельных случаях было найдено, что порядок реакции повышался с повышением начальной концентрации перекиси. Оказалось, далее, что скорость распада перекиси бензоила в растворителях, способных к полимеризации, в несколько раз больше [105, 108], чем скорость распада в неполимеризующихся растворителях. Касс [109] показал, что разложение перекиси бензоила и в случае неполимеризующихся растворителей необязательно является реакцией первого порядка. Это разложение может протекать как би- и даже тримолекулярная реакция. Следовательно, в случае распада перекиси бензоила также нет оснований утверждать, что первоначальная реакция проходит без участия растворителя.

Естественно, что образование и реакции свободных радикалов в растворах — более сложная картина, сравнительно с газовой фазой.

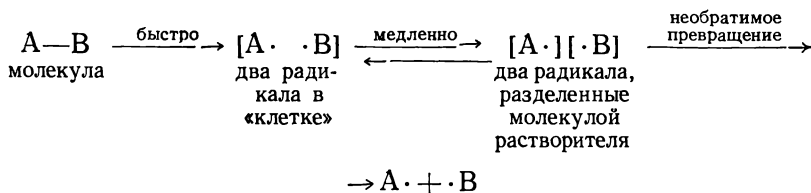
В растворах каждая частица растворенного вещества окружена «клеткой» из молекул растворителя. Поэтому распад молекул растворенного вещества на свободные радикалы всегда затруднен по сравнению с распадом того же вещества в газообразном состоянии. Причина заключается в том, что ввиду медленной диффузии образующихся радикалов через «клетку» из молекул растворителя они в большей мере вновь рекомбинируются.

Если же свободные радикалы вышли из «клетки», то окружающий каждого из них слой молекул растворителя теперь уже препятствует рекомбинации и в то же время благоприятствует реакции радикала с молекулой растворителя.

В связи с изложенным ясно, что было бы большим упрощением понимать распад вещества в растворе на свободные радикалы как процесс, совершенно не зависящий от растворителя.

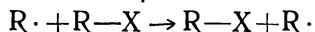
Розенталь и Овербергер [110] иллюстрировали механизм образова-

ния свободных радикалов и их выход из «клетки» молекул растворителя следующей схемой:



РЕАКЦИИ ПЕРЕДАЧИ ИДЕНТИЧНЫХ РАДИКАЛОВ В РАСТВОРАХ [111]

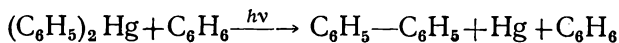
Если свободный радикал $\text{R} \cdot$ образуется в растворителе R—X , от молекулы которого он может оторвать атом X , то этот радикал может выйти из «клетки» не только за счет диффузии, но и принципиально иным путем, а именно, прореагировав с молекулой «клетки» растворителя, в результате чего рождается такой же радикал $\text{R} \cdot$, но уже вне данной «клетки» молекул растворителя. Реакцию, в которой многократно повторяется этот элементарный акт



можно назвать *эстафетной передачей радикалов*.

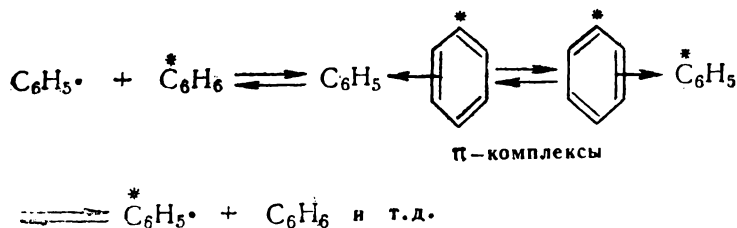
В результате эстафетной передачи кратковременно существующие радикалы $\text{R} \cdot$ обладают более продолжительной «групповой жизнью»*.

Примером эстафетной передачи фенильных радикалов может служить реакция фотораспада дифенилртути в бензоле [113]

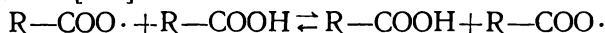


Если взять в качестве растворителя бензол, меченный C^{14} , то можно констатировать, что образующийся дифенил содержит до 14,5% фенильных групп растворителя.

Механизм эстафетной передачи фенильного радикала, образующегося в рассматриваемой реакции, можно представить следующим образом:

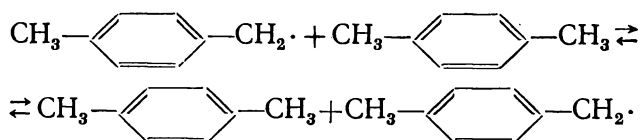


Другим примером эстафетной передачи свободных радикалов может служить реакция ацилокси- и арилокси-радикалов с соответствующими кислотами [114]:



* В действительности радикалы $\text{R} \cdot$ обычно не независимы от растворителя, а образуют нестойкие π -комплексы с молекулами ароматических растворителей, о чем свидетельствует ряд работ [112].

Известна обменная реакция параметилбензильного радикала с параксиолом [115]:



Следует, однако, отметить, что число определенно доказанных случаев эстафетной передачи радикалов пока еще весьма невелико.

«ЗАМОРОЖЕННЫЕ» СВОБОДНЫЕ РАДИКАЛЫ*

Главным препятствием для изучения свободных радикалов как в газовой, так и особенно в жидкой фазе является их малая концентрация. В связи с этим удалось доказать участие свободных радикалов в жидкофазных реакциях лишь в отдельных случаях.

Поэтому важным этапом в изучении свободных радикалов явилось создание в последнее время техники исследования радикалов, заключающейся в изолировании их при низких температурах в твердых телах (матрицах), молекулы которых не имеют радикального характера. Низкая температура препятствует как диффузии (а следовательно, рекомбинации), так и реакции радикала с окружающими его молекулами.

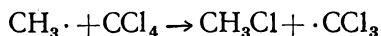
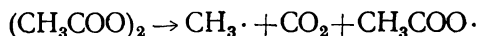
Так, например, при быстром охлаждении до -78° продуктов пиролиза паров толуола образуется замороженная пиролитическая смесь, в которой содержатся бензильные радикалы, сохраняющиеся в течение 1,5 часа [117].

Методы получения «замороженных» свободных радикалов делятся на две группы: конденсация их из газовой фазы вместе с молекулами матрицы (толуол в вышеприведенном примере) и получение непосредственно в твердой фазе, например, при действии света или ионизирующего излучения.

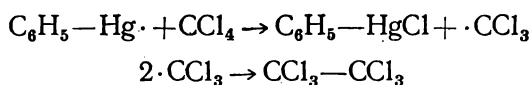
Получение «замороженных» радикалов и изучение их методом электронного парамагнитного резонанса, без сомнения, откроет новый этап в развитии химии свободных радикалов.

ГОМОЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ, ИНИЦИИРУЕМЫЕ КАТАЛИЗАТОРАМИ

Дифенилртуть способна реагировать с четыреххлористым углеродом при нагревании в присутствии перекиси бензоила или ацетила без освещения ультрафиолетовым светом. В присутствии перекиси ацетила образуется фенилмеркурхлорид, бензотрихлорид и гексахлорэтан. Течение реакции можно выразить следующей схемой:

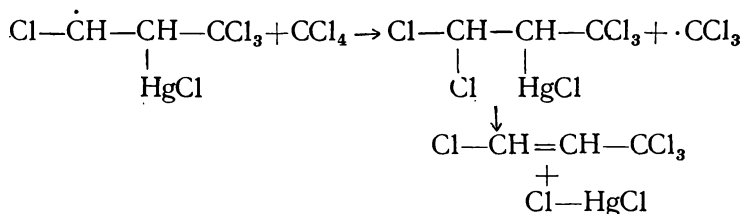
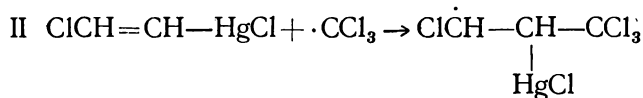
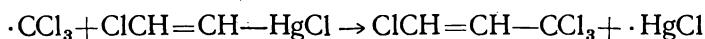
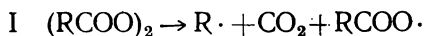


* Обзор см. [116].



А. Н. Несмеянов и А. Е. Борисов [118] изучили реакции хлористой *транс*-β-хлорвинилртути и *транс-транс*-ди-β-хлорвинилртути с четыреххлористым и четырехбромистым углеродом в присутствии органических перекисей. Оба ртутноорганических соединения при нагревании в запаянной трубке до 60—70° в присутствии малых количеств перекиси ацетила или бензоила дают 1,3,3,3-тетрахлорпропен-1 и сулему.

Авторы обсуждают два возможных механизма реакции I и II:



Образование каломели в качестве побочного продукта реакции не решает вопроса о правильности схемы I или II, так как каломель могла образоваться либо за счет димеризации радикала HgCl (схема I), либо за счет реакции



Схема I — схема прямого обмена — подтверждается тем, что реакция дифенилртути с четыреххлористым углеродом в тех же условиях проходит аналогично; образуются бензотрихлорид и фенилмеркурхлорид. Подобное течение реакции трудно объяснить схемой присоединения, подобной схеме II.

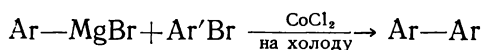
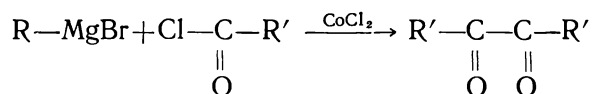
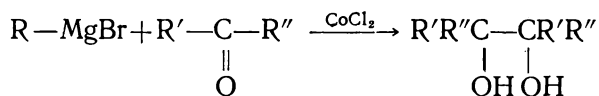
В сходных условиях хлористая β-хлорвинилртуть в бензольном растворе реагирует с четырехбромистым углеродом в присутствии перекиси, давая 1-хлор-3,3,3-трибромпропен-1.

Интересно, что фотохимическая реакция дифенилртути с четыреххлористым углеродом и та же реакция в присутствии перекисей приводят к образованию различных веществ. Так, в последнем случае А. Е. Борисову удалось констатировать образование фенилмеркурхлорида, бензотрихлорида и гексахлорэтана. В случае же фотохимической реакции дифенилртути с четыреххлористым углеродом образуются фенилмеркурхлорид и хлорбензол; бензотрихлорид обнаружен не был. Очевидно, нельзя предполагать, что фотохимическая реакция и реак-

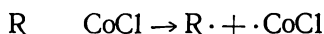
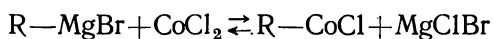
ция, инициируемая перекисями, идут через одни и те же промежуточные стадии. Поэтому можно думать, что хотя бы одна из рассматриваемых реакций не протекает через стадию образования кинетически независимых свободных радикалов, а идет гомолитически внутри реакционного комплекса*.

Реакции некоторых металлоорганических соединений способны протекать по гомолитическому типу при добавлении определенных галоидных металлов.

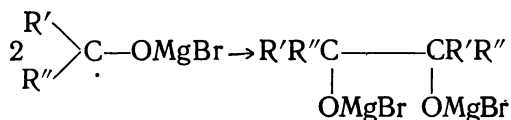
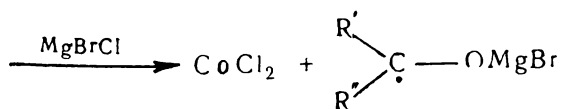
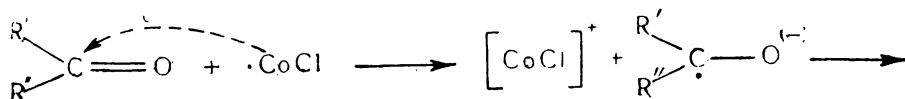
Сюда прежде всего относятся реакции магниорганических соединений с карбонильными соединениями [119], галоидангидридами кислот [120] и галоидопроизводными углеводородов [121], протекающие в присутствии хлористого кобальта:



Хараш предполагает, что вначале образуются неустойчивые, легко разлагающиеся кобальтоорганические соединения:

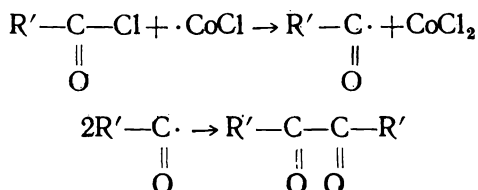


Реакция с кетонами протекает далее следующим образом:

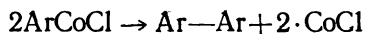


* В общем случае следует иметь в виду, что реакционная способность свободных радикалов зависит от температуры (например, алкильные радикалы реагируют с бензолом только при температуре выше 300°). Однако различие в температурах фотохимического разложения дифенилртути в четыреххлористом углероде и разложения под влиянием перекисей настолько незначительно, что оно не может обуславливать различную реакционную способность фенильных радикалов, если бы они в обоих случаях существовали как кинетически независимые частицы.

Реакция с хлорангидридами кислот протекает по схеме:



Образование же диариллов при реакции с галогидными арилами* происходит за счет взаимодействия двух молекул кобальтоорганического соединения:



Из всех щелочных металлов наибольшим потенциалом ионизации (0,34 эв) обладает литий. Поэтому, вероятно, что металлоорганические и, в частности, ароматические соединения лития должны быть в значительной мере ковалентными соединениями. Свойства этих соединений подтверждают такое предположение.

В связи с этим неудивительно, что прибавление небольших количеств хлористого кобальта при реакции фениллития и бромистого бутила вызывает изменения [123], аналогичные тем, которые происходят в случае магнийорганических соединений. Так, главные продукты этой реакции в отсутствие хлористого кобальта и при его добавлении (указано в скобках) следующие: бутилбензол 55% (5%), дифенил 4% (67%), бутан и бутилен 0% (8%), октан 0% (20%).

Для реакций литийорганических соединений в присутствии хлористого кобальта предложен такой же механизм, как и в случае магнийорганических соединений.

О РАЗЛИЧНОЙ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ОДИНАКОВЫХ РАДИКАЛОВ

Вудс [124] исследовал разложение различных металлоорганических соединений при взаимодействии их с хлоридами металлов и показал, что один и тот же радикал может вести себя различным образом в зависимости от источника его образования.

Так, при взаимодействии йодистого метилмагния и диметилмагния с хлористым цирконием образуется метан, по-видимому, за счет реакции метила с растворителем. Метан образуется также в качестве единственного газообразного продукта реакции при взаимодействии хлористого метилмагния с треххлористым таллием и диметилмагния с хлористым хромом.

Однако при реакции бромистого и йодистого серебра с диметилмагнием образуется чистый этан, а при реакции метиллития с бромным золотом образуется смесь газов, содержащая 76,8% этана и 18,4% метана.

Таким образом, поведение радикала метила зависит от источника его образования: в одних случаях он реагирует с растворителем, в других — димеризуется, в третьих — идут оба этих процесса.

Исследование распада металлоорганических соединений серебра $\text{R}-\text{Ag} \rightarrow \text{R}\cdot + \cdot\text{Ag}$, протекающего при температурах много ниже нуля в случае алкильных соединений и при -18° в случае ароматических,

* Подробно о механизме реакции с галогидопроизводными см. [122].

показали, что радикалы не реагируют с молекулами растворителя. Если происходит разложение смеси металлоорганических соединений серебра $R\text{Ag}$ и $R'\text{Ag}$ в растворе, то всегда образуются все возможные соединения: RR , RR' и $R'R'$.

Из этих фактов следует, что распад происходит лишь при взаимодействии молекул серебряноорганического соединения друг с другом, и притом все переходы радикалов осуществляются внутри реакционного комплекса.

Известны отличия в поведении ароматических радикалов, образующихся при фотолизе металлоорганических соединений, с одной стороны, и термическом разложении перекисей — с другой.

Так, например, α -нафтильный радикал, образующийся при фотолизе динафтилртути в четыреххлористом углероде, не реагирует с растворителем, в то время как α -нафтильный радикал, получающийся при термическом распаде перекиси α -нафтоила в четыреххлористом углероде, реагирует с последним, давая α -хлорнафталин и гексахлорэтан.

Фенильный радикал, образующийся при фотолизе дифенилртути, также ведет себя иначе, чем тот же радикал, получаемый разложением дифенилртути в присутствии перекисей (стр. 399).

Аналогичным образом поведение арильных радикалов из магниорганических соединений в реакциях Хараша с галоидопроизводными углеводородов резко отличается от поведения арильных радикалов, образующихся, например, при разложении арилдиазоацетатов в опытах Грива и Гея. В первом случае арильные радикалы только димеризуются, во втором только реагируют с растворителем.

Если бы во всех рассматриваемых случаях углеводородные радикалы существовали как кинетически независимые частицы, такого различия в химических свойствах не могло быть, так как радикалы должны обладать совершенно определенным химическим строением, обуславливающим совершенно определенные химические свойства. Очевидно, что различное поведение одних и тех же углеводородных радикалов связано с тем, что в одних случаях они образуются как кинетически независимые частицы (свободные радикалы), а в других — изменяются внутри реакционного комплекса.

«Чистую димеризацию», не сопровождаемую какими-либо побочными процессами, можно в известной мере рассматривать как показатель того, что радикальная реакция идет через стадию образования активного комплекса.

С этой точки зрения можно предположить, что металлоорганические соединения циркония, таллия и хрома в опытах Вудса реагируют через стадию образования свободных радикалов, а термически относительно более устойчивые ароматические соединения кобальта в опытах Хараша и металлоорганические соединения серебра и золота в опытах Вудса реагируют без образования кинетически независимых частиц — через стадию возникновения активного комплекса.

Следует, однако, иметь в виду, что если «чистая димеризация» может служить критерием прохождения реакции через стадию активного комплекса, то образование продуктов взаимодействия с растворителем в общем случае ни в какой мере еще не свидетельствует о свободнорадикальном характере реакции. Эта реакция с равной вероятностью может протекать через стадию активного комплекса (стр. 394).

Через стадию активного комплекса может протекать мономолекулярная, бимолекулярная и т. д. реакция, с образованием как продук-

тов димеризации радикалов (даже в случае ароматических радикалов), так и продуктов взаимодействия с растворителем.

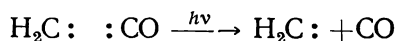
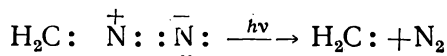
Через стадию образования кинетически независимых свободных радикалов может проходить реакция с образованием продуктов взаимодействия радикалов с растворителем, не приводящая к образованию продуктов димеризации в случае ароматических радикалов.

КАРБЕНЫ

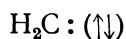
Карбенами называются бирадикалы, у которых имеется двухвалентный атом углерода:



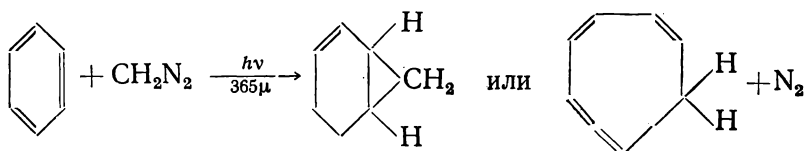
Простейшим карбеном является свободный метилен, образующийся при фотохимическом распаде [126] диазометана* или кетена или же при разложении этих веществ под действием катализаторов (например, соединений бора [(127)])



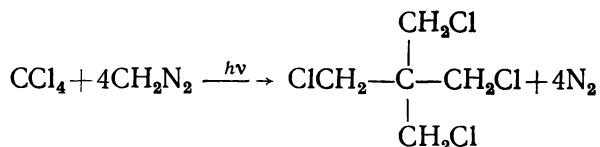
Полупериод его существования примерно вдвое больше, чем у свободного метила. В основном состоянии метилен, по-видимому, имеет антипараллельные спины обоих электронов свободной электронной пары



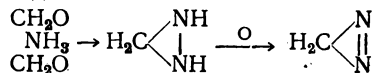
Метилен, возникающий при фотохимическом разложении диазометана, способен присоединяться к бензолу с образованием циклогептатриена [128]:

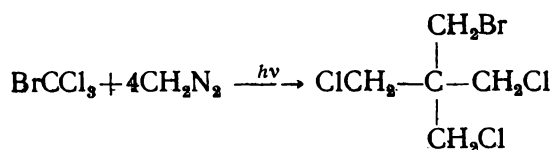


При реакции с четыреххлористым углеродом и бромтрихлорметаном метилен внедряется по связи углерод—галоген [129—131]

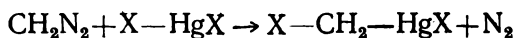


* Интересно отметить, что Шмитцу с сотр. [125] недавно удалось синтезировать изомер диазометана — циклодiazометан:

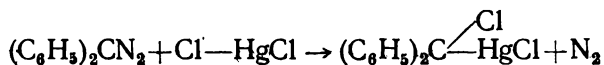




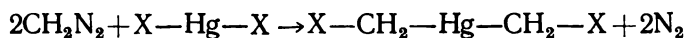
Реакция карбенов с галогенидами элементов. Диазометан реагирует с сулемой, йодной [132] и бромной [133] ртутью таким образом, что метилен внедряется по связи ртуть—галогид, причем образуется галогидная галоидметилртуть по уравнению



Дифенилдиазометан реагирует с сулемой аналогичным образом:



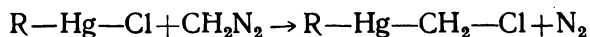
При избытке диазометана образуется дигалоидметилртуть:



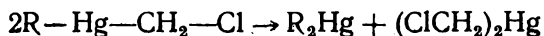
При взаимодействии диазометана с ртутноорганическими солями R—Hg—Cl образуются два симметричных ртутноорганических соединения:



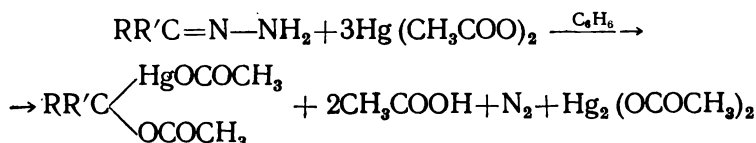
По-видимому, вначале образуются несимметричные ртутноорганические соединения



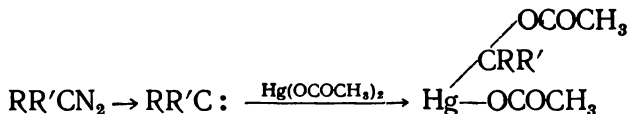
которые быстро диспропорционируются



Вполне вероятно, что реакция гидразонов альдегидов и кетонов, приводящая к образованию ртутноорганических соединений [134], например:



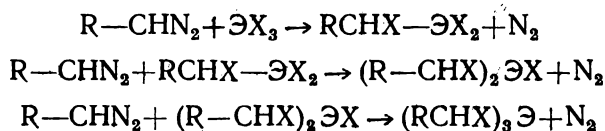
проходит через стадию образования алифатических диазосоединений; последние, разлагаясь, дают карбены $\text{RR}'\text{C}:$, реагирующие с уксусной кислотой ртутью:



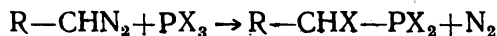
Реакция с диазометаном применяется для получения элементоорганических соединений элементов V группы [135].

Алифатические диазосоединения легко реагируют при 0—5° с треххлористым мышьяком, треххлористой сурьмой и треххлористым висмутом.

том, давая обычно смесь моно-, ди- и триалкильных производных элементов, состав которой зависит от соотношения исходных реагентов:

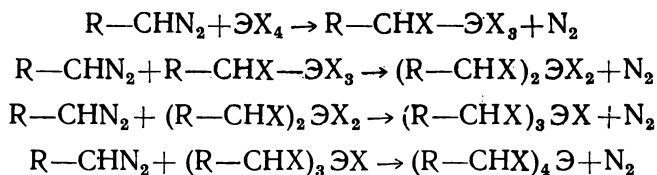


Аналогичным образом диазоалифатические соединения взаимодействуют с треххлористым и трехбромистым фосфором:



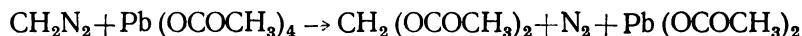
Галогениды пятивалентного фосфора типа POX_3 не взаимодействуют с алифатическими диазосоединениями. В отличие от них, пятихлористый фосфор легко образует ди- и три- (ω -галоидалкильные) производные пятивалентного фосфора.

Галогениды элементов IV группы (олова, свинца и кремния) также взаимодействуют с диазосоединениями алифатического ряда, образуя соответствующие α -галоидалкильные производные [136]:



Четыреххлористое и четырехбромистое олово при $0-5^\circ$ в среде бензола легко взаимодействуют с алифатическими диазосоединениями, образуя все возможные α -галоидалкильные производные олова. Четырехфтористое олово с диазоалифатическими соединениями не реагирует.

В отличие от галогенидов олова, хлористый свинец не реагирует с алифатическими диазосоединениями, по-видимому, вследствие практической нерастворимости его в растворителях, обычно применяемых в качестве среды для реакции. Тетраацетат свинца реагирует с диазометаном по уравнению:



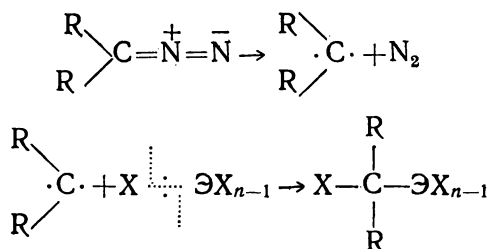
Хлорметилирование по связи свинец—галоид имеет место лишь в специфических условиях при взаимодействии диазометана с триэтилхлорсвинцом и диэтилдихлорсвинцом в присутствии медной бронзы как катализатора. В отсутствие последней реакция не идет даже при нагревании.

Получение галоидалкилкремнийгалогенидов из алифатических диазосоединений и четыреххлористого или четырехбромистого кремния проводится при температурах $-45-55^\circ$; для ускорения реакции применяется катализатор — медная бронза или безводный сульфат меди. При взаимодействии четырехфтористого кремния с диазометаном кремнийорганических соединений не образуется.

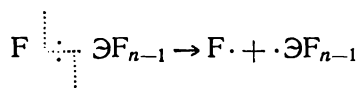
Из органических соединений элементов III группы с помощью алифатических диазосоединений были синтезированы только α -хлоралкильные производные таллия.

Экспериментальные данные о реакциях алифатических diaзосоединений с галогенидами различных элементов свидетельствуют в пользу гомолитического характера этих реакций.

По всей вероятности, при разложении высших алифатических diaзосоединений в общем случае образуются бирадикалы алкилены. При взаимодействии diaзосоединений с галогенидами различных элементов алкилены, возникающие в момент реакции, внедряются по месту Э—Х-связей, что приводит к образованию новых элемент-углеродных связей:

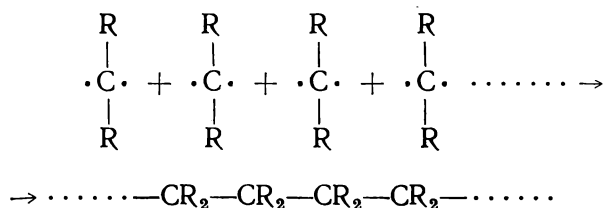


Весьма возможно, что неспособность фторидов элементов (например, четырехфтористого олова или кремния) реагировать с diaзосоединениями с образованием элементоорганических соединений связана с тем, что гомолитический разрыв связи элемент—фтор требует большой затраты энергии:

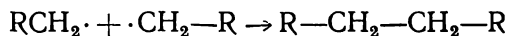


На радикальный механизм реакции алифатических diaзосоединений с галогенидами элементов указывает также характер побочных реакций. Так, при реакции алифатических diaзосоединений с четыреххлористым или четырехбромистым кремнием, кроме кремнийорганических соединений обычно образуются высокомолекулярные углеводороды — полиалкилены. Взаимодействие четырехфтористого кремния с diaзометаном приводит к образованию только полиметилена. Последний является также единственным продуктом реакции между diaзометаном и трехфтористым бором.

Образование полиалкиленов происходит, очевидно, вследствие полимеризации бирадикалов алкиленов:

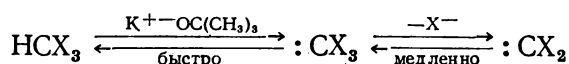


Подобная полимеризация бирадикалов алкиленов аналогична димеризации, часто наблюдаемой у свободных алкильных радикалов:

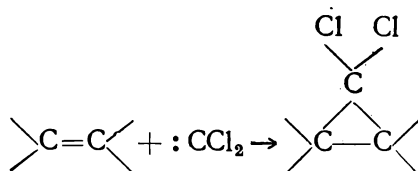


Радикальный характер реакций алифатических диазосоединений с галогенидами различных элементов подтверждается еще тем, что катализаторами этих реакций (например, в случае взаимодействия $RCHN_2$ с R_3PbX , R_2PbX_2 , SiX_4 , $RSiX_3$, R_2SiX_2) является медная бронза, т. е. обычный катализатор многих реакций, идущих по свободнорадикальному механизму.

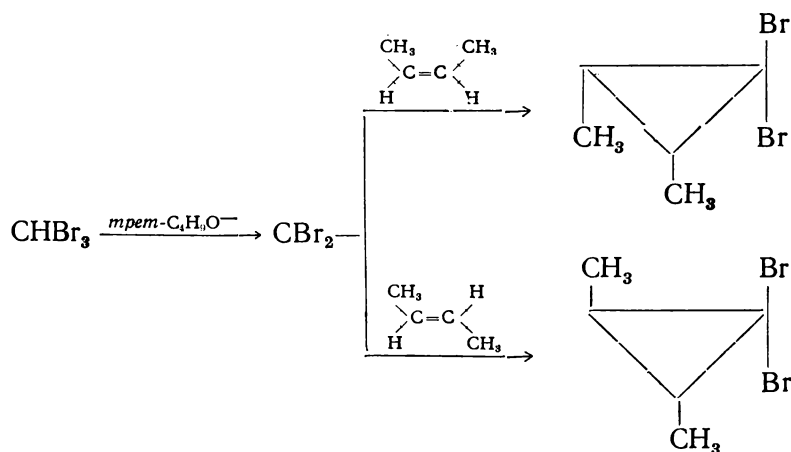
Дигалонидкарбены. В последнее время в результате работ Дёринга [137] стало возможным из тригалонидметанов при действии *трет*-бутилата калия получать дигалонидкарбены в виде неустойчивых промежуточных продуктов и использовать их для синтезов.



Дихлорметилен присоединяется, например, к олефинам (циклогексен, гексен-1, изобутилен и др.) по двойной связи с образованием циклопропановых соединений:

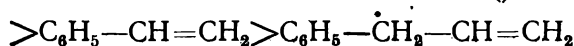
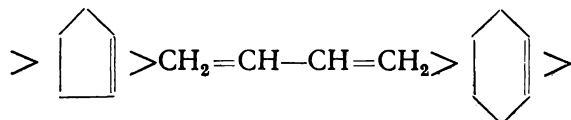
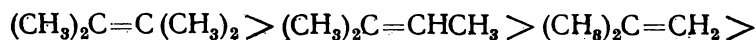


Присоединение дибромкарбена по двойной связи происходит стереоспецифично. Так, например, при реакции $CHBr_3$ с *цис*-бутеном-2 образуется производное *цис*-диметилциклопропана; из *транс*-бутена-2 образуется дибром-*транс*-диметилциклопропан [138]:



Как было найдено, в реакциях присоединения дибромкарбена к олефинам существует такая же зависимость реакционной способности олефинов от их строения, какая имеется в реакциях гетеролитического присоединения бромистого водорода [139] и в реакции окисления олефинов надкислотами (по Прилежаеву) [140].

Во всех трех реакциях олефины располагаются в один и тот же ряд по убыванию реакционной способности:



Следует заметить, что при свободнорадикальных реакциях, например при реакциях присоединения к олефинам CCl_3Br в присутствии перекисей [141], эти же радикалы располагаются в иной последовательности.

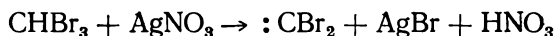
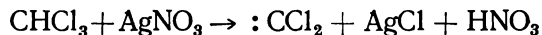
Дихлорметилен (дихлоркарбен) и дибромметилен (дибромкарбен), по-видимому, способны внедряться по связи металл—галогид с образованием тригалогидметильных металлоорганических соединений, например [142, 143]



Аналогично реагируют моногалокарбены:



Неницеску с сотрудниками получил дигалогидкарбены при действии катиона серебра на хлороформ, бромформ и трихлоруксусную кислоту [144]:

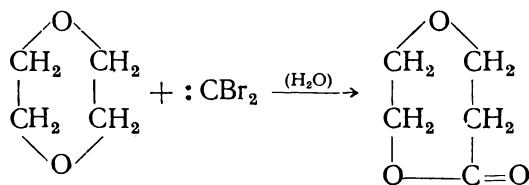


а также термическим разложением серебряной соли трихлоруксусной кислоты [145]:

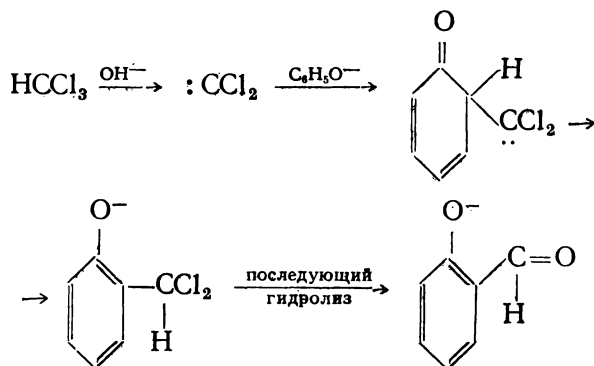


Дихлоркарбен также образуется при разложении трихлорацетатов натрия, калия или аммония.

При проведении реакции бромформа с азотнокислым серебром в водном диоксане Неницеску констатировал образование γ -окса- ϵ -лактона, что определенно указывает на возможность внедрения дигалогидкарбенов по связи углерод—кислород [144]:



Химия карбенов в настоящее время быстро развивается [146]. В этой связи приходится, в частности, пересмотреть механизм некоторых давно известных реакций. Так, например, в настоящее время ясно, что реакция Раймер-Тимана идет через стадию образования дихлоркарбена:



ЛИТЕРАТУРА

1. Gomberg M. Ber., **33**, 3144, 1900; **33**, 3150, 1900; **34**, 2726, 1901.
2. Ziegler K., Ewald L. Lieb. Ann., **473**, 163, 1929.
3. Wheland G. W. Advanced Organic Chemistry. John Wiley and Sons, N. Y., 1960, p. 775.
4. Selwood P. W., Dobres R. M. J. Amer. Chem. Soc., **72**, 3860, 1950.
5. Wigner E. Z. phys. Chem., **B23**, 38, 1933.
6. Schwab G. M., Agallidis E. Z. phys. Chem., **B41**, 59, 1938.
7. Schwab G. M., Schwab-Agallidis E. Naturwiss., **28**, 412, 1940.
8. Turkevich I., Selwood P. W. J. Amer. Chem. Soc., **63**, 1077, 1941; Harrison L. G., McDowell C. A. Proc. Roy. Soc. London, **A220**, 77, 1953.
9. Арбузов А. Е., Арбузов Б. А. ЖРФХО, **61**, 1923, 1929.
10. Conant J. B., Sloan A. W. J. Amer. Chem. Soc., **45**, 2466, 1923; **47**, 1959, 1925.
11. Уотерс У. Химия свободных радикалов. ИЛ, М., 1948, стр. 70.
12. Marvel C. S., Mueller M. B., Ginsberg E. J. Amer. Chem. Soc., **61**, 2008, 1939.
13. Müller E., Müller-Rodloff J. Lieb. Ann., **517**, 134, 1935.
14. Schwab G. M., Agliardi N. Ber., **73**, 95, 1940.
15. Hutchison C. A., Jr., Kowalsky A., Pastor R. C., Wheland G. W. J. Chem. Phys., **20**, 1485, 1952.
16. Wieland H. Lieb. Ann., **381**, 200, 1911.
17. Goldschmidt St., Renn. Ber., **55**, 628, 1922.
18. Müller E., Müller-Rodloff J., Bunge W. Lieb. Ann., **520**, 235, 1935.
19. Holden A. N., Kittel C., Merrit F. R., Jager W. A. Phys. Revs., **77**, 147, 1950; Townes C. H., Turkevich I. Ibid., **77**, 148, 1950.
20. Poirier F., Kanler E. J., Benington F. J. Org. Chem., **17**, 1437, 1932; Poirier F., Benington F. J. Org. Chem., **19**, 1157, 1847, 1955.
21. Wieland H., Offenbacher M. Ber., **47**, 2111, 1914.
22. Michaelis L. Chem. Revs., **16**, 243, 1935; Anal. N. Y., Acad. Sci., **40**, 39, 1940; Waters W. A. The chemistry of Free Radicals, 2 Ed. Oxford University Press, 1948, pp. 73—78.
23. Michaelis J. Amer. Chem. Soc., **60**, 202, 1678, 1938.
24. Venkataraman B., Traenkel G. K. J. Amer. Chem. Soc., **77**, 2707, 1955.
25. Selwood P. W. J. Amer. Chem. Soc., **61**, 3168, 1939; **62**, 2765, 1940; **63**, 2509, 1941; Morris H., Byerly W., Selwood P. W. Ibid., **64**, 1727, 1942.
26. Семенов Н. Н. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. Изд-во АН СССР, М., 1959.
27. Paneth F., Hofeditz W. Ber., **62**, 1335, 1929.
28. Paneth F., Lautsch W. Ber., **64**, 2702, 1931.
29. The Labile Molecule, Discussions of the Faraday Society, No. 2, 1949, 1947.
30. Разуваев Г. А., Вязанкин Н. С., Вышинский Н. Н., ЖОХ, **30**,

- 967, 1960; там же, 30, 4099, 1960; Разуваев Г. А., Вязанкин Н. С., Щепеткова О. А. ЖОХ, 30, 2498, 1960.
31. Разуваев Г. А., Ольдекоп Ю. А. Уч. зап. Горьк. ун-та, 15, 85, 1949.
- Разуваев Г. А., Ольдекоп Ю. А., Манчинова З. Н. ЖОХ, 22, 480, 1952.
32. Разуваев Г. А., Котон М. М. ЖОХ, 1, 864, 1931; 5, 361, 1935.
33. Несмеянов А. Н., Борисов А. Е. Изв. АН СССР, ОХН, 251, 1945.
34. Разуваев Г. А., Осанова Н. А. ДАН СССР, 104, 552, 1955; Разуваев Г. А., Петухов Г. Г., Осанова Н. А. Там же, 104, 733, 1955; Разуваев Г. А., Осанова Н. А. ЖОХ, 26, 2531, 1956; Разуваев Г. А., Осанова Н. А., Шляпникова И. А. ЖОХ, 27, 1466, 1957; Разуваев Г. А., Осанова Н. А., Шулаев Н. П., Цигин Б. М. ЖОХ, 30, 3234, 1960.
35. Талалаева Т. В., Кочешков К. А. ЖОХ, 8, 1831, 1938; 12, 403, 1942.
36. Реутов О. А., Остапчук Г. М. ДАН СССР, 117, 826, 1957.
37. Реутов О. А., Янцей У. ДАН СССР, 117, 1003, 1957.
38. Реутов О. А. Изв. АН СССР, ОХН, 684, 1958.
39. Реутов О. А., Кнолль П., Янцей У. ДАН СССР, 120, 1052, 1958.
40. Реутов О. А., Остапчук Г. М. ЖОХ, 29, 1614, 1959.
41. Hein F. и др. Ber., 54, 2711, 1921; 61, 730, 1928; 62, 1157, 1929.
42. Котон М. М. ЖОХ, 22, 1136, 1952.
43. Разуваев Г. А., Петухов Г. Г., Рекашева А. Ф., Миклухин Г. П. ДАН СССР, 90, 569, 1953; Коршунов Н. А., Орлова А. А. ЖОХ, 28, 45, 1958; Разуваев Г. А., Петухов Г. Г., Каплин Ю. А. ДАН СССР, 135, 342, 1960; Разуваев Г. А., Петухов Г. Г., Каплин Ю. А., Кудрявцев Л. Ф. ДАН СССР, 141, 371, 1961.
44. Frankland E. J. Chem. Soc., 3, 322, 1850; Lieb. Ann., 77, 225, 1851.
45. Frankland E. Lieb. Ann., 85, 365, 1853.
46. Зинин Н. Н. Lieb. Ann., 96, 363, 1855.
47. Maunard J. J. Amer. Chem. Soc., 54, 2108, 1932.
48. Реутов О. А., Беспрозованный М. А. ДАН СССР, 80, 765, 1951; Реутов О. А. и Несмеянов А. Н. Изв. АН СССР, 655, 1953.
49. Несмеянов А. Н., Реутов О. А. и Поддубная С. С. ДАН СССР, 88, 483, 1953; Несмеянов А. Н., Реутов О. А. и Поддубная С. С. Изв. АН СССР, ОХН, 649, 1953.
50. Кочешков К. А. ЖОХ, 60, 1191, 1928; Ber., 61, 1659, 1928.
51. Doering W. с соp. J. Amer. Chem. Soc., 74, 3000, 1952.
52. Kharasch M., Jensen E., Urry W. J. Org. Chemistry, 9, 386, 1945; Kharasch M., McBay M., Urry W. Ibid., 9, 394, 1945; Ibid., 401, 1945; J. Amer. Chem. Soc., 70, 1269, 1948.
53. Fieser L., Clapp R., Daudt W. J. Amer. Chem. Soc., 64, 4052, 1942.
54. Fieser L., Oxford A. Ibid., 64, 2060, 1942.
55. Несмеянов А. Н., Печерская К. А., Урецкая Г. Я. Уч. зап. Моск. ун-та, вып. 132, 131, 1950.
56. Разуваев Г. А. Уч. зап. Горьк. ун-та, 15, 81, 1949; Разуваев Г. А., Ольдекоп Ю. А. и Гробов Л. Н. ДАН СССР, 88, 77, 1953.
57. Разуваев Г. А., Ольдекоп Ю. А., Латяева В. Н. ЖОХ, 26, 1110, 1956; Разуваев Г. А., Ольдекоп Ю. А. ЖОХ, 27, 196, 1957.
58. Багдасарьян Х. С., Милютинская Р. И. ЖФХ, 27, 420, 1953.
59. Wieland H., Ploetz T., Indest H. Lieb. Ann., 532, 166, 1937; Wieland H., Meyer A. Ibid., 551, 249, 1942.
60. Gelissen H., Hermans P. H. Ber., 58, 285, 476, 764, 1925; Dietrich W. Helv. Chim. Acta, 8, 149, 1925; Wieland H., Shapiro S., Metzger H. Lieb. Ann., 513, 93, 1934; Hey D. H. J. Chem. Soc., 1966, 1934.
61. DeTar DeLos, Long R. A. J. Amer. Chem. Soc., 80, 4742, 1958.
62. Разуваев Г. А., Петухов Г. Г. и Затеев Б. Т. ДАН СССР, 127, 347, 1959; Милютинская Р. И., Багдасарьян Х. С., Израилевич Е. А. ЖФХ, 31, 1019, 1957; Разуваев Г. А., Затеев Б. Г., Петухов Г. Г. ДАН СССР, 130, 336, 1960.
63. Augood D. R., Hey D. H., Nechvatal A., Robinson T. S., Williams G. H. Research, 4, 386, 1951; Augood D. R., Hey D. H., Williams G. H. J. Chem. Soc., 2094, 1952; ibid., 44, 1953; ibid., 3412, 1953; Hey D. H., Williams G. H. Disc. Faraday Soc., 14, 216, 1953; Cadogan J. I. C., Hey D. H., Williams G. H. J. Chem. Soc., 794, 1954; ibid., 3352, 1954; Hey D. H. с соp. J. Chem. Soc., 6, 1955; Hey D. H., Williams G. H. J. Chem. Phys., 23, 757, 1955; Dannley R. L. с соp. J. Amer. Chem. Soc., 76, 445, 1954; ibid., 76, 2997, 1954; ibid., 76, 4543, 1954; ibid., 77, 1588, 1955.
64. Farmer E., Michael S. J. Chem. Soc., 513, 1942.

65. Медведев С. С. с сотр. ЖФХ, 17, 331, 1944; 18, 13, 1944; Труды первой и второй конференций по высокомолекулярным соединениям. М.—Л., 1945, стр. 14.
66. Разуваев Г. А., Ольдекоп Ю. А., Майер Н. А. ЖОХ, 25, 697, 1955; Разуваев Г. А., Ольдекоп Ю. А. ДАН СССР, 105, 738, 1955; Разуваев Г. А., Ольдекоп Ю. А. Труды по химии и химической технологии, вып. I. Горький, 1958, стр. 178.
67. Strein F., Bissinger W. E., Dial W. R., Rudoff H., Dewitt B. I. J. Amer. Chem. Soc., 72, 1254, 1950; Разуваев Г. А., Терман Л. М. и Петухов Г. Г. ДАН СССР, 136, 628, 1961; Разуваев Г. А. и Терман Л. М. ЖОХ, 30, 2387, 1960.
68. Rust F. F., Seabold F. H., Vaughan W. E. J. Amer. Chem. Soc., 72, 338, 1950; Kharasch M. S., Fono A., Nudenberg N. J. Org. Chem., 15, 748, 763, 1950; *ibid.*, 16, 105, 113, 1951; Rust F. F. с сотр. J. Amer. Chem. Soc., 70, 1336, 1948.
69. Fieser L., Clapp R., Daudt W. J. Amer. Chem. Soc., 64, 2052, 1942.
70. Fichter F., Stenzl H. Helv. Chim. Acta, 22, 970, 1939.
71. Evans W., Lee F. J. Amer. Chem. Soc., 56, 654, 1934; Evans W., Field E. *Ibid.*, 58, 720, 2284, 1936; Evans W., Braitwaite D. *Ibid.*, 61, 898, 1939.
72. Kraus Ch. J. Amer. Chem. Soc., 35, 1740, 1913; Erlenmeyer H., Leb M. Helv. Chim. Acta, 15, 1171, 1932; Perret A., Perrot R. Helv. Chim. Acta, 16, 848, 1933.
73. Grieve W., Hey D. J. Chem. Soc., 1797, 1934.
74. Waters W. J. Chem. Soc., 113, 1937.
75. Waters W. J. Chem. Soc. 2007, 1937; 1077, 1938; 864, 1939.
76. Meerwein H. с сотр. J. prakt. Chem., 152, 237, 1939.
77. Koelsh C. J. Amer. Chem. Soc., 65, 57, 1943; Koelsh C., Boekelheide V. *Ibid.*, 66, 412, 1944.
78. Домбровский А. В. «Реакции и методы исследования органических соединений», т. II. Госхимиздат, М., 1962.
79. Rondstvedt C. E. «Organic Reactions», vol. 11. John Wiley and Sons, N. Y., 1961.
80. Waters W. J. Chem. Soc., 266, 1942.
81. Gomborg M., Bachman W. E. J. Amer. Chem. Soc., 46, 239, 1924; *ibid.*, 48, 1372, 1926.
82. Реутов О. А. Усп. химии, 22, 426, 1954.
83. Makin F., Waters W. J. Chem. Soc., 843, 1938; см. также McClure R., Lowry A. J. Amer. Chem. Soc., 53, 319, 1931.
84. Waters W. J. Chem. Soc., 864, 1939.
85. Несмеянов А. Н. ЖРХО, 61, 1393, 1929; Ber., 62, 1010, 1929.
86. Синтетические методы в области металлоорганических соединений. Под общей редакцией А. Н. Несмеянова, К. А. Кочешкова, вып. 3, 4, 5, 7 и 8. Изд-во АН СССР, М., 1945—1947.
87. Уотерс У. Химия свободных радикалов. ИЛ, М., 1948, стр. 178.
88. Реутов О. А. Изв. АН СССР, ОХН, № 8, 1956; Reutow O. A. Die Verwendung von Diazoniumdoppelsalzen zur Synthese von metallorganischen Verbindungen Tagungsber. Chem. Ges. D. D. R. Hauptjahrestagung, 1954. Berlin, 1955, S. 98.
89. Реутов О. А., Марковская А., Мардалейшвили Р. Е. ДАН СССР, 104, 1956; ЖФХ, 30, 2533, 1956.
90. Реутов О. А., Птицына О. А. ДАН СССР, 102, 291, 1955.
91. Казицына Л. А., Реутов О. А., Бучковский З. Ф. ЖФХ, 34, 850, 1960; ЖОХ, 30, 1008, 1960; ЖОХ, 31, 2065, 1961; Казицына Л. А., Кикоть Б. С., Реутов О. А. ЖОХ, 31, 2950, 1961.
92. Несмеянов А. Н., Макарова Л. Г. Изв. АН СССР, ОХН, 213, 1947; Уч. зап. МГУ, вып. 132, стр. 109, 1950.
93. Koelsch C., Boekelheide V. J. Amer. Chem. Soc., 66, 412, 1944.
94. Несмеянов А. Н., Толстая Т. П., Исаева Л. С. ДАН СССР, 104, 872, 1955; Несмеянов А. Н., Толстая Т. П. ДАН СССР, 105, 95, 1955.
95. Sandin R., McClure F., Irwin F. J. Amer. Chem. Soc., 61, 2944, 1939.
96. Макарова Л. Г., Несмеянов А. Н. Изв. АН СССР, ОХН, 617, 1945.
- 96а. Реутов О. А., Эртель Г. и Птицына О. А. ДАН СССР, 133, 1108, 1960; Reutow O. A., Ertel G., Ptizyna O. A. Ber., 93, 2613, 1960.
97. Beringer F., Brierley A., Drexler M., Gindler E., Lumpkin C. J. Amer. Chem. Soc., 75, 2708, 1953.
98. Птицына О. А., Реутов О. А., Турчинский М. Ф. ДАН СССР, 114, 110, 1957; Реутов О. А., Птицына О. А. и Стяжкина Н. Б. ДАН СССР, 122, 1032, 1958; Реутов О. А., Птицына О. А. и Хун-вэн Ху. ДАН СССР, 122, 825, 1958; Реутов О. А., Птицына О. А. и Эртель Г. Изв. АН СССР, ОХН, 265,

- 1961; Reutov O. A., Ertel G., Ptizyna O. A. *Chem. Technik*, **10**, 201, 1958; Реутов О. А. и Ловцова А. Н. *Вестн. Моск. ун-та*, № 3, 191, 1958.
- 98а. Несмеянов А. Н., Реутов О. А., Толстая Т. П., Птицына О. А., Исаева Л. С., Турчинский М. Ф. и Бочкарева Г. П. *ДАН СССР*, **125**, 1265, 1959.
99. Птицына О. А., Реутов О. А. и Турчинский М. Ф. *ДАН СССР*, **114**, 110, 1957.
100. Реутов О. А., Птицына О. А. и Турчинский М. Ф. *ДАН СССР*, **139**, 146, 1961.
101. Kharasch M. S., Kuderna I., Nudenburg W. J. *Org. Chem.*, **19**, 1283, 1954.
102. Waring C., Abrams I. J. *Amer. Chem. Soc.*, **63**, 2757, 1941.
103. Bartlett P., Altschul R. J. *Amer. Chem. Soc.*, **67**, 812, 1945.
104. McClure J., Robertson R., Culthbertson A. *Canad. J. Research*, **2013**, 103, 1942.
105. Медведев С. С. *ЖФХ*, **13**, 565, 1942.
106. Brown H. J. *Amer. Chem. Soc.*, **62**, 2657, 1940.
107. Cohen S. J. *Amer. Chem. Soc.*, **67**, 17, 1945.
108. Breitenbach J., Taglieber Ber., **76**, 272, 1943.
109. Cass W. J. *Amer. Chem. Soc.*, **68**, 1976, 1946.
110. Rosenthal A. I., Overberger C. G. J. *Amer. Chem. Soc.*, **82**, 108, 1960.
111. Петухов Г. Г. *Усп. химии*, **30**, 1433, 1961.
112. Russell G. A. J. *Amer. Chem. Soc.*, **80**, 4987, 1958; Walling C., Mayahi M. F. *Ibid.*, **81**, 1485, 1959; Blair I. M., Bryce-Smith D., Pengilly B. W. J. *Chem. Soc.*, 3174, 1959.
113. Разуваев Г. А., Петухов Г. Г., Миклухин Г. П., Рекашева А. Ф. *ДАН СССР*, **90**, 569, 1953; Коршунов И. А. и Орлова А. А. *ЖОХ*, **28**, 45, 1958.
114. Семенов Н. Н. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. Изд-во АН СССР, М., 1958, стр. 238—239; Fry A., Tolbert B. M., Calvin M. *Trans. Faraday Soc.*, **49**, 1444, 1953; Разуваев Г. А., Латяева В. Г., Петухов Г. Г. *ЖОХ*, **31**, 268, 1961.
115. Cadogan I. G., Gold V., Satchell D. P. N. J. *Chem. Soc.*, 561, 1955.
116. Минков Дж. Замороженные свободные радикалы. ИЛ, М., 1962.
117. Errede L. A., Cassidy I. P. J. *Org. Chem.*, **24**, 1890, 1959.
118. Борисов А. Е. *Изв. АН СССР, ОХН*, **524**, 1951; Несмеянов А. Н., Борисов А. Е. и Вильчевская В. Д. *Изв. АН СССР, ОХН*, **578**, 1949.
119. Kharasch M. и др. J. *Amer. Chem. Soc.*, **63**, 2305, 1941.
120. Kharasch M., Nudenberg W., Archer S. J. *Amer. Chem. Soc.*, **65**, 498, 1943.
121. Kharasch M., Fields E. J. *Amer. Chem. Soc.*, **63**, 2316, 1941.
122. Slaughter L. H. J. *Amer. Chem. Soc.*, **83**, 2734, 1961.
123. Kharasch M., Lewis D., Reynolds W. J. *Amer. Chem. Soc.*, **65**, 498, 1943; **63**, 3239, 1941.
124. Woods L. *Jowa State Coll. J. Sci.*, **19**, 61, 1944; *Chem. Abst.*, **39**, 693, 1945.
125. Schmitz E., Ohme R. *Tetrahedron Letters*, No. 17, 612, 1961; *Ber.*, **94**, 2166, 1961.
126. Meerwein H., Rathjen H., Werner H. *Ber.*, **75**, 1610, 1942.
127. Meerwein H. *Angew. Chemie*, **60**, 78, 1948.
128. Doering W., Knox L. H. J. *Amer. Chem. Soc.*, **72**, 2305, 1950; **73**, 828, 1951; **75**, 297, 1953.
129. Urry W., Eiszner I. J. *Amer. Chem. Soc.*, **73**, 2977, 1951; **74**, 5822, 1952.
130. Urry W., Wilt I. J. *Amer. Chem. Soc.*, **76**, 2594, 1954.
131. Huisgen R. *Angew. Chem.*, **67**, 456, 1955.
132. Hellerman L., Neuman M. J. *Amer. Chem. Soc.*, **54**, 2859, 1932.
133. Фрейдлина Р. Х., Несмеянов А. Н., Токарева Ф. И. *ЖОХ*, **7**, 262, 1937; *Ber.*, **69**, 2019, 1936.
134. Несмеянов А. Н., Реутов О. А., Лосева А. С. и Хорлина М. Я. *Изв. АН СССР, ОХН*, **1315**, 1958; там же, **50**, 1959.
135. Браз Г. И., Якубович А. Я. *ЖОХ*, **11**, 41, 1941; Якубович А. Я., Гинсбург В. А., Макаров С. П. *ДАН СССР*, **71**, 303, 1950.
136. Якубович А. Я., Макаров С. П., Гинсбург В. А., Гаврилов Г. И. и Меркулова Е. Н. *ДАН СССР*, **72**, 69, 1950; Якубович А. Я., Гинсбург В. А. *ЖОХ*, **22**, 1783, 1950; Якубович А. Я., Макаров С. П., Гаврилов Г. И. *ЖОХ*, **22**, 1783, 1950.
137. Doering W., Hoffmann K. J. *Chem. Soc.*, **76**, 6162, 1954.

138. Skell P., Garner A. J. Amer. Chem. Soc., **78**, 3409, 5430, 1956.
139. Ingold C. K. с сотр. J. Chem. Soc., 2354, 1931; 984, 1396, 1935.
140. Swern D. J. Amer. Chem. Soc., **69**, 1692, 1947.
141. Kharasch M. S. с сотр. J. Org. Chem., **14**, 239, 537, 1949; **18**, 328, 1953.
142. Реутов О. А., Ловцова А. Н. Изв. АН СССР, ОХН, 1716, 1960.
143. Реутов О. А., Ловцова А. Н. ДАН СССР, **139**, 622, 1961.
144. Badea F., Nenitzescu C. D. Angew. Chem., **72**, 415, 1960.
145. Ioan V., Badea F., Cioranescu E., Nenitzescu C. D. Angew. Chem., **72**, 416, 1960.
146. Обзор по химии карбенов см. Кнунянц И. Л., Гамбарян Н. П., Рохлин Е. М. Усп. химии, **27**, 1361, 1958.

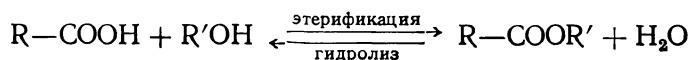
Дополнительная литература

- Уоллинг Ч. Свободные радикалы в растворе. ИЛ, М., 1960.
Кондратьев В. Н. Кинетика химических газовых реакций. Изд-во АН СССР, М., 1958.
-

ЭТЕРИФИКАЦИЯ И ГИДРОЛИЗ

МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ ЭТЕРИФИКАЦИИ

Взаимодействие кислоты со спиртом, приводящее к образованию сложного эфира, называется реакцией *этерификации*. Процесс этот обратим; обратная реакция называется реакцией *гидролиза*, или *омыления*,



Обе реакции каталитически ускоряются ионами водорода; гидролиз ускоряется также ионами гидроксила.

Реакция этерификации является наиболее изученным примером приложения закона действия масс к однородным жидким системам. Ее изучение проводилось уже в 1862—1863 гг. Берто и Жиллем.

Общее уравнение равновесия реакции этерификации—гидролиза имеет следующий вид:

$$(p - x)(q - x) = Kx^2,$$

где p и q — молярные концентрации спирта и кислоты в начале реакции; x — молярная концентрация эфира (соответственно воды) в момент равновесия; K — константа равновесия.

Если p , q и K известны из опыта, то можно вычислить величину x .

В табл. 1 приведены результаты исследования взаимодействия различных количеств этилового спирта с 1 молем уксусной кислоты и вычисленные Вант-Гоффом молярные концентрации эфира (по приведенному выше уравнению). Из таблицы видно хорошее совпадение экспериментальных и вычисленных данных.

Таблица 1

Экспериментально найденные и вычисленные молярные концентрации сложного эфира, образующегося при различных концентрациях исходного спирта

Молярная концентрация спирта p	Молярная концентрация эфира x		Молярная концентрация спирта p	Молярная концентрация эфира x	
	найдено	вычислено		найдено	вычислено
0,05	0,05	0,049	0,67	0,519	0,528
0,08	0,078	0,078	1,0	0,665	0,667
0,18	0,171	0,171	1,5	0,819	0,785
0,33	0,293	0,311	2,0	0,858	0,845
0,50	0,414	0,423	8,0	0,966	0,945

Как видно из таблицы, количество эфира увеличивается с возрастанием количества спирта. При эквимолекулярном соотношении спирта и кислоты x носит название *предела этерификации* и составляет приблизительно $\frac{2}{3}$. Если 8 эквивалентов спирта смешать с одним эквивалентом кислоты, то уже почти вся кислота превратится в эфир.

Ясно, что для полного превращения спирта в эфир при реакции этерификации нужно брать большой избыток кислоты. Если же необходимо полностью превратить кислоту в эфир, то нужно брать большой избыток спирта.

На скорость достижения предела этерификации огромное влияние оказывает температура. Так, при взаимодействии эквимолекулярных количеств этилового спирта и уксусной кислоты при комнатной температуре через 368 дней образуется 55% эфира, при 100° через 32 часа — 55,7%, а при 150° через 24 часа реакция доходит до предела, т. е. образуется 66% эфира.

Н. А. Меншуткин [1] провел многочисленные исследования реакции этерификации и показал, что ее предел зависит как от строения спирта, так и (в меньшей степени) от строения кислоты.

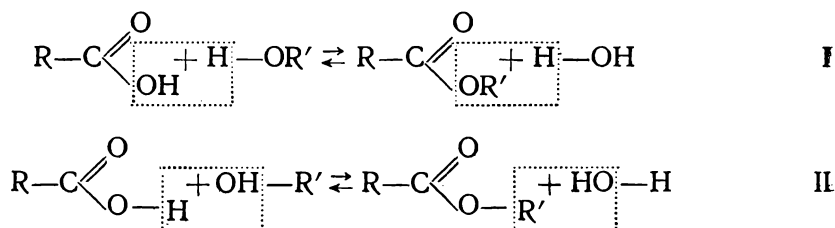
Влияние строения спиртов на предел этерификации можно видеть из табл. 2.

Таблица 2

Зависимость предела этерификации от строения спиртов

Спирты	Предел этерификации, % (реакция с CH_3COOH)
Первичные спирты	
Метилловый	69,59
Этиловый	66,59
Пропиловый	66,85
Аллиловый	59,41
Бензиловый	60,75
Вторичные спирты	
Изопропиловый	60,52
втор-Бутиловый	59,28
Пентанол-3	58,66
Третичные спирты	
трет-Бутиловый	6,59
2-Метилбутанол-2	2,53

Для реакции этерификации—гидролиза возможны две схемы:

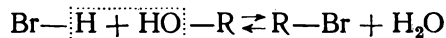


Согласно схеме I, в молекуле кислоты разрывается связь между ацилом и гидроксиллом, а в молекуле спирта — связь водорода с кислородом; согласно схеме II, в молекуле кислоты разрывается связь меж-

ду водородом и кислородом, а в молекуле спирта — связь между алкилом и гидроксилем.

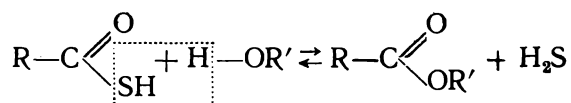
Выбор между этими двумя схемами очень трудно сделать на основании каких-либо теоретических предпосылок или аналогий, так как известны примеры, где спирт или кислота заведомо ведут себя в соответствии с каждой из приведенных выше схем.

Так, например, спирты реагируют с галогеноводородами по единственно возможному механизму в соответствии со схемой II

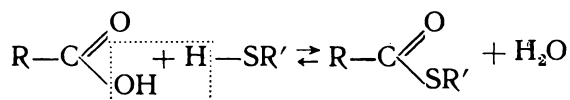


С другой стороны, в ряде реакций этерификации столь же заведомо разрывается связь $\text{RO}-\text{H}$ в соответствии со схемой I:

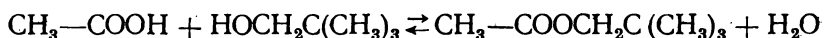
а) при взаимодействии тиокислот со спиртами образуется сероводород, а не вода



реакция же карбоновых кислот с меркаптанами дает H_2O , а не H_2S

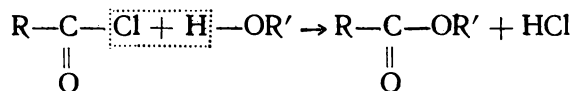


б) при получении с помощью реакции этерификации неопентилацетата и его гидролизе не наблюдается побочного образования продуктов перегруппировки



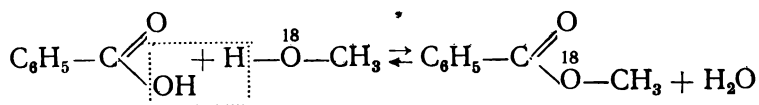
Если бы имело место образование свободного карбониевого иона $(\text{CH}_3)_3\text{C}^+\text{CH}_2$, то следовало бы ожидать появления в реакционной смеси продуктов его перегруппировки (см. гл. IX);

в) при реакции спиртов с галогидангидридами заведомо разрывается связь в соответствии со схемой I



Для решения вопроса о месте разрыва связей при реакции этерификации — гидролиза был использован изотопный метод.

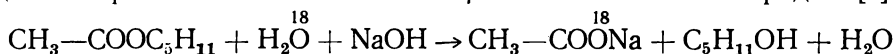
При этерификации бензойной кислоты метиловым спиртом с повышенным содержанием тяжелого кислорода образуется эфир, содержащий тяжелый кислород; вода содержит лишь обычный кислород [2].



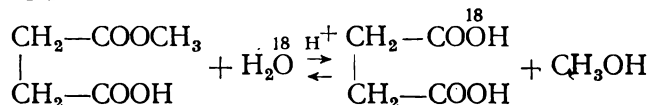
Таким образом, ясно, что реакция этерификации протекает по схеме I*.

В соответствии с этой же схемой протекает и гидролиз.

Так, щелочной гидролиз амилацетата в воде, содержащей O^{18} , приводит к образованию амилового спирта с обычным кислородом [4]

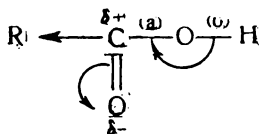


При кислотном гидролизе монометилового эфира янтарной кислоты водой, обогащенной тяжелым кислородом, весь O^{18} также оказался в кислоте [5]



Таким образом, при реакции этерификации в молекуле кислоты разрывается связь (а) между гидроксилом и углеродом $RCO^{(a)}O^{(b)}H$, а в молекуле спирта — связь (б) между водородом и кислородом $R'(a)O^{(b)}H$. Относительная прочность связей (а) и (б) зависит от электроотрицательности радикалов R и R'.

В случае сильно электроотрицательного радикала R в кислоте можно даже ожидать предпочтительного разрыва связи (б) при этерификации, так как эта связь ослаблена оттягиванием электронов кислородом и радикалом R



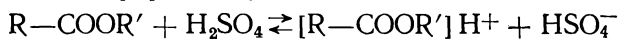
Аналогично в молекуле спирта в случае сильно электроположительного радикала R' можно ожидать предпочтительного разрыва связи (а).

Таким образом, в общем случае в зависимости от электроотрицательных свойств радикалов R и R' реакция этерификации — гидролиза может идти по схеме I или по схеме II.

КИСЛОТНЫЙ ГИДРОЛИЗ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ

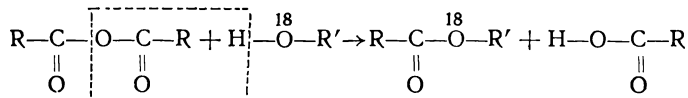
Сложные эфиры — вещества слабо основного характера. Многие из них дают двойную депрессию точки замерзания при растворении в 100%-ной серной кислоте.

Это, вероятно, связано с образованием двух частиц при взаимодействии сложного эфира с серной кислотой:

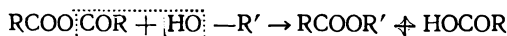


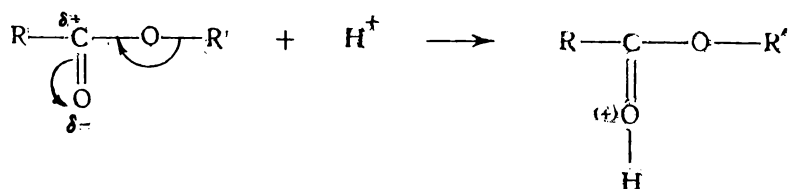
Видимо протон присоединяется к карбонильному кислородному атому

* Как показано Н. И. Дедусенко и А. И. Бродским [3], реакция ангидридов кислот со спиртами протекает по схеме

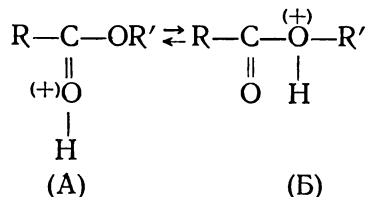


а не по схеме

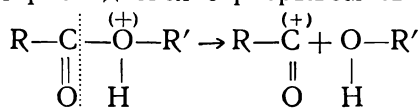




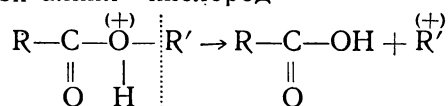
Естественно предположить далее наличие таутомерии между двумя катионами:



Катион Б далее может распадаться с разрывом связи ацил—кислород



или с разрывом связи алкил—кислород

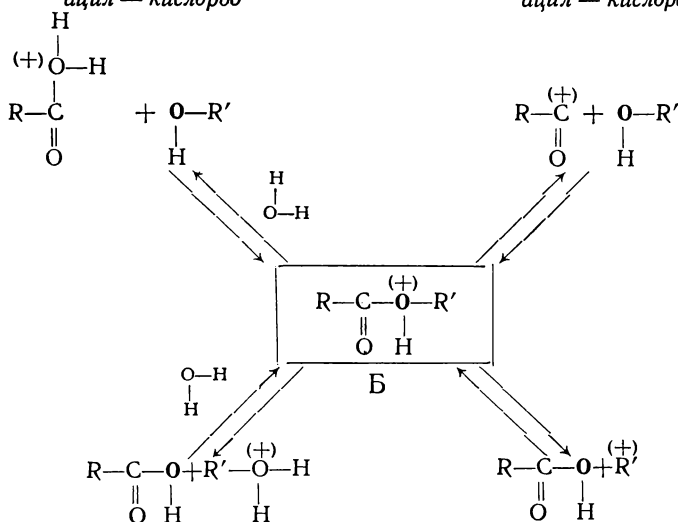


Оба таких типа распада могут протекать как мономолекулярные, так и как бимолекулярные процессы с участием молекулы воды.

Все возможные превращения катиона Б при реакции гидролиза могут быть выражены следующей схемой*.

I. Бимолекулярный разрыв связи ацил — кислород

II. Мономолекулярный разрыв связи ацил — кислород



III. Бимолекулярный разрыв связи алкил — кислород

IV. Мономолекулярный разрыв связи алкил — кислород

* Жирным шрифтом обозначен эфирный кислород (в отличие от карбонильного).

Из приведенных четырех путей превращений катиона Б почти не изучен путь III.

БИМОЛЕКУЛЯРНЫЙ КИСЛОТНЫЙ ГИДРОЛИЗ, ПРОТЕКАЮЩИЙ С РАЗРЫВОМ СВЯЗИ АЦИЛ — КИСЛОРОД

То, что вода реагирует с продуктом присоединения протона к сложному эфиру (с катионом Б), следует из того обстоятельства, что гидролиз сложного эфира в ацетоне эквимолекулярным количеством воды — реакция второго порядка. Так как скорость гидролиза эфиров зависит также от концентрации кислоты, применяемой в качестве катализатора, то полное уравнение скорости реакции будет иметь следующий вид:

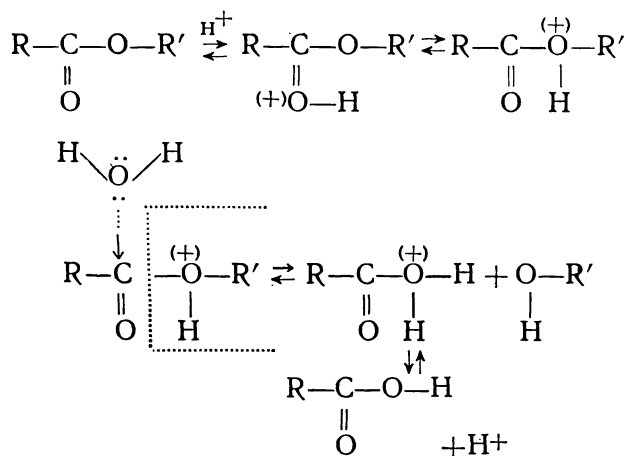
$$v = k [\text{эфир}] [\text{H}^+] [\text{H}_2\text{O}].$$

В водном растворе, где концентрация воды примерно постоянна, уравнение имеет более простой вид

$$v = k_1 [\text{эфир}] [\text{H}^+]$$

Было показано, что гидролиз большого числа сложных эфиров протекает согласно этому уравнению.

С приведенными данными согласуется следующий механизм бимолекулярного кислотного гидролиза (и соответственно этерификации):



и т. д.

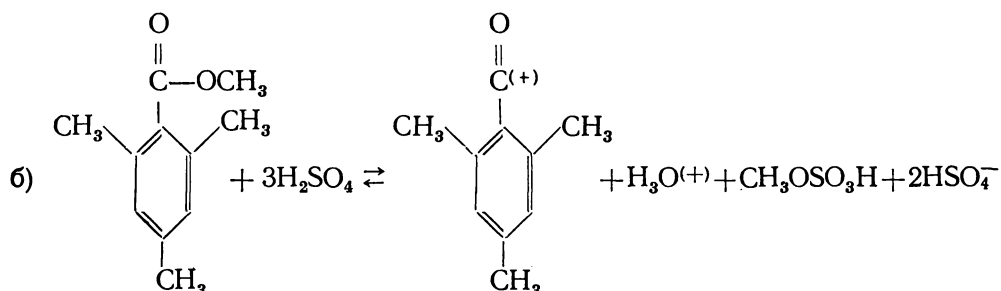
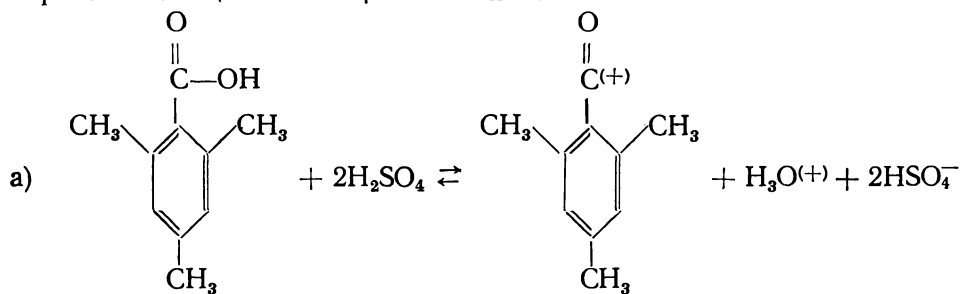
МОНОМОЛЕКУЛЯРНЫЙ КИСЛОТНЫЙ ГИДРОЛИЗ, ПРОТЕКАЮЩИЙ С РАЗРЫВОМ СВЯЗИ АЦИЛ — КИСЛОРОД

Известен по меньшей мере один случай, когда катион Б распадается независимо от атаки молекулы воды или спирта. Это образование или гидролиз эфиров 2, 4, 6-триметилбензойной кислоты в серной кислоте как растворителе.

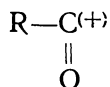
Из криоскопических исследований известно, что свободная триметилбензойная кислота обнаруживает четырехкратную, а ее метиловый

эфир — пятикратную депрессию точки замерзания в серной кислоте.

Наиболее вероятное объяснение такой депрессии заключается в образовании ацильных карбониевых ионов:

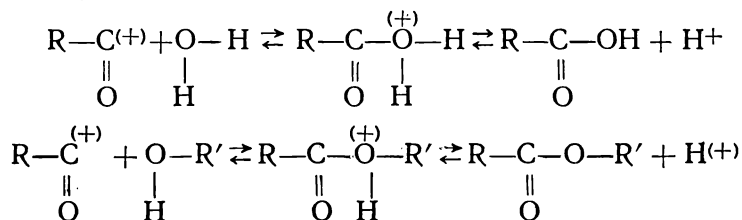


Логично предположить, что продукт присоединения протона к эфиру (катион Б) в ходе реакции гидролиза в серной кислоте также распадается с образованием ацил-катиона



Такое предположение находит экспериментальные подтверждения. Так, например, при вливании растворенного в серной кислоте метилового эфира 2,4,6-триметилбензойной кислоты в ледяную воду с количественным выходом образуется 2, 4, 6-триметилбензойная кислота*. При вливании раствора 2, 4, 6-триметилбензойной кислоты в серной кислоте в метанол образуется метиловый эфир 2, 4, 6-триметилбензойной кислоты с выходом 78%.

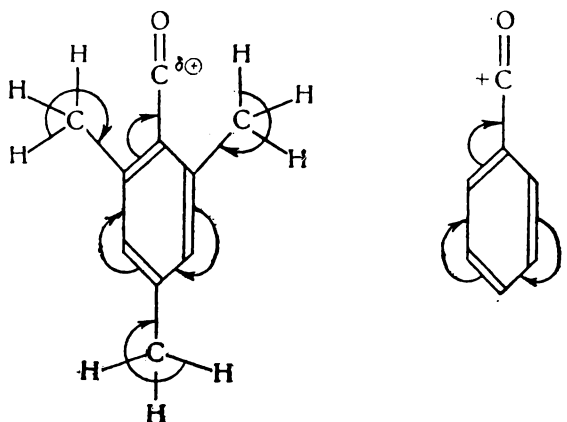
Легкое и гладкое протекание двух последних реакций хорошо объясняется взаимодействием с водой и спиртом реакционноспособного ацил-катиона:



* Доказательство разрыва связи ацил — кислород в молекуле метилового эфира 2, 4, 6-триметилбензойной кислоты при гидролизе (в 60%-ном водном диоксане) см. [6].

При действии спирта или воды на растворы соответственно бензойной кислоты и бензойноэтилового эфира в серной кислоте последние не изменяются. Это свидетельствует о том, что бензоил-катион не образуется в тех условиях, в которых образуется 2, 4, 6-триметилбензоил-катион.

Относительная легкость образования триметилбензоил-катиона связана с электронодонорным действием метильных групп, приводящим к частичному «погашению» положительного заряда на карбонильном атоме углерода. В катионе бензоила заряд в большей степени локализован на карбонильном углероде

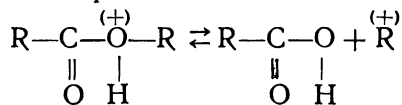


Это и является причиной большей устойчивости и более легкого образования триметилбензоил-катиона сравнительно с бензоил-катионом.

Большое значение имеет высокая кислотность среды. В водно-спиртовом растворе, содержащем следы кислоты, идет уже бимолекулярный гидролиз метилового эфира триметилбензойной кислоты. Однако эта бимолекулярная реакция идет настолько медленно (главным образом вследствие пространственных препятствий), что образуются лишь следы 2, 4, 6-триметилбензойной кислоты.

МОНОМОЛЕКУЛЯРНЫЙ КИСЛОТНЫЙ ГИДРОЛИЗ, ПРОТЕКАЮЩИЙ С РАЗРЫВОМ СВЯЗИ АЛКИЛ — КИСЛОРОД

При мономолекулярном распаде промежуточного катиона Б с разрывом связи алкил — кислород

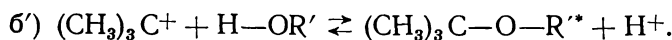
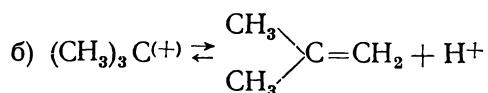
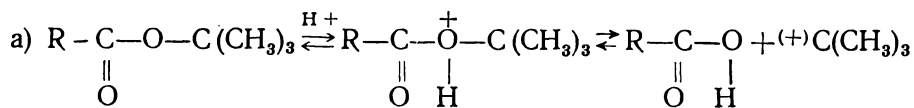


образуется карбониевый ион, который должен претерпевать характерные для него превращения побочного характера (перегруппировка, образование олефина и др.).

Экспериментальные данные согласуются с таким предположением.

Так, гидролиз ряда аллиловых эфиров сопровождается перегруппировкой, что свидетельствует о разрыве при этой реакции связи алкил — кислород.

При кислотном гидролизе *трет*-бутиловых сложных эфиров жирных кислот в качестве побочного продукта реакции образуется изобутилен, а при алкоголизе—простой эфир. Это естественные продукты превращения карбониевого иона $(\text{CH}_3)_3\text{C}^+$

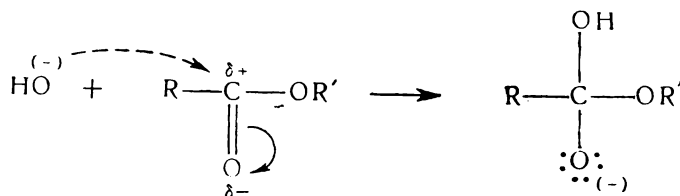


Следует отметить, что как и мономолекулярный гидролиз галоидных алкилов ($\text{S}_{\text{N}} 1$), мономолекулярный гидролиз сложных эфиров облегчается при наличии алкильных радикалов, обладающих большими электронодонорными свойствами, подобно *трет*-бутиловому (ср. гл. II).

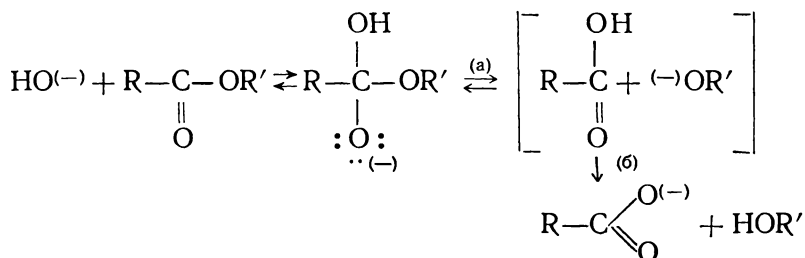
ЩЕЛОЧНОЙ ГИДРОЛИЗ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ

Щелочной гидролиз сложных эфиров — бимолекулярная реакция.

Первая стадия щелочного гидролиза сложных эфиров — атака гидроксил-ионом карбонильного углерода, несущего частичный положительный заряд:



Образовавшийся промежуточный анион может распадаться либо на исходные реагенты, либо с отщеплением алкоксил-аниона:

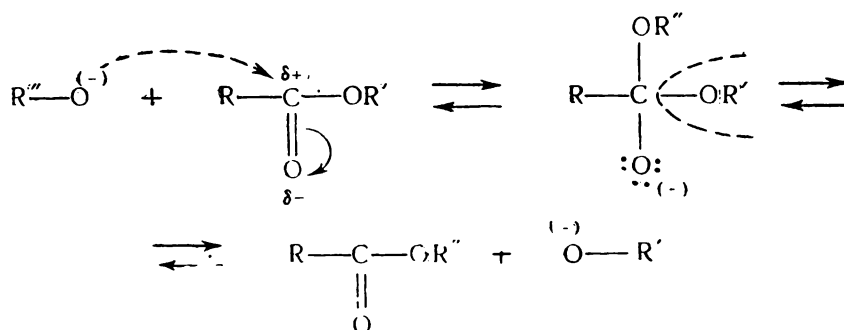


Щелочной гидролиз необратим вследствие необратимости стадии (б).

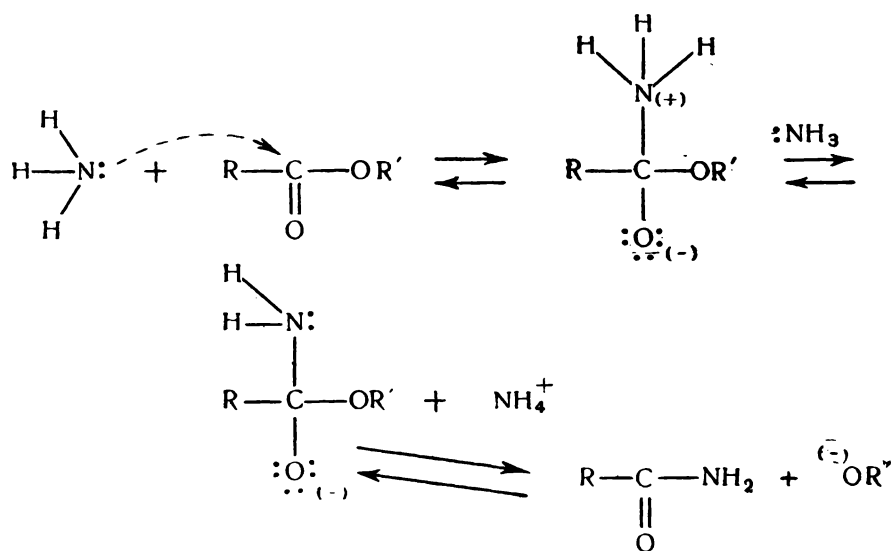
* Невозможность образования простого эфира в результате взаимодействия триметилкарбинола с другим спиртом ($\text{R}'\text{OH}$) в условиях реакции показана специальными опытами.

По аналогичному механизму протекают реакции переэтерификации и образования амидов из сложных эфиров при действии на них амиака:

Реакция переэтерификации

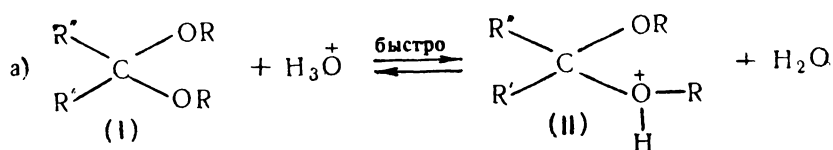


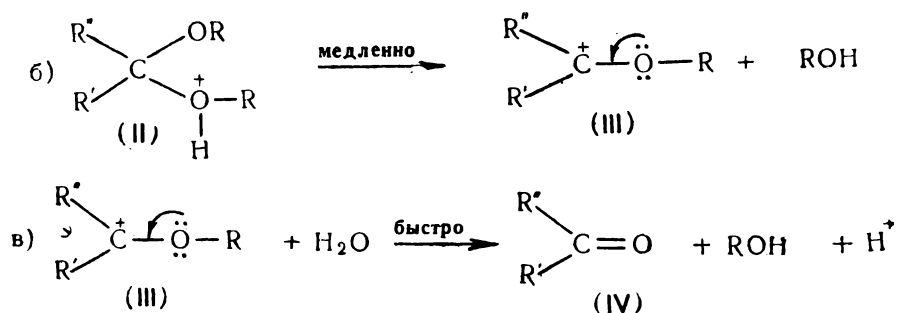
Образование амидов



Ацетали довольно устойчивы в щелочной среде, но в присутствии кислот легко гидролизуются.

Механизм гидролиза может быть выражен следующей схемой [7]:





Согласно этой схеме, ион гидроксония (H_3O^+) атакует эфирный атом кислорода, причем молекула ацетала (I) превращается в оксониевое соединение (II). Последнее медленно распадается (стадия, лимитирующая скорость всего процесса) на катион (III) и молекулу спирта. Наконец, промежуточный катион (III) быстро распадается с образованием конечного карбонильного соединения (IV).

Влияние природы заместителей R' и R'' находится в согласии с вышеприведенным механизмом.

Систематическое изучение полярных и стерических факторов на скорость гидролиза ацеталей проведено Кривым и Тафтом [8].

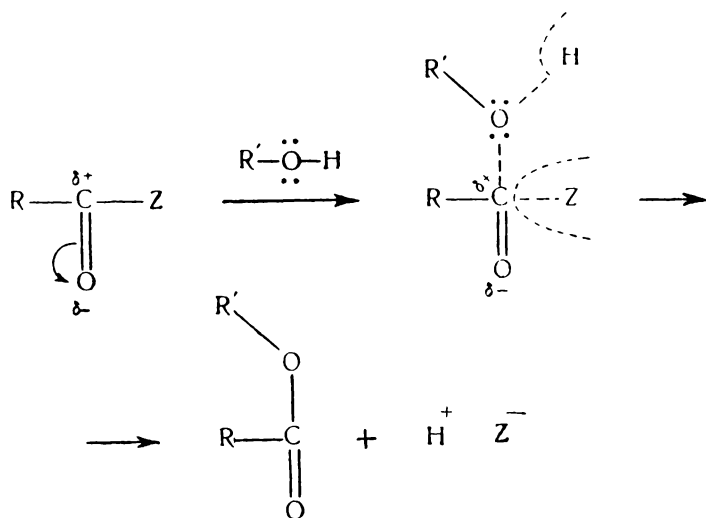
КИСЛОТЫ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ КАК АЦИЛИРУЮЩИЕ АГЕНТЫ

Известно, что ацилирующая способность производных карбоновых кислот падает в ряду:

галогидангидриды > ангидриды > кислоты > сложные эфиры.

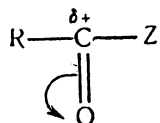
Причина этого явления объясняется следующим образом.

Если обозначить производные кислот RCOZ (где Z — галоид, OOCR' , OH , OR'), то общий механизм ацилирования, например, спиртов, можно изобразить следующей схемой:



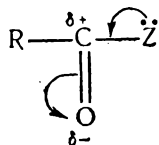
Как видно, реакция ацилирования заключается в том, что спирт (или любое другое ацилируемое вещество) атакует положительно заряженный углерод карбонильной группы и образует с ним связь за счет свободной электронной пары кислорода спирта. Одновременно в переходном состоянии Z отходит в виде аниона, а H — в виде катиона.

Ясно, что при ацилировании одного и того же вещества различными ацилирующими агентами реакция будет идти тем быстрее, чем больше частичный положительный заряд ($\delta+$) на карбонильном углероде:



При одном и том же радикале (R) величина положительного заряда будет зависеть от электроотрицательности Z .

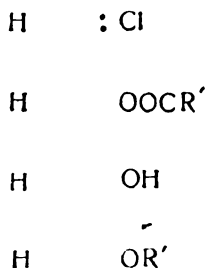
Чем более электроотрицателен Z , тем труднее могут быть смещены от него электроны по направлению к ацильному радикалу



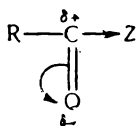
и, следовательно, тем больше заряд на карбонильном углероде

Наоборот, чем легче смещаются электроны от Z к ацильному радикалу, тем меньше положительный заряд на карбонильном атоме углерода*.

Представление о последовательности электроотрицательностей радикалов Cl , $R'COO$, OH и OR' может быть получено из сопоставления их водородных соединений:



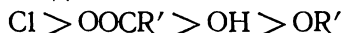
* Совершенно такой же эффект будет наблюдаться и в тех (вполне реальных) случаях, когда группы Z (все или только некоторые) более электроотрицательны, чем ацильная группа RCO . В этих случаях более электроотрицательные Z будут сильнее оттягивать электроны от карбонильного углерода:



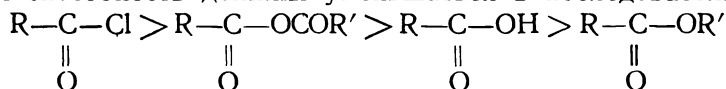
увеличивая на нем положительный заряд. У менее электроотрицательных Z это действие будет слабее, а следовательно, положительный заряд, на карбонильном углероде будет меньшим.

Наиболее сильно оттянуты электроны от водорода в молекуле соляной кислоты (сильная кислота), слабее — в молекуле карбоновой кислоты (слабая кислота), еще слабее — в молекуле воды, наконец, слабее всего в молекуле спирта (вода имеет более кислый характер, чем спирт).

Следовательно, электроотрицательные свойства рассматриваемых радикалов падают в последовательности



Таким образом, мы приходим к выводу, что величина положительного заряда на карбонильном углеродном атоме и, следовательно, ацилирующая способность должны уменьшаться в последовательности



Это согласуется с экспериментальными данными.

Галоидангидриды являются наиболее сильными ацилирующими средствами, ангидриды — несколько более слабыми*; органические кислоты (в отсутствие минеральных кислот) лишь очень медленно ацилируют спирты.

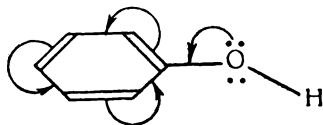
Сложные эфиры — наиболее слабые ацилирующие средства; например, они (в отсутствие минеральных кислот) лишь очень медленно ацилируют воду (реакция гидролиза).

В присутствии ионов водорода кислоты и эфиры становятся значительно более энергичными ацилирующими средствами, но протекающие при этом каталитические реакции носят иной характер, идут по принципиально другому механизму (стр. 417—420).

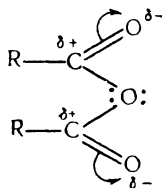
Скорость реакции ацилирования должна, естественно, зависеть и от строения ацилируемых веществ.

Известно, например, что фенолы не образуют сложных эфиров при действии на них органических кислот при умеренных температурах, но ацилируются галоидангидридами.

Это обстоятельство объясняется тем, что в молекуле фенола свободные электроны кислородного атома смещены к ядру



* Следует отметить, что причина меньшей ацилирующей способности ангидридов сравнительно с галоидангидридами становится понятной в том случае, если иметь в виду, что кислород (менее электроотрицательный, чем галоид) связан с двумя ацильными радикалами:



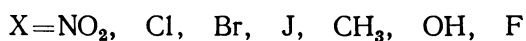
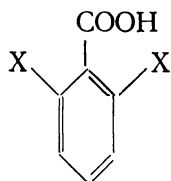
Естественно, что положительные заряды двух карбонильных углеродов могут быть лишь в незначительной степени «погашены» свободными электронами одного кислородного атома.

в результате чего атака карбонильного кислорода карбоновой кислоты и образование новой связи за счет свободной электронной пары кислотного атома фенола затруднены.

Хлорангидрид же, в молекуле которого карбонильный углерод несет больший положительный заряд, реагирует с фенолом.

ПРОСТРАНСТВЕННЫЕ ПРЕПЯТСТВИЯ ПРИ РЕАКЦИИ ЭТЕРИФИКАЦИИ — ГИДРОЛИЗА

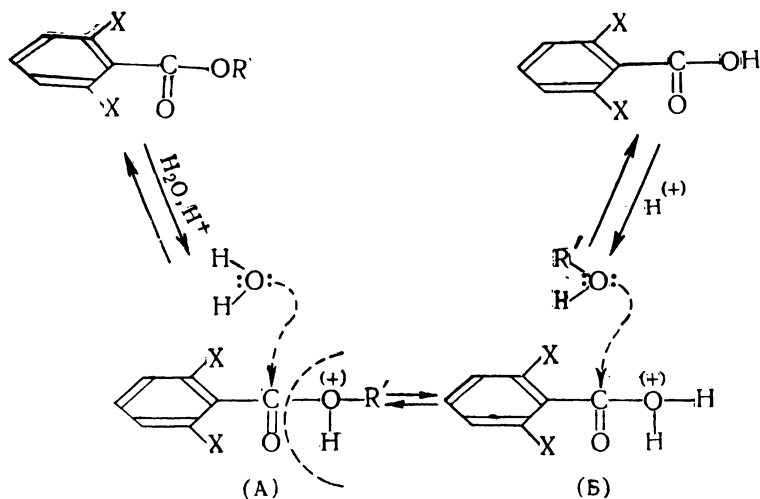
Как показал Виктор Мейер [9], ортодизамещенные бензойные кислоты этерифицируются спиртом и HCl лишь крайне медленно или даже вовсе не этерифицируются



Сложные эфиры этих кислот могут быть легко получены из их серебряных солей действием галоидных алкилов, однако в свою очередь эти сложные эфиры в высокой степени устойчивы к действию омыляющих агентов: они гидролизуются крайне медленно. Ортодизамещенные фенилуксусные кислоты, у которых карбоксильная группа непосредственно не связана с бензольным кольцом, напротив, легко этерифицируются, а их эфиры легко гидролизуются.

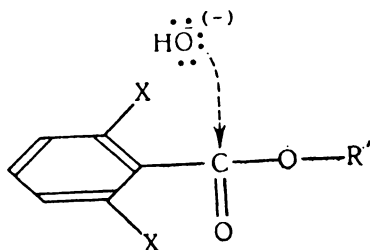
Причина указанного выше влияния заместителей на реакционную способность ортодизамещенных бензойных кислот и их эфиров не может заключаться в электронном воздействии заместителей, так как и электронодонорные и электроноакцепторные группы вызывают одинаковый эффект. Причина кроется в пространственных препятствиях.

Этерификация бензойных кислот спиртом в присутствии HCl (и кислотный гидролиз соответствующих эфиров) — бимолекулярная реакция, протекающая с разрывом связи ацил — кислород:



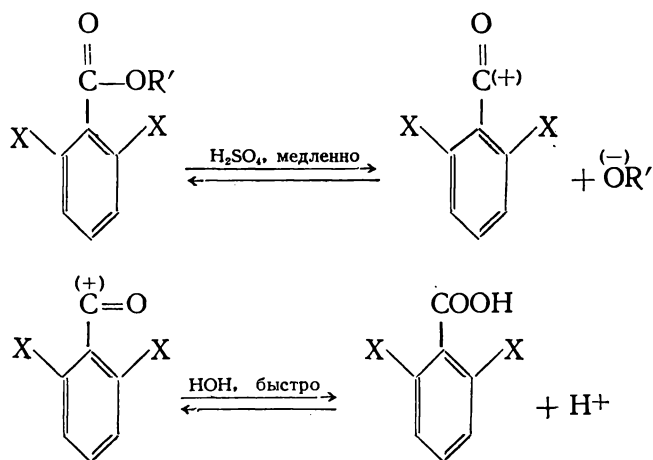
Заместители X создают пространственные препятствия атаке карбонильного углерода сложного эфира (А) и кислоты (Б) молекулами воды и спирта соответственно.

Аналогичные препятствия имеют место и в случае щелочного гидролиза



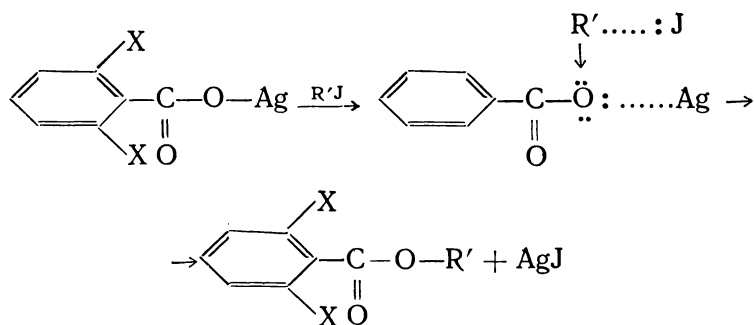
где карбонильный углерод сложноэфирной группы атакуется гидроксидионом.

В тех случаях, когда эфиры ортодизамещенных бензойных кислот содержат электронодонорные заместители, они могут быть гидролизованы растворением в концентрированной серной кислоте и вливанием полученного раствора в воду. В этом случае идет мономолекулярная реакция



Атака ортодизамещенного бензоил-катиона водой, естественно, идет легче, чем атака недиссоциированной сложноэфирной группы при бимолекулярных реакциях гидролиза. Роль электронодонорных групп сводится к частичному «погашению» положительного заряда ароил-катиона, снижению его энергии, в результате чего он образуется сравнительно легко (стр. 421).

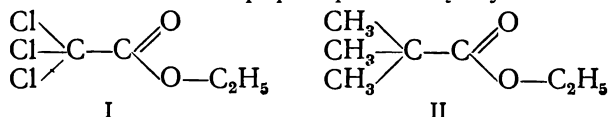
Следует, наконец, отметить, что легкое образование сложных эфиров из серебряных солей ортодизамещенных бензойных кислот и галогидных алкилов вполне понятно, так как катион галогидного алкила атакует не пространственно затрудненный атом углерода, а кислород карбоксильной группы:



НЕКОТОРЫЕ КОЛИЧЕСТВЕННЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ЗАВИСИМОСТИ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ОТ СТРОЕНИЯ ВЕЩЕСТВ. РАЗДЕЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОННЫХ И ПРОСТРАНСТВЕННЫХ ФАКТОРОВ *

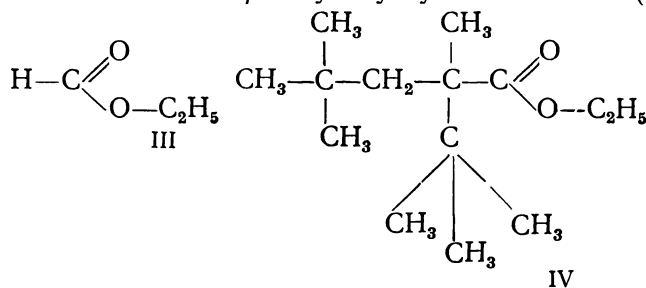
В общем случае реакционная способность веществ зависит как от особенностей их электронного строения, так и от пространственных факторов. Количественная оценка роли электронных и пространственных факторов — задача сложная, хотя можно привести немало таких примеров, где реакционная способность обусловлена либо исключительно электронными факторами, либо исключительно пространственными факторами.

Так, например, щелочной гидролиз этилового эфира трихлоруксусной кислоты (I) идет приблизительно в 8 миллионов раз быстрее щелочного гидролиза этилового эфира триметилуксусной кислоты (II)



Это огромное различие в скоростях реакций почти целиком обусловлено электронными факторами: большой электроноакцепторной силой трихлорметильного радикала сравнительно с *трет*-бутильным радикалом.

Примером различия реакционной способности, почти полностью обусловленного пространственным влиянием, может служить различие в скоростях кислотного гидролиза этиловых эфиров муравьиной кислоты (III) и метилнеопентил-*трет*-бутилуksусной кислоты (IV)



Эфир IV гидролизруется в 100 000 раз медленнее, чем эфир III.

* Обзоры см. [10—11].

УРАВНЕНИЕ ХАММЕТА

Реакционная способность веществ может быть количественно охарактеризована либо свободной энергией ΔF_i (если рассматривается равновесие), либо свободной энергией активации $\Delta F_{\neq i}$ (если рассматривается скорость реакции).

Известно, что

$$\Delta F = -2,303RT \lg K,$$

а

$$\Delta F_{\neq} = 2,303RT \lg K - 2,303RT \lg \frac{kT}{n}$$

(где K — константа равновесия, а k — константа скорости).

Поэтому логарифм константы равновесия $\lg K$ или логарифм константы скорости $\lg k$ является удобной химической мерой изменения свободной энергии в пределах серии однотипных реакций.

Если между величинами $\lg k_i$ различных серий реакций имеется линейная зависимость типа

$$(\lg k_i)_m = \alpha + \beta (\lg K_i)_n \quad (1)$$

(где m и n — индексы различных серий реакций, а α и β — постоянные), то в этом случае выполняется линейная зависимость между изменениями свободных энергий.

Если одну из реакций данной серии выбрать в качестве стандартной и обозначить через K_0 константу равновесия или константу скорости этой реакции, то можно получить следующее выражение для линейной зависимости изменения свободных энергий:

$$(\lg K_i/K_0)_m = \text{const} (\lg K_i/K_0)_n \quad (2)$$

Величина $\lg K_i/K_0$ будет мерой изменения свободной энергии при переходе от стандартной реакции к i -той реакции в пределах данной серии однотипных реакций.

Хаммет использовал правило линейной зависимости между изменениями свободных энергий для корреляции реакционной способности мета- и паразамещенных бензола, поскольку именно в случае этих замещенных (но не орто-) влияние на скорости реакций или на равновесия определяется единственно полярным влиянием заместителей (без участия пространственных факторов).

Обозначив в выражении (2) $\text{const} = \rho$ и принимая, что $\rho = 1$ для реакционной серии, выбранной в качестве стандартной (диссоциация замещенных бензойных кислот в воде при 25°), Хаммет вывел следующее соотношение:

$$\lg (K_i/K_0) = \sigma_i \rho, \quad (3)$$

где $\sigma_i = \lg K_i/K_0$, а K_i и K_0 — константы диссоциации замещенной и незамещенной бензойных кислот соответственно.

Переписанное в наиболее общем виде (4) это соотношение

$$\lg (K/K_0) = \sigma \rho \quad (4)$$

известно под названием *уравнения Хаммета* [12, 13], где σ — константа заместителя, независимая по своей природе от реакции. Она является в любой реакции мерой полярного влияния данных мета- или пара-

заместителей по отношению к атому водорода. Некоторые типичные значения σ приведены в табл. 3.

Константа пропорциональности ρ зависит от характера и условий реакции; она является мерой чувствительности данного ряда реакций к введению полярных заместителей.

Таблица 3

Типичные значения σ^*

Заместитель	σ пара-	σ мета-	Заместитель	σ пара-	σ мета-
NH ₂	—0,660	—0,161	Br.	+0,232	+0,391
N(CH ₃) ₂	—0,660	—0,211	J	+0,276	+0,352
OH	—0,357	—0,002	COCH ₃	+0,516	+0,306
OCH ₃	—0,268	+0,115	CO ₂ C ₂ H ₅	+0,522	+0,398
OC ₆ H ₅	—0,028	—	CF ₃	+0,551	+0,415
CH ₃	—0,170	—0,069	CN	+0,628	+0,678
мет-С ₄ H ₉	—0,197	—0,120	SO ₂ CH ₃	+0,728	+0,647
H	—0,000	0,000	NO ₂	+0,778	+0,710
F	+0,062	+0,337	⁺ N(CH ₃) ₃	+0,859	+0,904
Cl	+0,227	+0,373			

* Более полную сводку значений σ см. [10, 13].

К 1953 г. уравнением Хаммета и имевшимися в распоряжении исследователей значениями ρ и σ охватывалось уже около 42 000 констант скоростей и равновесий. При этом для 3180 реакций уравнение Хаммета выполнялось со средней точностью $\pm 15\%$ от экспериментально измеренных констант скоростей или равновесий [13]. Таким образом, зависимость Хаммета, хотя и не является точной, но она вполне применима и является надежным первым приближением.

Уравнение (4) показывает, что соответствующее полярное влияние заместителя на разности свободных энергий меняется пропорционально при переходе от одного ряда реакций к другому, т. е. имеется соотношение, которое не зависит от механизма реакции, атакующего реагента, растворителя, температуры или характера функциональных групп, участвующих в первоначальном, переходном или конечном состояниях. Хотя эти переменные и определяют значение константы реакции ρ , соответствие данных уравнению (4) от них не зависит.

Константа заместителя σ не всегда является независимой от природы реакции. Хаммет нашел, что значение σ для пара-NO₂ группы, полученное из данных о диссоциации паранитробензойной кислоты, не подходит к уравнению (4), если рассматривать реакции производных анилина и фенола. Однако, если использовать значение σ для той же группы, основанное на относительной константе диссоциации *n*-нитроанилина в воде при 25°, для всех реакций производных анилина или фенола, для которых имеются экспериментальные данные, то наблюдается удовлетворительное соответствие их уравнению Хаммета. Двойственность значений σ предполагается и для некоторых других заместителей.

Приведем пример использования уравнения Хаммета для целей предсказания. Предположим, что нужно предсказать устойчивость при 30° 0,1 М раствора паранитробензолсульфохлорида в бензоле, со-

державшего 0,1 М хлористого алюминия. Скорость протекающей в этой реакционной массе реакции Фриделя—Крафтса не определена, но она известна для незамещенного бензолсульфохлорида и нескольких его мета- и паразамещенных. Из литературы [14] находим, что $\lg K_0 = -4,31$ и $\rho = -1,80$. Принимая значение σ для пара- NO_2 группы, равное $+0,778$ (см. табл. 3), получаем

$$\lg k = (-1,80) \cdot (+0,778) - 4,31 = -5,71 \text{ сек}^{-1}.$$

Отсюда период превращения половины хлорангидрида *n*-нитробензолсульфокислоты в бензольном растворе равен около 6000 минут. Это вполне надежная величина.

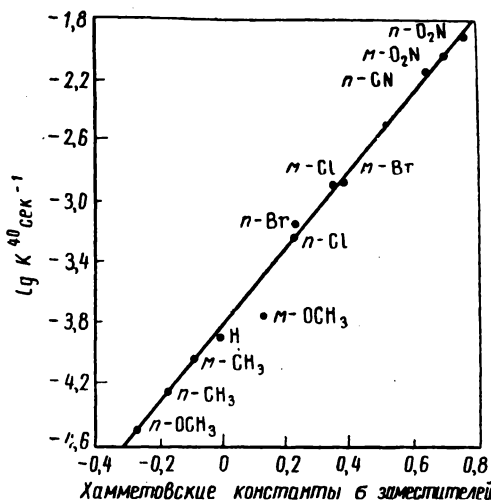


Рис. 1. Определение константы реакции ρ для метанолиза мета- и паразамещенных *l*-ментилбензоатов при 40°.

Наклон $\rho = +2,552$. Отрезок $\lg k_0 = -2,859$

При использовании уравнения Хаммета для предсказания обычно легче получить значение σ для желательного заместителя, чем значение константы ρ для реакции в нужных условиях.

Однако значение ρ может быть определено следующим образом. Строят график зависимости экспериментальных значений $\lg k$ или $\lg (k/k_0)$ от значений констант σ для четырех или более замещенных и незамещенных производных бензола. Если ряд подобран удачно (охват широких значений σ , избегание двойственности значений σ), то наклон полученной прямой дает значение ρ .

Ниже приведено определение константы реакции ρ для

реакции переэтерификации между замещенными *l*-ментилбензоатами и метиловым спиртом (рис. 1).

Чем больше значение ρ (по абсолютной величине), тем чувствительнее данная реакция к полярным влияниям заместителей.

В нижеследующей табл. 4 приведены значения константы ρ [13] для некоторых реакций.

Проблема реакционной способности значительно осложняется в тех случаях, когда заместители расположены близко к реакционному центру. Сюда, например, относятся реакции по ортоместу замещенных бензола и многие разнообразные реакции соединений жирного ряда. В этих случаях уравнение Хаммета неприменимо, так как наряду с полярными факторами важную роль начинают играть пространственные факторы.

КОНСТАНТЫ ПОЛЯРНОСТИ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ ДЛЯ ГРУПП, НЕПОСРЕДСТВЕННО СВЯЗАННЫХ С РЕАКЦИОННЫМ ЦЕНТРОМ, УРАВНЕНИЕ ТАФТА [8, 15—19]

Задача количественной корреляции между строением и реакционной способностью алифатических соединений упрощается в тех случаях, если реакционный центр не является частью сопряженной системы и, кроме того, если величина стерического взаимодействия заме-

Таблица 4

Значения ρ для некоторых реакций

№ п/п	Реакция	ρ
1	Ионизация бензойных кислот (вода, 25°)	1,000*
2	Ионизация бензойных кислот (этанол, 25°)	1,957*
3	Ионизация фенолов (вода, 25°)	2,113*
4	Присоединение HCN к бензальдегиду (этанол, 20°)	1,492*
5	Присоединение HCN к бензальдегиду (этанол, 20°)	2,239
6	Ионизация триарилхлорметанов (SO ₂ , 0°)	-3,574*
7	Щелочной гидролиз метилбензоата (60 % водн. ацетон, 0°)	2,460
8	Кислотный гидролиз этилбензоатов (60 % этанол, 100°)	0,144
9	Гидролиз бензилхлоридов (50 % водн. ацетон, 60°)	-1,688
10	Бензоилирование ароматических аминов (бензол, 25°)	-2,781
11	<i>цис-транс</i> -Изомеризация замещенных азобензолов (C ₆ H ₆ , 25°)	-0,610
12	Восстановление нитробензола с помощью SnCl ₂ (вода, 90°)	1,149
13	Бромирование ацетофенона в боковую цепь (вода, 25°)	0,417
14	Разложение замещенных перекисей бензоила (ацетофенон, 80°)	0,374

* Звездочкой отмечены значения ρ , вычисленные по константам равновесий; остальные значения ρ получены из констант скоростей.

стителй с реакционным центром заметно не меняется в ходе реакции.

Эти ограничения, конечно, сужают круг рассматриваемых реакций. Известно, однако, большое число серий реакций в жирном ряду, удовлетворяющих вышеприведенным условиям.

В этих случаях, подобно реакциям пара- и метазамещенных соединений бензольного ряда, изменения в константах скоростей и константах равновесия (в пределах одной серии реакций) будут определяться только электронооттягивающими или электроноподающими свойствами заместителей.

Константы скоростей и равновесий таких реакций подчиняются уравнению, которое на первый взгляд идентично уравнению Хаммета:

$$\lg (K/K_0) = \sigma^* \rho^*.$$

Это *уравнение Тафта*.

Как и в уравнении Хаммета, K — константа скорости (или константа равновесия) какого-либо из соединений данной реакционной серии, K_0 — соответствующая константа для соединения, взятого в качестве стандарта (обычно это метильное соединение), ρ^* — константа реакции, аналогичная константе ρ в уравнении Хаммета, и σ^* — константа полярного заместителя, отражающая электронооттягивающее или электроноподающее влияние заместителя, осуществляемое через цепь простых связей (индукционный эффект).

Как указывалось выше, значения констант σ для уравнения Хаммета были получены на основании измерения констант диссоциации замещенных бензойных кислот в воде.

Удовлетворительные значения для σ^* при изучении констант диссоциации кислот жирного ряда получить не удастся, так как не все алифатические кислоты подчиняются каталитическому правилу Брен-

стеда*. Причина, по-видимому, заключается в том, что большие заместители могут действовать на карбоксилат-ион путем «внутримолекулярной сольватации», причем может и не быть соответствия между степенью такого взаимодействия и полярностью заместителей.

Надежные значения для констант σ^* для заместителей могут быть получены на основании измерения констант скорости кислотного и щелочного гидролиза сложных эфиров, содержащих заместители R, непосредственно связанные с карбалкоксильной группой R—COOR'.

Причина выбора именно этих объектов для определения констант σ^* , являющихся количественной характеристикой индукционного эффекта, заключается в следующем.

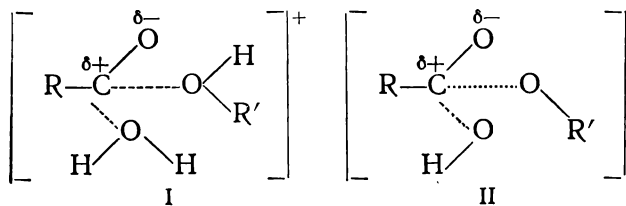
Если сравнить значения констант ρ Хаммета для щелочного и кислотного гидролиза эфиров бензойных кислот (табл. 4, реакции 7 и 8), легко увидеть, что щелочной гидролиз весьма чувствителен к электронному влиянию заместителей (ρ имеет высокое значение, равное 2,460), в то время как кислотный гидролиз практически нечувствителен к электронному влиянию заместителей ($\rho=0,144$); значение ρ близко к нулю. Так, например, скорости кислотного гидролиза эфиров паранитробензойной и параметоксибензойной кислот различаются только ~ на 12%.

Между тем скорость кислотного гидролиза эфиров жирных кислот сильно варьируется в зависимости от заместителей. Нет никаких оснований думать, что кислотный гидролиз жирных эфиров должен быть более чувствителен к полярным влияниям, чем кислотный гидролиз ароматических эфиров.

Поэтому чувствительность кислотного гидролиза эфиров жирного ряда к природе заместителей должна определяться *стерическими факторами*.

Для случая этой реакции логарифм отношения констант скоростей замещенного эфира и стандартного $\lg(K/K_0)_A$ становится мерой инкремента ΔF , вносимого стерическим эффектом.

В связи с тем что переходные состояния при бимолекулярном кислотном гидролизе (I) и бимолекулярном щелочном гидролизе (II) отличаются только на два протона,



Тафт предположил, что в реакциях обоих типов стерические эффекты по существу одинаковы.

Так как в щелочном гидролизе важны и стерические и полярные эффекты, то в этом случае выражение $\lg(K/K_0)_B$ является мерой инкремента ΔF , вносимого комбинацией обоих эффектов — стерического и полярного. Разница

* Каталитическое правило Бренстеда:

$$\lg K_{\text{кат}} = a \lg K_a + b$$

выражает отношение между кислотными константами K_a и их каталитическими константами $K_{\text{кат}}$ для данных реакций, катализируемых кислотами.

$$\lg (K/K_0)_B - \lg (K/K_0)_A$$

в таком случае является мерой собственно полярного эффекта, или точнее индукционного эффекта, так как речь идет о реакциях таких соединений, в молекулах которых реакционный центр не является звеном цепи сопряженных связей.

Тафт выразил σ^* следующим образом:

$$\sigma^* = \frac{1}{2,5} \left[\lg \left(\frac{K}{K_0} \right)_B - \lg \left(\frac{K}{K_0} \right)_A \right],$$

где индексы А и В относятся к константам кислотного и щелочного гидролиза соответственно. Величина K_0 — специфическая скорость соответствующего гидролиза эфира уксусной кислоты ($R=CH_3$), избранного в качестве стандартного. Чисто произвольный фактор 2,5 был введен для того, чтобы константы Тафта лежали приблизительно в пределах той же шкалы, что и константы σ Хаммета.

В табл. 5 приведены значения констант σ^* для некоторых заместителей и в табл. 6 — значения констант ρ^* для некоторых реакций жирного ряда.

Таблица 5

Полярные (индукционные) константы σ^* Тафта

Заместитель	σ^*	Заместитель	σ^*	Заместитель	σ^*
CH_3-	0,000	$C_6H_5CH_2-$	+0,220	$C_6H_5C \equiv C-$	∇ 1,35
C_2H_5-	-0,100	$H-$	+0,490	CH_3CO-	∇ 1,65
$(CH_3)_2CH-$	-0,190	C_6H_5-	+0,600	Cl_2CH-	∇ 1,94
$(CH_3)_3C-$	-0,300	$ClCH_2-$	+1,05	Cl_3C-	∇ 2,65

* Более полную сводку значений σ^* -констант см. Приложения, табл. 17.

Таблица 6

Значения реакционных констант ρ^* (реакции соединений жирного ряда)

№ п/п	Реакционная серия	ρ^*
1	$R-COOH \nleftrightarrow H_2O \rightleftharpoons R-COO^- \nleftrightarrow H_3O^+$	+1,72*
2	$R-COOH \nleftrightarrow (C_6H_5)_2CN_2 \rightarrow R-C(=O)OCH(C_6H_5)_2 \nleftrightarrow N_2$ (этанол)	∇ 1,18
3	$R-CH_2OH + H_2SO_4 \rightarrow R-CH_2-OSO_3H \nleftrightarrow H_2O$	∇ 4,60
4	$C_6H_5-C(=O)-CHR_2 \nleftrightarrow Br_2 \xrightarrow{OH^-} C_6H_5-C(=O)-CBrR_2$	∇ 1,59
5	$R-CH-CH_2 \nleftrightarrow H_2O \xrightarrow{HClO_4} R-CH(OH)-CH_3$ (O°)	-1,83
6	$R-CH_2Br + C_6H_5S^- \rightarrow R-CH_2-S-C_6H_5 + Br^-$ (CH_3OH , 20°)	-0,61

* Звездочкой отмечено значение ρ^* , полученное из константы равновесия; все остальные значения получены из констант скоростей.

Как видно из приведенных данных, порядок расположения заместителей по возрастающим значениям σ^* таков же, как порядок их расположения по индукционным эффектам, установленный качественным путем.

Что касается значений ρ^* , то положительные значения ρ^* характеризуют те реакции, которые облегчаются электроотрицательными заместителями, а отрицательные значения ρ^* характеризуют те реакции, которые облегчаются заместителями с положительным индукционным эффектом.

Установлены две следующие закономерности в области зависимости величины σ^* заместителя от его структуры: *правило аддитивности* и *закон затухания индукционного эффекта*.

Правило аддитивности, в большинстве случаев выполняющееся весьма строго, может быть записано в форме

$$\sigma^*(X_1X_2X_3C) = \sigma^*(X_1CH_2) + \sigma^*(X_2CH_2) + \sigma^*(X_3CH_2)$$

Отступления от этого правила наблюдаются в тех случаях, когда X_1 , X_2 и X_3 — сильно электроотрицательные заместители.

Согласно *закону затухания индукционного эффекта*, введение метиленовой группы между заместителем X и реакционным центром обычно уменьшает индукционное влияние заместителя на последний приблизительно в 2,8 раза, если X — электроотрицательный заместитель:

$$\sigma^*(XCH_2) = \frac{1}{2,78} \sigma^*(X) \pm 0,005$$

Если X — атом водорода или алкильный радикал, то

$$\sigma^*(XCH_2) = -0,100 + \frac{1}{490} \sigma^*(X) \pm 0,01$$

Следует отметить, что одни и те же величины σ^* характеризуют влияние соответствующих заместителей на реакционную способность соединений в реакциях различных типов.

Эти же значения σ^* количественно характеризуют влияние заместителей на некоторые физические свойства органических веществ, например на инфракрасные частоты поглощения, дипольные моменты и т. п.

Таким образом, величины σ^* , являющиеся количественным выражением индукционного эффекта заместителей, имеют довольно универсальный характер.

О стерических константах заместителей. Выше было оценено полярное влияние заместителей на скорость гидролиза сложных эфиров. Полученные при этом данные можно использовать для составления сведений о *пространственном влиянии заместителей*.

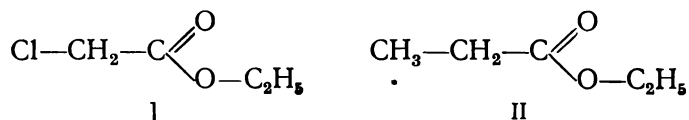
Рассмотрим прежде всего исходные положения, на основании которых следует ожидать пространственного влияния заместителей на скорость гидролиза сложных эфиров.

Образование переходного состояния как при кислотном, так и при щелочном гидролизе сложных эфиров (I и II, стр. 434) сопровождается переходом карбонильного атома углерода из второго валентного состояния (с валентными углами 120°) в первое валентное состояние (с валентными углами $\sim 109^\circ$). Поэтому в обоих случаях активация должна сопровождаться «сжатием» заместителей. Последнее

может, во-первых, повести к возрастанию пространственного напряжения (потенциальной энергии) в переходном состоянии вследствие отталкивания между химически несвязанными атомами [20] и, во-вторых, к увеличению интерференции соседних групп атомов с внутренними движениями одних атомов относительно других (кинетическая энергия) [21].

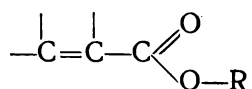
Оба этих фактора приводят к возрастанию свободной энергии активации.

Сравним теперь кислотный гидролиз этиловых эфиров хлоруксусной (I) и пропионовой (II) кислот:



Значение $\lg(K/K_0)_A$ для I в водном растворе при 25° равно $-0,16$; соответствующее значение для II равно $-0,08$. Хлорметильная и этильная группы имеют близкие размеры, но заметно отличаются по значениям σ^* (соответственно $+1,05$ и $-0,100$). Тот факт, что величины $\lg(K/K_0)_A$ для I и II отличаются лишь незначительно, несмотря на значительные отличия в величинах полярных констант σ^* для ClCH_2 и CH_3CH_2 , показывает, что чувствительность кислотного гидролиза к полярным влияниям практически равна нулю. Следовательно, относительные скорости рассматриваемых реакций с хорошей степенью приближения независимы от полярного влияния, а определяются влияниями неполярными.

В общем случае неполярные влияния могут быть обусловлены как пространственными факторами, так и гомолитическим сопряжением. Имеется, однако, много примеров, когда гомолитическое сопряжение заведомо не имеет места, как например, в случае сложных эфиров α, β -непредельных кислот



Данными по кинетике кислотного гидролиза сложных эфиров α, β -непредельных кислот воспользовался Тафт [11, 15] для построения количественной шкалы стерических констант заместителей.

В этих случаях $\lg(K/K_0)$ является, по-видимому, почти количественной мерой чистых пространственных влияний, связанных с факторами потенциальной и кинетической энергии.

В форме уравнения это предположение можно выразить следующим образом:

$$\begin{aligned} \lg(K/K_0)_A &\equiv E_S, \\ \lg(K/K_0)_B &\equiv E_S + 2,48\sigma^*, \end{aligned}$$

где E_S — почти количественная мера общего пространственного влияния, связанного с данным заместителем, по отношению к стандарту.

В табл. 7 приведены некоторые значения, полученные таким образом (стандартом для сравнения была метильная группа).

Как видно из таблицы, зависимость E_S заместителей от их строения не имеет ничего общего с зависимостью σ^* заместителей от их

строения. Вместе с тем, как легко видеть, характер зависимости E_S от строения радикала подтверждает пространственную природу величин E_S .

К стерическим константам E_S не приложимо правило аддитивности, которое выполнялось в случае индукционных констант. Введение второго и третьего заместителя в α - или β -положения отражается на изменении величины E_S значительно больше, чем введение первого заместителя.

Тафтом показано, что величины E_S не являются специфическими стерическими характеристиками заместителей только в реакции кислотного гидролиза сложных эфиров.

В случае некоторых других реакционных серий, для которых $\rho^* \approx 0$, выполняется следующее соотношение:

$$\lg(K/K_0) = \delta E_S,$$

где δ — константа чувствительности данной реакционной серии к влиянию стерического эффекта заместителя.

В некоторых случаях, когда влиянием индукционного эффекта пренебречь нельзя, существует следующая зависимость:

$$\lg(K/K_0) = \rho^* \sigma^* + \delta E_S.$$

Следует отметить, что в настоящее время еще мало данных о влиянии пространственных эффектов заместителей на реакционную способность органических веществ.

Таблица 7

Пространственные константы E_S заместителей R, полученные из данных по кинетике гидролиза сложных эфиров жирных кислот $R-COOR'$

Заместитель R	E_S	Заместитель R	E_S
$H(C_6H_5)-$	$\nearrow 1,24$	F_2CH-	$-0,67$
CH_3-	$0,00$	$CH_2 \begin{matrix} \diagup CH_2-CH_2 \\ \diagdown \end{matrix} CH-$	$-0,79$
C_2H_5-	$-0,07$	$ClCH_2CH_2-$	$-0,90$
CH_2-CH_2-	$-0,06$	$CH_3-CH_2-CH(CH_3)-$	$-0,98$
CH_2OCH_2-	$-0,19$	$(CH_3)(C_2H_5)CH-$	$-1,13$
$ClCH_2-, FCH_2-$	$-0,24$	F_3C-	$-1,16$
$BrCH_2-$	$-0,27$	$(CH_3)(C_6H_5)CH-$	$-1,19$
JCH_2-	$-0,37$	$(CH_3)_3C-$	$-1,54$
$n-C_3H_7-$	$-0,36$	$(C_6H_5)_2CH-$	$-1,76$
$n-C_4H_9-$	$-0,39$	Br_2CH-	$-1,86$
$n-C_6H_{11}-$	$-0,40$	$(n-C_3H_7)_2CH-$	$-2,11$
$n-C_8H_{17}-$	$-0,33$	Br_3C-	$-2,43$
$(CH_3)_3C-CH_2-CH_2-$	$-0,34$	$(CH_3)_2(\text{неопентил})C-$	$-2,57$
$C_6H_5OCH_2-$	$-0,33$	$(\text{неопентил})_2CH-$	$-3,18$
$C_6H_5CH_2-$	$-0,38$	$(C_2H_5)_3C-$	$-3,8$
$(CH_3)_2CH-$	$-0,47$	$(CH_3)_2(\text{трет}-C_4H_9)C-$	$-3,9$
$CH_2-CH_2 \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} CH-$	$-0,51$	$CH_3-C(CH_3)_2CH_2-$	$-4,0$
CH_2-CH_2-			

Однако уже сейчас можно утверждать, что правило линейной зависимости между изменениями свободных энергий приложимо к стерической составляющей величины, определяющей суммарное изменение свободной энергии реакции или активации * в определенных реакционных сериях.

Вместе с тем, по-видимому, ясно, что универсальной шкалы E_S , аналогичной шкале величин σ^* , не существует. Возможно, для количественного учета стерических факторов в различных реакционных сериях придется пользоваться некоторым набором величин E_S для одного и того же заместителя.

ЛИТЕРАТУРА

1. Меншуткин Н. А. ЖРХО, 9, 326, 1877; Lieb. Ann., 195, 334, 1877; Ber., 11, 2117, 1878; ЖРХО, 10, 367, 1878; ЖРХО, 11, 24, 1879; ЖРХО, 12, 82, 1880; Ber., 13, 162, 1880; ЖРХО, 19, 623, 1887; Compt. Rend., 105, 1016, 1887; ЖРХО, 23, 263, 1891.
2. Roberts J., Urey H. C. J. Amer. Chem. Soc., 60, 2391, 1938.
3. Дедусенко Н. И., Бродский А. И. ЖОХ, 12, 361, 1942.
4. Polanyi M., Szabo. Trans. Faraday Soc., 30, 508, 1934.
5. Datta S. C., Day J. N. E., Ingold C. K. J. Chem. Soc., 833, 1939.
6. Bender M. L., Dervey R. S. J. Amer. Chem. Soc., 78, 317, 1956.
7. O'Gorman I. M., Lucas H. J. Amer. Chem. Soc., 72, 5489, 1950.
8. Kreevoy M. M., Taft R. W. J. Amer. Chem. Soc., 77, 5590, 1955.
9. Meyer V. Ber., 27, 510, 1894; Meyer V., Sudbozough J. J. Ibid., 27, 1158, 3146, 1894; Meyer V. Ibid., 28, 182, 1251, 2773, 3197, 1895.
10. Пальм В. А. Усп. химии, 30, 1069, 1961.
11. Тафт Р. У. мл. В кн.: «Пространственные эффекты в органической химии», гл. 13. ИЛ, М., 1960.
12. Hammett L. P. Chem. Revs., 17, 125, 1935; Hammett L. P. Physical Organic Chemistry. McCraw-Hill Book Co, N. Y., 1940.
13. Jaffe H. H. Chem. Revs., 53, 191, 1953.
14. Oliver S.C.I. Rec. trav. chim., 33, 244, 1914.
15. Taft R. W. J. Amer. Chem. Soc., 74, 2729, 3120, 1952.
16. Taft R. W., jr. J. Amer. Chem. Soc., 75, 4231, 1953.
17. Kreevoy M. M., Taft R. W. Ibid., 79, 4011, 1957; ibid., 79, 4016, 1957.
18. Taft R. W. jr. Ibid., 75, 4538, 1953.
19. Pavelich W. A., Taft R. W., jr. Ibid., 79, 4935, 1957.
20. Brown H. C., Barbaras G. K. J. Amer. Chem. Soc., 69, 1137, 1947; Brown H. C., Fletcher R. S., Johannesen R. B. Ibid., 73, 217, 1951.
21. Price F. P., Hammett L. P. J. Amer. Chem. Soc., 63, 2387, 1941.

Дополнительная литература

- Бродский А. И. Химия изотопов. Изд-во АН СССР, М., 1957.
 Ингольд К. К. Механизм реакций и строение органических соединений. ИЛ, М., 1959.
 Литвиненко Л. М. с сотр. Серия работ по бифункциональному катализу карбоновыми кислотами при ацилировании ароматических аминов. Укр. хим. журн., 27, 212, 336, 634, 1961; Изв. АН СССР, ОХН, 1737, 1962.

* Суммарное изменение свободной энергии реакции или активации может быть разложено в следующий ряд отдельных слагаемых, соответствующих определенным факторам строения, которые влияют на реакционную способность:

$$\lg (K/K_0) = P + H + G + \Psi + S,$$

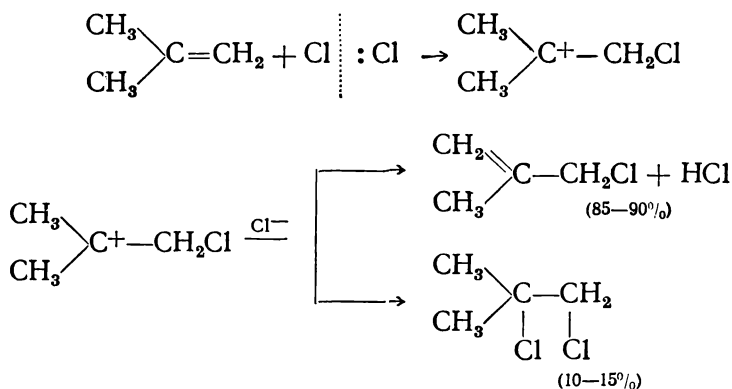
где P — индукционный эффект, H — σ , π -сопряжение, G — полярное π , π -сопряжение, Ψ — неполярное сопряжение, S — стерические эффекты.

РЕАКЦИИ ЗАМЕЩЕНИЯ У НЕНАСЫЩЕННОГО АТОМА УГЛЕРОДА

Для непредельных соединений наиболее характерны реакции присоединения (см. главу IV). Однако часто наряду с присоединением имеют место процессы замещения у ненасыщенного углеродного атома; нередко эти процессы играют главную роль.

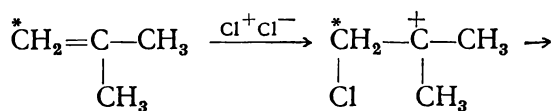
К такого рода реакциям, протекающим в определенных условиях, например, относятся реакции галоидирования, сульфирования, нитрования, ацилирования, азосочетания, алкилирования олефиновых и диеновых углеводородов.

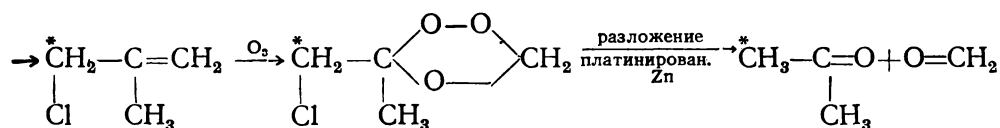
В большинстве случаев реакции замещения у ненасыщенного атома углерода являются двухстадийными; они протекают через стадии предварительного присоединения реагента и последующего отщепления галоидоводорода или воды. Так, хлорирование олефинов, например, изобутилена, по-видимому, протекает по схеме [1]



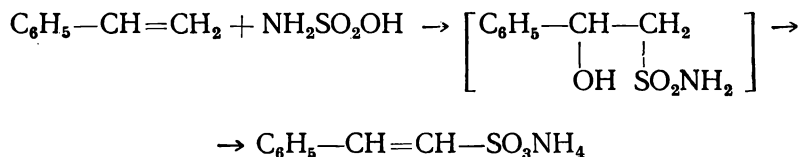
Эта схема подтверждена изучением реакции хлора при 0° с избытком изобутилена, содержащего изотоп углерода C¹⁴ в метиленовой группе [2].

При озоноллизе полученного 3-хлор-метилпропена-1 и разложении озонида образовались формальдегид и ацетон. Из них лишь последний содержит изотоп углерода C¹⁴. Ясно, что замещение водорода на хлор протекает через стадию присоединения с последующим изменением положения двойной связи:

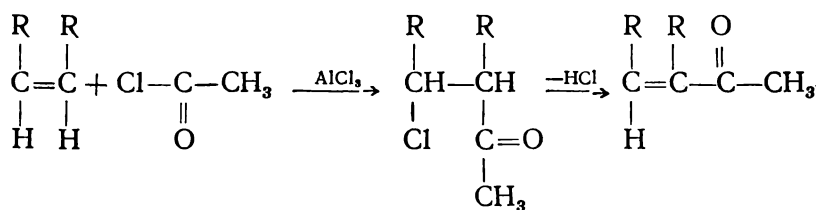




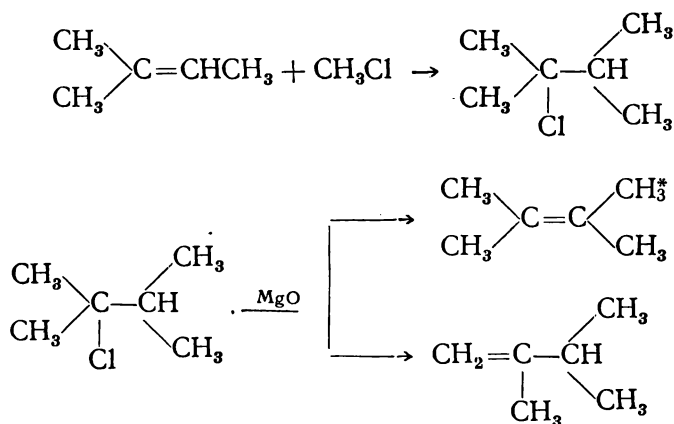
Сульфирование олефинов и диенов серным ангидридом, сульфамовой кислотой, диоксансульфотриоксидом и пиридинсульфотриоксидом по А. П. Терентьеву [3] также протекает через стадии присоединения и отщепления, например:



Ацилирование олефинов в присутствии хлористого алюминия или хлорного олова протекает по схеме [4]



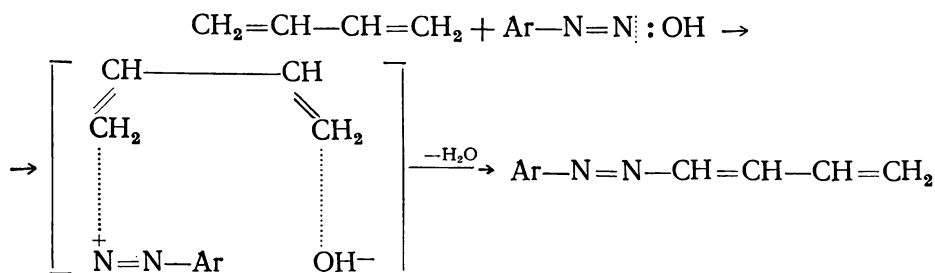
Метилирование олефинов, например триметилэтилена, по Эльтекову [5] (в присутствии окисей свинца, магния или цинка) идет по схеме:



Через предварительную стадию присоединения идут реакции азосочетания, изученные К. Мейером [6] в случае диолефинов и А. П. Терентьевым [7] в случае моноолефинов.

* Тетраметилэтилен может метилироваться далее избытком хлористого метила.

Так, например, сочетание арилдiazогидрата с дивинилом может быть представлено схемой



При нитровании олефинов в большинстве случаев также происходит присоединение по кратной связи элементов азотной кислоты или оксидов азота.

Легко видеть, что во всех приведенных случаях первая стадия реакции — электрофильное присоединение.

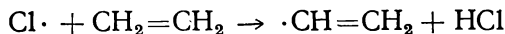
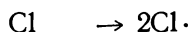
Все приведенные примеры могут быть отнесены к реакциям замещения только формально, так как в действительности это примеры реакций присоединения — отщепления.

Несмотря на то что отличать такие реакции от реакций прямого замещения нелегко, можно утверждать, что реакции прямого замещения у олефинов и их производных несомненно имеют место.

Большинство из них имеет радикальный (гомолитический) характер. Так, реакцией прямого замещения несомненно является высокотемпературное (200—600°) парофазное галоидирование этиленовых углеводородов, получившее широкое промышленное применение с 1937 г. Замещению благоприятствует присутствие небольших количеств кислорода.

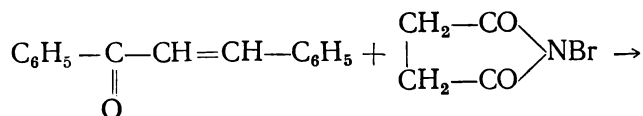
Так, при хлорировании этилена (250—350°) в присутствии 0,5% кислорода выход хлористого винила повышается с 16 до 93%, а выход продукта присоединения падает почти до нуля.

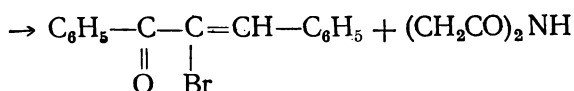
Реакция протекает по радикально-цепному механизму:



Роль добавок кислорода заключается в подавлении побочной реакции присоединения атомарного галоида к этилену, так как кислород — сильный ингибитор гомолитического присоединения галоидов к олефинам (стр. 282).

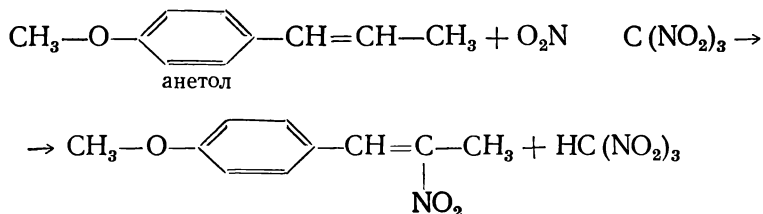
Реакцией прямого замещения, по-видимому, является галоидирование с помощью N-бромсукцинимид, например бромирование N-бромсукцинимидом β-бензоилстирола, протекающее с образованием β-бром-β-бензоилстирола:





Эта реакция также носит гомолитический характер.

Нитрование олефинов в условиях М. И. Коновалова, по-видимому, может протекать как реакция прямого замещения, хотя выходы продуктов замещения малы. Нитрование с помощью тетранитрометана приводит к образованию продуктов замещения с хорошими выходами, например:



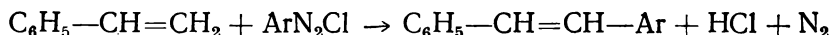
Реакция эта также, по-видимому, представляет собой процесс прямого замещения.

Процессом прямого замещения, возможно, является реакция ароматических диазосоединений с α,β -ненасыщенными карбонильными соединениями в присутствии хлорной меди, открытая Мейервейном [8].

Так, например, акриловая кислота в этих условиях дает производные коричной кислоты:

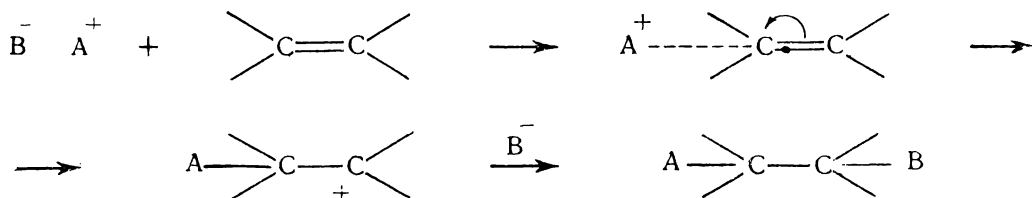


аналогично идет реакция в случае стирола:



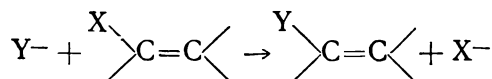
Из приведенного материала следует, что все известные реакции прямого замещения у ненасыщенного атома углерода относятся к гомолитическим, радикальным процессам. Электрофильные же реагенты склонны не к замещению атомов, связанных с ненасыщенным углеродным атомом, а к присоединению по кратной связи.

Это обстоятельство понятно, так как π -электроны подвижнее σ -электронов. Приближение электрофильного реагента к молекуле прежде всего вызывает ее поляризацию за счет смещения π -электронов. Затем электрофильный реагент присоединяется за счет π -электронной пары ненасыщенного соединения, после чего следует присоединение нуклеофильного реагента:



Естественно, что присоединение электрофильной молекулы АВ в общем случае может протекать и без ее предварительной диссоциации на электрофильную A^+ и нуклеофильную часть B^- .

Реакции нуклеофильного замещения

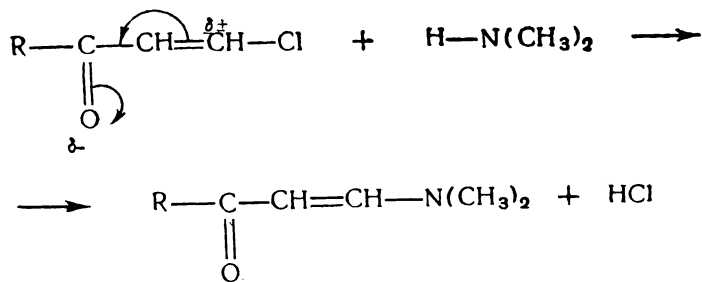


как известно, в случае производных простейших непредельных углеводородов (подобно хлористому винилу, хлористому пропену и т. п.) протекают с большим трудом и лишь в жестких условиях.

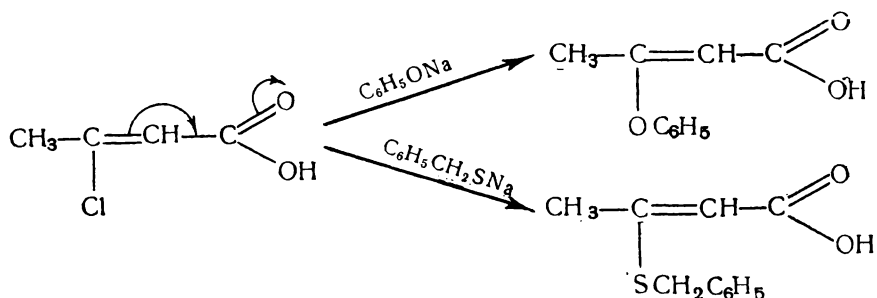
Реакции такого рода идут легче в присутствии катализатора — металлической меди, однако в этом случае их механизм, по-видимому, становится радикальным.

Атомы (например, атомы галоидов), связанные с ненасыщенным углеродом, бывают более подвижны в том случае, когда с соседним ненасыщенным углеродом связана электроноакцепторная группа, подобно карбонильной, карбоксильной и т. п.

Так, например, в молекулах алкилхлорвинилкетонов хлор легко замещается нуклеофильными реагентами, например [9]:



По аналогичной причине подвижен хлор в β -хлоркротоновой и β -хлоризокротоновой кислотах:



Вопрос о том, представляют ли эти реакции процессы прямого замещения или процессы присоединения—отщепления остается открытым в связи с отсутствием исследований, специально посвященных этому вопросу.

РЕАКЦИЯ ФРИДЕЛЯ — КРАФТСА *

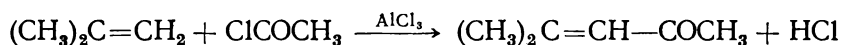
Реакция Фриделя—Крафца применима не только к ароматическому ряду, но и к ненасыщенным соединениям. Последние реагируют с

* Обзор см. [10, 11].

хлорангидридами кислот и хлористым алюминием с образованием ненасыщенных кетонов.

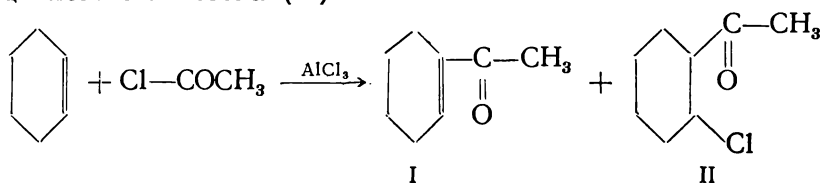
Эта реакция впервые изучалась Кондаковым [12] на примере изобутилена и триметилэтилена (вместо хлористого алюминия применялся хлористый цинк).

Из изобутилена и хлористого ацетила при этой реакции получается окись мезитила:



Особенно тщательно изучена реакция циклогексена с хлористым ацетилом [13, 14].

При проведении реакции в сероуглероде с хлористым алюминием образуется смесь двух веществ: тетрагидроацетофенон (I) и метил-2-хлорциклогексил кетона (II)

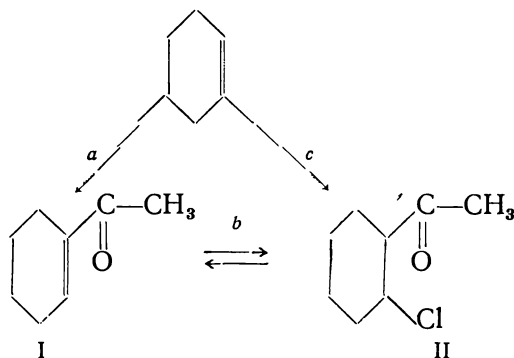


Хлоркетон (II) при длительном нагревании с хлористым алюминием теряет хлористый водород и переходит в ненасыщенный кетон (I).

Высказывалось предположение о том, что рассматриваемая реакция протекает таким образом, что из циклогексена вначале образуется только хлоркетон (II), который далее отщепляет хлористый водород и превращается в тетрагидроацетофенон (I).

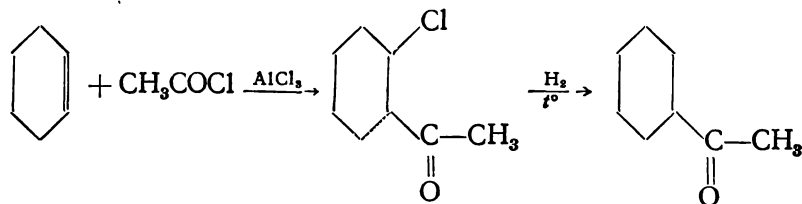
Однако это предположение остается недоказанным, так как отщепление хлористого водорода от хлоркетона (II) — реакция обратимая и можно, наоборот, считать, что при реакции циклогексена с хлористым ацетилом происходит прямое замещение и образуется только тетрагидроацетофенон (I). Хлоркетон же образуется побочно, в результате присоединения хлористого водорода к кетону (I).

Возможные пути реакции (a, b или c, b) приведены на следующей схеме:



В ходе изучения рассматриваемой реакции Неницеску открыл интересную *реакцию гидрирующего ацетилирования*, получившую в литературе название *реакции Неницеску*. В первую стадию при $-10^{\circ}-15^{\circ}$

при прибавлении 2 молей AlCl_3 образуется β -хлоркетон. В присутствии циклогексана (как донора водсрода) при нагревании отщепляется хлористый водород и образуется насыщенный кетон [15, 16]

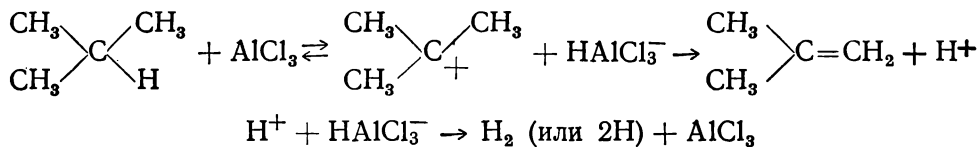


Далее было установлено [17], что насыщенные соединения также способны вступать в реакцию Фриделя—Крафтса.

Этот факт на первый взгляд противоречил заключению об аналогичности реакции Фриделя—Крафтса в ряду ароматических и непредельных соединений.

Однако в результате тщательных исследований Неницеску [18] и Гопфа [19] был установлен важный факт, а именно, что хлористый алюминий (в особенности чистый, безводный) действует дегидрирующим образом. В результате этого образуются непредельные соединения, которые и вступают в реакцию Фриделя—Крафтса.

Дегидрирующее действие хлористого алюминия заключается, по-видимому, в том, что сначала хлористый алюминий отрывает гидрид-ион и связывает его комплексно (как, например, хлор-анион). Образовавшийся в результате карбониевый ион может отщепить протон с образованием олефина. Отщепившийся протон может соединиться с комплексно связанным гидрид-ионом; при этом водород может выделяться либо в элементарном виде, либо оказывать гидрирующее действие:



В случае реакции Фриделя—Крафтса с парафинами существенным является образование олефинов. Насыщенные же соединения непосредственно в реакции не участвуют.

Естественно, что выяснение механизма реакции Фриделя—Крафтса с насыщенными соединениями еще не дает возможности понять истинный ход синтеза с ненасыщенными соединениями.

Отметим, наконец, что применение реакции Фриделя—Крафтса в ряду ненасыщенных соединений открыло новые интересные синтетические возможности. Характерным примером могут служить синтезы пирилевых солей, открытые Неницеску и Балабаном [20].

О СТЕРЕОХИМИИ РЕАКЦИЙ ЗАМЕЩЕНИЯ У ЭТИЛЕНОВОГО АТОМА УГЛЕРОДА

Вопрос о механизме замещения у олефинового углеродного атома в течение ряда лет изучался А. Н. Несмеяновым и его сотрудниками.

Так как многие реакции, формально причисляемые к реакциям

замещения, в действительности представляют собой процессы присоединения—отщепления, то было важно избрать в качестве объектов изучения такие реакции, где бы двойная связь во время реакции не затрагивалась и была бы полная уверенность в том, что изучаемые процессы являются реакциями прямого замещения.

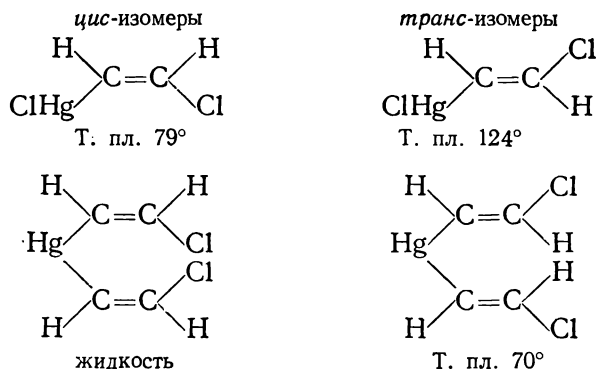
Таковыми реакциями оказались реакции обмена металлов в хлорвинильных металлоорганических соединениях типа



Так как эти вещества существуют в виде *цис*- и *транс*-изомеров, то участие двойной связи в реакции отразилось бы на конфигурации реагирующего соединения.

А. Н. Несмеяновым с сотрудниками была изучена стереохимия указанных реакций.

В качестве исходных веществ были взяты два стереоизомера β-хлорвинилмеркурхлорида $\text{Cl}-\text{CH}=\text{CH}-\text{HgCl}$ и два стереоизомера ди-β-хлорвинилртути $(\text{ClCH}=\text{CH})_2\text{Hg}$; конфигурации всех четырех соединений были строго установлены химическими и физическими методами:

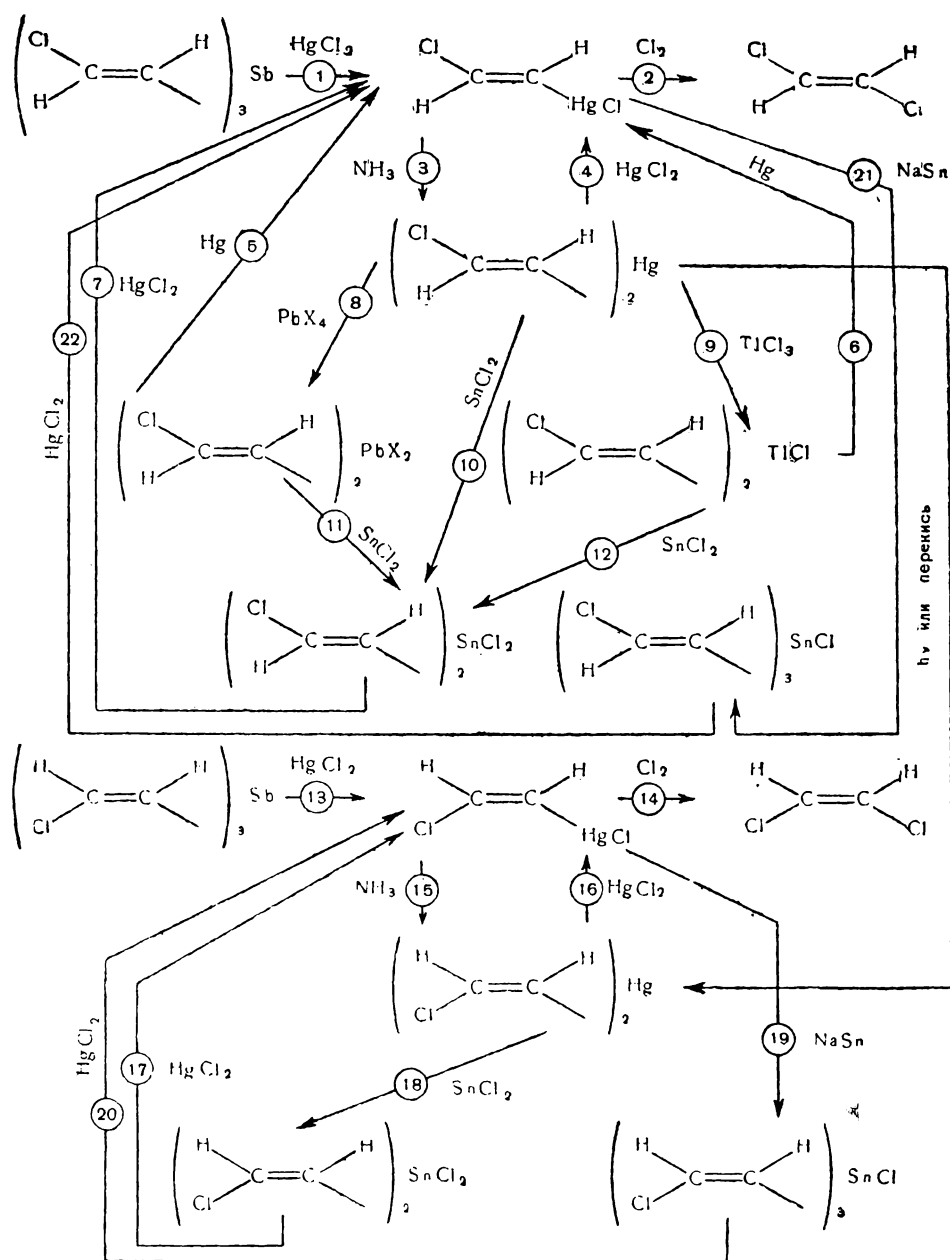


При действии на то или иное из этих четырех веществ хлора, хлористого олова, треххлористого таллия, тетраацетата свинца, сплава натрий—олово или металлической ртути А. Н. Несмеянов и А. Е. Борисов осуществили ряд многократных передач хлорвинильной группы от атома к атому и проследили стереохимию этих переходов [21].

При такого рода реакциях обмена во всех случаях было констатировано образование только одного стереоизомера нового хлорвинильного продукта. Во всех случаях конфигурация хлорвинильной группы полученного стереоизомера тождественна исходной.

Изученные переходы хлорвинильной группы приведены в следующей схеме (см. стр. 448).

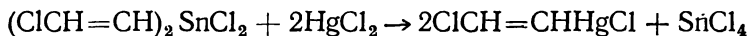
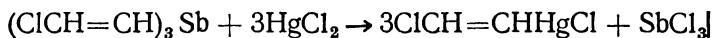
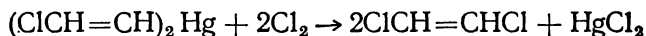
Как видно из схемы, исходя из *транс*-β-хлорвинилмеркурхлорида можно осуществить циклы реакций, состоящие из двух, трех или четырех звеньев и всегда возвращающиеся к одному и тому же исходному *транс*-β-хлорвинилмеркурхлориду (3, 4) (3, 8, 5) (3, 9, 6) (3, 10, 7) (3, 8, 11, 7) (3, 9, 12, 7). Совершенно невероятно, чтобы во всех этих различных циклах реакций происходили превращения *транс*-конфигурации хлорвинильного радикала в *цис*-конфигурацию и обратно как раз такое число раз, которое необходимо для того, чтобы в каждом случае вернуться к исходной форме.



Таким образом, все приведенные в схеме реакции совершаются со строгим сохранением конфигурации хлорвинильной группы при переходе ее от атома к атому.

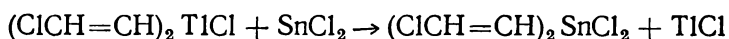
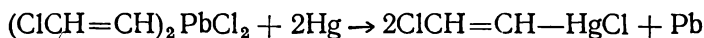
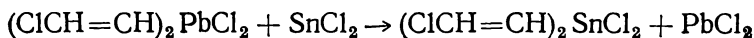
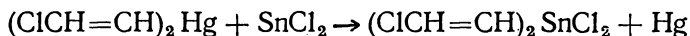
Обменные реакции, приведенные на схеме, можно разделить на две группы. С одной стороны, это реакции электрофильного замещения у ненасыщенного углеродного атома:





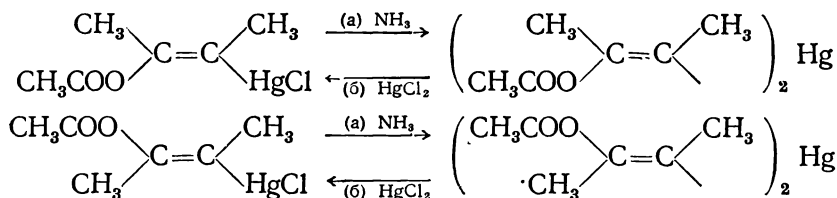
Эти реакции по своему электронному характеру вполне аналогичны обычным реакциям замещения в ароматическом ряду (галогенирование, нитрование, меркурирование и т. д.).

С другой стороны, некоторые реакции, несомненно, протекают по радикальному механизму:

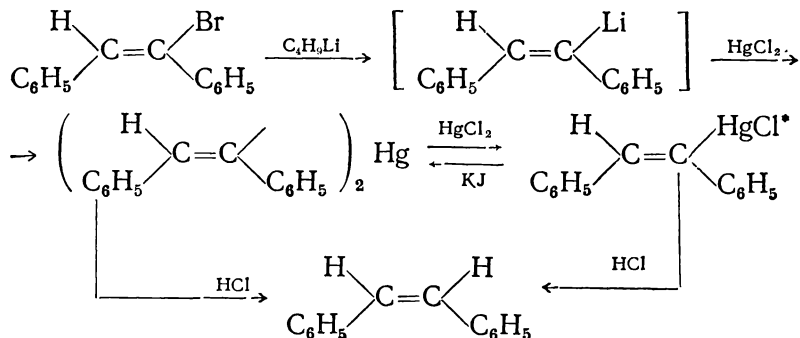


Нет никаких оснований допускать, что хлорвинильная группа представляет какое-то исключение.

Так, например, продукты присоединения уксусноокислой ртути к диметилацетилену в реакциях симметризации (а) и рассимметризации (б) также сохраняют конфигурацию [22]



С сохранением конфигурации протекают реакции обмена и у α -меркурированных производных *цис*- и *транс*-стильбена, которые были синтезированы из соответствующих α -бромпроизводных через литий-органические соединения [23]:

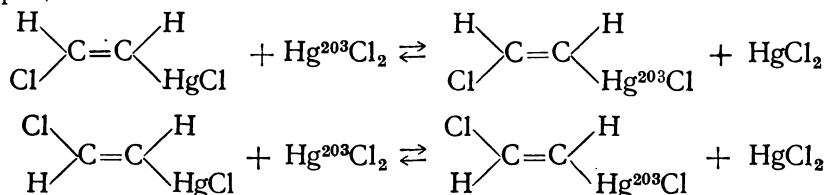


Прямое доказательство сохранения стереохимической конфигурации при реакциях гомолитического и электрофильного замещения у олефинового атома углерода получено в результате проведения реак-

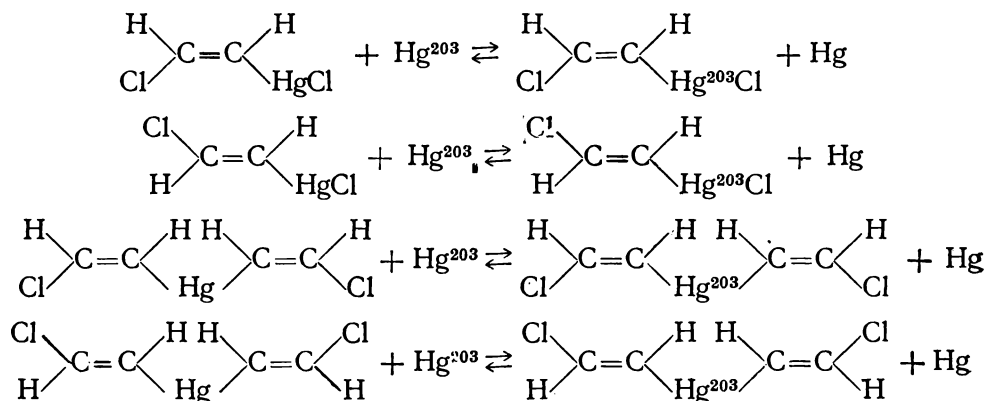
* Такой же цикл реакций проведен и для *транс*-ряда.

ций изотопного обмена с применением радиоактивной ртути Hg^{203} [24].

Цис- и *транс*- β -хлорвинилмеркурхлориды быстро реагируют на холод в ацетоне с радиоактивной сулемой со строгим сохранением конфигурации



Аналогичным образом, со строгим сохранением геометрической конфигурации реагируют *цис*- и *транс*- β -хлорвинилмеркурхлориды и бис-*цис*- и бис-*транс*-хлорвинилртуть с металлической ртутью:

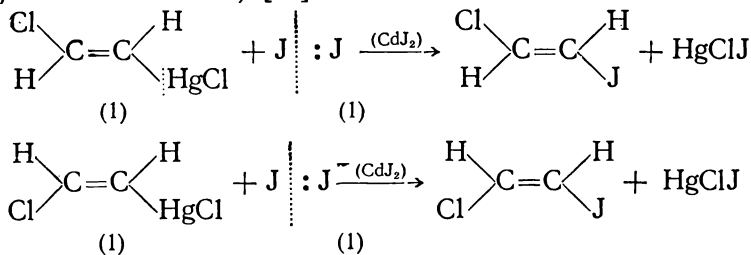


На основании изложенного выше материала А. Н. Несмеяновым и А. Е. Борисовым сформулировано следующее общее правило [25]: *электрофильные и радикальные замещения у углеродного атома, связанного двойной углерод-углеродной связью, происходят с сохранением геометрической конфигурации.*

Кинетика рассматриваемых реакций до последнего времени не изучалась, что не давало возможности достаточно определенно судить об их механизме.

Впервые кинетика реакции электрофильного замещения у олефинового углерода была изучена на примере взаимодействия *транс*- и *цис*- β -хлорвинилмеркурхлоридов с йодом в присутствии йодистого кадмия (в спирте и диоксане на холоду).

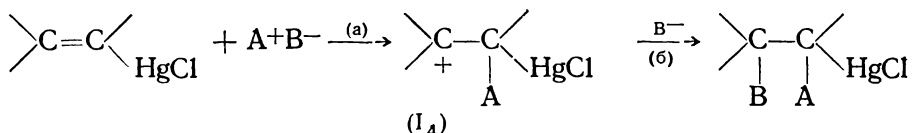
В обоих случаях реакция протекает с сохранением геометрической конфигурации и имеет общий второй. порядок (первый порядок по каждому из компонентов) [26]:



Таким образом, это реакции бимолекулярного электрофильного замещения (S_E2).

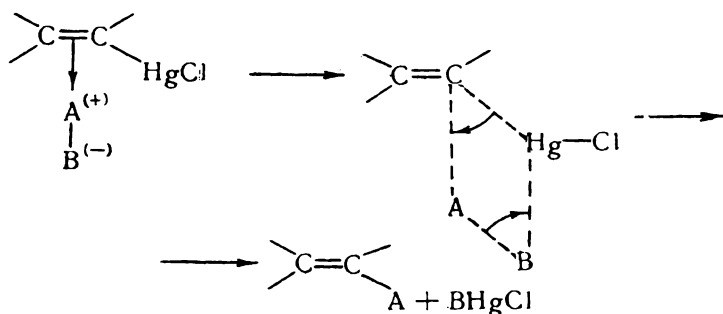
На основании стереохимии и кинетики можно попытаться составить суждение о механизме электрофильных реакций рассматриваемого типа.

Можно утверждать, что реакция не идет в две стадии с образованием карбониевого иона:



В случае промежуточного образования иона карбония (I_A) следовало бы ожидать несохранения исходной геометрической конфигурации.

Можно предполагать, что вначале образуется π -комплекс, из которого затем через стадию циклического переходного состояния образуется конечное вещество с сохранением конфигурации:



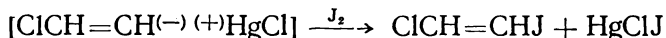
Таким образом, реакции бимолекулярного электрофильного замещения у олефинового атома углерода происходят с сохранением конфигурации, подобно S_E2 -реакциям у насыщенного атома углерода.

В сильно ионизирующем растворителе — диметилсульфоксиде реакция *цис*- и *транс*- β -хлорвинилмеркурхлоридов с йодом имеет первый порядок по ртутноорганическому соединению и нулевой порядок по йоду.

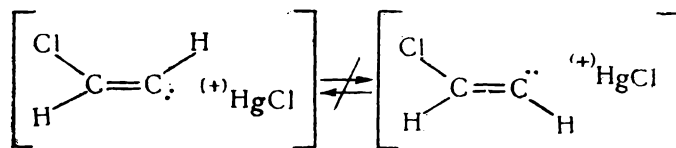
По-видимому, первая, медленная, стадия реакции — образование ионной пары



которая далее быстро реагирует с йодом:



Особенно интересно то обстоятельство, что реакция протекает с сохранением конфигурации. Из этого следует, что по крайней мере в случае хлорвинильного радикала свободная электронная пара закрепляет геометрическую конфигурацию (в условиях ионной пары)



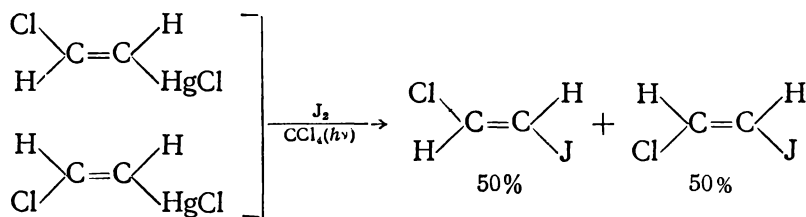
В заключение остановимся особо на реакциях гомолитического замещения у олефинового атома углерода.

Очевидно, что реакции такого рода в принципе могут быть как свободнорадикальными, так и реакциями, в ходе которых радикалы как кинетически независимые частицы не образуются.

Приведенные выше гомолитические реакции изотопного обмена, протекающие в чрезвычайно мягких условиях, несомненно, не являются свободнорадикальными. Нет также никакой уверенности в том, что среди гомолитических реакций, изученных Несмеяновым и Борисовым, есть хотя бы одна свободнорадикальная.

В качестве объекта для изучения кинетики и стереохимии свободнорадикального замещения была использована фотохимическая реакция (рассеянный солнечный свет) *транс*- и *цис*-β-хлорвинилртутихлоридов с йодом в четыреххлористом углероде на холоду.

Реакция имеет первый порядок по йоду и нулевой кинетический порядок по ртутноорганическому соединению. В результате этой свободнорадикальной реакции как из *транс*-изомера, так и из *цис*-изомера ртутноорганического соединения образуется одна и та же смесь изомеров (50% *транс*- и 50% *цис*-) хлорйодэтиленов:



Параллельными опытами установлено, что на этот результат не накладывается вторичная изомеризация *цис-транс*-хлорйодэтиленов*.

Таким образом, правило о гомолитическом замещении у олефинового атома углерода в настоящее время наиболее точно может быть сформулировано следующим образом: *гомолитические реакции замещения у олефинового атома углерода, в ходе которых радикалы не образуются в виде кинетически независимых частиц, протекают с сохранением геометрической конфигурации; при реакциях свободнорадикального замещения конфигурация не сохраняется.*

Нуклеофильное замещение у олефинового атома углерода наименее изучено в стереохимическом отношении. Хотя в этой области и были опубликованы некоторые работы [27], однако еще рано говорить о каких-либо определенных закономерностях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Тищенко Д. В. ЖОХ, 6, 1116, 1936; 7, 1246, 1937; 8, 1232, 1938; 11, 403, 1941.
2. Reeve W., Chambers D. J. Amer. Chem. Soc., 73, 4499, 1951.
3. Терентьев А. П. Вестн. Моск. ун-та, 6, 9, 1947; Терентьев А. П., Домбровский А. В. ДАН СССР, 65, 513, 1949; 67, 859, 1949; ЖОХ, 21, 287, 706, 1951.

* И *цис*-хлорйодэтилен и *транс*-хлорйодэтилен при длительном стоянии на свету превращаются в одну и ту же равновесную смесь изомеров, содержащую 17,5% *цис*-хлорйодэтилена и 82,5% *транс*-хлорйодэтилена. В обсуждаемых же опытах образовалась приблизительно эквимолекулярная смесь хлорйодэтиленов.

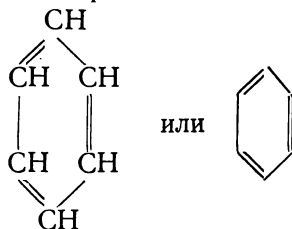
4. Коршак В. В., Лебедев Н. Н. ЖОХ, 20, 266, 1950; Лебедев Н. Н. ЖОХ, 21, 1788, 1951.
5. Эльтеков А. П. ЖРФХО, 14, 355, 1882.
6. Meyer K., Irschik A., Schlösser H. Ber., 47, 1741, 1914; Meyer K. Ber., 52, 1468, 1919.
7. Терентьев А. П. с сотр. ЖОХ, 7, 2026, 2464, 1937; Изв. АН СССР, ОХН, 1937, 1941.
8. Meerwein H., Büchner E., Emster K. J. prakt. Chem., 152, 237, 1939.
9. Кочетков Н. К. Изв. АН СССР, ОХН, 991, 1953; Усп. химии, 24, 32, 1955.
10. Nenitzescu C. D. Z. Angew. Chemie, 52, 231, 1939.
11. Fairbrother F. Trans. Faraday Soc., 37, 763, 1941.
12. Кондаков И. Л. Bull. Soc. Chim. France (3), 7, 576, 1892; ЖРФХО, 24, 309, 1892.
13. Darzens G. Compt. rend Acad. sci. Paris, 140, 707, 1910.
14. Wieland H., Bettag L. Ber., 55, 2246, 1922.
15. Nenitzescu C. D., Cantuniari J. P. Lieb. Ann., 510, 269, 1934.
16. Nenitzescu C. D., Cioganescu E. Ber., 69B, 1820, 1936.
17. Nenitzescu C. D., Ionescu C. N. Ann., 491, 189, 210, 1931; Nenitzescu C. D., Cantuniari I. P. Ber., 65, 808, 1932; Зелинский Н. Д. Ber., 62, 1661, 1929; Hopff H. Ber., 64, 2739, 1931; Braun I. Ber., 64, 2869, 1931.
18. Nenitzescu C. D. и др. Ann., 491, 189, 1931; 510, 269, 1934; Ber., 65, 807, 1449, 1932; 66, 969, 1933.
19. Hopff H., Nenitzescu C. D., Isacescu D. A., Cantuniari J. P. Ber., 66, 2244, 1936.
20. Balaban A. T., Nenitzescu C. D. Lieb. Ann. Chem., 625, 66, 1959; 625, 74, 1959; см. также более ранние работы.
21. Несмеянов А. Н., Борисов А. Е., Гуськова А. Н. Изв. АН СССР, ОХН, 639, 1945; Несмеянов А. Н., Борисов А. Е., Абрамова А. Н. Там же, 647, 1946; Фрейдлина Р. Х., Кочетков А. К., Несмеянов А. Н. Там же, 445, 1928; Несмеянов А. Н., Борисов А. Е., Шепелева Р. И. Там же, 582, 1949; Борисов А. Е. Там же, 402, 1951.
22. Борисов А. Е., Вильчевская В. Д., Несмеянов А. Н. Изв. АН СССР, ОХН, 1008, 1954.
23. Несмеянов А. Н., Борисов А. Е., Волькенау Н. А. Там же, 992, 1954.
24. Реутов О. А. Изв. АН СССР, ОХН, 684, 1958.
25. Несмеянов А. Н., Борисов А. Е. ДАН СССР, 60, 67, 1948; Nesmejanow A. N. Die Stereochemie der elektrophilen und homolytischen Substitution am Olefinkohlenstoffatom am Beispiel von Quasikomplex-Verbindungen. In «Hauptjahres-tagung 1954» (Tagungsber. Chem. Ges., D. D. R.). Akademie-Verlag, Berlin, 1955, S. 34.
26. Белецкая И. П., Реутов О. А. и Карпов В. И. Изв. АН СССР, ОХН, 1961, 2125, 2129, 1961.
27. Autenrieth W. Lieb. Ann., 254, 222, 1889; Friedrich R. Lieb. Ann., 219, 322, 1883; Autenrieth W. Ber., 29, 1639, 2896; Backer H. J., van Oosten R. P. Rec. trav. chim-Pays-Bas, 59, 41, 1940; Jones D., Vernon C. A. Nature, 176, No. 4486, 791, 1955.

ЗАМЕЩЕНИЕ В АРОМАТИЧЕСКОМ РЯДУ

СТРОЕНИЕ БЕНЗОЛА

К ароматическому ряду относят соединения, в молекуле которых имеется особая циклическая группировка из шести атомов углерода; такая простейшая группировка имеется в бензоле.

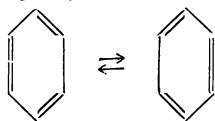
Молекула бензола — цикл, состоящий из шести метиновых групп. Строение бензола обычно изображают с помощью формулы Кекуле:



Следует иметь в виду, что эта формула, правильно передающая последовательность связей атомов в молекуле бензола, в ряде отношений неудовлетворительна.

Согласно этой формуле, молекула бензола должна была бы иметь ось симметрии третьего порядка и форму неправильного шестиугольника, так как длина ординарной (простой) С—С-связи обычно равна 1,54 Å, а длина двойной С=С-связи 1,32 Å. В действительности же молекула бензола обладает осью симметрии шестого порядка, а все шесть углерод-углеродных связей имеют одинаковую длину 1,40 Å, т. е. промежуточную между длиной простой и длиной двойной углерод-углеродной связи.

Попытки согласовать формулу Кекуле с экспериментальными данными путем допущения неуловимо быстро совершающейся осцилляции связей (электронной таутомерии) лишены физического обоснования



Имеющиеся в настоящее время данные позволяют принять следующую схему строения бензола; все шесть углеродных (и шесть водородных) атомов находятся в одной плоскости (факт экспериментальный), а облака π -электронов углеродных атомов перпендикулярны плоскости молекулы (и, следовательно, параллельны друг другу).

На рис. 1,А π -электроны условно обозначены стрелками. Различные направления стрелок показывают, что π -электроны соседних атомов углерода отличаются спинами. Облако каждого π -электрона

перекрывается как облаком соседа слева, так и облаком соседа справа. Эта особенность облака π -электронов бензольного кольца, не от-

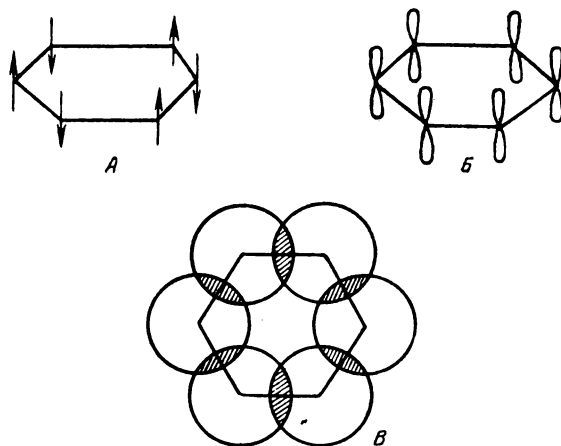
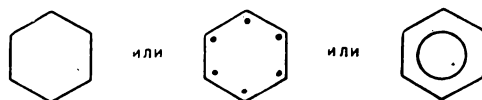


Рис. 1. Схема электронного облака молекулы бензола

раженная на рис. 1, А и Б, становится видна, если пространственную электронную модель молекулы бензола (типа модели, изображенной на рис. 1, Б) спроектировать на плоскость (рис. 1, В).

Таким образом, каждый атом углерода бензольного кольца связан с двумя соседними атомами не только σ -, но и π -электронами.

Структурную формулу бензола было бы логично изображать в виде



(точки во второй формуле и внутреннее кольцо в третьей символизируют секстет π -электронов). Однако с целью сохранения обычных представлений о четырехвалентности углерода химики в большинстве случаев пользуются формулой Кекуле, отчетливо сознавая ее достоинства и недостатки.

Углерод-углеродная связь в бензоле отличается от этиленовой связи электронной плотностью и длиной. В этилене двойная связь представляет собой комбинацию σ -связи и π -связи, образованной двумя π -электронами. В бензоле на каждую связь С—С (помимо σ -электронов) приходится электронная плотность, равная плотности одного π -электрона.

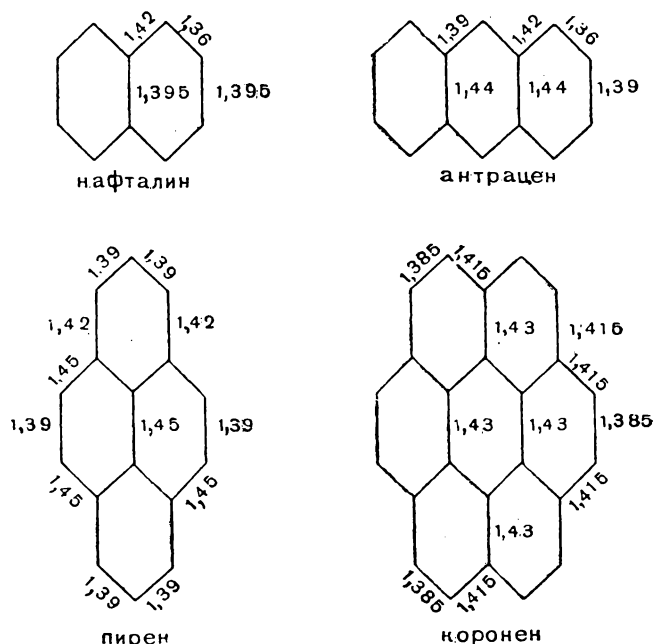
В конденсированных ароматических углеводородах электронная плотность некоторых С—С-связей еще меньше. В графите электронная плотность каждой С—С-связи равна плотности двух σ -электронов и $2/3$ π -электрона.

В молекуле бензола все межатомные расстояния одинаковы (1,40 Å), однако в более сложных ароматических углеводородах они неодинаковы.

На стр. 456 приведены межатомные расстояния в нафталине, антрацене, пирене, коронене [1, 2].

Для характеристики отдельных связей в ароматических соедине-

ниях часто используют понятие «порядок связи» или «кратность связи». Если принять для С—С-связи в этане кратность, равную 1, а для С=С-связи в этилене — кратность, равную 2, то



кратность связей в ароматических углеводородах обычно будет промежуточной между 1 и 2. Кратность связи зависит от ее длины и электронной плотности. Так, например, при одинаковой электронной плотности двух связей большую кратность будет иметь та из них, которая короче.

Экспериментально определив длину связи, можно вычислить ее

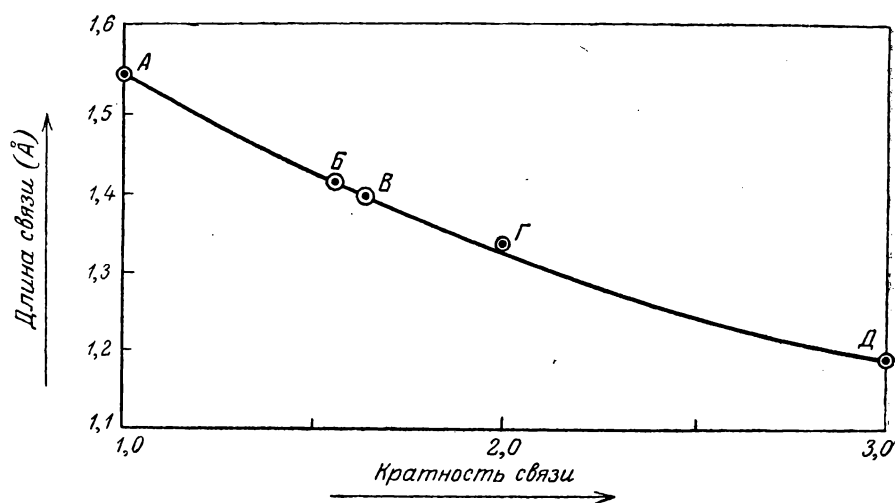
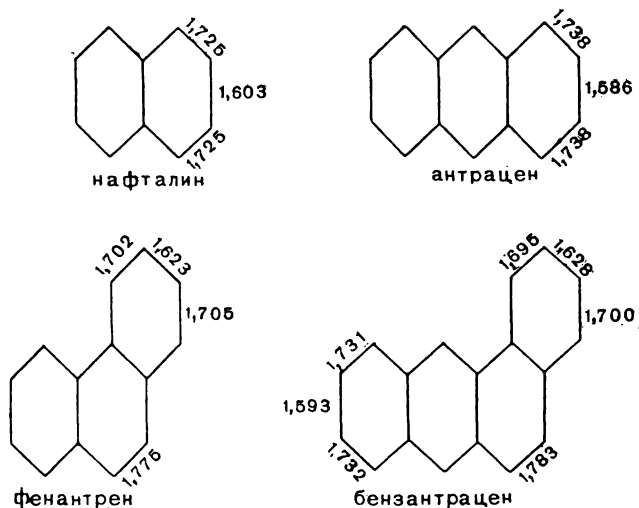


Рис. 2. Зависимость между длинами связей и их кратностью

кратность; наоборот, зная кратность связей, можно вычислить их длину.

Ниже приведены значения кратности связей в некоторых углеводородах, вычисленные по методу молекулярных орбит [3]:



Для бензола порядок всех связей, вычисленный по этому методу, равен 1,667, для графита 1,53.

Зависимость между длинами и кратностью связей (вычисленной по методу молекулярных орбит) изображена на рис. 2, где даны точки для этана (А), графита (В), бензола (В), этилена (Г) и ацетилена (Д).

ПОНЯТИЕ АРОМАТИЧНОСТИ

В органической химии существует понятие *ароматичности*, *ароматических свойств*. Под ароматичностью понимают способность вещества легко вступать в реакции замещения (но не присоединения) и устойчивость к действию окислителей. Это понятие возникло в результате изучения свойств бензола, который, несмотря на формальную ненасыщенность, в отличие от этиленовых углеводородов, легко вступает в реакции замещения и устойчив по отношению к окислителям. В дальнейшем оказалось, что ароматические углеводороды обладают к тому же высокой термодинамической устойчивостью.

Следует иметь в виду трудности, которые возникают при последовательном применении понятия ароматичности к различным соединениям. Вещество считается тем более ароматическим, чем легче оно вступает в реакции замещения и чем труднее оно окисляется. Однако в изменении этих свойств при переходе от одних веществ к другим часто нет параллелизма.

Если сравнивать с бензолом, например, этилен, то легко констатировать отсутствие ароматических свойств у последнего: этилен легко вступает в реакции присоединения (но не замещения) и легко окисляется. Однако уже при сравнении ароматичности бензола и нафталина возникают трудности: нафталин легче вступает в реакции замещения и в то же время легче окисляется. Аналогичное положение

возникает также при сравнении ароматичности бензола и, например, пиррола. Последний, как иногда принято говорить, обладает «сверхароматическими свойствами» (очень легко вступает в реакции замещения), однако и окисляется он также легко.

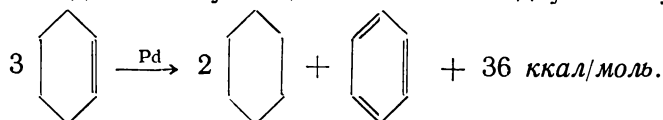
Из вышеизложенного вытекает, что понятие ароматичности имеет относительное значение; его, по-видимому, более целесообразно применять для сравнения ароматических соединений с другими классами веществ, а не для сравнения различных ароматических соединений друг с другом.

НЕБЕНЗОИДНЫЕ АРОМАТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ. АРОМАТИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ, НЕ СОДЕРЖАЩИЕ БЕНЗОЛЬНОГО КОЛЬЦА, НО ИМЕЮЩИЕ «БЕНЗОИДНУЮ» ЭЛЕКТРОННУЮ СИСТЕМУ

Ароматичность гетероциклов. Бензольное кольцо термодинамически устойчиво. Это следует, например, из аномально низкой теплоты гидрирования бензола до циклогексадиена.

Если теплота гидрирования циклогексена до циклогексана составляет 23,5 ккал/моль, а циклогексадиена до циклогексана — 18,5 ккал/моль, то при гидрировании бензола до циклогексадиена, когда нарушается устойчивая ароматическая система, выделяется всего лишь 4,5 ккал/моль.

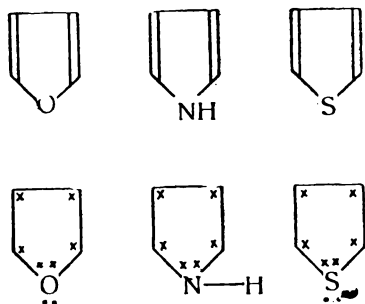
Этой же причиной объясняется легкость протекания необратимого катализа Зелинского [4] — каталитического превращения трех молекул циклогексена в две молекулы циклогексана и одну молекулу бензола:



Вследствие термодинамической устойчивости бензола и других ароматических углеводородов они легко образуются при различных пирогенетических процессах.

Если в циклической системе есть две сопряженные связи и, кроме того, имеется возможность возникновения дополнительной двойной связи для образования циклической системы шести электронов («бензоидной электронной системы»), то такая возможность обычно легко реализуется, как это видно из примера дегидрирования циклогексадиена. Роль пятого и шестого π -электронов, однако, часто может играть свободная пара p -электронов подходящим образом расположенного в цикле гетероатома (кислорода, азота, серы и др.).

Такое положение, например, имеет место у простейших пятичленных гетероциклов — фурана, пиррола и тиофена:



Так как образование замкнутой системы из шести электронов («бензoidной» системы) энергетически выгодно, то в этих соединениях роль недостающей (до шести) π -электронной пары играют неподеленные p -электроны (обозначены крестиками) кислорода, азота и серы.

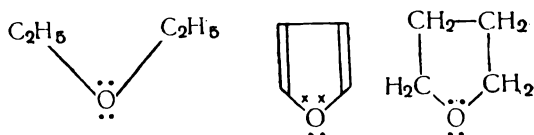
Как видно, электронная конфигурация этих пятичленных гетероциклических колец сходна с электронной конфигурацией бензольного кольца.

Этим и обусловлены ароматические свойства пятичленных гетероциклов.

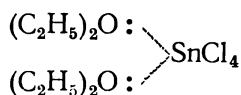
Если бы p -электроны гетероатомов не взаимодействовали с π -электронами двойных связей, гетероциклические соединения были бы близки по своему химическому характеру к бутадиену, а не к ароматическим углеводородам.

Естественно, что участие p -электронов гетероатомов в образовании циклической электронной конфигурации не может не отразиться на химической природе этих гетероатомов.

Так, например, кислород в фуране отличается от кислорода в простом эфире или тетрагидрофуране:



Кислород простого эфира и тетрагидрофурана легко дает соединения оксониевого типа, например с SnCl_4 :

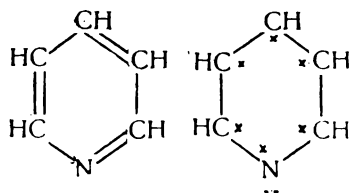


Кислород фурана, у которого p -электроны взаимодействуют с π -электронами кольца (кислород в результате этого несет положительный заряд, имеет оксониевый характер), не дает комплекса с SnCl_4 .

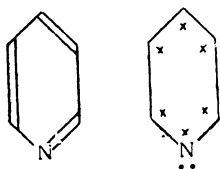
Участие p -электронов азота во взаимодействии с π -электронами кольца приводит к тому, что в пирроле азот в значительной мере лишен основных свойств, столь характерных для вторичных аминов. В тиофене сера несколько не похожа на серу в тиоэфирах; так, например, она устойчива к действию окислителей.

Насколько важную роль для ароматических свойств соединений играет «бензoidная» электронная система, видно из того обстоятельства, что гетероциклы, мало или вовсе не напоминающие бензол по составу и строению, но имеющие замкнутую систему из шести электронов, обладают ароматическими свойствами.

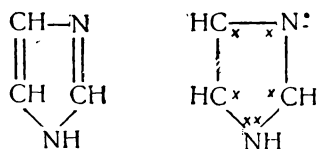
Таков, например, пиридин, устойчивый к действию окислителей и вступающий в реакции замещения (труднее, чем бензол):



Так как два электрона атома азота не участвуют в образовании «бензoidной» электронной системы, пиридин является основанием:

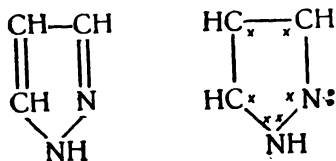


Имидазол обладает ароматическими свойствами (вступает в реакции замещения, устойчив к окислителям — не изменяется при действии $K_2Cr_2O_7$



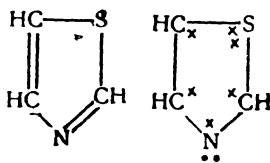
но разрушается $KMnO_4$). В связи с тем что p -электронная пара одного из азотов не участвует в образовании «бензoidной» электронной системы, имидазол, в отличие от пиррола, обладает основными свойствами.

Еще более ярко выражены ароматические свойства у пиразола:



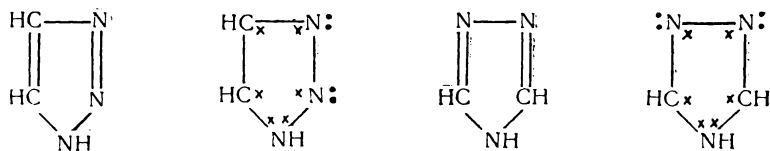
Пиразол галоидируется, нитруется, сульфuriруется; его амины ди-азотируются. К действию окислителей пиразол столь же устойчив, как бензол.

Тиазол обладает ароматическими свойствами



весьма напоминающими свойства пиридина.

В триазолах

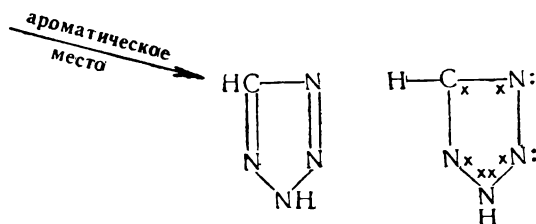


1,2,3 — триазол

1,2,4 — триазол

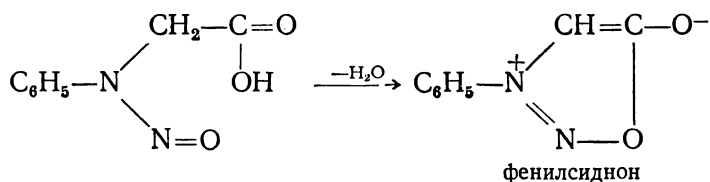
имеются всего две метиновые группы; тем не менее триазолы прочные соединения, обладающие ароматическим характером.

В тетразоле

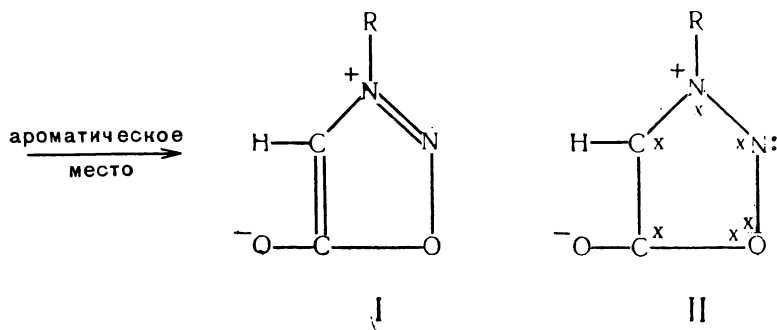


имеется только одна метиновая группа, однако и он проявляет ароматические свойства — тетразол устойчив, он вступает в реакции замещения; амины его диазотируются.

Аналогично в молекулах сиднонов*, которые могут быть получены путем отнятия воды от нитрозо- α -аминокислот, например,



также имеется только одна метиновая группа в пятичленном кольце, однако сидноновая система проявляет ароматические свойства.



Электронная система кольца сиднонов состоит из 6 π -электронов, как это изображено в формуле (II).

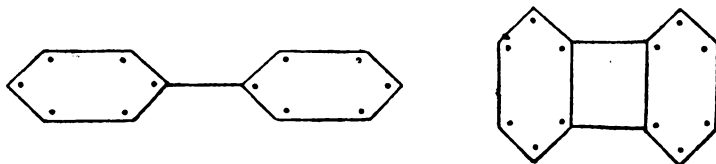
Сидноны галогенируются и нитруются по CH-месту. Сообщений о других реакциях электрофильного замещения (например, о сульфировании и ацилировании) пока не было опубликовано, однако до настоящего времени были предприняты лишь немногие попытки осуществить эти реакции.

* Эти соединения были названы сиднонами потому, что впервые были синтезированы и изучены в университете города Сиднея. Обзоры по химии сиднонов см. [5].

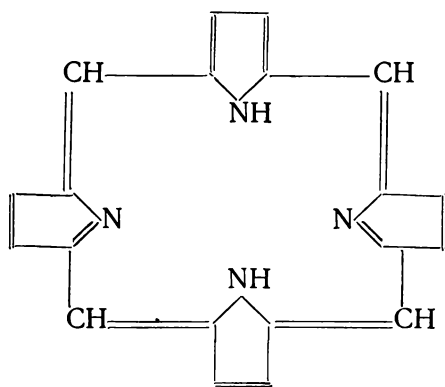
УСЛОВИЯ АРОМАТИЧНОСТИ МОЛЕКУЛ

Ароматические соединения необязательно должны иметь циклический секстет π -электронов. Так, например, конденсированные углеводороды: нафталин, антрацен, фенантрен — имеют более сложные циклические π -электронные системы, но обладают ароматическими свойствами.

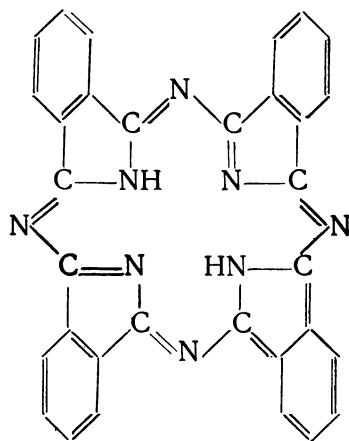
Дифенил и дифенилен имеют непрерывные системы из 12 π -электронов и являются ароматическими соединениями:



Из изложенного следует, что характерным признаком строения соединений с ароматическим характером является наличие замкнутой системы π -электронов (замкнутой системы сопряженных связей). Эта замкнутая система сопряженных связей может быть весьма сложна и тем не менее молекула будет обладать ароматическим характером. Таковы, например, молекулы порфиринов и фталоцианина:

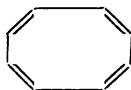


порфириновая система



фталоцианин

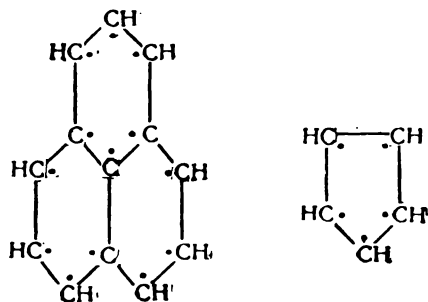
Одним из важных условий ароматичности молекулы является ее *копланарность*. В молекуле циклооктатетраена имеется замкнутая система четырех сопряженных двойных связей, однако молекула не имеет плоскостного строения (копланарность молекулы циклооктатетраена невозможна из-за большого байеровского напряжения):



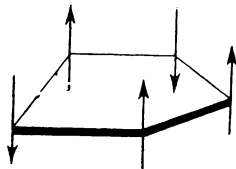
В циклооктатетраене оси всех электронных облаков не могут расположиться параллельно друг другу с тем, чтобы в результате их перекрывания образовалась единая электронная система, подобно той, которая имеется в бензоле (стр. 455). Поэтому циклооктатетраен —

система замкнутых, но изолированных двойных связей. Отсюда типично неопределенные свойства циклооктатетраена и полное отсутствие ароматических свойств.

Другим важным условием ароматичности молекулы является спаренность всех ее π -электронов, образующих замкнутую систему. Для того чтобы молекула была ароматической, недостаточно, чтобы она имела циклическую замкнутую систему электронов. Ниже приводятся две молекулы, где эти условия выполнены, и тем не менее они не способны к существованию:



Эта неспособность к существованию связана с тем, что обе системы имеют нечетное число π -электронов, в результате чего один из них неспарен. Это легко видеть на примере циклопентаметина (стрелками обозначены спины π -электронов):

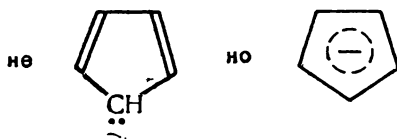


Так как два электрона, обладающие одинаковым спином, отталкиваются, то система является неустойчивой. Обе приведенные системы являются свободными радикалами.

Итак, π -электронная система ароматических соединений может иметь только четное число электронов.

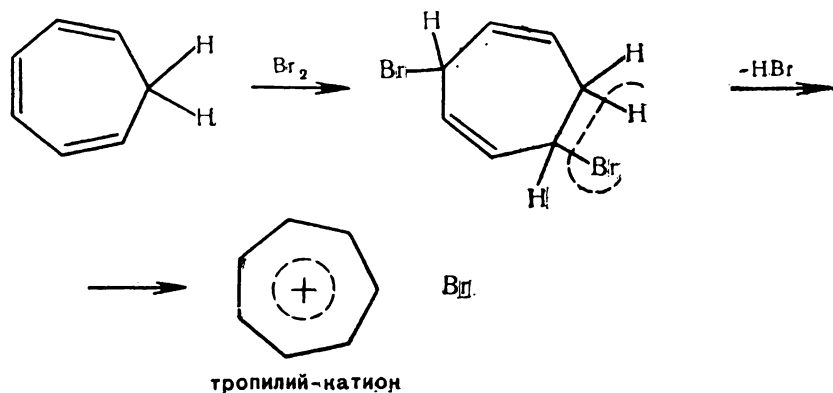
Приведенный выше радикал циклопентадиена образует с металлическим железом соединение ароматического характера — дициклопентадиенил—железо (ферроцен), но в нем уже все π -электроны спарены (см. стр. 61).

При присоединении к радикалу циклопентадиена одного электрона образуется циклопентадиенил-анион, обладающий ароматическим характером. Шестой π -электрон не локализован у какого-либо одного атома углерода, но в равной мере принадлежит всем пяти углеродным атомам кольца:



Равноценность всех СН-групп циклопентадиениланиона вытекает из результатов работ Д. Н. Курсанова с сотр. [6], а также из результатов рентгеноструктурных исследований $(C_5H_5)_2Mg$ [7] и $(C_5H_5)_2Mn$ [8].

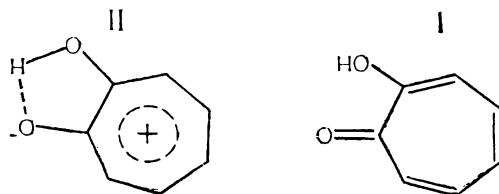
Ароматическим характером обладает также полученный в 1954 г. катион тропиля [9]:



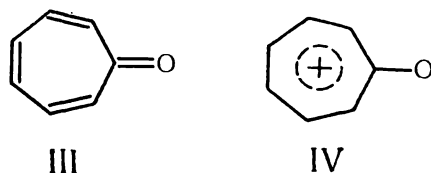
Интересно отметить, что Э. Хюккель, используя метод молекулярных орбит, предсказал ароматичность циклопентадиениланиона и катиона тропиля еще в 1931 г. [10].

Хюккелем выведено общее правило, согласно которому *моноциклические сопряженные полиолефины с симметрией правильного многоугольника обладают замкнутой электронной оболочкой и, следовательно, ароматической стабильностью при числе π -электронов, равном $4n+2$ (где n — любое целое число).*

Лишь четырнадцать лет спустя идея Хюккеля о возможности существования устойчивой семичленной ароматической системы была успешно применена [11] для объяснения строения нового класса природных соединений — *трополонов*, так как свойства трополонов заметно отличались от тех, которые должно было бы иметь вещество со структурой I. Предположение о том, что в основе молекулы трополонов лежит семичленный ароматический катион (структура II), дало возможность снять все несоответствия между свойствами и структурой этих веществ



Структуре кетона тропона также лучше соответствует формула IV, чем формула III:



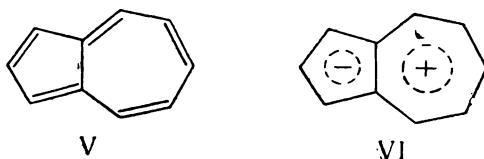
Тропон, подобно другим ионно построенным соединениям, смешивается с водой. Его температура кипения ($113^{\circ}/15 \text{ мм}$) выше температуры кипения изомерного бензальдегида ($68^{\circ}/15 \text{ мм}$).

Однако, по-видимому, полного разделения зарядов (как этого требует формула IV) в молекуле тропона, очевидно, нет. Об этом свидетельствует величина дипольного момента тропона $4,3 D$ (дипольный момент бензофенона равен $2,97 D$, а ацетона $2,8 D$). При полном разделении зарядов дипольный момент должен быть большим.

Истинное строение тропона, по-видимому, является промежуточным между структурами, изображаемыми формулами III и IV.

Интересным классом небензоидных ароматических соединений являются *азулены*, в основе молекулы которых лежит конденсированная система пяти- и семичленных циклов*.

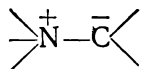
Для этих углеводородов, которые окрашены в синий или фиолетовый цвета, вначале была установлена структурная формула V



Однако наличие дипольного момента ($1,09 D$) указывает на то, что структура молекулы азулена ближе выражается биполярной формулой VI [13]. Квантовомеханический расчет подтверждает этот вывод [14].

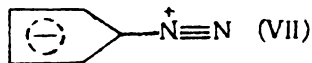
Таким образом, все атомы углерода пятичленного кольца несут отрицательный, а все атомы семичленного кольца (за исключением двух общих атомов углерода) — положительный заряд. Такое разделение зарядов (хотя, по-видимому, и неполное) — важная причина взаимной стабилизации обоих колец.

Интересный пример взаимной стабилизации разноименно заряженных ядер дают некоторые *илиды* — вещества, у которых имеется семиполярная связь между атомом углерода и соседним атомом азота (или другим атомом в ониевом состоянии) [15]



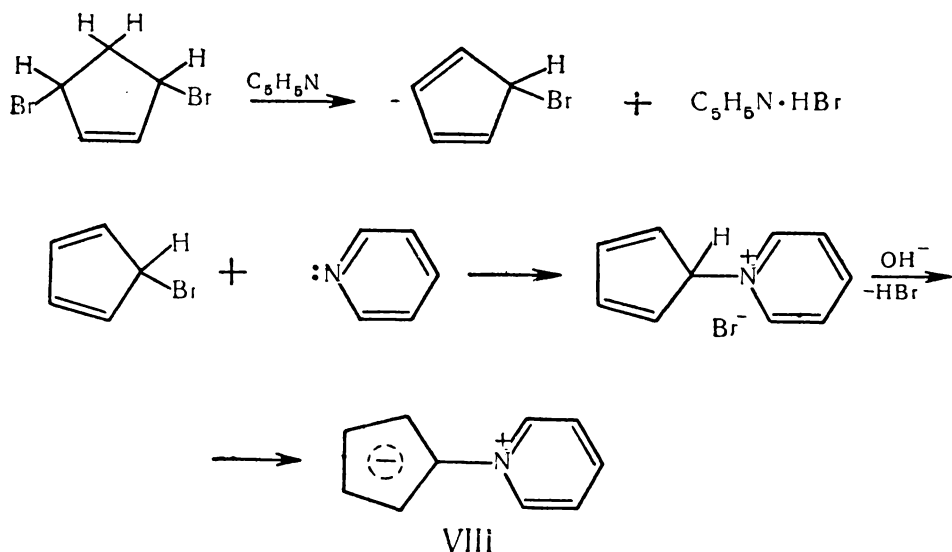
Обычно илиды — весьма неустойчивые соединения, о существовании которых судят по продуктам их превращений.

Однако если атом углерода илида — один из атомов циклопентадиенильной системы, то такие илиды способны существовать, например диазациклопентадиенилид (VII) [16]



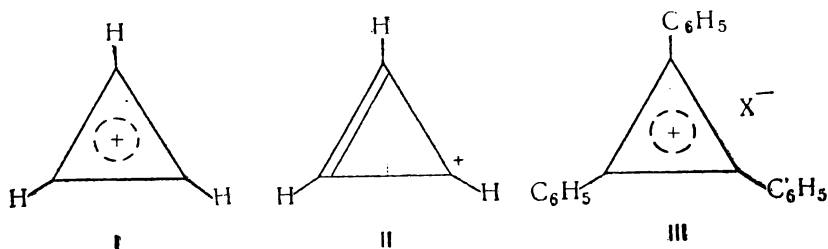
Особенной устойчивостью обладает циклопентадиенилид пиридина (VIII), который можно получить при действии пиридина на дибромциклопентен с последующей обработкой щелочью [17]

* Обзоры по азуленам см. [12].



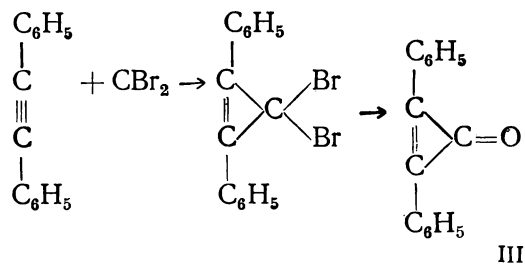
Трехчленные ароматические соединения. Согласно правилу Хюккеля, циклическая сопряженная система будет обладать ароматической устойчивостью в том случае, если число π -электронов равно $4n+2$, где $n=0, 1, 2, 3$ или любое другое целое число.

Следовательно, простейшая ароматическая система (при $n=0$) должна иметь только два π -электрона. При этом структура такой системы должна лучше описываться формулой I, а не формулой II:

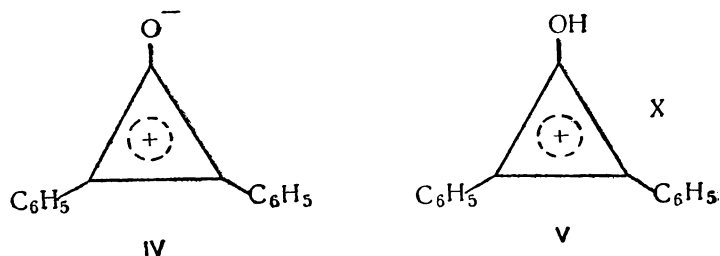


В последнее время были синтезированы многие устойчивые производные этой системы [18], например III.

Среди соединений этого класса интересен дифенилциклопропенон (III), полученный действием дибромкарбена на дифенилацетилен с последующим гидролизом [19]:



Высокий дипольный момент (5,08 D) свидетельствует о том, что истинное строение дифенилциклопропенона является промежуточным между строениями, изображаемыми формулами III и IV



С галоидоводородами дифенилциклопропенон образует соли, структура которых соответствует формуле V.

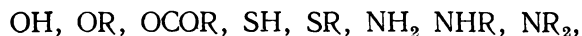
ЗАМЕЩЕНИЕ В БЕНЗОЛЬНОМ КОЛЬЦЕ

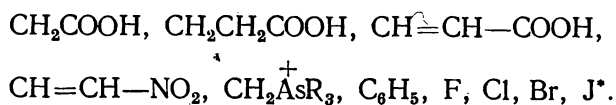
Реакции замещения в бензольном кольце являются практически наиболее важными и наиболее изученными сравнительно с реакциями замещения других ароматических углеводородов. Найденные на примере бензола общие закономерности в ряде случаев были успешно распространены и на другие области органической химии.

При реакциях замещения атомов водорода в ядре производных бензола новый заместитель вступает преимущественно в совершенно определенные положения по отношению к уже имеющимся заместителям. Это явление называется ориентацией. Место вступления нового заместителя определяется природой уже имеющегося заместителя (если их несколько — их характером и взаимным расположением), природой нового заместителя и характером действующего реагента, а также условиями проведения реакции (температура, катализаторы, растворитель и т. п.).

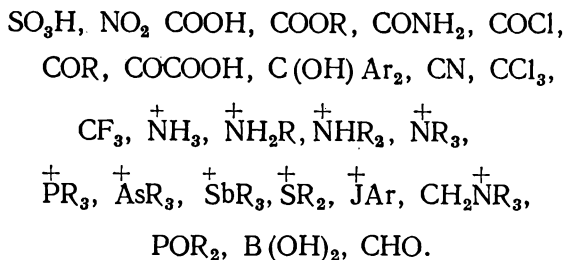
Для наиболее важных в практическом отношении реакций замещения в бензольном кольце — галогенирования, нитрования, сульфирования, конденсации с кислородными соединениями (альдегидами, кетонами, спиртами) — существуют два основных типа ориентации вступающего заместителя по отношению к уже имеющемуся: орто-пара- и метаориентация. В связи с этим обычно различают заместители (или ориентанты) I рода, направляющие новый заместитель преимущественно в орто- и паразождения, и заместители II рода, направляющие новый заместитель преимущественно в метазождения. Ориентанты I рода, как правило, активируют, а ориентанты II рода пассивируют бензольное кольцо по отношению к реакциям замещения.

К ориентантам I рода относятся

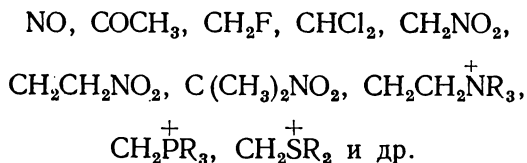




К ориентантам II рода относятся



Естественно, что существуют и группировки атомов промежуточного характера, обуславливающие смешанную ориентацию. К ним, например, относятся



Характер ориентации приведенных группировок сохраняется при переходе от бензольного кольца к нафталиновому, антраценовому и т. д., однако правила замещения у этих углеводородов, естественно, усложняются возможностью протекания реакций в разных ядрах и неравноценностью углеродных атомов в незамещенных углеводородах.

Явление ориентации долгое время изучалось исключительно с качественной стороны.

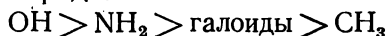
Новый этап в изучении этого явления начался с работ Голлемана [20], который указал на роль кинетического фактора. Он показал, что место вновь вступающего заместителя определяется относительными скоростями трех одновременно протекающих конкурирующих реакций замещения: в орто-, мета- и параположения. Так как ориентанты I рода облегчают замещение, то в случае несогласованной ориентации двух заместителей место вступления третьего в бензольное кольцо обычно определяется влиянием того из заместителей, который является ориентантом I рода. Если оба заместителя принадлежат к одному и тому же типу, то преобладающее направление замещения определяется тем из них, влияние которого сильнее (правило Ф. Ф. Бемштейна).

Голлеманом были выведены ряды относительной ориентирующей силы заместителей I и II родов на основании изучения реакций замещения у парадизамещенных бензола. Так, например, параклортолуол нитруется преимущественно в ортоположение по отношению к атому хлора. Отсюда делается вывод, что хлор — более сильный ориентант I рода, чем метильная группа.

* В отличие от остальных заместителей I рода, галоиды пассивируют бензольное кольцо по отношению к реакциям замещения.

На основании экспериментального материала такого рода выведены ряды ориентирующей силы (ряды Голлемана):

Для заместителей I рода:



Для заместителей II рода:



В последующих кинетических исследованиях правила Голлемана в общих чертах находили свое подтверждение. Однако с увеличением точности анализа смесей изомеров было установлено, что случаи 100% орто-параориентации или 100% метаориентации довольно редки. Обычно же образуется смесь всех трех изомеров с преобладанием орто- и параизомеров (при заместителях I рода) или метаизомеров (в случае заместителей II рода).

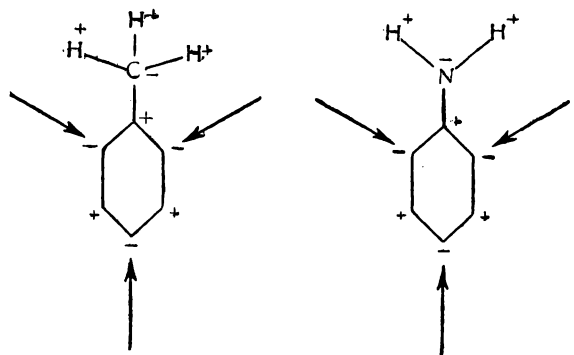
Таким образом, оказалось, что эмпирически найденные правила ориентации являются лишь приближенными.

ТЕОРИЯ ЗАМЕЩЕНИЯ В БЕНЗОЛЬНОМ КОЛЬЦЕ

В начале нынешнего столетия был сделан ряд попыток объяснить ориентацию в бензольном кольце исходя из представлений о чередующейся или альтернирующей полярности (Фрэй, Форлендер, Беркенгейм и другие).

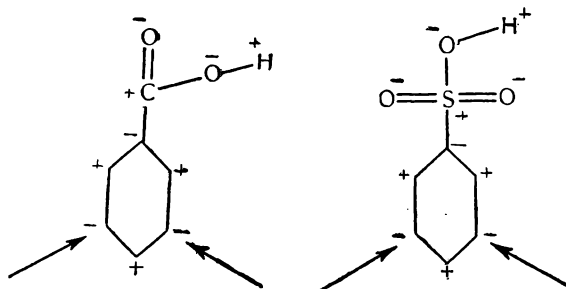
Согласно этим представлениям, углеродные атомы бензольного кольца в производных бензола попеременно заряжены положительно и отрицательно. Эта чередующаяся полярность вызвана действием заместителей.

Если в бензольном кольце имеются заместители I рода, например, CH_3 или NH_2 ,



то отрицательно заряженными являются орто- и парауглеродные атомы. В эти места преимущественно и должно идти электрофильное замещение — замещение водородов на NO_2 , Cl^+ , $+\text{SO}_3\text{H}$ и т. п.

Если же в бензольном кольце имеются заместители II рода, отрицательные заряды несут метауглеродные атомы:



В этих случаях электрофильное замещение, естественно, должно идти легко в метаположения.

Таким образом, с помощью представлений об альтернирующей полярности удается объяснить, почему заместители I рода ориентируют в орто- и пара-, а заместители II рода — в метаположения. Однако недостаток таких представлений заключается в том, что остается непонятным, почему ориентанты I рода облегчают, а ориентанты II рода затрудняют реакции электрофильного замещения.

Реакции замещения в бензольном кольце в подавляющем большинстве случаев практически необратимы. Примером обратимой реакции может служить сульфирование: под действием сульфирующей смеси может происходить превращение одних изомеров сульфокислот в другие. При других реакциях замещения в большинстве случаев взаимного превращения орто-, мета- и параизомеров не наблюдается. Вследствие этого относительные выходы орто-, мета- и параизомеров определяются не изменением свободной энергии при орто-, мета- и паразамещении (термодинамический фактор), а относительными скоростями орто-, мета- и паразамещения (кинетический фактор).

Как уже указывалось ранее (стр. 126), основное приближенное уравнение скорости химических реакций имеет следующий вид:

$$k = PZe^{-\frac{E}{RT}}$$

Произведение PZ в общем случае может быть различным для орто-, мета- и паразамещений. Так как в монозамещенном бензоле имеются два орто-, два мета- и одно параместо, казалось бы, что вероятности реагирования в орто-, мета- и параположениях должны относиться, как 2:2:1. В действительности отношения не столь просты, так как, например, атака реагентом о-положения в известной мере пространственно затруднена уже имеющимся заместителем.

Оценка величины P в зависимости от строения молекул в настоящее время в общем случае еще затруднительна. Однако для различных реакций замещения в мета- и параположения величина P вообще является постоянной [21]. Она колеблется в случае ортозамещения; однако и здесь эти колебания невелики (от 1 до 0,1). Поэтому при обсуждении факторов, влияющих на скорость замещения в бензольном кольце, можно считать произведение PZ постоянным или по крайней мере изменяющимся в пределах одного порядка.

Так как e , R и T — постоянные, то оказывается, что влияние ориентантов на скорость замещения в бензольном кольце проявляется главным образом в изменении величины энергии активации E , рассмотрением которой можно ограничиться в первом приближении.

Такое упрощение можно сделать еще и потому, что, в отличие от множителя PZ , энергия активации E входит в показатель степени и, естественно, оказывает несравненно большее влияние на константу скорости k , в основном определяя ее величину.

Более сложные отношения имеют место при реакциях замещения у дизамещенных бензола. В этих случаях константа скорости в равной мере определяется как энергией активации E , так и предэкспоненциальным множителем PZ . В дальнейшем мы ограничимся рассмотрением ориентации только у монозамещенных бензола.

При реакциях замещения у монозамещенных бензола, за исключением некоторых специальных случаев (стр. 492), решающее значение имеет энергия активации. Достаточно небольшого изменения E , чтобы

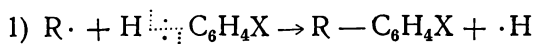
константа скорости k изменилась значительно. Так, например, уменьшение энергии активации на 2 ккал/моль вызывает увеличение скорости химической реакции при комнатной температуре в 30 раз.

Таким образом, вопрос о соотношении орто-, мета- и параизомеров при реакциях замещения в бензольном кольце сводится к небольшим различиям в энергиях активаций трех конкурирующих реакций: орто-, мета- и паразамещения.

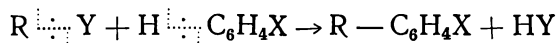
Однако в настоящее время ошибка при расчетах энергий активации значительно превышает величину этих различий в E , определяющих характер ориентации. В связи с этим единственным методом сравнительной оценки энергии активации орто-, мета- и паразамещения является чисто качественное сопоставление строения соответствующих активных комплексов (см. стр. 472, 482, 483, 484).

В зависимости от характера разрыва ковалентных связей при замещении в бензольном кольце возможны 3 типа реакций, которые могут быть изображены следующими общими схемами:

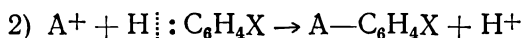
Гомолитическое замещение



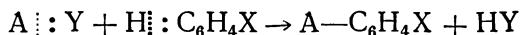
или



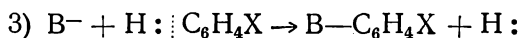
Электрофильное замещение



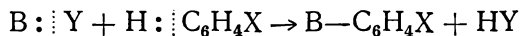
или



Нуклеофильное замещение



или



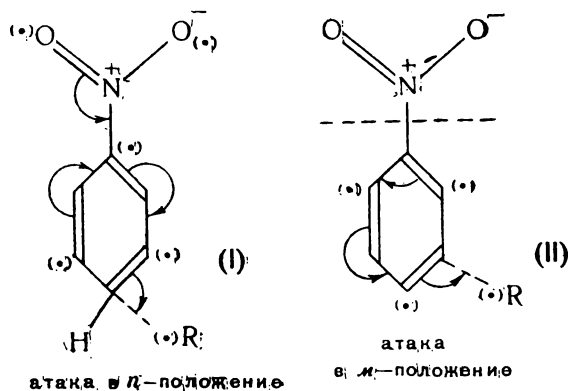
ГОМОЛИТИЧЕСКОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ В БЕНЗОЛЬНОМ КОЛЬЦЕ

При гомолитическом замещении бензольное кольцо атакуется нейтральным радикалом, существующим как кинетически независимая частица, либо возникающим только в переходном состоянии, в момент реакции. Естественно, что место вступления радикала, атакующего молекулу монозамещенного бензола, не должно зависеть от чередующейся полярности, наведенной имеющимся заместителем (ср. стр. 294). Однако на первый взгляд также непонятно, почему радикалы замещают преимущественно водородные атомы в орто- и паразамещениях к имеющемуся заместителю, будь то ориентант I или II рода.

Для того чтобы уяснить это, необходимо сравнить переходные состояния, возникающие при атаке радикалом орто- и паразамещений, с одной стороны, и метаположений — с другой.

Рассмотрим вначале замещение в молекуле, содержащей ориентант II рода, например, нитрогруппу.

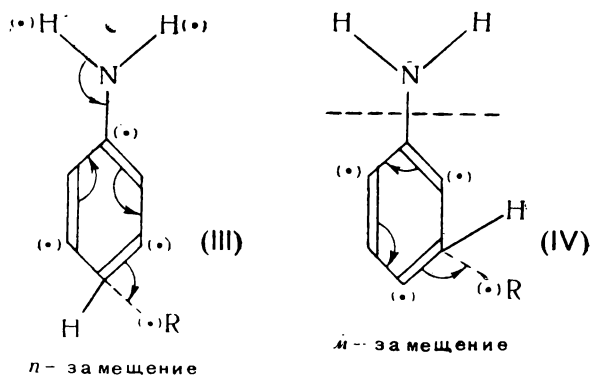
При атаке пароположения возникает переходное состояние (I) *, а при атаке метоположения — переходное состояние (II):



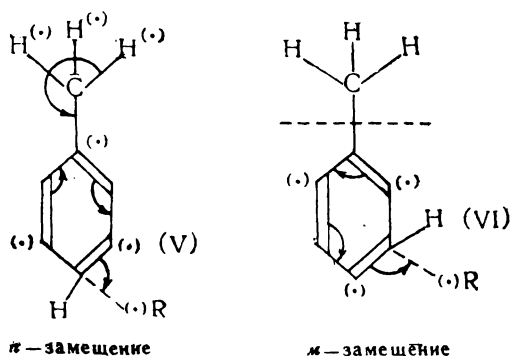
Реакция будет идти преимущественно через то переходное состояние, энергия которого меньше. Структурные особенности переходного состояния I, возникающего при атаке радикалом пара- (или орто-) положения таковы, что в рассредоточении облака неспаренного электрона участвуют не только три углеродных атома бензольного кольца, но и два кислородных атома нитрогруппы. Возможностей рассредоточения облака неспаренного электрона в переходном состоянии II меньше, так как здесь нитрогруппа не может участвовать в этом процессе. Следовательно, энергия переходного состояния II выше, чем энергия переходного состояния I и радикальное замещение должно преимущественно идти в пара- (или орто-) положение.

Аналогичные отношения создаются при реакциях радикального замещения в тех случаях, когда производные бензола содержат ориентанты I рода, например, NH_2 или CH_3 .

В этом случае соответствующие переходные состояния можно изобразить следующим образом:



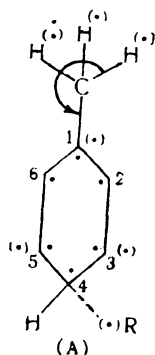
* Стрелки обозначают здесь смещение одного электрона.



Так как заместители NH_2 и CH_3 в переходных состояниях IV и VI не участвуют в рассредоточении облака неспаренного электрона, энергия переходных состояний IV и VI выше энергии переходных состояний III и V соответственно. Это и является причиной преимущественного протекания радикальных реакций в пара- (и орто-) положения.

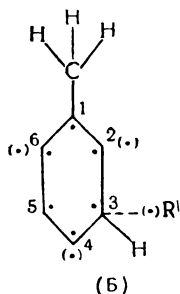
Аналогично тому, как это было показано на стр. 88 для гетеролитической реакции, можно показать и для реакций гомолитических, что при изображении бензольного кольца в виде системы, содержащей чередующиеся двойные и простые связи, получаются те же результаты, что и при изображении бензольного кольца с помощью шестиугольника и шести π -электронов.

Так, например, при радикальной атаке паразположения в молекуле толуола



в переходном состоянии A начинает образовываться связь за счет неспаренного электрона радикала и π -электрона 4-го атома углерода. Так как π -электрон 4-го атома углерода участвует в образовании связи с радикалом, то его взаимодействие с π -электронами 3-го и 5-го С-атомов ослабевает, в результате чего 3-й и 5-й С-атомы приобретают некоторую ненасыщенность (оттенок радикального характера). Однако в результате ослабления взаимодействия между π -электронами 4-го С-атома и π -электронами 3-го и 5-го С-атомов усиливается взаимодействие между π -электронами 3-го и 2-го, а также 5-го и 6-го С-атомов. Последнее приводит к ослаблению взаимодействия π -электронов 2-го и 6-го С-атомов с π -электроном 1-го С-атома. В результате этого некоторый радикальный характер появляется у 1-го С-атома. Кроме трех углеродных атомов бензольного кольца в рассредоточении облака неспаренного электрона принимают участие и водородные атомы метильной группы (ср. стр. 165).

В случае радикальной атаки метазположения в молекуле толуола возникает переходное состояние B:



в котором возможности рассредоточения облака неспаренного электрона меньше (водороды метильной группы в этом процессе не участвуют).

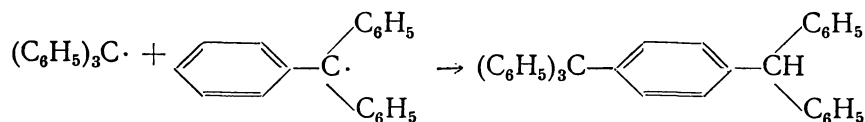
Это переходное состояние, следовательно, обладает большей энергией, в результате чего радикальное замещение должно идти преимущественно в пара- или в орто-положение (в последнем случае переходное состояние совершенно аналогично состоянию А).

Следует отметить, что из изложенных представлений о механизме радикального замещения непосредственно вытекает вывод, согласно которому радикальное замещение у самого бензола должно протекать труднее, чем у замещенных бензолов (C_6H_5X), независимо от природы заместителя.

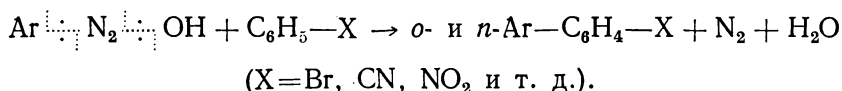
Более легкое протекание радикального замещения (в орто- и пара-положения) у замещенных бензолов должно происходить потому, что в переходном состоянии и заместители I рода и заместители II рода участвуют в рассредоточении облака неспаренного электрона. Вследствие этого такие реакции сравнительно с радикальными реакциями у незамещенного бензола должны протекать с меньшей энергией активации.

Примеры реакций замещения, протекающих по радикальному механизму. К этому типу относятся как давно известные реакции, так и реакции, открытые лишь в самые последние годы.

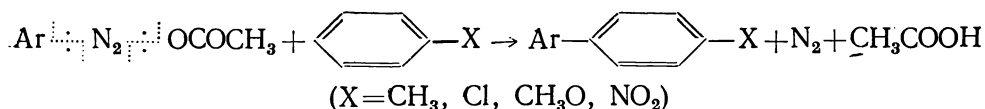
При автокаталитической конденсации (под влиянием соляной кислоты) свободных триарилметильных радикалов по Чичибабину происходит образование парабензгидрилтетрафенилметана, т. е. происходит радикальное замещение в паразамещение [22]:



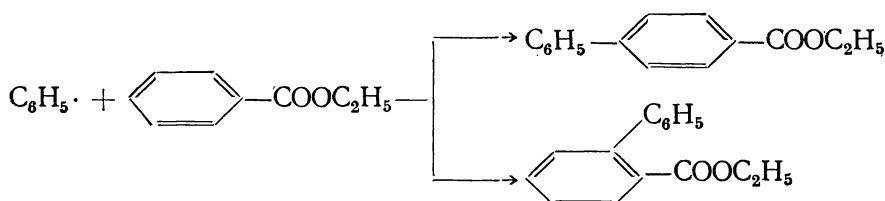
Арилирование производных бензола арилдиазогидратами (реакция Гомберга) приводит к образованию орто- и паразамещенных, независимо от природы имевшегося заместителя [23]:



При разложении арилдиазоацетата в среде замещенных бензолов во всех случаях образуются паразамещенные производные дифенила [24]:

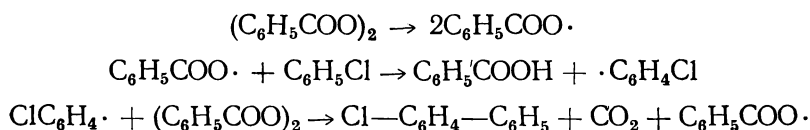


Фенильные радикалы, образующиеся при обработке йодбензола медным порошком в среде этилбензоата, реагируют с последним, давая эфиры дифенил-2 и дифенил-4-карбоновых кислот [25]:



При распаде перекиси бензоила в среде замещенных бензолов констатируется образование орто- и паразамещенных дифенила.

Для реакций этого типа предложен следующий вероятный механизм [26]:



Соотношение изомеров, образующихся при реакциях радикального замещения. В приведенных примерах реакций констатируется образование только продуктов орто- и паразамещения.

С помощью изложенных выше теоретических представлений о радикальном замещении можно объяснить преимущественное образование орто- и параизомеров, но их исключительное образование непонятно.

Так как выход орто- и параизомеров не является количественным, а метаизомеры обладают обычно большей растворимостью, то возможно, что хотя они и получались, их просто не удавалось выделить в указанных реакциях.

Такое предположение получило подтверждение в последнее время, особенно с применением спектроскопических методов анализов смесей изомеров.

Оказалось, что радикальное замещение происходит в орто-, мета- и паразамещения, но преимущественно в орто- и паразамещения.

Это показано для реакции радикала фенила с нитробензолом, хлорбензолом, бромбензолом, этилбензоатом, толуолом и другими соединениями.

Интересно отметить, что радикальное замещение в большей мере проходит в орто-, чем в паразамещение.

В табл. 1 приведены количества орто-, мета- и параизомеров, образующихся при фенилировании (перекисью бензоила или фенилдиазогидратом) различных производных бензола. Данные получены с помощью инфракрасной или ультрафиолетовой спектрофотометрии [27].

В соответствии с теоретическими представлениями (стр. 472—474) радикальное замещение в бензольном кольце облегчается как заместителями I рода, так и заместителями II рода.

Это можно легко видеть, например, из данных табл. 2, где приведены факторы парциальных скоростей* ряда ароматических соединений при фенилировании последних с помощью перекиси бензоила или фенилдиазогидрата [27].

Таблица 1

Количества орто-, мета- и параизомеров, образующихся при фенилировании производных бензола

Фенилируемое соединение	Образующиеся изомеры, %		
	орто-	мета-	пара-
Толуол	71	17	12
Фторбензол	53	30	17
Хлорбензол	62	24	14
Бромбензол	50	33	17
Иодбензол	51	32	17
Дифенил	50	22	28
Нитробензол	58	10	32
Пиридин	58	27	15

Таблица 2

Факторы парциальных скоростей производных бензола при реакции фенилирования

Фенилируемое соединение	F_o	F_m	F_n
Бензол	1,0	1,0	1,0
Толуол	4,1	1,0	1,4
Фторбензол	2,2	1,25	1,35
Хлорбензол	2,7	1,03	1,2
Бромбензол	2,6	1,75	1,8
Иодбензол	2,8	1,7	1,8
Нитробензол	7,0	1,2	7,9
Пиридин	1,91	0,86	1,01

Особенно значительное облегчение радикального замещения наблюдается при наличии нитрогруппы ($F_o=7,0$; $F_m=1,2$; $F_n=7,9$). Так, нитробензол и *m*-динитробензол, например, метилируются тетраацетатом свинца, давая смесь нитротолуолов и нитроксололов (стр. 376). Бензол, хлорбензол, толуол и нафталин в этих условиях не метилируются, а лишь дают нормальные продукты окисления.

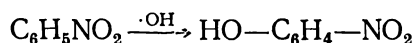
* Фактор парциальной скорости (F), предложенный Ингольдом, представляет собой количественную характеристику влияния заместителя X в C_6H_5X на скорость замещения по сравнению со скоростью аналогичного замещения в бензоле. В общем случае F определяется следующим образом. Смесь C_6H_5X и C_6H_6 подвергается конкурирующему замещению при действии какого-либо реагента. Этот реагент берется в недостатке. Относительные количества образовавшихся замещенных YC_6H_4X и C_6H_5Y являются мерой относительных скоростей замещения C_6H_5X и C_6H_6 . При сопоставлении полученных таким образом чисел с процентным содержанием орто-, мета- и паразамещенных YC_6H_4X получают количественное выражение реакционной способности орто-, мета- и паразамещенных (F_o, F_m, F_n) — в C_6H_5X по отношению к положениям в незамещенном бензоле. Это и есть факторы парциальной скорости.

Известен пример дезактивации радикального замещения в C_6H_5X заместителем X [28]. Это — фенилирование *трет*-бутилбензола перекисью бензоила. В этом случае $\frac{K_1}{K_0} = 0,87$ (K_1 и K_0 — константы скорости фенилирования *трет*-бутилбензола и бензола соответственно). Причина дезактивации заключается в пространственных препятствиях, создаваемых объемистой *трет*-бутильной группой замещению в *о*-положениях, т. е. в положениях, где преимущественно протекает радикальное замещение (табл. 1). При фенилировании *трет*-бутилбензола образуются следующие количества изомерных *трет*-бутилдифенилов:

орто-24%; $F_o = 0,63$	мета-50% $F_m = 1,28$	пара-26% $F_p = 1,41$
---------------------------	--------------------------	--------------------------

Следует отметить, что так как место вступления реагента радикала не зависит от распределения электронной плотности в молекуле бензола, то пространственные препятствия приобретают при радикальном замещении большее значение, чем при электрофильном и нуклеофильном замещении.

Нитробензол легко гидроксилируется при действии иона Fe^{++} и перекиси водорода [29]:



При этом образуются все три изомерные нитрофенола, но преимущественно орто- и параизомеры.

Наконец, меркурирование замещенных бензола уксуснокислой ртутью [30]



приводит к образованию смеси изомеров, в которой обычно преобладают орто- и параизомеры, независимо от того, является ли X заместителем I или II рода. Реакция эта также, по-видимому, гомолитическая (ср., однако, стр. 507).

Исследование реакций фенилирования нитробензола (при 125°) и пиридина (при 105°) с использованием различных фенилирующих веществ показало, что соотношение изомеров обычно очень мало зависит от природы источника фенил-радикалов. Некоторые данные приведены в табл. 3 [31].

Таблица 3

Процент изомеров, полученных при фенилировании нитробензола и пиридина различными веществами

Источник радикала	Нитробензол			Пиридин		
	орто-	мета-	пара-	орто-	мета-	пара-
$(C_6H_5COO)_2$	56,3	15,7	28,0	54	32	14
$Pb(C_6H_5COO)_4$	55	16	29	52	32,5	15,5
$C_6H_5J(OOCC_6H_5)_2$	57,5	14	28,5	58	28	14
$C_6H_5N(NO)COCH_3$				46	43	11
$C_6H_5N = NC(C_6H_5)_3$				53	31	16

Такое постоянство соотношения изомеров понятно, так как в результате первоначального разложения молекул фенилирующих веществ образуются свободные фенильные радикалы как кинетические независимые частицы. Естественно, что при одинаковых условиях (растворитель, температура) они реагируют одинаковым образом.

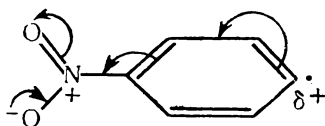
Роль полярных факторов. Очень интересные результаты получены при изучении арилирующих свойств паразамещенных фенильных радикалов. В табл. 4 приведены результаты арирования бензотрихлорида при 80° фенильными, параклорфенильными и паранитрофенильными свободными радикалами [31, 32].

Таблица 4

Результаты арирования бензотрихлорида свободными радикалами типа $X-C_6H_4-$

Радикал	Процент изомеров		
	орто-	мета-	пара-
$C_6H_5 \cdot$	0	60	40
$C_6H_5 \cdot$	12	49	39
$p-ClC_6H_4 \cdot$	0	83	17
$p-O_2NC_6H_4 \cdot$	0	100	0
$p-O_2NC_6H_4 \cdot$	0	73	27

Как легко видеть, в случае хлорфенильного и особенно нитрофенильного радикала процент метазамещенных повышается сравнительно со случаем незамещенного фенила. Иными словами, хлорфенильный и нитрофенильный радикал проявляют определенные электрофильные свойства, что свидетельствует об их некоторой поляризованности, например:



Роль полярных факторов в реакциях радикального замещения наглядно видна также и из результатов арирования нитробензола и галоидбензолов при 80° [32].

Таблица 5

Результаты арирования нитробензола и галоидбензолов

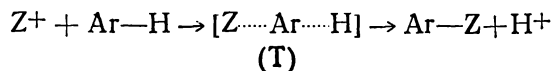
Арилируемое соединение	Радикал	% изомеров		
		орто-	мета-	пара-
$C_6H_5NO_2$	$C_6H_5 \cdot$	62,5	9,8	27,7
$C_6H_5NO_2$	$p-ClC_6H_4 \cdot$	59,0	13,8	27,2
$C_6H_5NO_2$	$p-BrC_6H_4 \cdot$	57,7	13,2	29,1
C_6H_5Cl	$C_6H_5 \cdot$	50,1	31,6	18,3
C_6H_5Cl	$p-O_2NC_6H_4 \cdot$	59,6	24,2	16,2
C_6H_5Br	$C_6H_5 \cdot$	49,3	33,3	17,4
C_6H_5Br	$p-O_2NC_6H_4 \cdot$	60,5	25,1	14,4

Как видно из таблицы, при переходе от фенил-радикала к хлорфенил- и нитрофенил-радикалам соотношение изомерных продуктов арирования изменяется и приближается к такому, которое характерно для реакций электрофильного замещения.

ЭЛЕКТРОФИЛЬНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ В БЕНЗОЛЬНОМ КОЛЬЦЕ

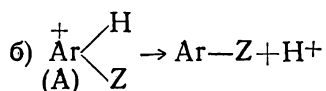
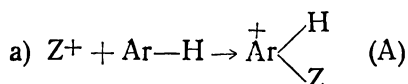
Для электрофильного замещения в ароматическом ряду можно рассматривать два принципиально возможных общих механизма.

Первый из них — механизм прямого замещения, когда вступление в ядро электрофильного реагента Z^+ и уход протона происходят в одну стадию, через одно переходное состояние (Т):



Изменение энергии системы может быть выражено следующим образом (рис. 3).

Второй возможный механизм электрофильного замещения — двухстадийный:



В первую стадию (а) происходит промежуточное образование продукта присоединения (А) электрофильного реагента к ароматической молекуле, во вторую стадию комплекс (А) распадается с выбрасыванием протона (который уходит, конечно, не в свободном, а в сольватированном состоянии).

В 1950 г. Меландер показал, что при реакциях бромирования и нитрования бензола замена водорода на тритий в молекуле бензола не влияет на скорость замещения (несколько позже такой же результат был получен при замене Н на D).

Эти результаты свидетельствуют против механизма прямого замещения, при котором в медленную стадию реакции разрывается связь $C-H$ (соответственно $C-D$ и $C-T$), что должно обуславливать появление кинетического изотопного эффекта.

Кинетический изотопный эффект должен быть и в случае двухстадийного механизма, если вторая стадия реакции (стадия б) — медленная.

Таким образом, факт отсутствия кинетического изотопного эффекта при бромировании и нитровании бензола указывает на то, что эти реакции двухстадийные, причем медленной стадией, определяющей скорость реакции, является первая стадия (стадия а).

Изменение энергии системы в этом случае изображено на рис. 4.

Максимум T_1 на энергетической кривой соответствует первому переходному состоянию, приводящему к образованию промежуточного продукта присоединения (точка А). При распаде этого продукта присоединения с образованием конечного вещества $Ar-Z$ система преодолевает второй (меньший) энергетический барьер (переходное состояние T_2).

В промежуточно образующемся продукте присоединения (А) один из атомов углерода бензольного кольца становится приблизительно тетраэдрическим (связи $C-H$ и $C-Z$ располагаются в плоскости, пер-

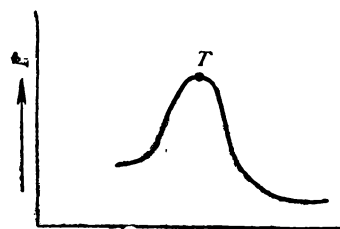
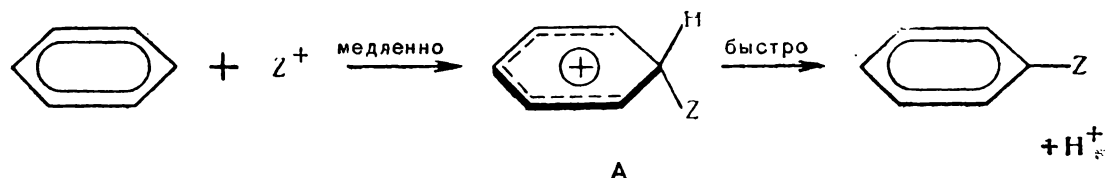


Рис. 3. Изменение энергии системы при одностадийном механизме электрофильного замещения

пендикулярной плоскости бензольного кольца). Четыре π -электрона и положительный заряд распределены между остальными пятью атомами углерода:



Следует отметить, что кинетического изотопного эффекта следует ожидать в тех случаях, когда скорости стадий (а) и (б) близки. Такая картина, например, наблюдается в случае реакции сульфирования, при которой отщепление протона и группы $+SO_3H$ от промежуточно образующегося продукта присоединения происходит со сравнимыми скоростями (реакция сульфирования, как известно, обратима):

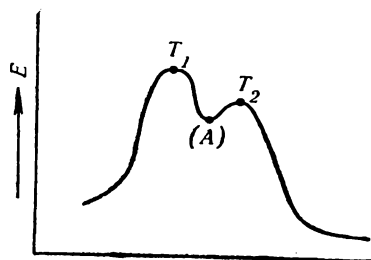
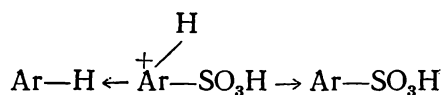


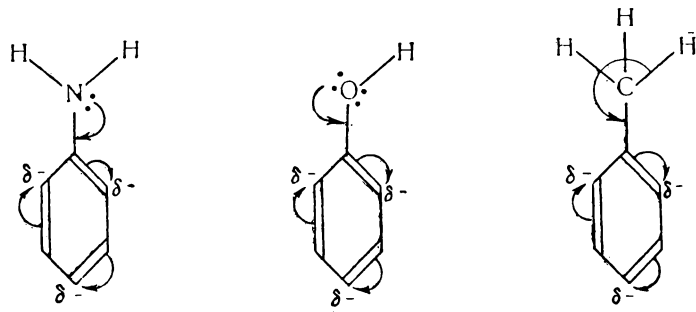
Рис. 4. Изменение энергии системы при реакции, протекающей по двухстадийному механизму электрофильного замещения



Распределение электронной плотности в молекулах замещенных бензола. В отличие от незамещенного бензола (стр. 455), в замещенных бензолах электронная плотность распределена в цикле неравномерно. Нарушение симметрич-

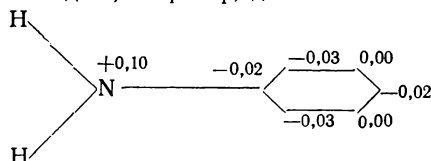
ности электронного облака бензольного кольца при введении в него заместителя может происходить двумя существенно противоположными путями.

Если заместителями являются аминогруппа, гидроксил, метильная и тому подобные группы, которые на основании опытных данных отнесены к ориентантам I рода, то электронная плотность в бензольном ядре возрастает в целом и в особенности в *o*- и *p*-положениях:

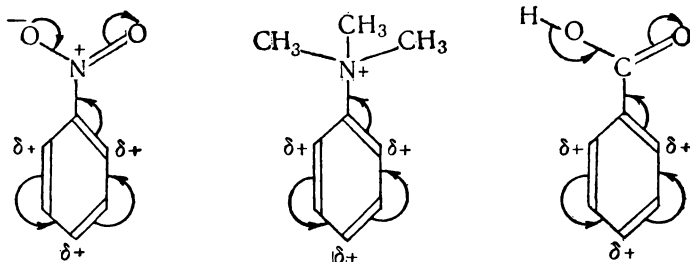


Естественно, что смещение электронов от заместителей к бензольному кольцу в известной мере должно отражаться как на характере бензольного кольца, так и на характере заместителей. Понятно в связи с этим, что водород в молекуле фенола более подвижен, чем в молекулах спиртов, где нет смещения электронов от кислорода к углеводородному радикалу. Точно так же, свободная электронная пара азота в молекуле анилина, будучи несколько смещенной к бензольному кольцу, может менее эффективно связывать протон кислоты; отсюда — более слабые основные свойства анилина сравнительно с жирными аминами.

Приведенное выше распределение электронной плотности в замещенных бензола подтверждается при непосредственном ее измерении методом магнитного резонанса. Распределение эффективных зарядов может быть также вычислено по методу молекулярных орбит. Такой расчет дает, например, для анилина следующие данные:



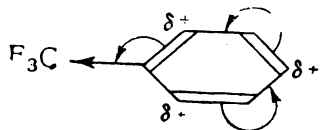
Если с бензольным кольцом связаны заместители II рода (NO_2 , $\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$, COOH и т. д.), то наблюдается уменьшение электронной плотности в бензольном кольце в целом и особенно в орто- и пара-местах:



Наличие частичных положительных зарядов на *o*- и *p*-углеродных атомах бензольного кольца отражается на величине дипольного момента. Так, дипольный момент нитробензола равен $3,95D$, в то время как у нитрометана он равен всего лишь $3,40D$.

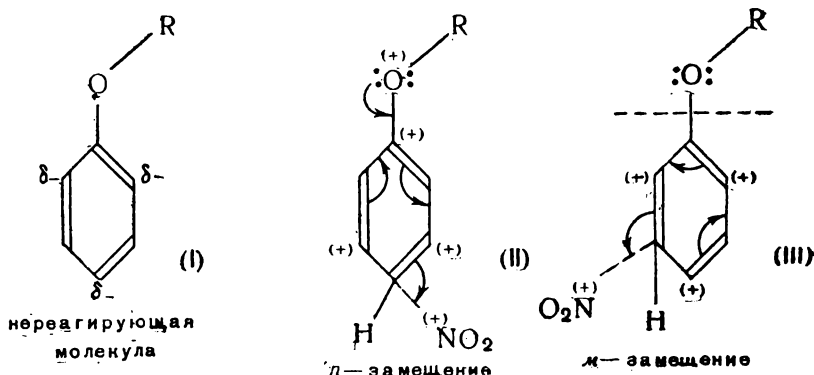
Как видно из приведенных формул, наведение положительных зарядов в орто- и пара-положениях имеет место тогда, когда с бензольным кольцом связан атом, несущий частичный или полный положительный заряд.

Более сложным случаем является бензотрифторид и бензотрихлорид. Сильный отрицательный индукционный эффект CF_3 и CCl_3 связан не с наличием ионного центра, а с накоплением сильно электроотрицательных атомов при одном атоме углерода, который при этом как бы имитирует ионный центр:



Распределение электронной плотности в момент реакции электрофильного замещения. Рассмотрим вначале реакцию электрофильного замещения у замещенных бензола, содержащих ориентант I рода. Примером такой реакции может служить нитрование эфира фенола.

Распределение электронной плотности в нереагирующей молекуле эфира фенола (I) таково, что *o*- и *n*-места несут частичные (эффективные) отрицательные заряды. Поэтому само приближение электрофильного реагента (например, катиона нитрония) к *o*- и *n*-углеродным атомам будет энергетически выгоднее, чем приближение к *m*-углеродным атомам. Таким образом, статические факторы (распределение зарядов в нереагирующей молекуле) благоприятствуют орто- и паразамещению. Кроме того, при атаке электрофильным реагентом *o*- или *n*-углеродных атомов возникает такое переходное состояние (II), при котором в рассредоточении положительного заряда, кроме углеродных атомов бензольного кольца, участвует также заместитель OR. При атаке же *m*-углеродных атомов возникает переходное состояние (III), в котором в силу структурных особенностей участие заместителя



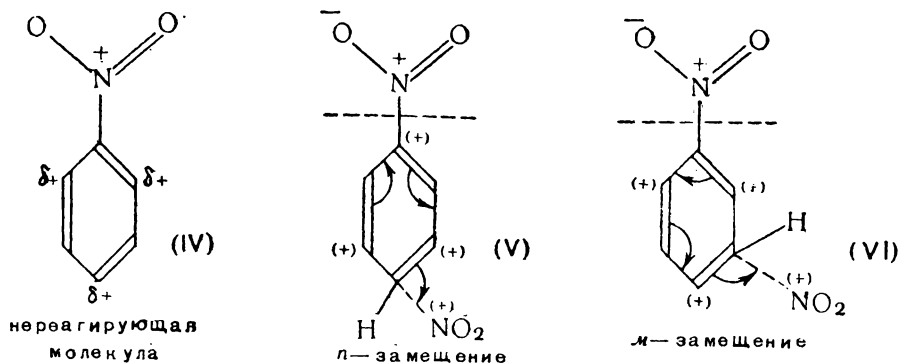
в рассредоточении положительного заряда невозможно. Таким образом, в силу меньшей локализации положительного заряда в переходном состоянии (II) оно будет достигаться с меньшей энергией активации сравнительно с переходным состоянием (III).

В рассмотренном примере преимущественная *o*- и *n*-ориентация является следствием согласованного действия и статических (энергетически выгодное приближение катиона нитрония к *o*- и *n*-углеродным атомам) и динамических (меньшая энергия переходного состояния *o*- и *n*-замещения) факторов.

Так как заместители I рода в целом повышают электронную плотность связанного с ними бензольного кольца (и особенно *o*- и *n*-положений), естественно, что реакции электрофильного замещения у анилинов, фенолов, алкилбензолов и т. п. протекают легче, чем у незамещенного бензола.

Если в реакцию электрофильного замещения вступает замещенный бензол, содержащий ориентант II рода (например, нитробензол),

то приближение электрофильного реагента к *м*-положениям энергетически более выгодно, чем приближение к *о*- и *п*-положениям



В переходных же состояниях, как при *о*- и *п*-замещении (V), так и при *м*-замещении (VI) рассредоточение положительного заряда происходит только внутри бензольных колец без участия заместителей. Вследствие этого энергии переходных состояний (V) и (VI) должны быть примерно одинаковыми*. В этих условиях характер ориентации определяется в основном фактором статическим — меньшей затрудненностью приближения электрофильного реагента к *м*-углеродным атомам.

В этом и заключается причина преимущественной метаориентации.

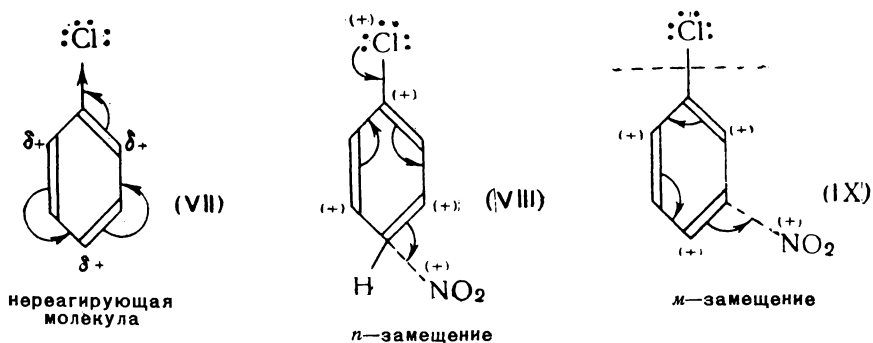
Так как заместители II рода обедняют бензольное кольцо электронами (в том числе и *м*-положения), естественно, что реакции электрофильного замещения у C_6H_5X , где X — ориентант II рода, протекают труднее, чем у незамещенного бензола.

Более сложные отношения имеют место в случае электрофильного замещения у галоидбензолов, например у хлорбензола.

В не реагирующей молекуле хлорбензола, так же как и в молекуле хлористого винила (стр. 242), атом хлора является отрицательным концом диполя. Другими словами, он оттягивает электроны от бензольного кольца, вследствие чего на *о*- и *п*-углеродных атомах имеются частичные положительные заряды (VII). В результате этого приближение электрофильного реагента к *о*- и *п*-углеродным атомам энергетически менее выгодно, чем приближение к *м*-углеродным атомам.

Несмотря на то что статические факторы благоприятствуют *м*-замещению, галоиды являются орто-параориентантами. Причина этого кроется в факторах динамических, которые обычно играют более важную роль, чем статические факторы.

* Энергия переходного состояния *о*- и *п*-замещения, по-видимому, должна быть все же несколько большей, так как в этих случаях частичный положительный заряд возникает на углеродном атоме, непосредственно связанном с одноименно заряженным азотом.



Действительно, при атаке электрофильным реагентом *o*- или *n*-положения хлорбензола возникает переходное состояние VIII, в котором рассредоточение положительного заряда происходит не только внутри бензольного кольца, но и с участием заместителя хлора, свободные валентные электроны которого, естественно, должны смещаться по направлению к соседнему углеродному атому, несущему частичный положительный заряд. В переходном состоянии, возникающем при *m*-замещении IX, атом хлора не может участвовать в рассредоточении положительного заряда. Энергия переходного состояния VIII меньше энергии переходного состояния IX.

Таким образом, несмотря на то что статические факторы (распределение зарядов в нереагирующей молекуле) затрудняют *o*- и *n*-замещение, оно все же происходит легче *m*-замещения вследствие благоприятного влияния динамических факторов: энергия активации *o*- и *n*-замещения меньше энергии активации *m*-замещения.

Неблагоприятное (для *o*- и *n*-замещения) распределение зарядов в нереагирующей молекуле хлорбензола проявляется однако в том, что хлорбензол, как и другие галоидбензолы, вступает в реакции электрофильного замещения труднее, чем сам бензол (у которого на углеродных атомах нет частичных положительных зарядов)*.

Изложенная современная теория ориентации (для реакций электрофильного замещения) дает возможность понять не только причины того, почему заместители I рода ориентируют преимущественно в *o*- и *n*-положения, а заместители II рода — в *m*-положения, но и (в отличие от представлений о чередующейся полярности) причины облегчения электрофильного замещения в первом и затруднения — во втором случае. Становится также понятным аномальное поведение галоидов как заместителей, ориентирующих в *o*- и *n*-положения, но затрудняющих электрофильное замещение.

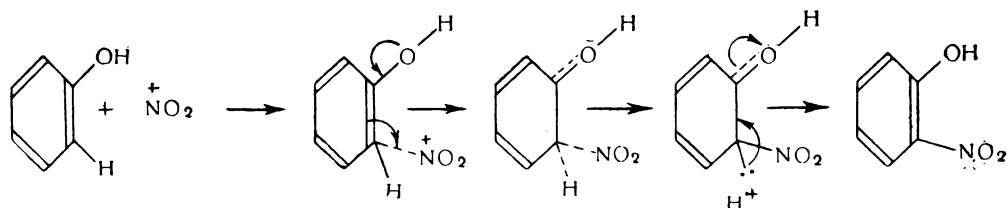
Следует вообще отметить, что многочисленные опытные данные о направлении ориентации при реакциях электрофильного замещения удовлетворительно согласуются с изложенными теоретическими представлениями.

При сопоставлении результатов исследования механизма замещения у ненасыщенного атома углерода и в ароматическом ядре нужно отметить следующее обстоятельство.

* Причины, определяющие своеобразие реакций электрофильного замещения галоидбензолов, вполне аналогичны рассмотренным выше причинам, обуславливающим присоединение галоидоводородов к галоидным винилам в соответствии с правилом Марковникова (гл. IV).

Так как реакции электрофильного замещения у атома углерода, связанного двойной углерод-углеродной связью, протекают с сохранением конфигурации (см. гл. VII), то ясно, что в переходном состоянии не происходит **значительного** смещения π -электронов (двойная связь не нарушается), так как иначе наблюдалось бы изменение конфигурации. В замещениях такого рода, очевидно, существенную роль играет σ -электронная пара, связывающая замещаемый атом с ненасыщенным атомом углерода.

Маловероятно, чтобы механизм электрофильного замещения у олефинового атома углерода был принципиально иным, чем механизм электрофильного замещения в ароматическом ряду. Между тем в изложенных выше общепринятых в настоящее время представлениях о механизме электрофильного замещения в ароматическом ряду роль σ -электронной пары, связывающей замещаемый атом с ароматическим ядром, не учитывается, например:



Можно предполагать [33], что роль σ -электронной пары, связывающей замещаемый атом с ароматическим кольцом, более существенна, чем это считается в настоящее время.

Большое значение имеет возможно более точное определение относительных количеств изомеров, образующихся при различных реакциях электрофильного замещения. С помощью полученных таким путем данных составляется представление об относительной ориентирующей силе различных заместителей.

В табл. 6 приведены количества орто-, мета- и параизомеров, образующихся при некоторых реакциях нитрования, сульфирования и галогенирования.

Следует отметить, что из данных, приведенных в таблице, еще нельзя сделать вывода о характере влияния заместителей на *о*-, *м*- и *п*-положения бензольного кольца.

Тот факт, например, что при нитровании толуола образуется 56,0% орто-, 40,9% пара- и только 3,1% метаизомера можно объяснить двояко: либо метильная группа активует орто- и паразоления (сравнительно с бензолом), либо она пассивирует метазоления.

Количественные исследования влияния некоторых групп на реакционную способность различных положений ароматических ядер проведены Ингольдом с сотр. [34]. Была изучена относительная скорость нитрования в таких условиях, когда нитровалась смесь бензола и какого-либо из его производных C_6H_5X недостаточным количеством (для завершения нитрования обоих веществ) азотной кислоты. После этого определялись относительные количества нитропроизводных $XC_6H_4NO_2$ и $C_6H_5NO_2$, которые и были мерой относительных скоростей нитрования C_6H_5X и бензола (относительные скорости приведены в табл. 7).

Скорости нитрования, приведенные в табл. 7, являются суммой скоростей замещения во все положения.

При умножении этих скоростей* на числа, выражающие пропорции, в которых образуются орто-, мета- и параизомеры, получаются

* В этом случае в целях удобства скорости, приведенные в табл. 7, предварительно умножаются на 6.

Таблица 6

Количество орто-, мета- и параизомеров, образующихся при реакциях нитрования, сульфирования и галонирования

Реагирующее ароматическое соединение	Вступающий заместитель	Образующееся соединение (% о-, п- и м-изомеров)
Толуол	нитрогруппа	$O_2NC_6H_4CH_3$ (56,0; 40,9; 3,1)
»	бром	$BrC_6H_4CH_3$ (39,7; 60,3; 0,0)
»	сульфогруппа	$HO_3SC_6H_4CH_3$ (31,9; 62,0; 6,1)
Хлорбензол	хлор	$C_6H_4Cl_2$ (39,0; 55,0; 6,0)
»	нитрогруппа	$O_2NC_6H_4Cl$ (30,1; 69,9; 0,0)
»	бром	BrC_6H_4Cl (11,2; 87,2; 1,6)
»	сульфогруппа	$HO_3SC_6H_4Cl$ (0,0; 100,0; 0,0)
Бромбензол	хлор	ClC_6H_4Br (45,1; 52,5; 2,4)
»	нитрогруппа	$O_2NC_6H_4Br$ (37,6; 62,4; 0,0)
»	бром	$C_6H_4Br_2$ (13,1; 85,1; 1,8)
»	сульфогруппа	$HO_3SC_6H_4Br$ (0,0; 100,0; 0,0)
Фенол	хлор	ClC_6H_4OH (49,8; 50,2; 0,0)
»	нитрогруппа	$O_2NC_6H_4OH$ (40,0; 60,0; 0,0)
»	бром	BrC_6H_4OH (9,8; 90,2; 0,0)
Фторбензол	нитрогруппа	$O_2NC_6H_4F$ (12,0; 87,0; 1,0)
Йодбензол	»	$O_2NC_6H_4J$ (41,0; 59,0; 0,0)
Фтористый бензил	»	$O_2NC_6H_4CH_2F$ (28,0; 54,0; 18,0)
Хлористый бензил	»	$O_2NC_6H_4CH_2Cl$ (32,0; 54,0; 14,0)
Бензилцианид	»	$O_2NC_6H_4CH_2CN$ (17,0; 69,0; 14,0)
Этиловый эфир фенилуксусной кислоты	»	$O_2NC_6H_4CH_2COOC_2H_5$ (32,0; 58,0; 10,0)
Хлористый бензилиден	»	$O_2NC_6H_4CHCl_2$ (23,0; 43,0; 34,0)
Бензотрихлорид	»	$O_2NC_6H_4CCl_3$ (6,8; 29,0; 64,0)
Бензойный альдегид	»	$O_2NC_6H_4CHO$ (~19,0; ~9,0; 72,0)
Ацетофенон	»	$O_2NC_6H_4COCH_3$ (30,0; — ; 68,0)
Бензойная кислота	»	$O_2NC_6H_4COOH$ (18,5; 1,3; 80,2)
Этиловый эфир бензойной кислоты	»	$O_2NC_6H_4COOC_2H_5$ (28,3; 3,3; 68,4)
Амид бензойной кислоты	»	$O_2NC_6H_4CONH_2$ (27,0; ~3,0; 70,0)
Хлорангидрид бензойной кислоты	»	$O_2NC_6H_4COCl$ (8,0; ~2,0; 90,0)
Нитрил бензойной кислоты	»	$O_2NC_6H_4CN$ (17,0; ~2,0; 81,0)
Нитробензол	»	$C_6H_4(NO_2)_2$ (6,4; 0,3; 93,3)

цифровые величины (факторы парциальных скоростей — F_o , F_m , F_n), характеризующие относительные скорости нитрования отдельных положений ароматического кольца (скорость нитрования каждого отдельного положения бензольного кольца приравнена к единице).

Таблица 7

Относительные скорости нитрования производных бензола

Ароматическое соединение	Скорость	Ароматическое соединение	Скорость
Бензол	1,00	Бромбензол	0,030
Толуол	24,5	Йодбензол	0,18
Трет-бутилбензол	15,7		
Этиловый эфир фенилуксусной кислоты	3,66	Коричная кислота	0,111
Этиловый эфир бензойной кислоты	0,00367	Хлористый бензил	0,302
Фторбензол	0,15		
Хлорбензол	0,033		

Таблица 8

Относительные скорости замещения у отдельных положений ароматического кольца (факторы парциальных скоростей) при нитровании производных бензола

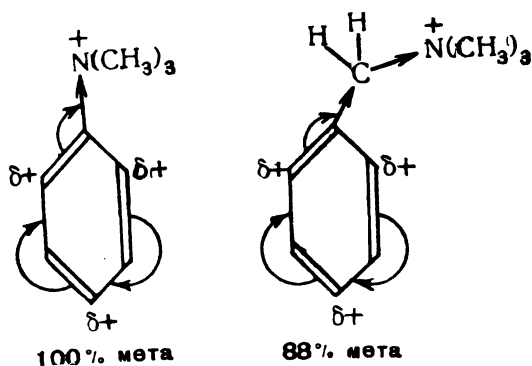
Нитруемое соединение	F_o	F_m	F_p
Бензол	1,0	1,0	1,0
Толуол	42	2,5	58
Этиловый эфир фенилуксусной кислоты	4,62	1,16	10,4
Хлористый бензил	0,200	0,140	0,951
Хлорбензол	0,030	0,00	0,139
Бромбензол	0,037	0,00	0,106
Этиловый эфир бензойной кислоты	0,0026	0,0079	0,0009

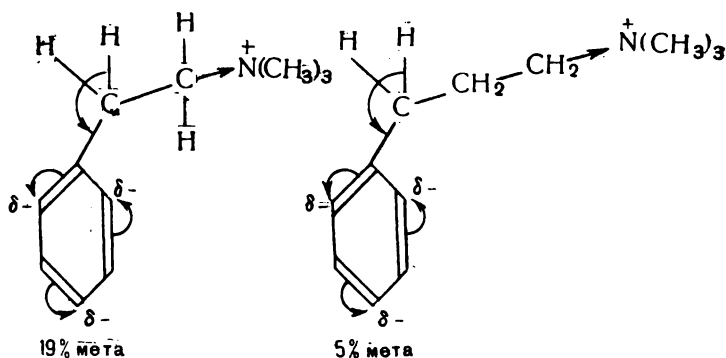
Из приведенных в табл. 8 экспериментальных данных видно, что CH_3 и $\text{CH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ активируют бензольное кольцо в целом и *о*- и *п*-положения в особенности. Заместители ClBr и CH_2Cl пассивируют бензольное кольцо в целом, но более всего — *м*-положения.

Заместитель $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, напротив, в большей мере пассивирует *о*- и *п*-положения сравнительно с *м*-положениями.

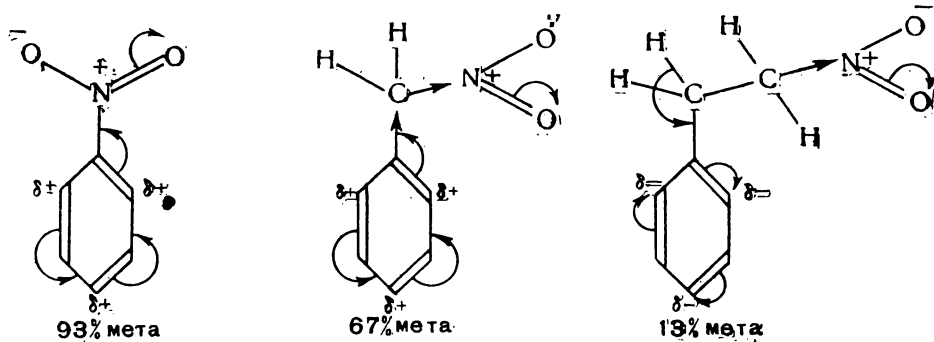
Интересен эффект постепенного ослабления влияния ориентанта по мере появления между ориентантом и бензольным кольцом возрастающего количества насыщенных атомов углерода.

Так, при нитровании четырех ароматических аммониевых катионов получают следующие выходы метапроизводных в %:

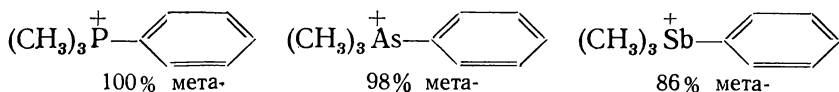




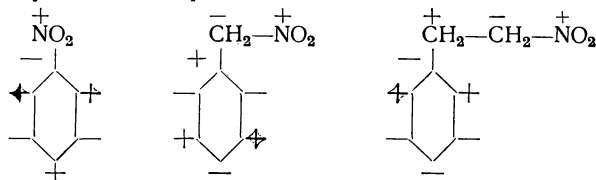
В двух последних случаях триметиламиноэтильная и триметиламинопропильные группы ориентируют как алкильные группы, так как индукционный эффект триметиламмонийной группы быстро затухает вдоль цепи насыщенных атомов углерода. Такая же картина* наблюдается при нитровании нитросоединений аналогичного строения:



Сравнение выходов метапроизводных при нитровании четвертичных солей фосфония, арсония и стибония показывает, что влияние положительного заряда на бензольное кольцо ослабляется с увеличением радиуса атома и числа электронных оболочек, экранирующих ионный заряд:

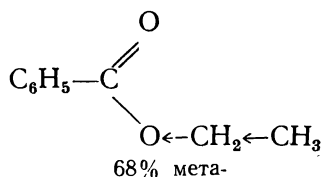
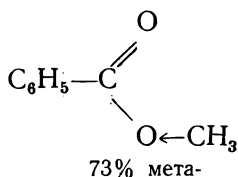
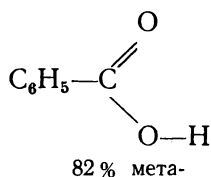


* Следует отметить, что такие результаты необъяснимы с точки зрения представлений о чередующейся полярности



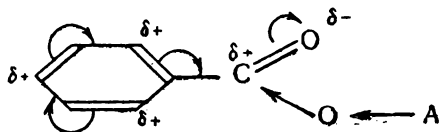
Согласно этим представлениям, процент *м*-производного в случае нитробензола, где *м*-углеродные атомы заряжены положительно, должен быть ниже, чем процент нитропроизводного в случае β -нитроэтилбензола, где *м*-углеродные атомы заряжены отрицательно.

Даже небольшие различия в электронной природе заместителей отражаются на выходах изомерных продуктов электрофильного замещения. Так, например, при нитровании бензойной кислоты и ее метилового и этилового эфиров образуются следующие количества мета-производных:



Различное влияние водорода, метильной и этильной групп на реакционную способность непосредственно не связанного с ними бензольного кольца объясняется следующим образом.

В соединениях этого типа



ориентирующее влияние заместителя зависит от величины положительного заряда на углероде карбонильной группы: чем он больше, тем более положительно заряжены *о*- и *п*-углеродные атомы бензольного кольца и, следовательно, тем благоприятнее условия для *м*-замещения. Уменьшение этого положительного заряда вследствие возрастания положительного индукционного эффекта групп А должно приводить к уменьшению процента *м*-производного. Как известно, электроотталкивающие свойства возрастают в последовательности $\text{H} < \text{CH}_3 < \text{C}_2\text{H}_5$. Это и является причиной уменьшения процента *м*-производных.

Соотношение орто-параизомеров в продуктах реакции при электрофильном замещении. Как известно, при реакциях электрофильного замещения производных бензола, содержащих ориентанты I рода, образуются преимущественно орто-параизомеры. Интересным и важным является вопрос о том, какие факторы влияют на соотношение орто- и параизомеров.

Так как имеются два ортоположения и лишь одно паразоложение, то при условии одинакового влияния заместителя на все эти положения следовало бы ожидать двойного количества *о*-изомеров сравнительно с *п*-изомерами. Однако в действительности отношение *о*- и *п*-изомеров не только меньше 2, но чаще всего *п*-изомеры образуются в преобладающем количестве.

В табл. 9 приведены количества *о*- и *п*-изомеров, образующихся при различных реакциях электрофильного замещения.

Логично прежде всего предположить, что если в замещенных бензола $\text{C}_6\text{H}_5\text{X}$ размеры заместителей X будут возрастать, то должно затрудняться *о*-замещение, а следовательно, облегчаться *п*-замещение. Такое явление наблюдается при нитровании алкилбензолов, у которых размеры алкильной группы возрастают от метильной до *трет*-бутильной (табл. 10).

Таблица 9

Относительные количества орто- и параизомеров, образующихся при реакциях электрофильного замещения

Соединение	Реакция	Отношение орто-/пара-
Толуол	нитрование	1,4
	бромирование	0,7
	сульфирование	0,5
Хлорбензол	нитрование	0,4
	хлорирование	0,7
	бромирование	0,1
	сульфирование	0,0
Бромбензол	нитрование	0,6
	хлорирование	0,9
	бромирование	0,2
	сульфирование	0,0
Фенол	нитрование	0,7
	хлорирование	1,0
	бромирование	0,1
Ацетанилид	нитрование	0,1
Бензанилид	нитрование	0,0
Хлористый бензил	нитрование	0,7

Таблица 10

Влияние пространственных препятствий на соотношение орто-параизомеров (при нитровании гомологов бензола)

Алкилбензол	Отношение ортоизомера к параизомеру (по данным разных авторов)			
	[35, 36]	[37, 38]	[39]	[40]
Толуол	1,57	1,5	1,42	1,4
Этилбензол	0,93	1,2	—	1,1
Изопропилбензол	0,48	1,16	—	0,35
<i>трет</i> -Бутилбензол	0,22	—	0,15	—

Второй фактор, который должен влиять на соотношение орто-параизомеров, — это размер вступающего заместителя: с его увеличением *о*-замещение должно затрудняться, а следовательно, соотношение орто-параизомеров должно уменьшаться.

Этим, по-видимому, можно объяснить тот факт, что при хлорировании хлорбензола, бромбензола и фенола соотношения орто-параизомеров составляют соответственно 0,7; 0,9 и 1,0, в то время как при бромировании этих же веществ они значительно меньше: 0,1; 0,2; 0,1.

Помимо пространственных факторов на соотношение орто-параизомеров, без сомнения, оказывают влияние и электронные факторы. Так, например, при нитровании галоидбензолов соотношение это возрастает по мере перехода от фторбензола к йодбензолу, хотя в этой же последовательности возрастают и размеры заместителя-галоида (табл. 11).

Такое изменение соотношения орто-параизомеров можно понять, если иметь в виду, что электроотрицательность галоидов падает в ряду

Таблица 11

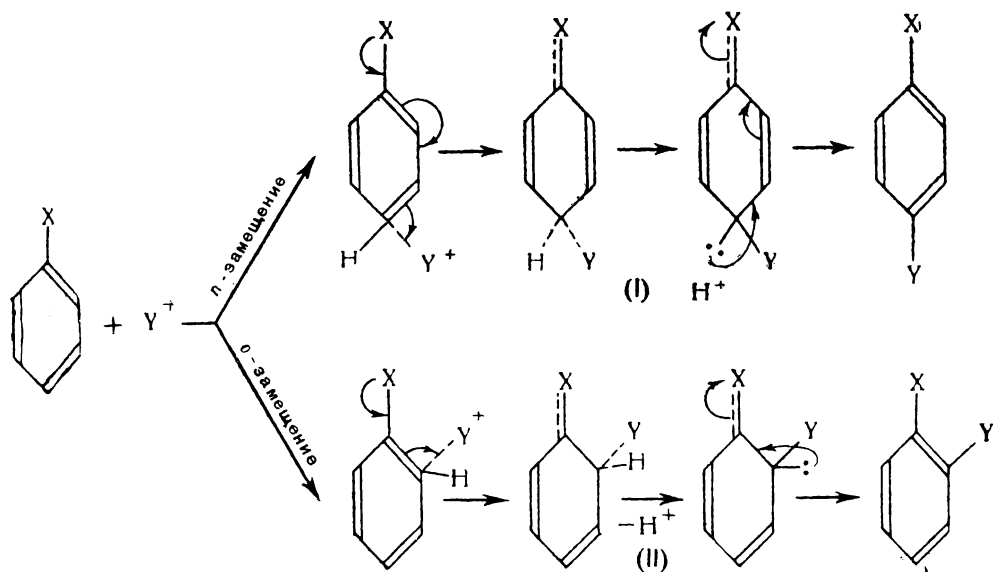
Зависимость соотношения орто-параизомеров от электроотрицательности галоидов
(при нитровании галоидбензолов)

Галоидбензол	% орто-	% пара-	o/p
Фторбензол	12	87	0,14
Хлорбензол	30	70	0,43
Бромбензол	38	62	0,60
Иодбензол	41	59	0,69

$F > Cl > Br > J$. Чем более электроотрицателен галоид, тем более будут дезактивированы ортоположения. На углеродном атоме паразождения, расположенном дальше от галоида, эта дезактивация должна сказываться в меньшей степени.

В заключение следует отметить, что в общем случае существенным фактором, определяющим преимущественное образование параизомеров в различных реакциях электрофильного замещения, является то, что паразамещение должно протекать с меньшей энергией активации, чем ортозамещение.

Паразамещение соединения типа C_6H_5X протекает через переходное состояние I, а ортозамещение — через переходное состояние II:



Легко видеть, что переходное состояние I подобно n -бензохинону, а переходное состояние II подобно o -бензохинону.

Так как n -хиноны более устойчивы (имеют, например, более низкий восстановительный потенциал), чем o -хиноны, то ясно, что переходное состояние I будет осуществляться легче, чем переходное состояние II. Вследствие этого n -замещение должно протекать быстрее, чем o -замещение.

Несмотря на то что многие стороны проблемы соотношения o - и n -изомеров могут быть поняты при учете изложенных выше представле-

ний, в целом этот сложный вопрос в настоящее время еще нельзя считать полностью выясненным.

Влияние условий реакции при электрофильном замещении. Влияние условий проведения реакций электрофильного замещения в бензольном кольце долгое время считалось второстепенным в вопросах ориентации. Принималось, например, что изменение температуры галогидирования или нитрования не способно изменить тип ориентации (орто-, пара- или мета-), а лишь в небольших пределах может менять соотношение *о*-, *п*- и *м*-изомеров.

Оказалось, однако [41], что сильное повышение температуры бромирования бромбензола (выше 450°) приводит к изменению типа ориентации, в результате чего преимущественно образуется *м*-дибромбензол. Изменения выходов изомеров в зависимости от температуры приведены в табл. 12.

Таблица 12

Выходы изомерных дибромбензолов при различных температурах (в %)

Изомеры	Температура				
	400°	450°	500°	585°	630°
Орто-	20	20,5	20,9	19,6	18,9
Мета-	23	54,5	55,7	58,8	59,9
Пара-	57	25	23,4	21,6	21,2

Причина этого явления заключается в том, что при высокой температуре наряду с энергией активации важную роль играет также предэкспоненциальный множитель основного кинетического уравнения.

На стр. 471 указывалось, что константы скоростей двух реакций, протекающих при комнатной температуре с разностью энергий активации в 2 ккал/моль, отличаются друг от друга в 30 раз. Однако при 500° отношение констант скоростей будет уже не 30/1, а 3,65/1, т. е. уменьшится в 8 раз. В этом случае уже нельзя пренебречь влиянием предэкспоненциального множителя. Если иметь в виду, что *п*-положение только одно, а *о*-положения пространственно затруднены, то метабромирование бромбензола при высокой температуре может найти свое объяснение*.

По этим же причинам аналогично бромбензолу ведет себя при высоких температурах пиридин. Так, бромирование пиридина при 500° приводит к образованию α -бромпиридина [42]. Нитрование при высокой температуре дает α -нитропиридин [43].

Влияние растворителей и катализаторов на электрофильное замещение в ароматическом ряду изучено сравнительно мало. В подавляющем большинстве случаев они, по-видимому, неспособны изменить качественную картину ориентации, меняя соотношение продуктов реакции лишь в узких пределах (табл. 13).

Известны, однако, немногие примеры изменения характера ориентации под влиянием катализаторов. Один из них — реакция сульфид-

* При столь высоких температурах механизм реакции из электрофильного превращается в радикальный.

Таблица 13

Влияние катализаторов на соотношение изомеров при галоидировании производных бензола

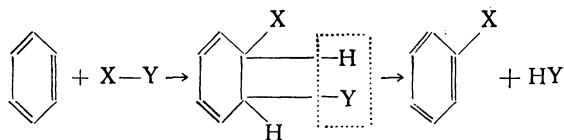
Реагирующее соединение	Реакция	Катализатор	Образующиеся изомеры, %		
			орто-	мета-	пара-
Хлорбензол	хлорирование	AlCl ₃	30	4	66
»	»	FeCl ₃	39	5	56
»	бромирование	нет	18	1	81
»	»	AlBr ₃	15	9	76
»	»	FeBr ₃	11	2	87
Бромбензол	хлорирование	AlCl ₃	30	5	65
»	»	FeCl ₃	42	7	51
»	бромирование	AlCl ₃	8	30	62
»	»	FeCl ₃	13	2	85
Толуол	»	нет	39,7	0	60,3
»	»	AlCl ₃	40	0	60

рования антрахиона по Ильинскому [44], когда в присутствии ртутного катализатора вместо β-сульфокислоты образуется α-антрахионсульфокислота. Другой пример — сульфирование бензолсульфокислоты, когда присутствие ртути повышает количество *n*-изомера более чем в 15 раз [45]. Возможно, что столь значительное влияние катализатора в двух приведенных случаях связано с превращением ионного механизма реакции сульфирования в радикальный.

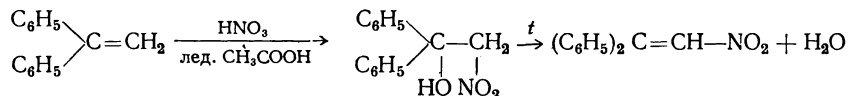
ОТДЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ ЭЛЕКТРОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ

К реакциям электрофильного замещения относятся реакции нитрования, галоидирования, сульфирования, меркурирования, ацилирования, азосочетания, хлорметилирования и дейтерообмена. Ниже рассмотрены механизмы важнейших из них.

В двадцатых годах нашего столетия Виланд развил представления, согласно которым замещению в бензольном кольце (нитрованию, сульфированию, галоидированию) предшествует присоединение (см., например, [46]):

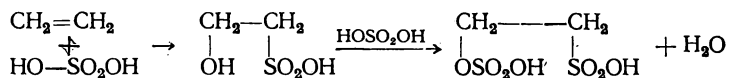


В качестве доказательства такого механизма реакций присоединения приводилась аналогия с присоединением азотной кислоты к этилену и α, α-дифенилэтилену:

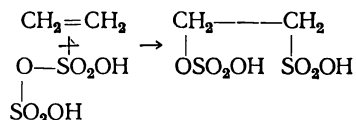


В дальнейшем, однако, было показано, что в отсутствие окислов азота азотная кислота не присоединяется ни к этилену, ни к его гомологам, она способна лишь окислять их или полимеризовать. При -20° чистая азотная кислота присоединяется к изобутилену, но не как HO—NO₂, а как H—ONO₂. В присутствии серной кислоты присоединяется не HO—NO₂, а NO₂—OSO₃H.

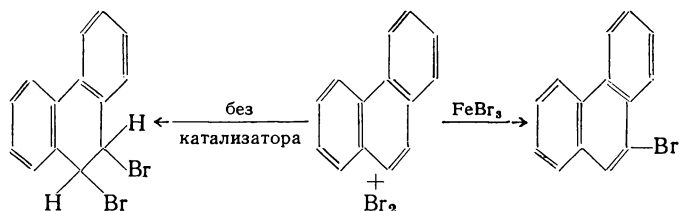
Далее Виланд считал, что этилен присоединяет серную кислоту по схеме



В действительности же оказалось, что этилен присоединяет не серную, а только пирсерную кислоту:

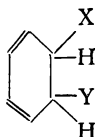


В качестве довода в пользу предварительного присоединения галоида при галоидировании ароматических соединений часто приводился фенантрен, который легко дает 9,10-дибромдигидрофенантрен, легко переходящий с отщеплением бромистого водорода в 9-бромфенантрен. Однако Прейс [47] показал, что образование дибромидов и 9-бромфенантрена — две не связанные друг с другом реакции:



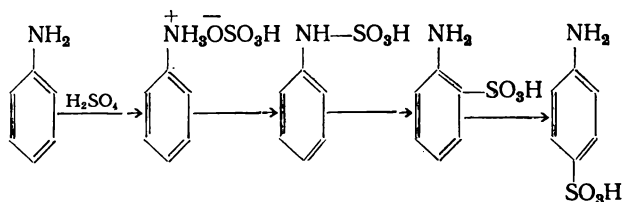
Таким образом, нет никаких опытных данных, свидетельствующих о предварительном присоединении реагента к ароматическому кольцу в ходе реакций замещения.

С теоретической точки зрения такое присоединение особенно маловероятно в случае бензольного кольца, так как оно привело бы к полному нарушению устойчивой «бензойдной» электронной конфигурации и возникновению относительно локализованных π -электронов в соединении



Другая довольно распространенная точка зрения заключается в том, что при наличии активной ориентирующей группы (OH, NH₂ и т. п.) заместители не атакуют бензольное кольцо непосредственно, а вначале реагируют с ориентирующей группой. Образующиеся при этом соединения непосредственно превращаются в конечные продукты замещения.

Примером, подтверждающим эту точку зрения, считается сульфирование анилина, действительно протекающее по схеме



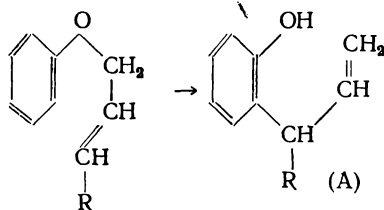
Аналогичную перегруппировку, заключающуюся в переходе группы атомов из боковой цепи в бензольное кольцо, могут претерпевать и другие промежуточные соединения:



Хотя факт мигрирования сульфогруппы из боковой цепи в ядро при сульфировании анилина сам по себе не вызывает никаких сомнений, однако приведенная гипотеза в общем виде неверна.

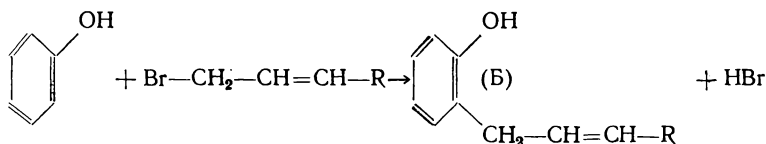
Легко показать, например, что алкилирование фенолов — реакция непосредственного замещения в ядро.

Так, если подвергнуть перегруппировке Кляйзена аллильный эфир фенола:



образуется производное ортоаллилфенола (А).

При непосредственном же алкилировании фенола получается аллилфенол (Б) другого строения:



Ясно, таким образом, что алкилирование фенолов — реакция прямого замещения в ядро.

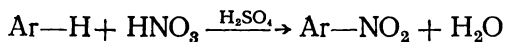
Убедительные факты прямого взаимодействия реагента с ядром, а не с ориентантом можно найти и в случае реакции азосочетания.

Так, например, третичные амины $C_6H_5NR_2$ сочетаются с диазосоединениями столь же легко, как первичные и вторичные. Между тем здесь невозможно промежуточное образование продукта взаимодействия диазосоединения с ориентантом. В реакцию азосочетания вступают эфиры фенолов и даже некоторые углеводороды, где также не могут образоваться промежуточные продукты.

Из изложенного следует, что реакции замещения в бензольном кольце происходят не через предварительное присоединение или миграцию заместителя, а непосредственно в ядро.

Нитрование. Механизм реакции нитрования был подвергнут обстоятельному изучению лишь в последнее время.

Обычно нитрование осуществляется действием на ароматическое соединение нитрующей смеси — смеси концентрированных азотной и серной кислот:



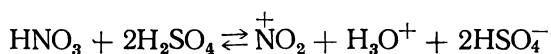
Ряд исследователей считал, что роль серной кислоты заключается в связывании образующейся воды. Оказалось, однако, что скорость реакции нитрования определяется главным образом кислотностью среды, а не ее водоотнимающими свойствами. Так, скорость реакции достигает максимума при применении в качестве растворителя не 100, а 90%-ной серной кислоты. Прибавление пятиокиси фосфора — сильного водоотнимающего средства — не сказывается на скорости реакции.

Наконец, водоотнимающие свойства среды влияют на скорость в тех случаях, когда вода образуется в результате обратимой реакции. Нитрование же — реакция необратимая.

Еще в 1903 г. Эйлер [48] высказал предположение, что действительным нитрующим агентом является не азотная кислота, а ион нитрония. Это предположение, однако, получило экспериментальное подтверждение лишь в недавнее время.

На основании измерения депрессии точки замерзания растворов азотной кислоты в серной кислоте было найдено, что фактор Вант-Гоффа i равен 4. Это значит, что каждая молекула азотной кислоты, взаимодействуя с растворителем — серной кислотой, дает четыре растворенные частицы.

Возможно лишь одно объяснение этого факта, а именно такое, согласно которому азотная кислота реагирует с серной по уравнению [49]



Аналогичным образом фактор Вант-Гоффа i растворов пятиокиси азота в серной кислоте равен 6, что указывает на образование ионов по уравнению



Диссоциация подтверждается также высокой электропроводимостью растворов азотной кислоты и пятиокиси азота в серной кислоте, а также изучением спектров комбинационного рассеяния света.

Доказательства существования иона нитрония отнюдь не являются еще доказательствами того, что именно NO_2^+ , а не недиссоциированная азотная кислота является нитрующим агентом.

Однако результаты ряда кинетических исследований реакции нитрования приводят к выводу, что именно ион нитрония является нитрующим агентом.

В общем случае скорость нитрования в серной кислоте пропорциональна концентрации азотной кислоты и ароматического соединения

$$v = k_2 [\text{ArH}] [\text{HNO}_3]$$

Однако в органических растворителях (в отсутствие серной кислоты) нитрование достаточно реакционноспособных ароматических соединений протекает как реакция нулевого порядка (скорость реакции хотя и зависит от количества азотной кислоты, взятой для реакции, но в течение процесса остается постоянной):

$$v = k_0 [\text{HNO}_3] = \text{const}$$

Таким образом, в стадии, определяющей скорость реакции, ароматическое соединение не участвует. Это указывает на то, что измеряемая скорость является скоростью превращения азотной кислоты с образованием реагента, который затем быстро атакует ароматическое соединение. Таким электрофильным реагентом может быть только ион нитрония.

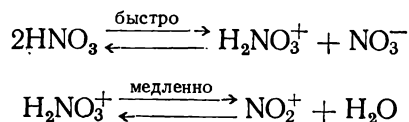
При нитровании в этих условиях менее реакционноспособных соединений, например хлорбензола, порядок реакции становится отличным от нуля, а в случае совсем мало реакционноспособных соединений (этилбензоат, *n*-дихлорбензол) нитрование идет как реакция первого порядка:

$$v = k_1 [\text{ArH}] [\text{HNO}_3] = \text{const}$$

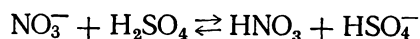
Прибавление сильных кислот ускоряет реакцию, причем при введении большого количества сильной кислоты нитрование становится реакцией второго порядка. Прибавление нитрат-иона замедляет реакцию.

Естественно предположить, что ускорение и замедление нитрования при добавлении сильных кислот и нитрат-ионов обусловлено соответственно увеличением или уменьшением количества нитрующего реагента в смеси.

В нейтральном органическом растворителе имеет место аутоионизация по схеме



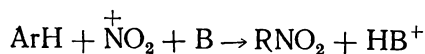
Прибавление сильной кислоты должно увеличивать количество ионов нитрония и уменьшать количество нитрат-ионов вследствие взаимодействия



Наоборот, добавление нитрат-ионов будет подавлять диссоциацию, приводя к уменьшению количества ионов нитрония.

Отсюда следует, что скорость реакции определяется именно количеством иона нитрония.

Процесс нитрования заключается в вытеснении протона ионом нитрония с одновременным связыванием этого протона основанием В [50]:



Основанием могут служить нитрат-ион, бисульфат-ион, молекула воды.

Изменение порядка реакции объясняется изменением отношения скоростей аутоионизации кислоты и взаимодействия иона нитрония с ароматическим соединением.

В случае реакционноспособного ароматического соединения, связывающего ионы нитрония по мере их образования, скорость процесса определяется скоростью аутоионизации и общим количеством ионов нитрония, находящихся в равновесии со свободной кислотой. При большом избытке азотной кислоты затрата части ее в реакции не сказывается заметно на концентрации ионов нитрония, поэтому скорость процесса зависит только от начальной концентрации кислоты и остается в течение процесса постоянной, т. е. реакция идет *по нулевому порядку*.

В случае мало реакционноспособного соединения скорость процесса определяется скоростью взаимодействия этого соединения с ионами нитрония. Так как при избытке кислоты концентрация ионов нитрония остается практически постоянной, то скорость процесса определяется концентрацией нитруемого соединения, меняющейся во времени, т. е. реакция идет *по первому порядку*.

В обычных условиях, в присутствии большого количества сильной кислоты, обуславливающей полную ионизацию азотной кислоты, и небольшого избытка последней, реакция протекает *по второму порядку*.

Из изложенного выше остается неясным, почему реакция нитрова-

ния идет быстрее в растворах, содержащих некоторое количество воды, т. е. в растворах с определенной кислотностью.

Причина этого явления заключается в следующем. В серной кислоте основаниями, связывающими освобождаемый в процессе нитрования протон, могут быть бисульфат-ион, серная кислота, а в олеуме — также пиросульфат-ион HS_2O_7^- . Их основные свойства падают в последовательности

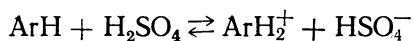


Таким образом, наибольшей скорости реакции можно было ожидать при максимальной концентрации бисульфат-иона, т. е. в 80%-ной серной кислоте. Однако в этих условиях образуется мало ионов нитрония, поэтому оптимальной является та наименьшая кислотность смеси, при которой азотная кислота полностью переходит в нитроний-катион.

Оптимальные условия реакции нитрования зависят в известных пределах и от природы нитруемого вещества. Так, фенол нитруется в разбавленной кислоте; наибольшая скорость нитрования нитробензола достигается в 90%-ной серной кислоте, а β -нафталинсульфоокислоты — в 95%-ной серной кислоте.

Зависимость оптимальной кислотности от природы нитруемого вещества объясняется тем, что в сильно кислой среде имеет место ионизация органического соединения с образованием катионов. Последние отталкивают ионы нитрония, и реакция нитрования тормозится.

Таким образом, оптимальные условия определяются конкуренцией двух равновесных процессов:



Отсюда следует, что чем труднее данное вещество присоединяет протон, тем более кислая среда необходима для достижения максимальной скорости нитрования.

Фенол сравнительно легко присоединяет протон с образованием оксониевого катиона $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}_2^+$. Этот процесс идет в заметной степени уже в 50%-ной серной кислоте. Однако в таком растворе азотная кислота диссоциирует преимущественно с образованием нитрат-ионов. Образование же нитроний-катионов становится заметным только в 60%-ной серной кислоте.

Отсюда следует, что в случае фенола конкуренция между равновесными процессами должна наступать приблизительно в этой области кислотности. И действительно, фенол быстрее всего нитруется в 60—70%-ной серной кислоте*. α - и β -Нафталинсульфоокислоты являются более сильными кислотами, чем азотная. Естественно ожидать, что образование органических катионов в этих случаях будет происходить лишь при высокой кислотности. И действительно, максимальная скорость нитрования этих веществ достигается в 95%-ной серной кислоте.

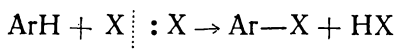
* Практически (во избежание побочных процессов) проводят нитрование фенола разбавленной (20%-ной) азотной кислотой в отсутствие серной кислоты. В этом случае, однако, реакция, вероятно, протекает по радикальному механизму; нитрующим агентом является двуокись азота ($\cdot\text{NO}_2$).

Таким образом, действующим началом при нитровании ароматических соединений является ион нитрония. Процесс нитрования представляет собой вытеснение (замещение) протона в неионизированном ароматическом соединении ионом нитрония с последующим связыванием вытесненного протона основанием.

Ионизация ароматического соединения в слишком кислой среде тормозит этот процесс, тогда как понижение кислотности уменьшает концентрацию ионов нитрония. К этим двум факторам прибавляется изменение соотношения между различными основаниями — акцепторами протона, вызываемое изменением кислотности среды.

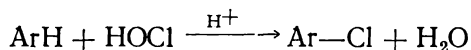
В результате оптимальная кислотность определяется взаимодействием всех трех факторов.

Галоидирование. Реакции галоидирования протекают в соответствии со схемой



Активной частицей, атакующей ароматическое кольцо, является катион галоида. В ряде случаев было показано, что он участвует в реакции, по-видимому, как кинетически независимая частица [51].

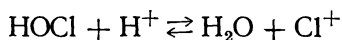
Так, скорость хлорирования достаточно реакционноспособных ароматических соединений (типа фенола, анизола и т. п.) кислотными водными растворами хлорноватистой кислоты не зависит от концентрации и природы ароматического соединения: $v = k[\text{HOCl}]$



В случае менее реакционноспособных ароматических соединений скорость зависит от концентрации хлорноватистой кислоты и ароматического соединения:

$$v = k[\text{HOCl}][\text{ArH}]$$

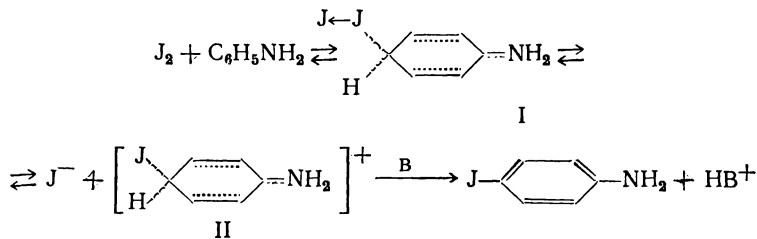
Аналогичное явление, как указывалось ранее, имеет место и при реакции нитрования (стр. 496). Ясно, что важным процессом является диссоциация HOCl с образованием катиона хлора:



Нет оснований считать, что при всех реакциях галоидирования активным агентом является катион галоида *. В ряде случаев таким

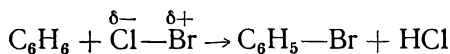
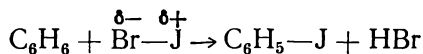
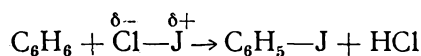
* Е. А. Шилов вообще ставит под сомнение роль свободных галоген-катионов в реакциях галоидирования органических соединений [52] в водных растворах.

На примере йодирования анилина им предлагается следующая схема реакции галоидирования:



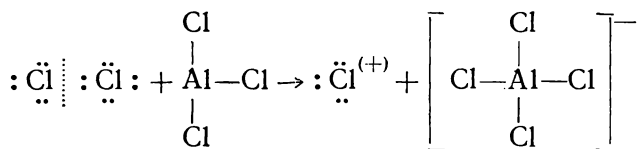
Согласно этой схеме, реакция начинается с образования комплекса (I) молекулы галоида с ароматическим соединением. Комплекс (I) переходит затем в катион (II), который под действием акцептора протонов В превращается в галоидопроизводное.

агентом является недиссоциированная, но поляризованная молекула типа $\overset{\delta+}{\text{Br}}-\overset{\delta-}{\text{Br}}$, атакующая ароматическое соединение своим положительным концом. Так как молекула, состоящая из двух разных атомов галоида, имеет постоянный дипольный момент, то вполне понятно, например, что хлористый йод и бромистый йод являются более энергичными агентами, чем йод, а хлористый бром — более энергичным бромлирующим агентом, чем бром:



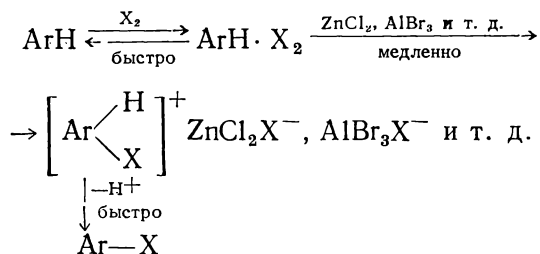
Из этих реакций вытекает также, что водород замещается положительной частью реагирующей молекулы галоида.

Роль катализаторов, ускоряющих реакцию галоидирования (фтористого бора, хлорного железа, хлористого алюминия, пятихлористой сурьмы, хлорного олова и др.), заключается в облегчении гетеролитического разрыва связи в молекуле галоида и образовании в результате этого активного галоидирующего агента — катиона галоида:



Следует иметь в виду, что галоидирование ароматических соединений при высокой температуре может протекать по радикальному механизму (стр. 492).

Механизм галоидирования ароматических углеводородов в присутствии катализаторов в настоящее время наиболее удовлетворительно может быть представлен следующей схемой:



Стадией, определяющей скорость реакции, является одновременная атака молекулы галоида молекулой ароматического углеводорода и молекулой катализатора. Подтверждением этого могут служить результаты кинетических исследований [53] бромирования большого числа ароматических углеводородов в уксусной кислоте, катализируемого хлористым цинком: найдено, что реакция имеет первый порядок по каждому из компонентов (ArH , X_2 и ZnCl_2).

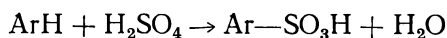
Роль катализаторов могут играть не только галогениды металлов,

но и межгалогидные соединения, подобно JCl и JBr, а также J₂, HCl, карбоновые кислоты и даже вода [54].

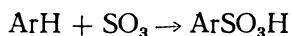
Механизм действия всех этих катализаторов аналогичен. Все они способствуют поляризации связи в молекуле галоида:



Сульфирование. Сульфирование ароматических соединений, чаще всего осуществляемое нагреванием с серной кислотой, протекает по схеме



Сульфлирующим агентом является также серный ангидрид:



Несмотря на важность реакции сульфирования, ее механизм изучен недостаточно.

Сульфирование — реакция электрофильного замещения. Как видно из сопоставления скоростей и энергий активации, приведенных в табл. 14, электроположительные заместители в бензольном кольце облегчают, а электроотрицательные затрудняют реакцию сульфирования. Сульфирование серным ангидридом протекает значительно быстрее, чем сульфирование серной кислотой.

Таблица 14*

Скорости и энергии активации реакций сульфирования производных бензола

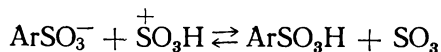
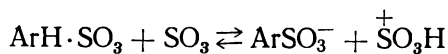
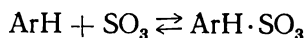
Соединение	Серный ангидрид		Серная кислота	
	K	E, ккал/моль	K	E, ккал/моль
Бензол	48,8	4,8	$15,5 \cdot 10^{-6}$	7,5
Толуол	—	—	$78,7 \cdot 10^{-6}$	6,8
Хлорбензол	2,4	7,7	$10,6 \cdot 10^{-6}$	8,9
Бромбензол	2,1	7,8	$9,5 \cdot 10^{-6}$	8,9
Нитробензол	$7,8 \cdot 10^{-6}$	11,4	$0,24 \cdot 10^{-6}$	11,0
<i>n</i> -Нитротолуол	$9,5 \cdot 10^{-6}$	11,0	$3,3 \cdot 10^{-6}$	9,8

* Сульфирование проводилось в нитробензоле при 0° [55].

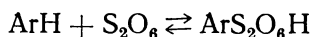
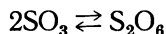
По аналогии с другими реакциями электрофильного замещения предполагают, что действительным сульфлирующим агентом при сульфировании серной кислотой является катион $^+\text{SO}_3\text{H}$; такое предположение подтверждено рядом кинетических исследований.

Сульфирование с помощью серного ангидрида (чаще всего применяемого в виде комплексов с пиридином и диоксаном) представляет собой реакцию первого порядка по отношению к ароматическому соединению и второго порядка по отношению к серному ангидриду; образующаяся сульфокислота замедляет реакцию.

На основании этих данных можно предположить, что одна молекула SO_3 замещает протон в ароматическом соединении, а вторая является акцептором протона:



Другое предположение заключается в том, что эффективным сульфлирующим агентом является димер серного ангидрида:



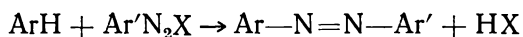
При любом предполагаемом механизме сульфирования должны учитываться две дополнительные особенности этой реакции: обратимость и заметно выраженный кинетический водородно-изотопный эффект. Последнее обстоятельство указывает на то, что разрыв $\text{C}-\text{H}$ связи в ароматическом кольце происходит в стадии, определяющей скорость процесса в целом [56].

Учитывая изложенное, принципиальный механизм сульфирования может быть изображен следующей схемой:



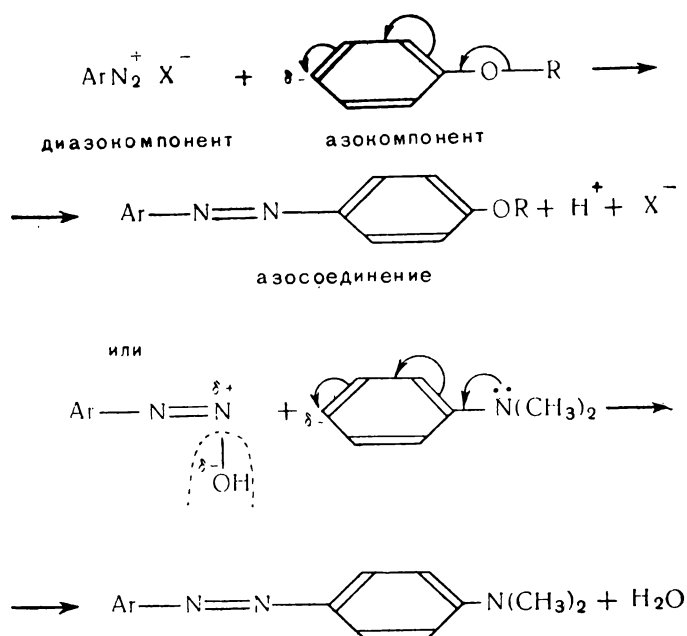
В соответствии с наблюдаемым изотопным эффектом разрыв связи $\text{Ar}-\text{H}$ происходит в медленную стадию, определяющую скорость сульфирования. Прямая и обратная реакция первой стадии — быстрая. Пока еще нет достаточных данных для того, чтобы судить о том, представляет ли А промежуточное соединение или переходное состояние [57].

Азосочетание. Амины, фенолы и некоторые другие ароматические соединения легко реагируют с диазосоединениями в буферном или щелочном водном растворе с образованием азосоединений:



Эта реакция называется реакцией *азосочетания*.

Азосочетание — обычная реакция электрофильного замещения, имеющая многие сходные черты с реакциями нитрования, галогенирования, сульфирования. Ее механизм заключается в том, что катион арил-диазония или (что, по-видимому, во многих случаях вероятнее) молекула диазосоединения (например, диазогидрата) $\text{Ar}-\overset{\delta+}{\text{N}}=\overset{\delta-}{\text{N}}-\text{X}$ с поляризованной связью $\text{N}-\text{X}$ атакует место наибольшей электронной плотности амина или фенола:

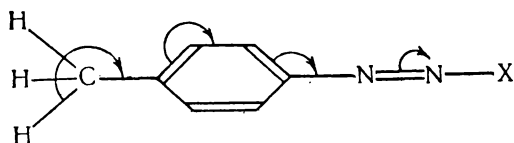


Ясно, что легкость протекания реакции азосочетания должна зависеть как от строения азокомпонента, так и от строения диазокомпонента.

Азосочетание должно идти тем легче, чем большая электронная плотность имеется на углеродном атоме молекулы азокомпонента, который атакуется положительно заряженным азотом.

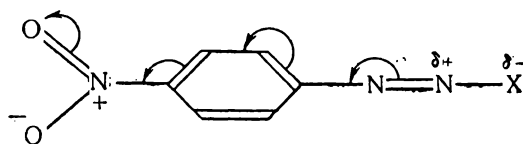
Опытные данные согласуются с такими представлениями. Так, производные бензола, содержащие ориентанты II рода, а также незамещенный бензол к азосочетанию не способны. Замещенные бензолы с сильными ориентантами I рода, напротив, легко вступают в азосочетание.

Активность диазокомпонента зависит от величины частичного положительного заряда на азоте: $\text{Ar}-\text{N}^{\delta+}=\text{N}^{\delta-}-\text{X}$. Если в ароматическом кольце диазокомпонента имеется заместитель I рода, то этот положительный заряд уменьшен (сравнительно с незамещенным $\text{C}_6\text{H}_5--\text{N}^{\delta+}=\text{N}^{\delta-}-\text{X}$)



и электрофильная активность будет невелика. Азосочетание будет протекать медленно.

Если, напротив, в ароматическом кольце диазокомпонента имеется заместитель II рода, оттягивающий электроны, положительный заряд на азоте увеличен и электрофильная активность диазосоединения должна быть больше



Этим, например, объясняется то обстоятельство, что *p*-нитрофенилдиазоний реагирует даже с алкилбензолами (например, с мезитиленом), в то время как фенилдиазоний к такой реакции не способен.

Относительные скорости реакций сочетания в зависимости от заместителей в бензольном кольце диазокомпонента приведены в табл. 15.

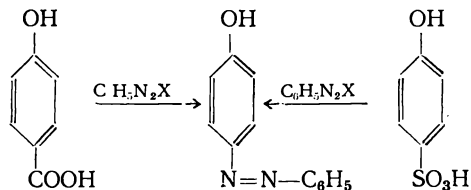
Таблица 15

Зависимость относительных скоростей реакций сочетания от заместителей в бензольном кольце диазокомпонента

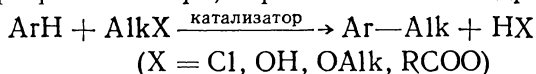
Диазокомпонент $\text{Ar}-\text{N}=\text{N}-\text{X}$	Относительные скорости азосочетания
C_6H_5-	1
$n\text{-O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-$	1300
$n\text{-O}_3\text{SC}_6\text{H}_4-$	13
$n\text{-BrC}_6\text{H}_4-$	13
$n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4-$	0,4
$n\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4-$	0,01

Азосочетание протекает почти полностью в пароположение. Если пароположение занято устойчивыми заместителями (типа алкильных), сочетание идет в ортоположение.

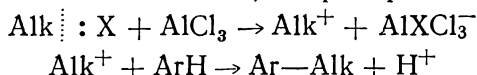
Известны, однако, случаи, когда арилдиазоний вступает в пароположение, несмотря на то что оно занято другим заместителем; при этом происходит вытеснение этого заместителя:



Алкилирование*. Алкилирование ароматических углеводородов осуществляется действием на них галогидных алкилов, спиртов, простых и сложных эфиров и катализаторов (хлористого алюминия, хлорного олова, фтористого бора, серной кислоты и др.):



Алкилирование — реакция электрофильного замещения. Роль катализатора заключается в отрыве аниона и образовании вследствие этого реакционноспособного катиона, например:



Такая точка зрения на роль катализаторов, по крайней мере в случае галогидных алкилов, подтверждается рядом экспериментальных фактов.

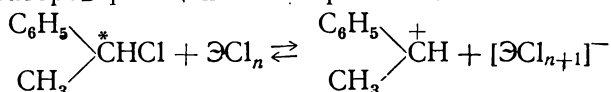
* Обзор по реакции Фриделя—Крафта см. [58].

Так, растворы галоидного алюминия в галоидных алкилах проводят электрический ток, что свидетельствует о наличии ионов в таких растворах. Если при алкилировании бензола брать галоидный алкил и галоидный алюминий, содержащие различные атомы галоида, то в результате реакции образуется смесь галоидоводородов [59].

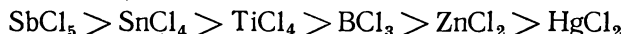
Так, при алкилировании бензола хлористым бензилом в присутствии бромистого алюминия образуется смесь 25,67% хлористого водорода и 74,33% бромистого водорода.

При алкилировании бензола бромистым бензилом в присутствии хлористого алюминия образуется смесь 79,41% хлористого водорода и 20,59% бромистого водорода.

Оптически активные галоидные алкилы рацемизируются под влиянием катализаторов реакции алкилирования:

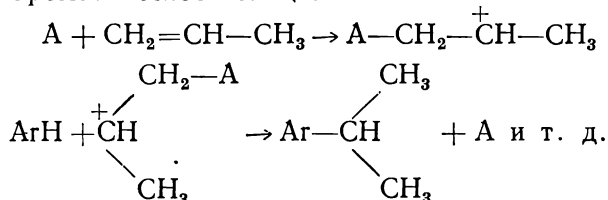


Скорость рацемизации падает при переходе от одних катализаторов к другим в последовательности



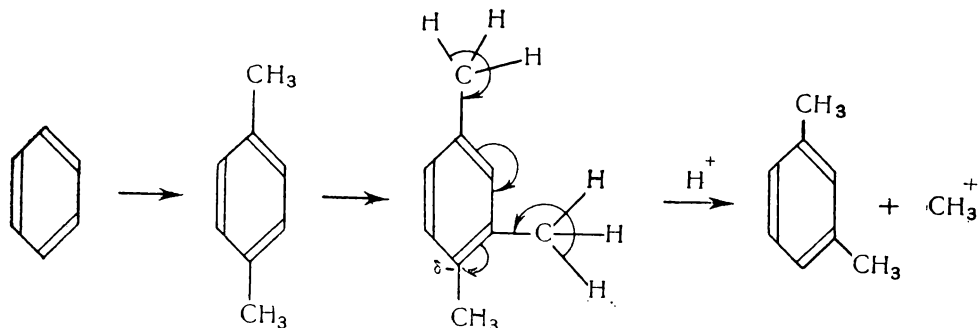
Не следует думать, что во всех реакциях подобного рода участвует свободный алкил-катион. Алкилирующим агентом может быть и комплекс типа $\text{Alk}^{\delta+} \cdots \text{X}^{\delta-} \cdots \text{AlCl}_3$, в котором связь C—X не разорвана, а поляризована.

При алкилировании ароматических углеводородов олефинами катализатор вначале присоединяется к олефину; образовавшийся катион атакует ароматическое кольцо:



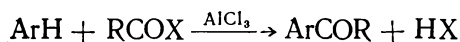
Как и другие реакции электрофильного замещения, алкилирование протекает в соответствии с правилами ориентации: при алкилировании бензола образуются *о*- и *п*-диалкилбензолы*.

* Наблюдающееся в некоторых случаях преимущественное образование *м*-диалкилбензолов при проведении реакции при повышенной температуре (50—100°) объясняется тем, что алкилирование — обратимая реакция; *м*-диалкилбензолы образуются в результате дезалкилирования триалкилбензолов:

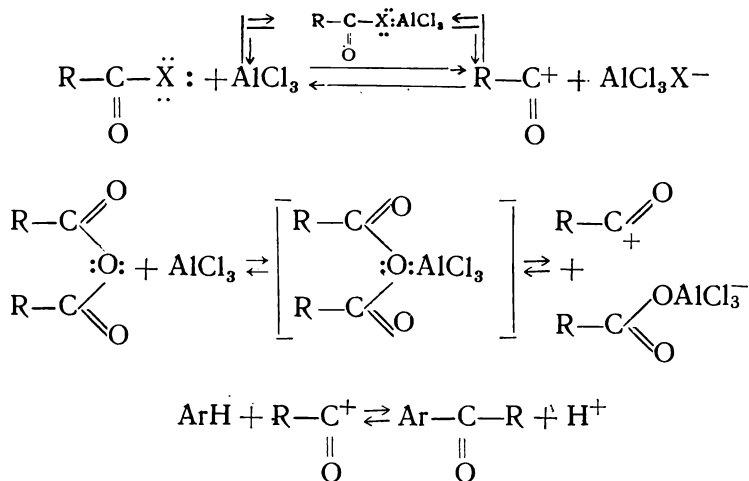


Так как в процессе реакции алкилирования образуются карбониевые ионы, естественно, что в ряде случаев наблюдается изомеризация (ср. стр. 539 и последующие).

Ацилирование. В принципе процесс ацилирования протекает аналогично алкилированию:



Наиболее часто применяются галоидангидриды кислот, а в качестве катализатора — хлористый алюминий. Вместо хлорангидридов могут применяться ангидриды кислот. Механизм реакции для обоих случаев аналогичен



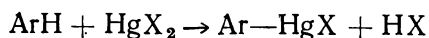
Приведенная схема несколько упрощенно передает механизм реакций, так как в действительности кислородные атомы карбонильных групп (и в хлорангидридах и в ангидридах кислот), по-видимому, в ходе реакции также координационно связываются с хлористым алюминием.

Следует отметить, что при ацилировании достаточно реакционно-способных веществ ацилирующим агентом может служить комплекс $\text{R}-\text{C}-\ddot{\text{Cl}}:$ А (где А — кислота Льюиса) без предварительной диссо-

циации на ионы RCO^+ и ClA^- . Так, например, ацилирование анизола в присутствии йода [60] почти исключительно проходит с комплексом $\text{R}-\text{C}-\text{Cl}:\text{J}_2$, а не с ионной парой $\text{R}-\text{C}^+=\text{O} \text{ ClJ}_2^-$, так как анион ClJ_2^-

крайне неустойчив при обычных условиях.

Меркурирование. Реакция меркурирования, имеющая несравненно меньшее практическое значение, чем приведенные выше реакции электрофильного замещения, протекает по схеме



Уже давно было замечено, что меркурирование ароматических соединений независимо от характера имеющегося в ядре заместителя протекает преимущественно в орто- и параположениях. Так, например, при меркурировании нитробензола образуется главным образом *о*-изомер, небольшое количество *п*-меркурированного продукта и до 40% *м*-производного. При меркурировании бензойной кислоты, а также ее метилового эфира ртуть вступает исключительно в *о*-положение к карбоксилу.

Эти факты можно истолковать в пользу радикального механизма реакции меркурирования.

В 1950 г. было показано [61], что многие из кажущихся аномалий ориентации при меркурировании ароматических соединений становятся более понятными, если разграничить меркурирование ионизирующими ртутными солями в растворах сильных кислот, с одной стороны, и меркурирование слабо диссоциирующей уксуснокислой ртутью в неполярных растворителях — с другой.

В первом случае, например, при меркурировании перхлоратом ртути в водном растворе хлорной кислоты наблюдается ориентация, обычная для электрофильного замещения, как это видно из данных по меркурированию нитробензола, приведенных в табл. 16.

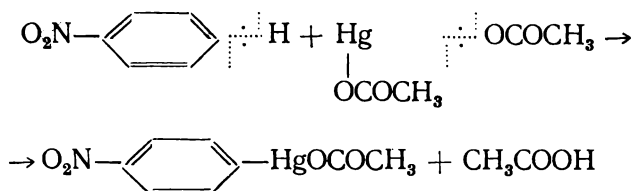
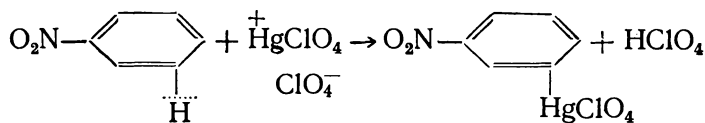
При меркурировании нитробензола ацетатом ртути ориентационный эффект выражен в значительно меньшей степени, что является одним из признаков гомолитических процессов.

Таблица 16

Меркурирование нитробензола

Условия эксперимента	Температура, °С	<i>о</i> -+ <i>п</i> -изомеры, %	<i>м</i> -изомер, %
Hg(ClO ₄) ₂ в 60%-ной HClO ₄	23	11	89
Hg(ClO ₄) ₂ в 40%-ной HClO ₄	95	37	63
Hg(CH ₃ COO) ₂ в избытке C ₆ H ₅ NO ₂	95	52	48
Hg(CH ₃ COO) ₂ в избытке C ₆ H ₅ NO ₂	150	57	43

Таким образом, меркурирование ароматических соединений в зависимости от условий реакции может происходить и по ионному и по радикальному механизмам:

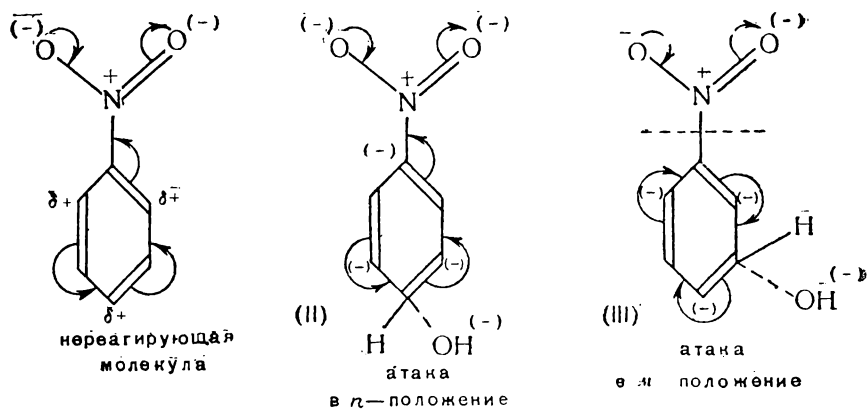


НУКЛЕОФИЛЬНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ В БЕНЗОЛЬНОМ КОЛЬЦЕ

При нуклеофильном замещении ароматическое соединение **атаку**ется реагентом, представляющим собой либо анион, либо нейтральную молекулу с постоянным или возникающим в момент реакции диполем, причем активным центром является отрицательный конец молекулы, обладающей свободной электронной парой, как в аммиаке и т. п.

Отношения в этом случае, естественно, будут обратными тем, которые наблюдались при электрофильном замещении.

Рассмотрим, например, гидроксילирование нитробензола. Уже **само** приближение нуклеофильного гидроксил-аниона облегчено в **о-** и **п-**положениях нитробензола, где имеются эффективные положительные заряды



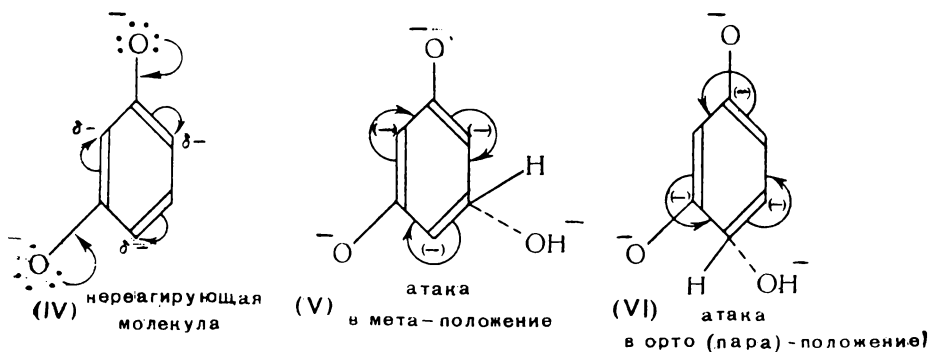
Кроме того, в переходном состоянии (II), возникающем при атаке гидроксил-ионом *о*- или *п*-положения, в рассредоточении отрицательного заряда принимает участие заместитель. При атаке же в *м*-положение возникает переходное состояние (III), в котором отрицательный заряд более локализован, так как в силу структурных особенностей заместитель не может участвовать в рассредоточении отрицательного заряда. Энергия состояния (III) должна быть повышена еще и вследствие неблагоприятного распределения эффективных зарядов (азот и связанный с ним углерод несут одноименные заряды).

Таким образом, и статические, и динамические факторы благоприятствуют *о*-, *п*-замещению.

Вследствие этого нитрогруппа и другие электроотрицательные заместители являются орто-параориентантами при нуклеофильном замещении.

Так как нуклеофильные реагенты атакуют места наименьшей электронной плотности, естественно, что реакции нуклеофильного замещения у незамещенного бензола должны идти труднее, чем у нитробензола или какого-либо другого производного бензола, содержащего заместитель II рода. Реакции нуклеофильного замещения у производных бензола, содержащих заместитель I рода, весьма редки и идут обычно в жестких условиях.

Рассмотрим, например, реакцию гидроксילирования резорцина. Так как реакция идет в присутствии избытка щелочи, то фактически с гидроксил-ионом реагирует анион резорцина:



Приближение гидроксил-иона к бензольному кольцу резорцин-иона, имеющему повышенную электронную плотность (IV), затруднено. Особенно затруднено приближение к *о*- и *п*-углеродным атомам.

При атаке гидроксил-ионом *о*-, *п*-положения возникает переходное состояние (VI), достижение которого связано с затратой большей энергии, чем при атаке в *м*-положение (V), так как в состоянии (VI) неблагоприятное распределение эффективных зарядов (оба кислорода и связанные с ними углеродные атомы несут одноименные заряды).

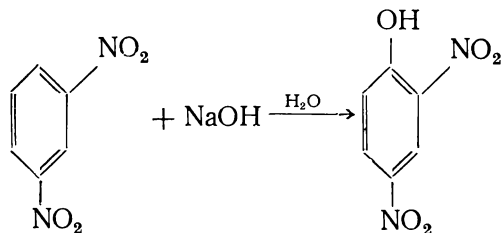
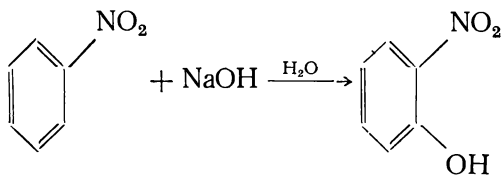
Таким образом, согласованное влияние статических и динамических факторов приводит к метазамещению при наличии в бензольном кольце электронодонорных заместителей (гидроксил, аминогруппа и т. п.).

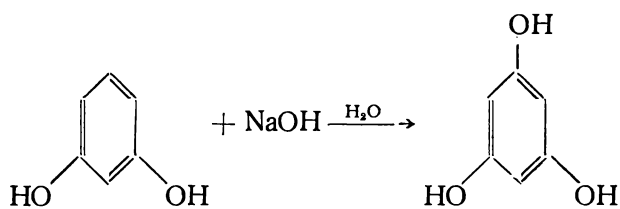
Судьба замещаемого атома водорода различна и зависит от конкретного характера реакции. Часто его удаление связано с наличием молекул-акцепторов электронов (например, кислорода), иногда же он выделяется в виде молекулярного водорода или гидрида металла (т. е. в виде H^-).

Так как реакции нуклеофильного замещения практически значительно менее важны, чем реакции электрофильного замещения, они и изучены несравненно слабее. Однако в теоретическом отношении они столь же важны.

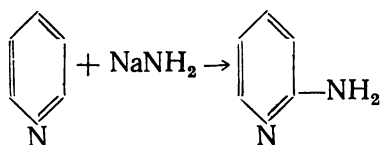
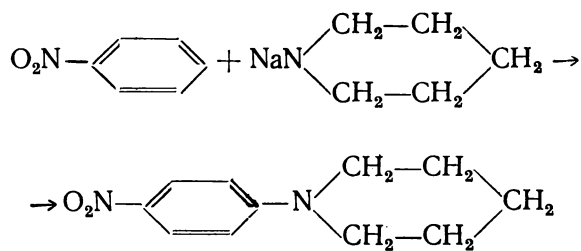
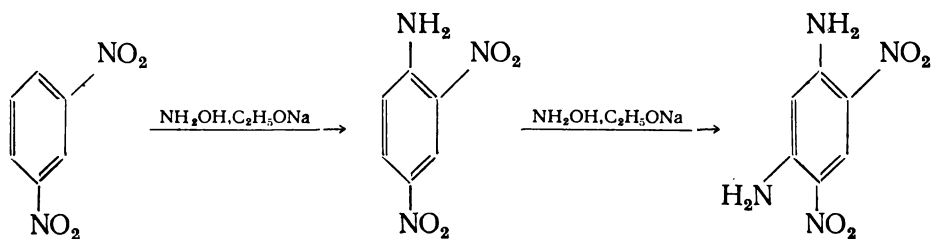
Ниже приведены примеры реакций нуклеофильного замещения.

Реакции гидроксирования

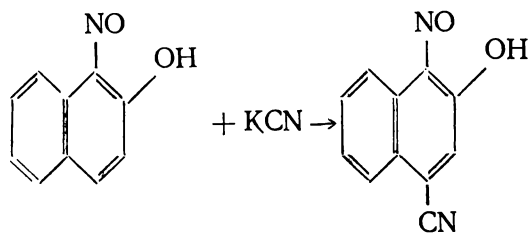
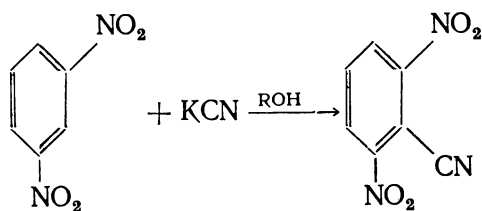




Реакции аминирования и амидирования

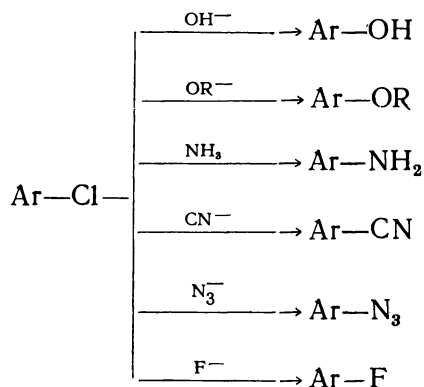


Реакция цианирования



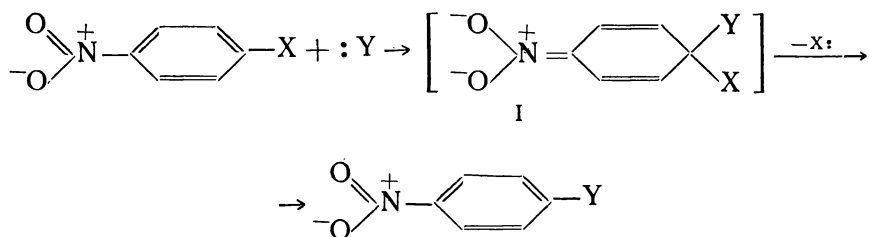
Кроме приведенных реакций нуклеофильного замещения водорода на гидроксил, аминогруппу и циан известно довольно большое число реакций, при которых замещается не водород, а какой-либо атом или группа атомов.

Наиболее изучены реакции замещения галоида под действием нуклеофильных реагентов:



Обычно реакции этого типа идут лишь в жестких условиях, однако если в *o*- или *n*-положениях по отношению к атому галоида имеются электронооттягивающие группы, галоид становится более реакционно-способным.

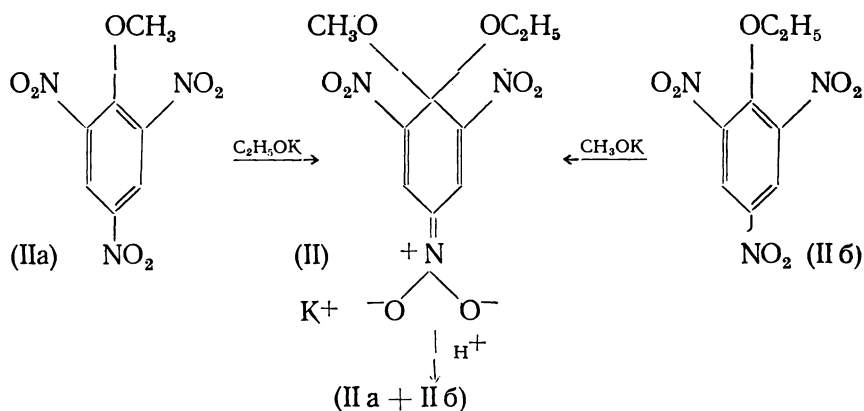
Бимолекулярный механизм. Реакции нуклеофильного замещения в ароматическом ряду типа гидролиза орто- и паранитрохлорбензолов протекают по бимолекулярному механизму.



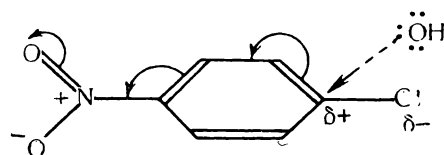
Кинетически это реакции второго порядка. Естественно задать вопрос, является ли (I) неустойчивым промежуточным соединением или же (I) это активированный комплекс в $\text{S}_\text{N}2$ -реакции?

Получение солей, анионы которых, по-видимому, весьма аналогичны структуре (I), показывает, что по крайней мере в некоторых случаях (а возможно, и во всех) структура (I) представляет собой промежуточное соединение.

Наиболее обычной солью подобного типа является соль (II), образующаяся при действии этилата калия на 2,4,6-тринитроанизол (IIa). Как показал Мейзенгеймер [61a], эта соль, по-видимому, идентична соли, образующейся в аналогичных условиях из метилата калия и 2,4,6-тринитрофенола (IIб) (соль II, полученная как одним, так и другим способом, при подкислении дает одну и ту же смесь нитрофиров IIa и IIб)



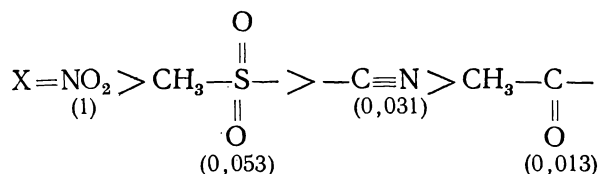
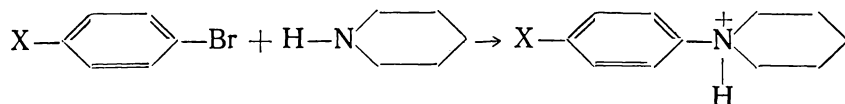
Причина повышения реакционной способности галоидопроизводных в реакциях S_N2 под влиянием электроотрицательных групп заключается в том, что заместитель II рода, например нитрогруппа, оттягивая электроны, главным образом от *о*- и *п*-углеродных атомов, увеличивает положительный эффективный заряд на углеродном атоме, связанном с галоидом:



В результате этого атака углеродного атома нуклеофильным реагентом, например гидроксил-ионом, облегчается.

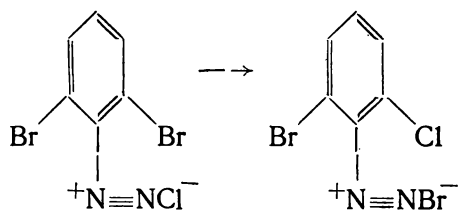
Нитрогруппа — сильнейший ориентант II рода, активирует S_N2 -реакции в ароматическом ряду в значительно большей степени, чем более слабые электроотрицательные группы, типа нитрильной или ацетильной.

Приведем для сравнения относительные скорости реакции пара-замещенных бромбензолов с пиперидином (скорость реакции *п*-нитробромбензола принята за единицу) [62]:

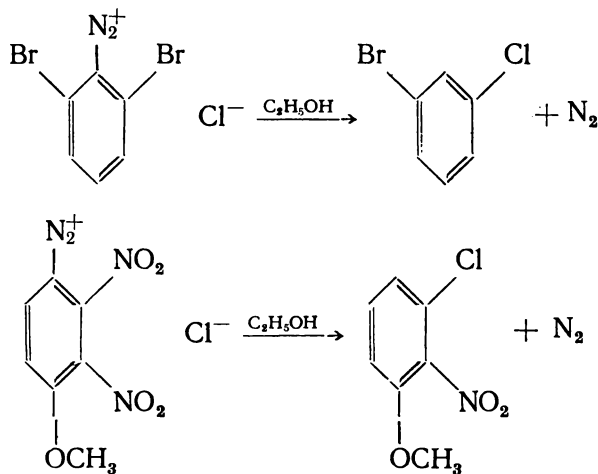


Очень сильное активирующее влияние на реакционную способность галоида оказывает диазогруппа. Так, хлориды 2,4-дибром- и 2,6-дибромфенилдиазониев уже при комнатной температуре в спирто-

вых растворах превращаются в бромиды хлорбромфенилдиазониев, например:

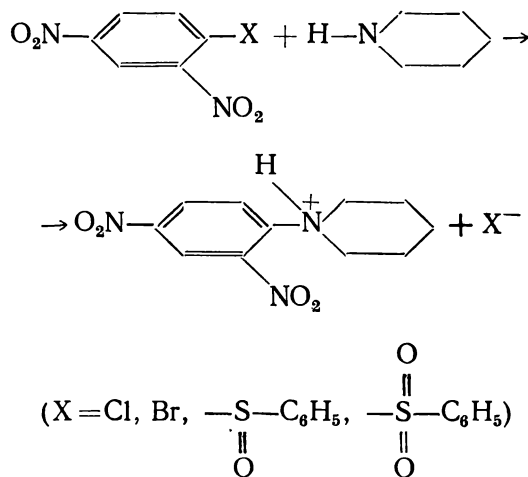


Такого рода реакции замещения могут сопровождаться выделением азота, например:



Следует, наконец, отметить, что скорость реакций бимолекулярного нуклеофильного замещения молекул $\text{Ar}-\text{X}$ не зависит существенным образом от природы заместителя X .

Так, при изучении кинетики реакции 2,4-динитросоединений с пиперидином [63]



было найдено, что динитросоединения, содержащие заместители Cl, Br и $-\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5$, реагируют почти с одинаковой скоростью; соединение, содержащее заместитель $-\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5$, реагирует в $\frac{2}{3}$ раза быстрее. Естественно, что если бы разрыв связи $\text{C}-\text{X}$ имел важное значение (как в мономолекулярных реакциях), то следовало бы ожидать большого различия в скоростях рассматриваемых реакций.

Энергии активации для реакций всех четырех соединений также приблизительно одинаковы, что указывает на аналогичный характер активационного процесса, не зависящего от природы заместителя X.

Таким образом, реакции бимолекулярного нуклеофильного замещения в ароматическом ряду имеют следующие характерные особенности:

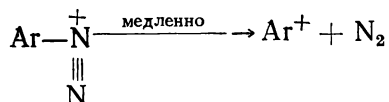
- 1) эти реакции кинетически второго порядка,
- 2) электронооттягивающие заместители, расположенные в орто- и паразположениях, ускоряют реакцию,
- 3) замещение протекает легче при действии более сильных нуклеофильных реагентов,
- 4) скорость реакции не зависит существенно от характера замещаемой группы X.

Мономолекулярный механизм. Известны случаи протекания реакций нуклеофильного замещения в ароматическом ряду по мономолекулярному механизму.

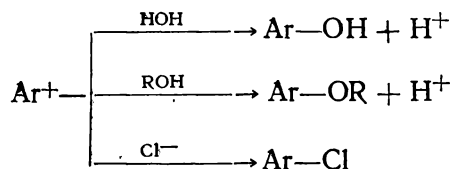
К ним, например, относится разложение катионов арилдiazония.

Разложение замещенных фенилдиазонийхлоридов в воде — реакция первого порядка [64]; скорость реакции (не считая солевого эффекта и эффекта растворителя) не изменяется при прибавлении спирта или аниона хлора.

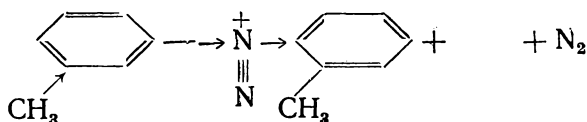
Медленной стадией, определяющей скорость реакции, является разрыв связи углерод—азот в катионе арилдiazония



Во вторую быструю стадию реакции арил-катион реагирует с нуклеофильным реагентом, образуя конечный продукт:

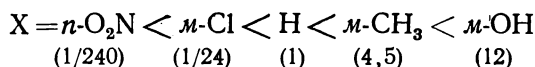


Очевидно, что распад арилдiazоний-катиона с образованием арил-катиона и азота должен облегчаться электронодонорными заместителями, например:



В этом случае не только облегчен гетеролитический разрыв связи $C\ddot{N} : N$, но и образуется более устойчивый (сравнительно с фенилом) арил-катион.

Понятно поэтому, почему электроотрицательные заместители, как правило, замедляют реакцию, а электроположительные ускоряют реакцию распада арилдiazониевых солей. Так, относительные скорости распада замещенных арилдiazонийхлоридов $XC_6H_4N_2Cl$ (в воде при 29°) [65] имеют следующие значения:



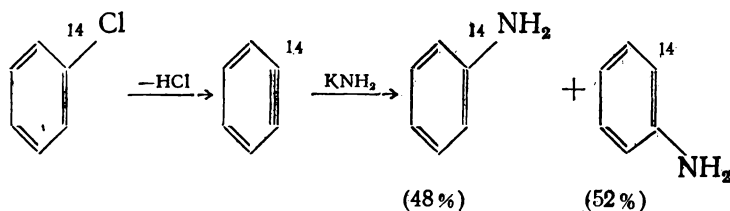
Вызывает, однако, затруднение объяснение того факта, что $p-OH$ и $p-CH_3O$ группы сильно замедляют скорость разложения арилдiazониевых солей.

Возможно, что в этих случаях в результате сопряжения повышается электронная плотность связи $C-N$ и она становится прочнее



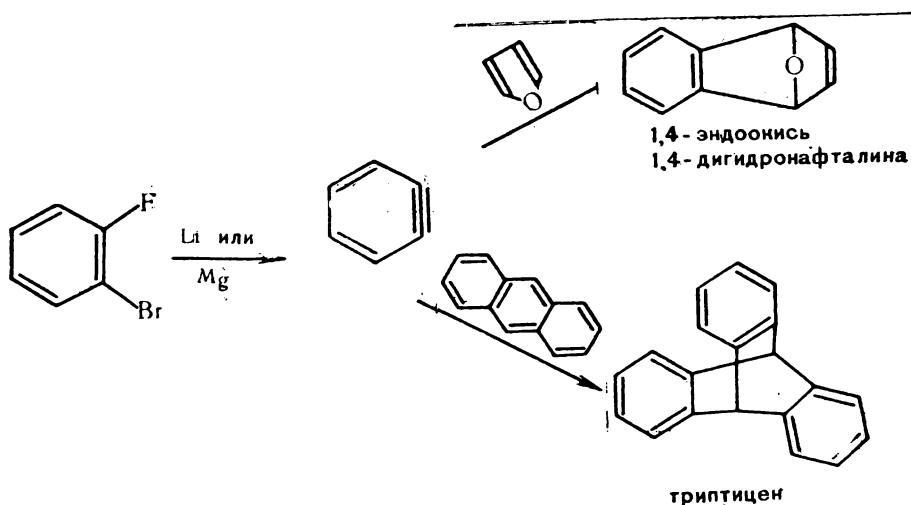
РЕАКЦИИ НУКЛЕОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ, ПРОТЕКАЮЩИЕ ЧЕРЕЗ СТАДИЮ ОБРАЗОВАНИЯ ДЕГИДРОБЕНЗОЛА (ЦИКЛОГЕКСАДИЕНИНА)

В 1953 г. Робертс с сотр. [66] установил, что при действии амида калия на хлорбензол, меченный радиоуглеродом C^{14} , образуются в приблизительно равных количествах анилина, меченные в положениях 1 и 2. Из рассмотрения полученных результатов авторы пришли к выводу, что первоначально из хлорбензола отщепляется молекула хлористого водорода и образуется дегидробензол (названный авторами «арином»), который затем присоединяет по тройной связи молекулу амида калия:



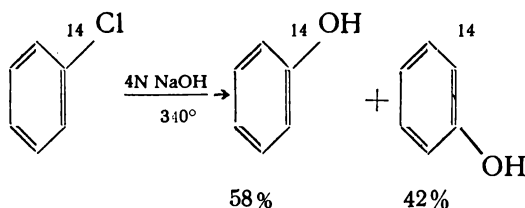
Виттиг, высказавший предположение о промежуточном возникновении дегидробензола при некоторых реакциях еще в 1940 г. [67], открыл в дальнейшем ряд интересных реакций, которые в известном смысле можно считать идентификацией дегидробензола.

Так, например, при реакции ортофторбромбензола с литием или магнием в присутствии фурана образуется аддукт дегидробензола с фураном, а именно 1,4-эндоксис 1,4-дигидронафталина [68]. В присутствии антрацена образуется триптицен [69]:



Промежуточное образование дегидробензола происходит в тех случаях нуклеофильного замещения, когда галоид в бензольном ядре не активирован каким-либо электроотрицательным заместителем (например, орто- или паранитрогруппой), а сама реакция идет в жестких условиях.

Доказано, например, что процесс промышленного получения фенола из хлорбензола также идет через стадию дегидробензола [70, 71]. Это, в частности, следует из результатов изучения реакции хлорбензола, меченного C^{14} [70]:



Любой из трех изомерных хлортолуолов при гидролизе превращается в смесь крезолов одинакового состава [72]. Очевидно, что и в этом случае реакция протекает через общий промежуточный продукт — дегидротолуол.

Промежуточным образованием соединений типа дегидробензола можно объяснить протекание гидролиза в щелочной среде изомерных орто-, мета- и параклорфенолов с образованием во всех случаях исключительно резорцина. Вероятно, аналогичным образом орто- и парабензолдисульфокислоты превращаются в резорцин при щелочном плавлении.

Следует иметь в виду, что до настоящего времени не удалось ни изолировать дегидробензол, ни получить прямого доказательства его существования с помощью физических методов.

Все доказательства пока еще являются только косвенными.

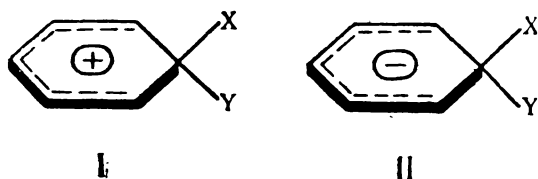
В заключение отметим, что область реакций, протекающих с промежуточным образованием дегидробензола, довольно узкая. Это

область реакций нуклеофильного замещения, протекающих в жестких условиях, когда в молекулах реагирующих веществ нет активирующих групп, подобно NO_2 и т. п.

ПРОСТРАНСТВЕННЫЕ ФАКТОРЫ. ОРИЕНТАЦИЯ В БЕНЗОЛЬНОМ КОЛЬЦЕ И КОПЛАНАРНОСТЬ МОЛЕКУЛ

Сtereoхимия реакций замещения у ароматического атома углерода не может быть изучена методами, применяемыми для тетраэдрического и олефинового атомов углерода.

Тем не менее можно предполагать, что пространственное строение активированных комплексов I и II в случае реакций электрофильного и нуклеофильного замещения в бензольном кольце соответственно имеет следующий вид:



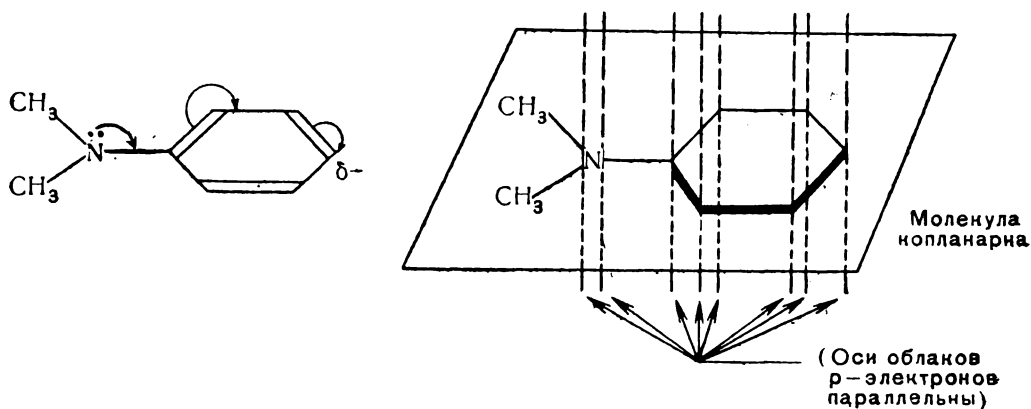
Конфигурация атома углерода, являющегося реакционным центром, близка к тетраэдрической [73, 74].

В случае свободнорадикального замещения наши знания значительно более скудны и не позволяют предложить общую модель переходного состояния.

Ранее указывалось (стр. 462), что одной из особенностей строения ароматических молекул является их копланарность, а следовательно, параллельность осей π -электронов.

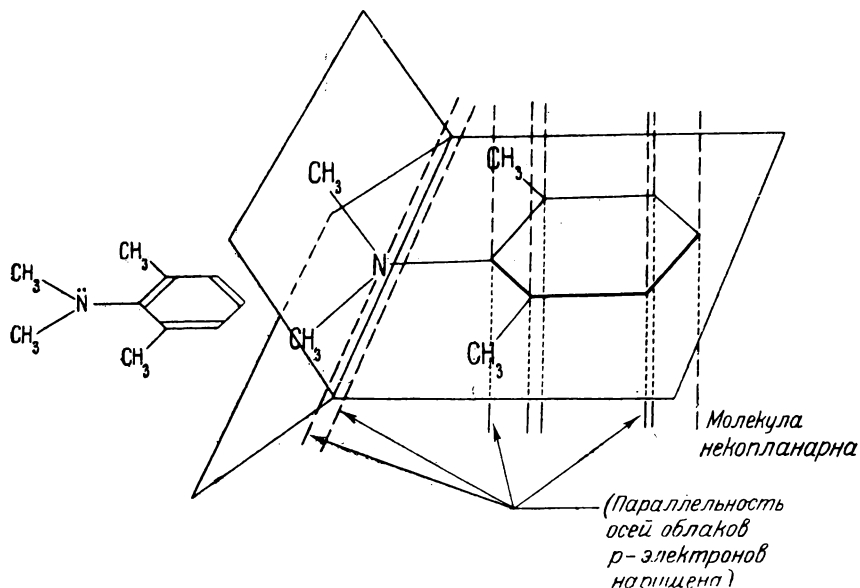
Наличие копланарности является также непременным условием ориентирующего влияния на ароматическое кольцо заместителей, обладающих p -электронами при реакциях электрофильного и нуклеофильного замещения*.

Известна, например, высокая реакционная способность n -положения диметиланилина по отношению к электрофильным реагентам:



* Для радикального замещения вопрос не изучен.

Если, однако, в *о*-положения к диметиламинной группе ввести две метильные группы, то такой диметилксилидин уже не реагирует с азотистой кислотой, диазосоединениями или альдегидами:

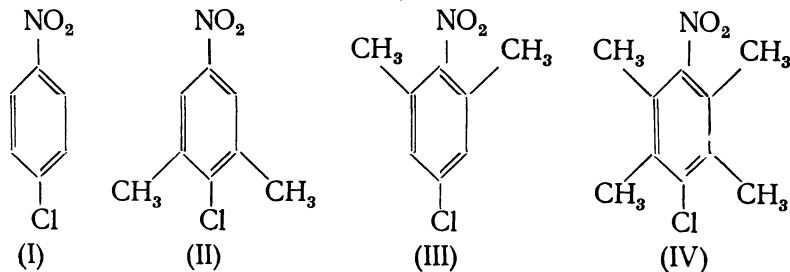


Причина заключается в том, что в плоской молекуле диметиланилина ничто не препятствует осям облаков *p*-электронов, находящихся у азота, расположиться параллельно осям облаков π -электронов бензольного кольца. В молекуле диметилксилидина ортометильные группы препятствуют плоскому расположению молекулы, а следовательно, нарушают параллельность осей *p*-электронов азота и π -электронов бензольного кольца. Ориентирующее действие диметиламинной группы при этом как бы выключается и бензольное кольцо становится неспособным к нитрозированию, азосочетанию и тому подобным реакциям, как и в незамещенном бензоле.

Известно, что атом хлора в бензольном ядре мало подвижен в реакциях нуклеофильного замещения, а нитрогруппа, находящаяся в *о*- или *п*-положениях, увеличивает подвижность хлора.

Однако пространственные препятствия, вызывающие нарушение копланарности и выключение действия нитрогруппы, могут существенно изменить эту картину.

Так, например, в молекулах хлорнитробензола (I) и хлорнитроксилола (II) ничто не препятствует расположению нитрогруппы в одной плоскости с бензольным кольцом:



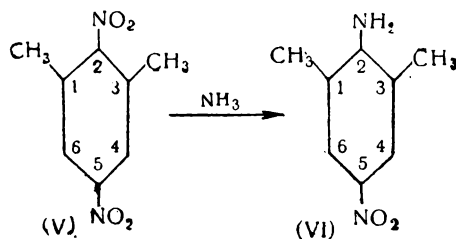
В результате влияния нитрогруппы хлор подвижен в обоих соединениях.

В изомерном хлорнитроксидоле (III), а также в хлорнитродуроле (IV) нитрогруппа выведена из плоскости бензольного кольца двумя соседними метильными группами.

Здесь влияние нитрогруппы не сказывается и хлор становится так же мало подвижен, как и в хлорбензоле.

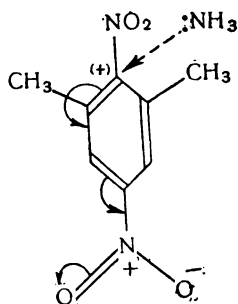
Нарушение копланарности молекулы в результате пространственных препятствий и связанное с этим выключение ориентирующего действия заместителей иногда приводит к весьма интересным, на первый взгляд аномальным, результатам.

Так, например, при нагревании 2,5-динитро-*м*-ксилола (V) в запаянной трубке с водным аммиаком на аминогруппу замещается нитрогруппа в положении 2, в результате чего образуется нитроксилидин (VI):



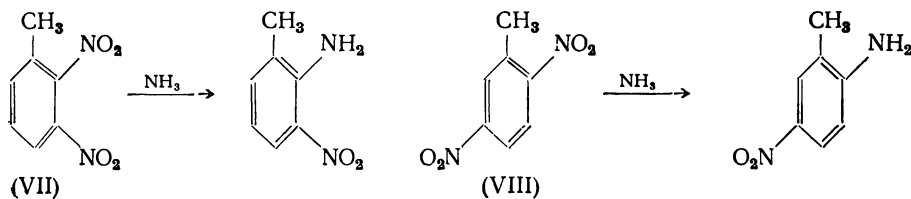
Казалось бы, замещению должна подвергаться нитрогруппа в положении 5, так как нитрогруппа в положении 2 пространственно блокирована двумя ортометильными группами. Кроме того, метильные группы должны оказывать дезактивирующее действие на ортоположение при нуклеофильном замещении.

Однако если учесть, что нитрогруппа в положении 5 находится в плоскости бензольного кольца, а нитрогруппа в положении 2 выведена из этой плоскости, все становится понятным. Ориентирующее влияние последней нитрогруппы выключено, в то время как нитрогруппа в положении 5 активирует замещение в параположение, навводя на парауглеродном атоме положительный заряд:



В результате этого нуклеофильное замещение идет в положение 2.

По аналогичным причинам в 2,3-динитротолуоле (VII) и в 2,5-динитротолуоле (VIII) при действии водным аммиаком преимущественно замещаются нитрогруппы в положении 2

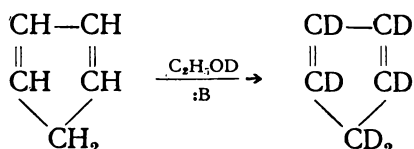


В обеих этих реакциях замещаемая группа находится в орто- или паразположении к нитрогруппе, встречающей меньше препятствий для расположения в плоскости бензольного кольца.

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ НЕБЕНЗОИДНЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛ-АНИОН

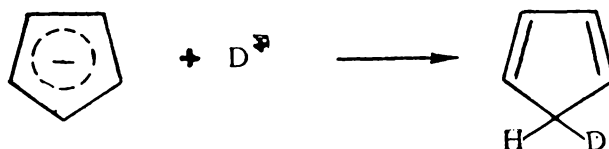
Циклопентадиен с большой легкостью способен обменивать все шесть атомов водорода при реакции с дейтерозетиловым спиртом в щелочной среде [75]



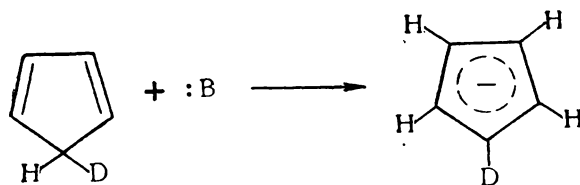
Это явление объясняется тем, что вначале под действием основания из циклопентадиена образуется циклопентадиенил-анион:



Циклопентадиенил-анион легко присоединяет дейтерон, образуя дейтеросодержащий циклопентадиен:



Последний под действием основания отщепляет протон, образуя дейтерированный циклопентадиенил-анион:

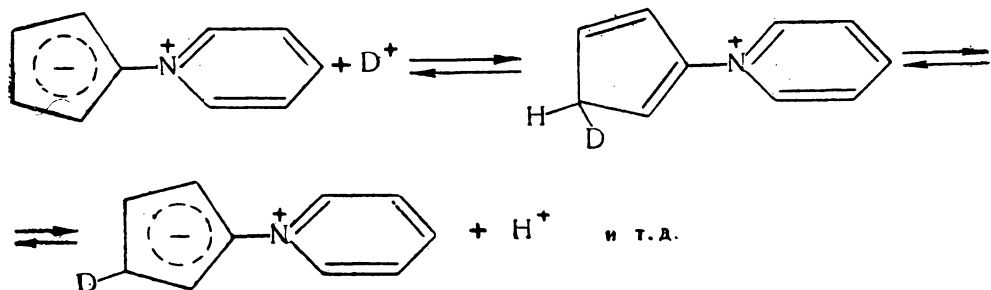


Многочисленное повторение этих актов приводит к полному обмену атомов водорода в циклопентадиене на дейтерий.

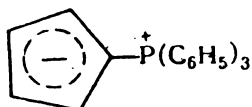
Эта реакция является хорошим химическим подтверждением равноценности всех атомов углерода в циклопентадиенил-анионе.

В нейтральных и слабокислых средах циклопентадиен в реакцию дейтерообмена не вступает, так как в этих условиях невозможно образование циклопентадиенил-аниона.

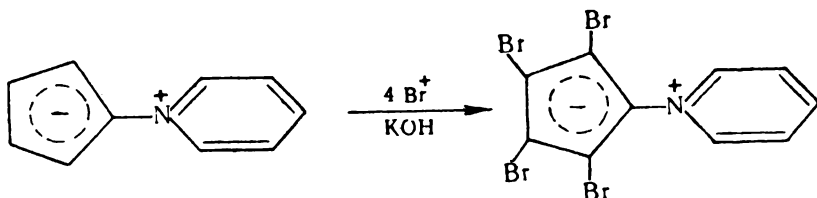
В молекулах илидов, где цикlopentadiенил-анион имеется в готовом виде, обмен водорода на дейтерий в пятичленном кольце происходит не только в щелочной, но и в нейтральной и слабокислой средах [76]:



Столь же легко вступает в реакцию дейтерообмена трифенилфосфонийциклопентадиенилид

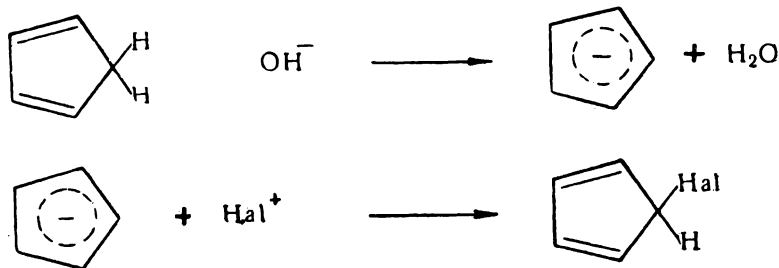


Легкость атаки электрофильными реагентами цикlopentadiенильного кольца илидов наглядно проявляется в реакции пиридинциклопентадиенилида с щелочным раствором бромноватистокислого калия:

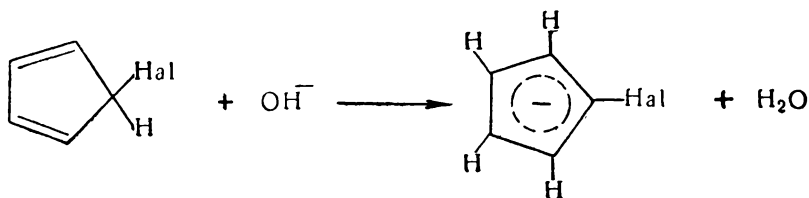


Все четыре атома водорода замещаются на атомы брома [76]. Следует отметить, что и сам цикlopentadiен при действии на него солей хлорноватистой и бромноватистой кислот в щелочной среде легко замещает все шесть атомов водорода на галогид [77].

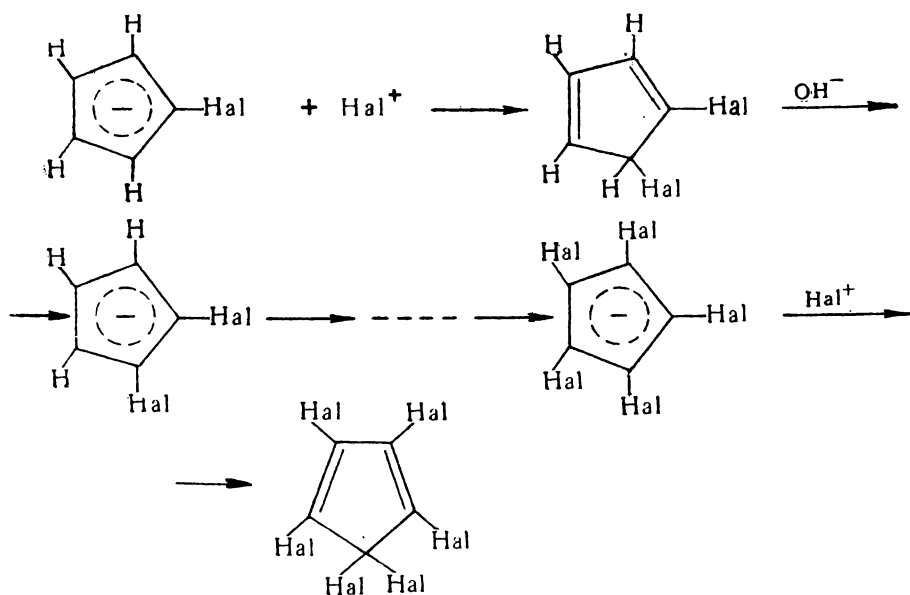
Вероятно, в этом случае первым актом реакции является образование цикlopentadiенил-аниона, который затем атакуется положительно заряженным ионом галоида с образованием монозамещенного цикlopentadiена:



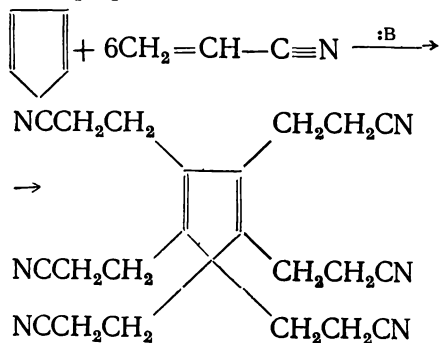
Галоидзамещенный цикlopentadiен, взаимодействуя со щелочью, образует галоидзамещенный цикlopentadiенил-анион:



Последний вновь атакуется галоидом. Многократное повторение этих актов приводит к образованию гексагалоидзамещенных цикlopentadiенов:



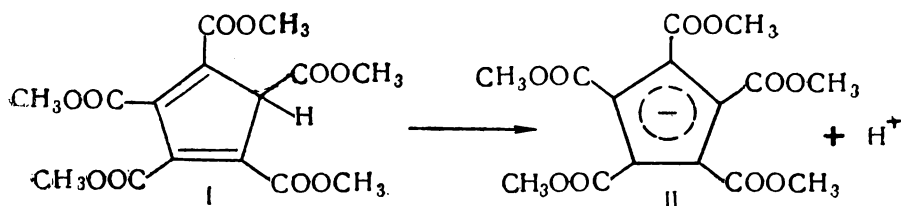
Аналогичным образом можно объяснить легко идущую реакцию между цикlopentadiеном и акрилонитрилом (в диоксане при 20° в присутствии основания), в результате которой образуется гекса-(2-цианоэтил)-циклопентадиен [78]:



Из приведенных выше примеров ясно, что цикlopentadiенил-анион легко реагирует с электрофильными реагентами. Отметим, кроме того, что цикlopentadiен легко сульфруется пиридинсульфотриоксидом, меркурируется сулемой в метиловом спирте, азосочетается с диазотированным 2,4-динитроанилином.

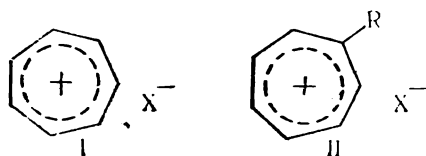
Большая склонность цикlopentadiенил-аниона к реакциям с электрофильными реагентами приводит к тому, что он не может быть получен в высоких концентрациях в протонных растворителях типа воды и спирта, так как он отнимает протон от молекулы растворителя, превращаясь в цикlopentadiен. Однако, как было видно ранее, цикlopentadiенил-анион может существовать в стабилизированном виде в молекулах илидов.

Устойчивость цикlopentadiенил-аниона возрастает с замещением атомов водорода пятичленного кольца на электронооттягивающие группы. Так, например, вещество I по своей силе, как кислота, превосходит соляную кислоту, так как при диссоциации I образуется чрезвычайно устойчивый анион II [79]:



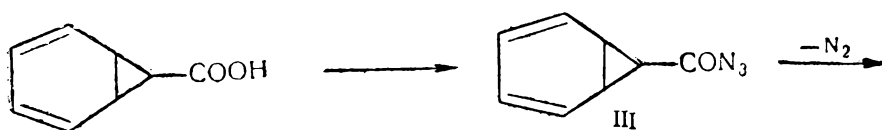
ТРОПИЛИЙ-КАТИОН

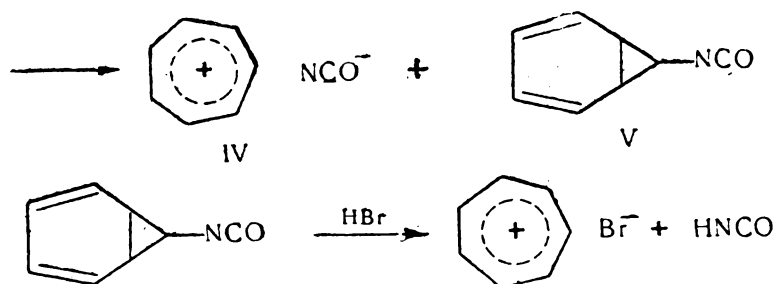
Известно несколько способов получения семичленной ароматической системы тропилия:



Впервые бромистый тропилий был получен в 1954 г. Дёрингом и Ноксом путем отщепления бромистого водорода от дибромциклогептадиена (см. стр. 464).

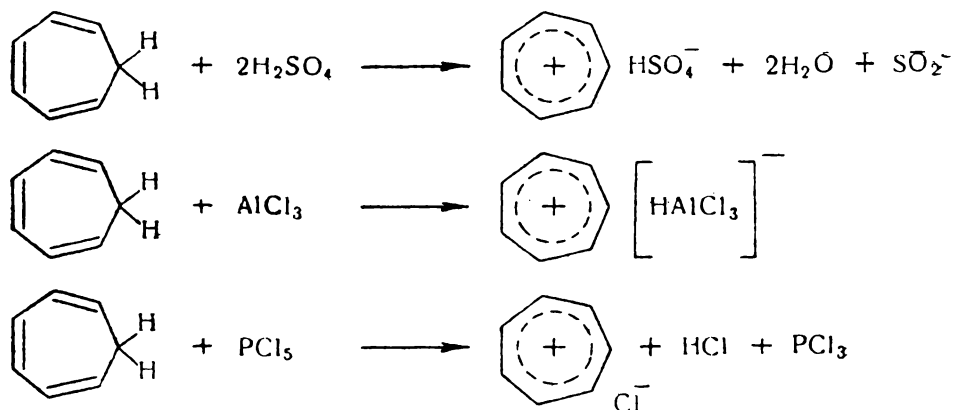
Позже был разработан способ, основанный на легкой изомеризации норкарадиеновой системы. При перегруппировке Курциуса азида норкарадиенкарбоновой кислоты III образуется изоцианат тропилия IV, наряду с ковалентным цианатом V, последний может быть превращен в бромистый тропилий при действии бромистого водорода [80]:





Группа методов синтеза тропилиевых соединений основана на том, что циклогептатриен (тропилиден) легко отдает гидрид-ион с образованием устойчивой системы тропилия.

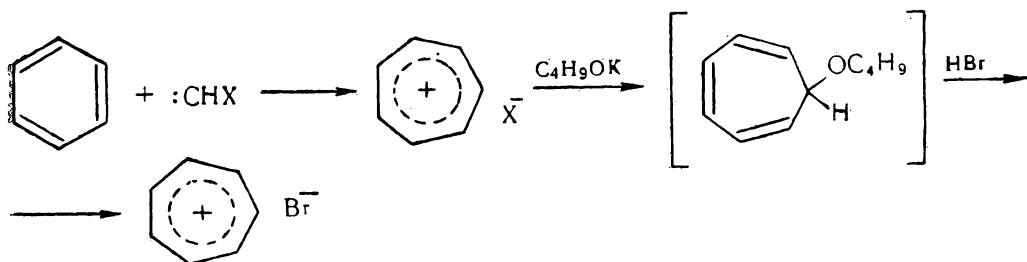
Для отрыва гидрид-иона могут быть использованы различные льюисовские кислоты [81]:



Удобно применять для получения солей тропилия также реакцию между гептагидротриеном и трифенилгалогидметанами, в растворителях с высокой ионизирующей способностью [82]:



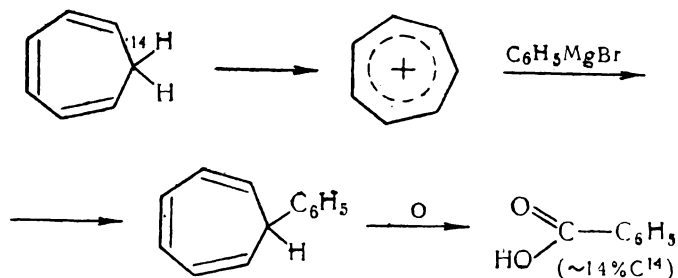
В последнее время тропилий был получен при реакции моногалогидкарбенов с бензолом [83]. При действии *трет*-бутилата калия на CH_2Cl_2 , CH_2Br_2 или CH_2J_2 в среде бензола с последующей обработкой бромистым водородом во всех случаях образуются небольшие количества бромистого тропилия:



Равноценность всех атомов углерода в катионе тропилия была доказана следующим путем [84].

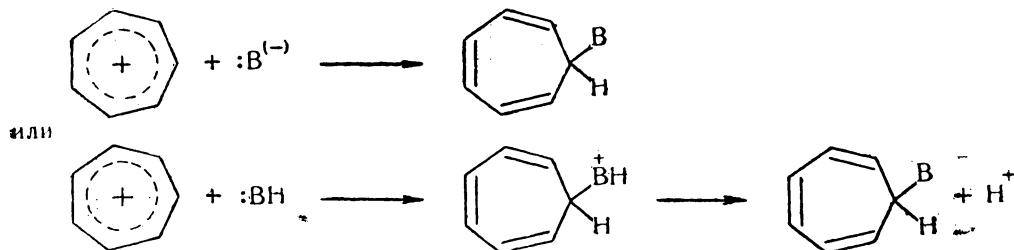
Циклогептатриен, меченный C^{14} по метиленовому звену, двумя различными способами (присоединением Br_2 с последующим отнятием 2HBr и действием PCl_5) был превращен в бромистый тропилий.

К бромистому тропилию присоединен фенилмагницийбромид. Полученный фенилтропилиден окислен до бензойной кислоты. При этом оказалось, что бензойная кислота (ее карбоксильная группа) в пределах ошибки опыта содержит $1/7$ от исходного количества радиоуглерода C^{14} .

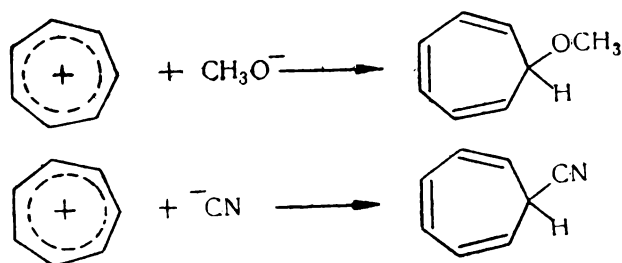


Реакции солей тропилия с нуклеофильными реагентами. Ион тропилия, в отличие от большинства других ионов карбония, вполне устойчив и его реакции, доступные прямому изучению, в известной степени могут служить удобными модельными реакциями ионов карбония вообще.

Важнейшим свойством иона тропилия, как и других ионов карбония, является его электрофильность, т. е. способность реагировать с нуклеофильными реагентами по следующей схеме:

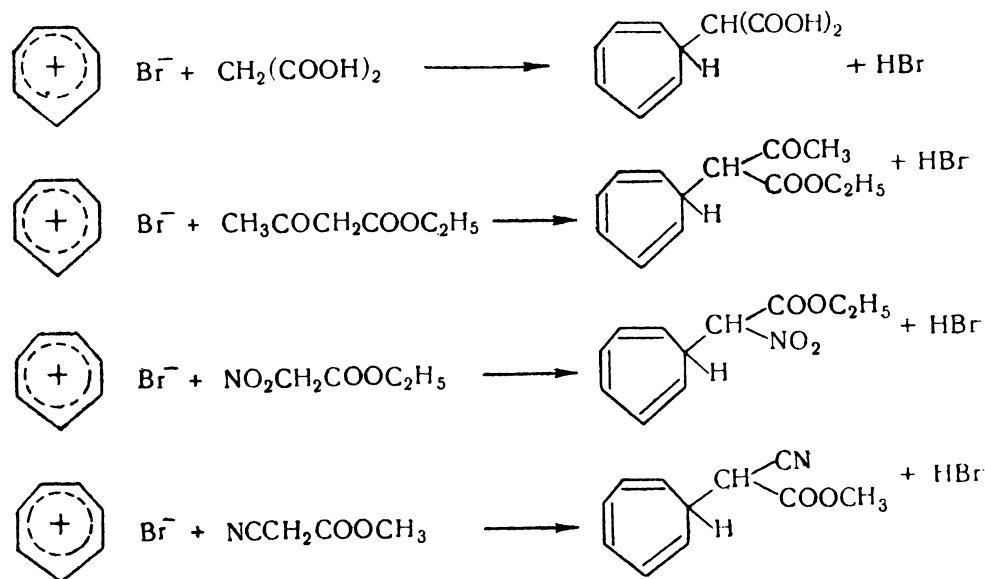


Так, например, при действии на соли тропилия метилата натрия образуется 7-метокситропилиден, а при действии цианистого калия — 7-цианотропилиден [85, 86]:

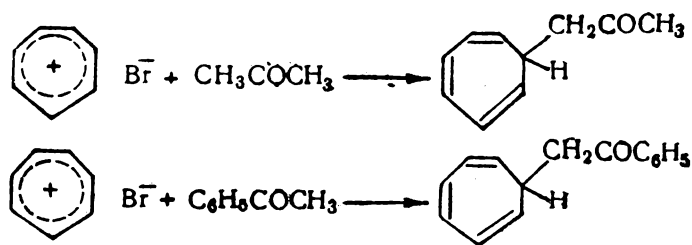


Соли тропилия весьма активны в реакциях алкилирования соединений, содержащих подвижные атомы водорода [87].

Так, малоновая кислота, ацетоуксусный эфир, цианоуксусный эфир и нитроуксусный эфир быстро реагируют с солями тропилия уже при комнатной температуре. Во всех случаях были получены соответствующие продукты замещения одного атома водорода на циклогептатриенильный остаток



Кетоны, содержащие одну карбонильную группу без активирующих заместителей (ацетон, ацетофенон), вступают в реакцию тропилирования в значительно более жестких условиях. При продолжительном нагревании кетонов с бромистым тропилием происходит замещение α -водородного атома с образованием монозамещенного продукта



Введение второй карбонильной группы сильно активует молекулу. Так, например, ацетилацетон быстро реагирует с солями тропилия уже на холоду.

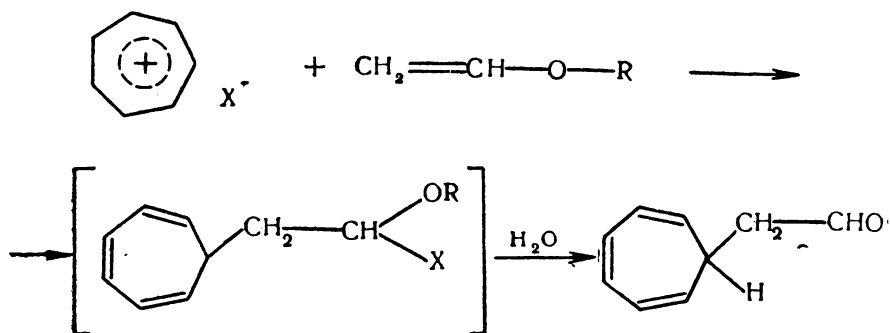
Как известно, обычно при проведении реакций алкилирования требуются катализаторы (например, галогениды металлов, способствующие промежуточному образованию карбониевых ионов). В солях тропилия карбониевый ион существует в готовом виде и поэтому дополнительной активации не требуется.

Реакция «тропилирования» применима и к ароматическому ряду, если в качестве исходных ароматических веществ брать такие, в молекулах которых ядра активированы сильными ориентантами 1-го рода (фенол, гидрохинон, α - и β -нафтолы, флороглюцин) [88].

Одним из свойств алифатических ионов карбония является способность атаковать двойную связь ненасыщенных соединений с образованием продуктов присоединения или полимеризации.

Ион тропилия менее реакционноспособен, и поэтому он не реагирует с непредельными соединениями, содержащими неактивированную двойную связь.

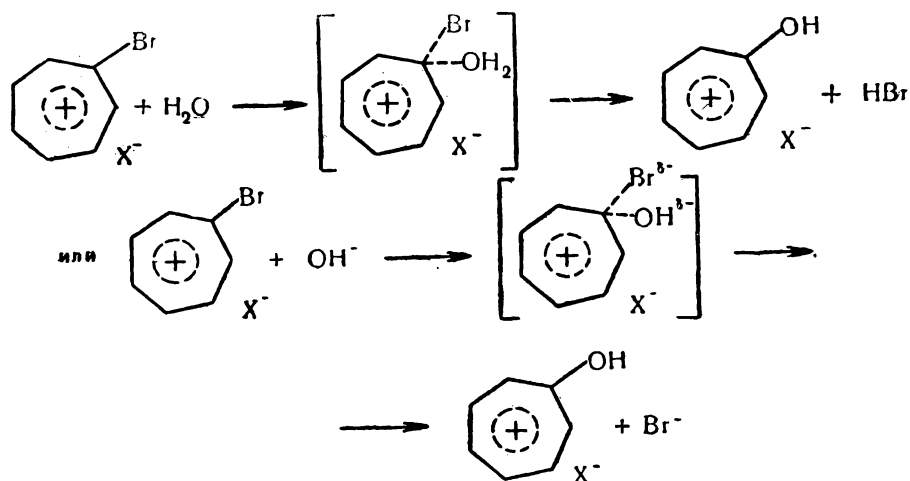
Однако виниловые эфиры даже на холоду вступают в реакцию с солями тропилия:



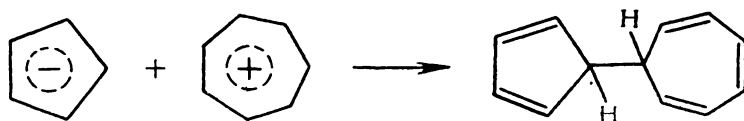
Выше приведены примеры реакций катиона тропилия с нуклеофильными реагентами, в результате которых образуются продукты присоединения атакующего реагента к тропилиевой системе.

Однако известны реакции и нуклеофильного замещения в тропилиевом ядре [89, 90]. Так, например, соли хлортропилия или бромтропилия при действии воды очень легко обменивают атом галоида на оксигруппу.

Механизм этой реакции, по-видимому, заключается в нуклеофильной атаке ядра тропилия молекулой H_2O или OH^- -анионом с одновременным отщеплением HBr или HBr^- .

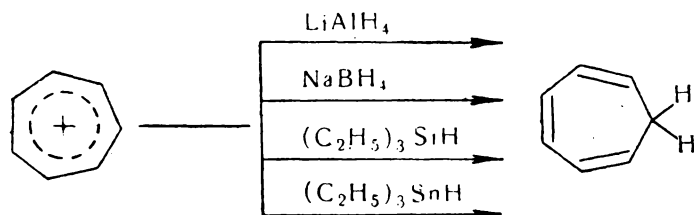


Интересная реакция протекает при действии солей тропилия на циклопентадиенилнатрий или циклопентадиениллитий [89, 90]. При этом образуется не ионная соль $C_5H_5^- \cdot C_7H_7^+$, но ковалентное соединение — 7-циклопентадиенил-циклогептатриен-1,3,5 с дипольным моментом 0,6 D.

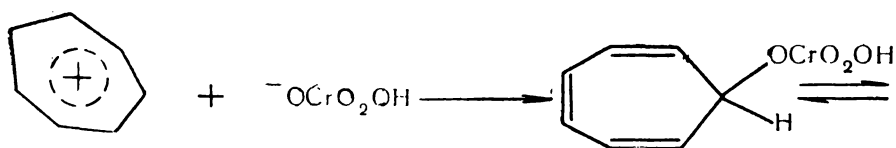


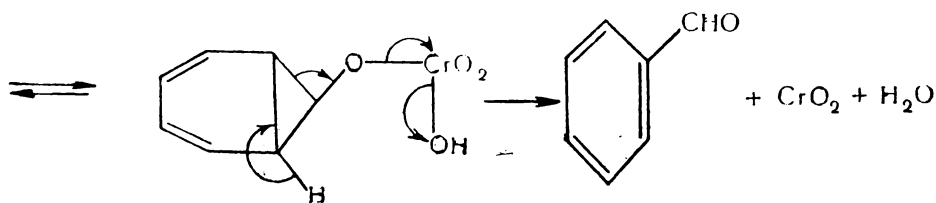
Образование ковалентной, а не ионной связи становится понятным, если учесть, что циклопентадиен — чрезвычайно слабая кислота (константа диссоциации на много порядков меньше 10^{-5}).

Тропилий энергично восстанавливается до циклогептатриена под действием таких сильных доноров гидрид-ионов, как алюмогидрид лития, боргидрид натрия, а также способен отрывать гидрид-ион от триэтилсилана и триэтилстаннана [91]:

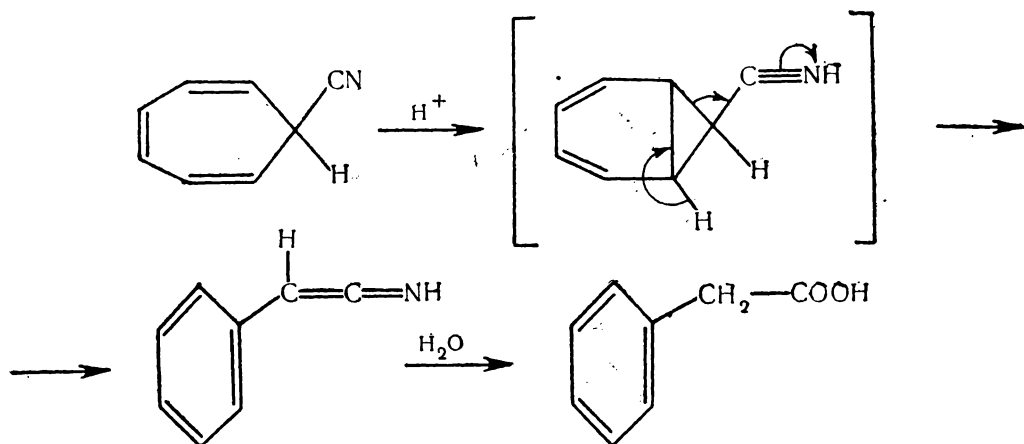


Перегруппировки тропилиевой системы в бензольную. Соль тропилия при действии окислителей (H_2CrO_4 , Ag_2O) превращается в бензальдегид. Предложен следующий механизм этой реакции [85]:





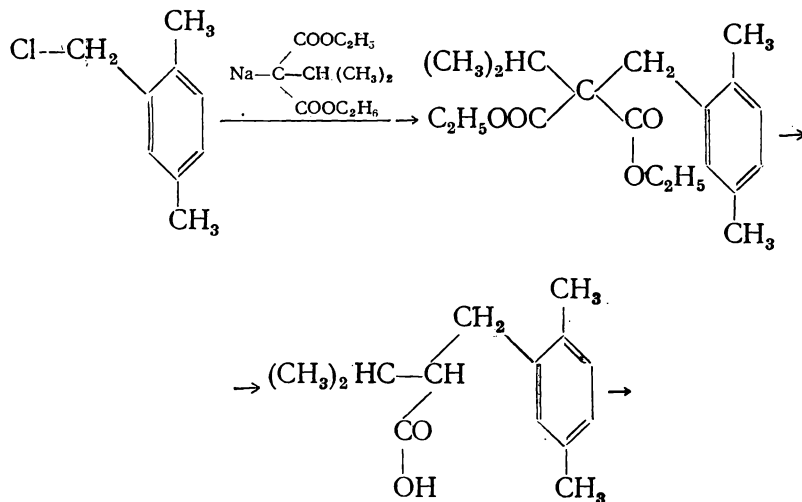
Аналогичная перегруппировка происходит при омылении цианистого тропилия в кислой среде [92]

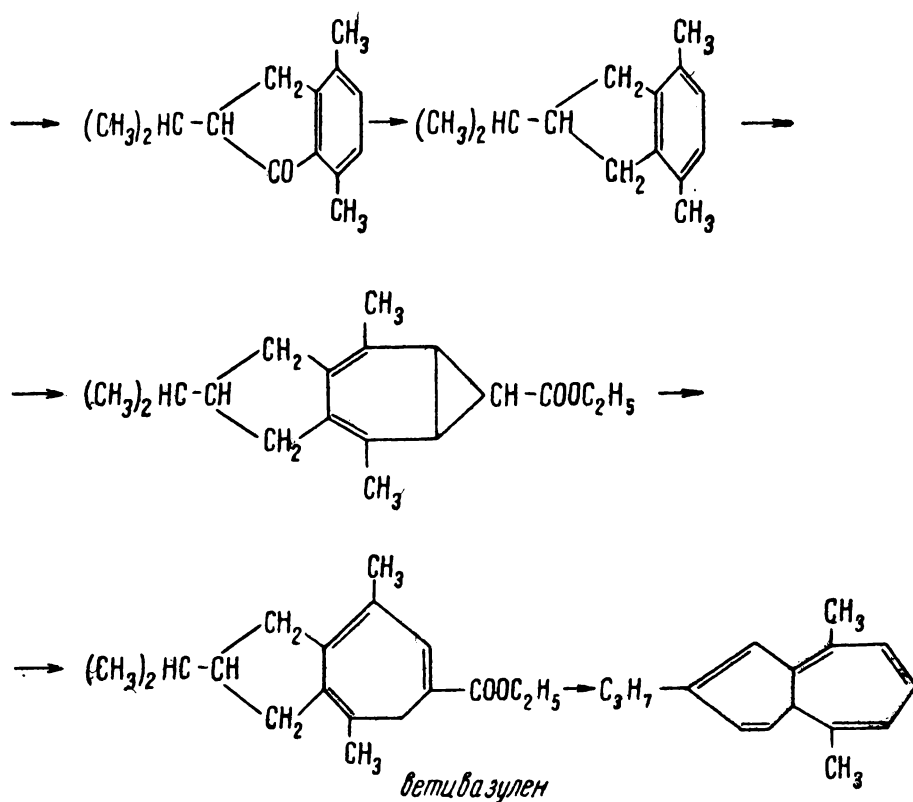


При действии на соли тропилия перекиси водорода происходит элиминирование одного атома углерода с образованием бензола [93].

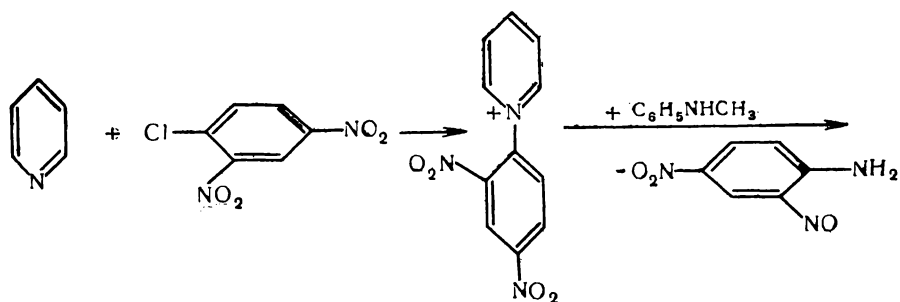
АЗУЛЕНЫ

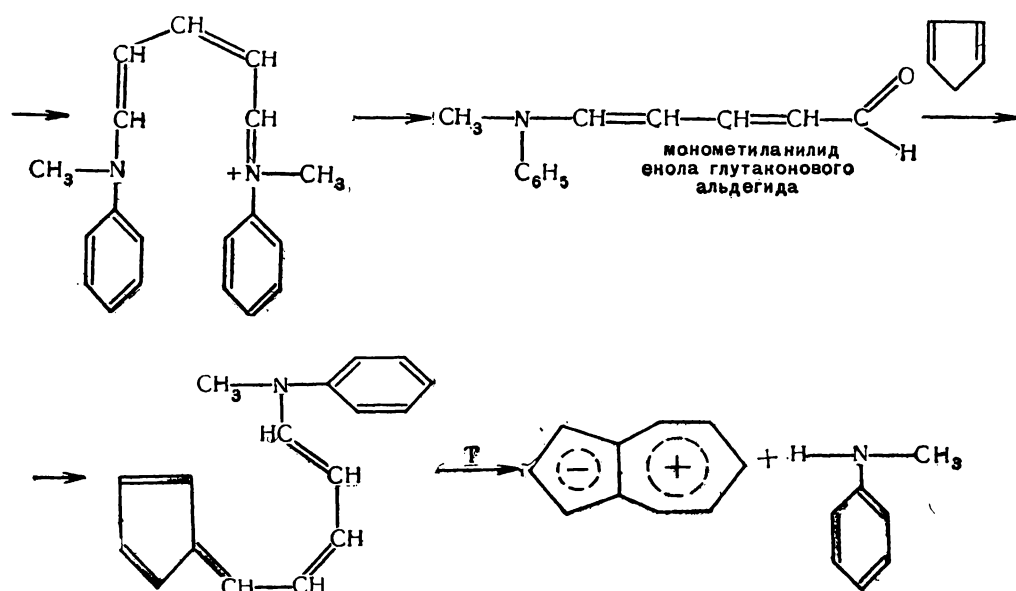
Разработан ряд методов синтеза азуленов. Так, например, ветив-азулен может быть получен из 2-хлорметил-*n*-ксилола и натрийизопропилмалонового эфира по следующей схеме:



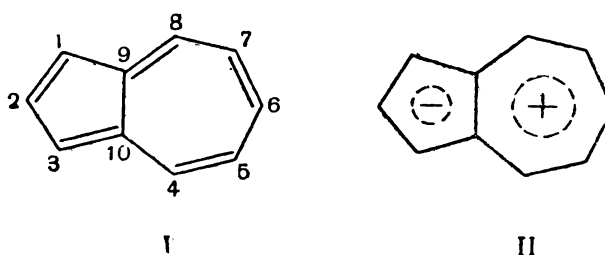


Удобным путем получения азуленов является метод, разработанный Циглером и Хафнером [94]. По этому методу продукт присоединения 2,4-динитрохлорбензола к пиридину обрабатывают N-метиланилином, в результате чего образуется метиланилид глутаконового альдегида, который далее превращается в монометиланилид енола глутаконового альдегида. Последний, реагируя с циклопентадиеном, дает с количественным выходом производное фульвена, из которого при нагревании в вакууме образуется азулен с 60%-ным выходом





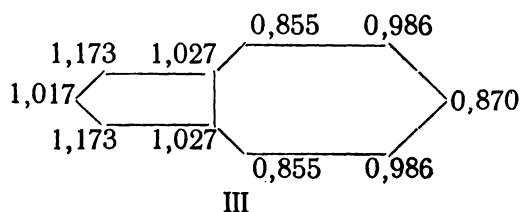
Выше указывалось (стр. 465), что строение азулена, по-видимому, несколько лучше отражается формулой (II), чем формулой (I), хотя



по-видимому, полного разделения зарядов и нет, так как азулен во многом обнаруживает свойства ненасыщенного соединения. О ненасыщенном характере азулена свидетельствует и его темно-синяя окраска.

Однако частичное разделение зарядов обуславливает некоторые ароматические свойства азулена.

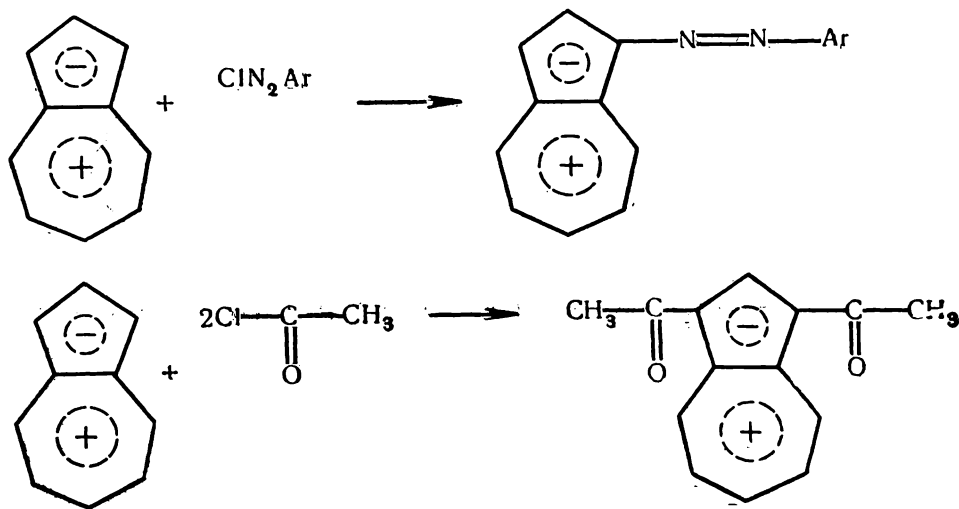
Данные квантовомеханического расчета показывают, что в молекуле азулена имеется следующее распределение π -электронной плотности (плотность π -электронов в формуле (III) больше единицы указывает на отрицательный заряд атома, меньше единицы — на положительный заряд).



Исходя из этой картины распределения π -электронной плотности было высказано предположение, что электрофильное замещение в азуленах будет протекать в положение 1, нуклеофильное же и радикальное — в положение 4.

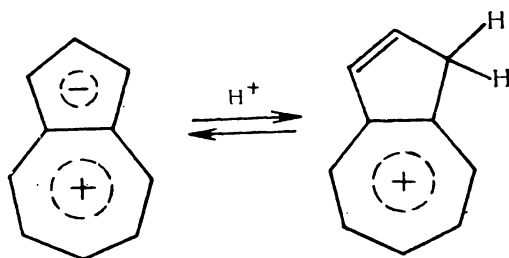
Действительно, «циклопентадиенильный» характер азуленов проявляется в большой легкости протекания реакций электрофильного замещения в пятичленном кольце. Реакции эти протекают легче, чем для изомерного азулену нафталина. Первый заместитель всегда вступает в положение 1, второй — в положение 3.

Так, при реакции с диазосоединениями образуются 1-арил-азозамещенные азулены, а ацелирование азулена по Фриделю—Крафтсу приводит к 1,3-диацетильному производному:



При нитровании азулена в мягких условиях (нитрат меди в уксусном ангидриде) получается 1-нитроазулен, а при действии азотной кислоты в уксусном ангидриде — смесь 1-нитро- и 1,3-динитроазулена. Диоксансульфотриоксид легко сульфирует азулен с образованием 1-азулен-1-сульфокислоты.

Свойства азулена как производного аниона циклопентадиенила проявляются в его способности присоединять протон: азулен растворяется в минеральных кислотах с переходом окраски в желтую



Возникающий азулениевый катион представляет собой по существу замещенный тропилиевый ион и поэтому обладает поглощением, значительно отличающимся от поглощения (в ультрафиолетовой обла-

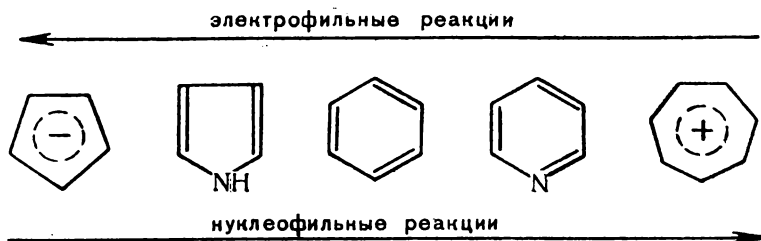
сти) азулена $\lambda_{\text{макс}}$ 580 м μ) и в то же время одинаковым с поглощением бензотропилия ($\lambda_{\text{макс}}$ 352 м μ).

По основности азулен приближается к *o*-нитроанилину (pK' 0,55 в HCOOH).

Значительно менее электрофильных реакций изучены реакции нуклеофильного замещения в семичленное кольцо молекулы азулена.

Известно, что металлоорганические соединения способны присоединяться к молекуле азулена [95]. Первый радикал из молекулы металлоорганического соединения R—Me вступает в положение 4, второй — в положение 8, т. е. в места с наименьшей электронной плотностью.

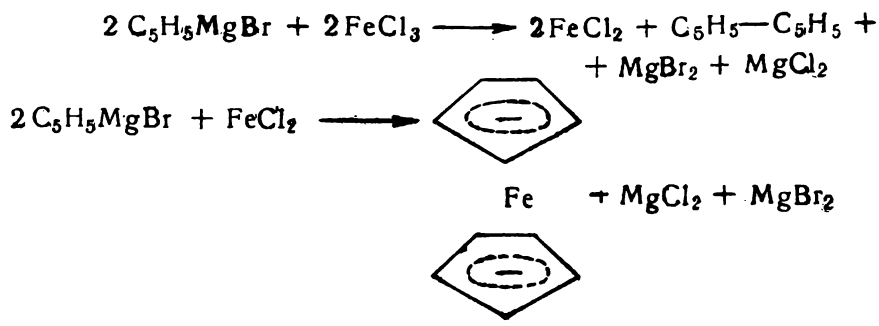
При сравнении реакционной способности рассмотренных ароматических систем (5, 6 и 7-членных карбоциклических и гетероциклических) по отношению к электрофильным реагентам и нуклеофильным реагентам видно, что они располагаются в следующий ряд по возрастанию реакционной способности в реакциях с электрофильными реагентами: циклопентадиенилий-анион > пиррол и аналогичные пятичленные гетероциклы > бензол > пиридин > тропилий. Ряд возрастания реакционной способности при реакциях с нуклеофильными реагентами будет, естественно, обратным



ДИЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛЬНЫЕ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ *

Дициклопентадиенилжелезо (ферроцен) и некоторые другие дициклопентадиенильные производные переходных элементов необычайно устойчивы. Несмотря на большую формальную ненасыщенность, для них неизвестны реакции присоединения. Для самого ферроцена найден широкий круг реакций электрофильного замещения водорода, типичных для ароматических систем.

Удобным методом синтеза дициклопентадиенильных металлоорганических соединений является взаимодействие бромистого циклопентадиенилмагния с галоидным металлом (в среде эфира или смеси эфира с бензолом), например:



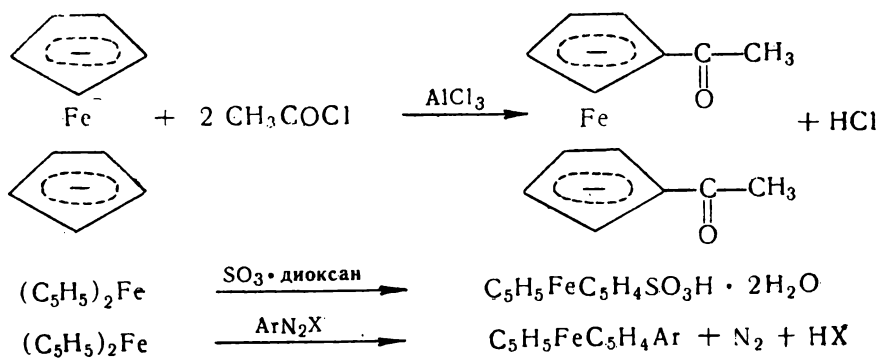
* Обзоры см. [96].

Вместо бромистого циклопентадиенилмagnия в некоторых случаях (Fe, Ti, V, Mo, W и Mn) был использован циклопентадиенилнатрий (или литий). В некоторых случаях вместо галогенидов металлов берут ацетилацетонаты металлов (Ni, Co, Ru, Rh, Ir).

Электронная структура дициклопентадиенильных производных представляет большой интерес с точки зрения понимания причин, обуславливающих появление ароматических свойств [97]. Об электронной структуре ферроцена см. стр. 61.

Ферроцен отличается необычайной для металлоорганических соединений устойчивостью и способностью к реакциям замещения, характерным для ароматических систем.

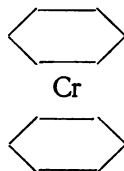
Так, он способен ацилироваться, алкилироваться, сульфироваться, арилироваться диазосоединениями и т. п.



Попытки осуществить подобные реакции электрофильного замещения для дициклопентадиенильных соединений других металлов (в частности, для Ni, Co и Ti) были безуспешны.

ДИБЕНЗОЛХРОМ

Дибензолхром имеет центросимметрическую сэндвичевую структуру с параллельными бензольными кольцами и атомом хрома между ними в центре симметрии

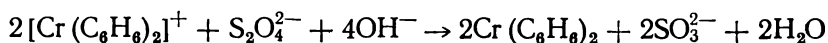


Катион дибензолхрома может быть синтезирован с помощью так называемого восстановительного метода Фриделя—Крафтса [98]:



Катион может быть осажден в виде йодида, перхлората, пикрата и др.

Восстановление катиона $[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]^+$ приводит к образованию электронейтрального дибензолхрома:



Дибензолхром имеет коричнево-черную окраску, умеренно растворим в органических растворителях, не растворим в воде, термически устойчив до 300° , легко окисляется в катион.

Бензолные кольца в молекуле дибензолхрома лишены реакционной способности, характерной для ароматических соединений. С дибензолхромом не идут ни электрофильные, ни радикальные, ни нуклеофильные реакции замещения.

Аналогичные свойства проявляют дибензолмолибден и дибензолванадий.

ЛИТЕРАТУРА

1. Robertson J., White J. J. Chem. Soc., 358, 1947; Acta Cryst., 2, 233, 1949; Sinelair, Robertson J., Matheson. Ibid., 3, 251, 1950.
2. Князьгородский А. И. ДАН СССР, 72, 899, 1950.
3. Coulson C. Proc. Roy. Soc., 169, 413, 1939; Moffit, Coulson C. Proc. Phys. Soc., 60, 309, 1948; Coulson C., Longuet-Higgins H. Rev. Sci. Paris, 85, 929, 1947.
4. Зелинский Н. Д., Павлов Г. С. Ber., 57, 1066, 1924; Зелинский Н. Д. Ber., 58, 185, 1925.
5. Baker W., Ollis W. D. Quart. Revs., XI, 15, 1957; Earl. Rec. Trav. chim., 75, 1080, 1956; Baker W., Ollis W. D., Poole V. D. J. Chem. Soc., 1542, 1950.
6. Курсанов Д. Н. и Парнес З. Н. ДАН СССР, 109, 315, 1956.
7. Weiss E., Fischer E. O. Ztschr. anorg. allg. Chem., 278, 219, 1955.
8. Weiss E., Fischer E. O. Naturforsch., 10b, 58, 1955.
9. Doering W. E., Knox L. H. J. Amer. Chem. Soc., 76, 3203, 1954.
10. Hückel E. Ztschr. Phys., 70, 204, 1931; Хюккель Е. Усп. химии, 5, 589, 1936.
11. Dewar M. J. S. Nature, 155, 50, 1945.
12. Гордон М. Усп. химии, 22, 948, 1953; Treibs W., Kirchof W., Ziegenbein W. Forsch. chem. Torsch. 3, 334, 1955.
13. Wheland G. W., Mann D. E. J. Chem. Phys., 17, 264, 1949.
14. Brown R. D. Trans. Faraday Soc., 44, 984, 1948.
15. Witting G., Fellerschin G. Lieb. Ann., 555, 133, 1944.
16. Doering W. E., De Puy C. H. J. Amer. Chem. Soc., 75, 5955, 1953.
17. Lloyd D., Snisum I. S. Chem. and Ind., 1221, 1955.
18. Breslow R. J. Amer. Chem. Soc., 79, 5318, 1957; Breslow R., Chin Yuan. J. Amer. Soc., 80, 5991, 1958; Breslow R., Haynie R., Mirra I. J. Amer. Chem. Soc., 81, 247, 1959; Breslow R., Peterson. J. Amer. Chem. Soc., 82, 4426, 1960; Breslow R., Hover H. J. Amer. Chem. Soc., 82, 2677, 1960; Farum D. G., Burr M. J. Amer. Chem. Soc., 82, 2651, 1960; см. также Volpin M. E., Korshkov Ju. D., Dulova V. G., Kursanov D. N. Tetrahedron, 18, 107, 1962.
19. Вольпин М. Е., Корешков Ю. Д. и Курсанов Д. Н. Изв. АН СССР, ОХН, 560, 1959; ЖОХ, 30, 2877, 1960.
20. Holleman A. Die direkte Einführung von Substituenten in den Benzolkern. Leipzig, 1910; Holleman A. Chem. Rev. 1, 187, 1924.
21. Hinshelwood C. Trans. Far. Soc., 34, 105, 1938; Hinshelwood C., Laidler K., Timm E. J. Chem. Soc., 848, 1938.
22. Чичибабин А. Е. ЖРХО, 40, 1367, 1902.
23. Gomberg M., Bachman W. R. J. Amer. Chem. Soc., 46, 2339, 1924; Gomberg M., Pernert J. C. Ibid., 48, 1372, 1926.
24. Grieve W., Hey D. J. Chem. Soc., 1803, 1934.
25. Rapson W., Shuttleworth R. G. Nature, 147, 675, 1941.
26. Багдасарьян Х. С. и Милютинская Р. И. В сб.: «Проблемы механизма органических реакций». Изд-во АН УССР, Киев, 1954, стр. 97.
27. Hey D., Roy J. Inst. Chem. Soc., 77, 130, 1953; Augood D., Williams G. J. Chem. Soc., 44, 1953; Cadogan J., Hey D., Williams G. J. Chem. Soc., 794, 1954; Hey D., Pengilli B., Williams G. J. Chem. Soc., 6, 1955.

28. Cadogan J., Hey D., Williams G. J. Chem. Soc., 3352, 1954.
29. Loebel H., Stein G., Weiss J. J. Chem. Soc., 2074, 1949.
30. Coffey S. J. Chem. Soc., 127, 1029, 1925; Dimroth O. Ber., 35, 2032, 1902.
31. Dannley R. L., Sternfeld M. J. Amer. Chem. Soc., 76, 4543, 1954.
32. Saunders F. C., Ph. D. Thesis. London, 1958; Chang S., Hey D., Williams G. H. J. Chem. Soc., 1885, 2600, 4403, 1958.
33. Несмеянов А. Н. Доклад на сессии химического о-ва в ГДР. Лейпциг, 1954.
34. Ingold C. и др. J. Chem. Soc., 1959, 1931; 905, 918, 1938; 575, 1949.
35. Nelson K. L., Brown H. C. J. Amer. Chem. Soc., 73, 5605, 1951.
36. Brown H. C., Bonner W. H. J. Amer. Chem. Soc., 76, 605, 1954.
37. Cline E. L., Ried E. E. J. Amer. Chem. Soc., 49, 3150, 1927.
38. Vavon G., Callier A. Bull. Soc. chim. France, 41, 357, 1927.
39. Cohn H., Hughes E. D., Jones M. H., Peeling M. G. Nature, 169, 291, 1952.
40. Hansch C., Helmkamp G. J. Amer. Chem. Soc., 73, 3080, 1951.
41. Wibaut I., Van de Lande L., Wallach G. Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, 52, 794, 1938.
42. Hertog H. den, Wibaut I. Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, 51, 381, 940, 1932; Wibaut I. Experientia, 9, 337, 1949.
43. Hertog H. den, Overhoff I. Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, 49, 552, 1930.
44. Ильинский М. А. Ber., 36, 4194, 1903.
45. Mohrmann G. Zbl., 1, 50, 1916.
46. Wieland H., Sakellarios E. Ber., 53, 201, 1920.
47. Price C. J. Amer. Chem. Soc., 58, 2101, 1936.
48. Euler H. Lieb. Ann., 330, 280, 1903.
49. Gillespie R., Graham J., Hughes E., Ingold C., Peeling E. Nature, 158, 480, 1946; J. Chem. Soc., 2504, 1950.
50. Hughes E., Ingold C., Reed R. Nature, 158, 448, 1946.
51. De La Mare, Hughes E., Vernon C. Reseach, 3, 192, 1950.
52. Купинская Г. В., Шилов Е. А. ДАН СССР, 131, 570, 1960; Шилов Е. А., Вайнштейн Ф. М. и Ясников А. А. Кинетика и катализ, II, вып. 2, 214, 1961.
53. Keefer R. M., Andrews L. J. J. Amer. Chem. Soc., 78, 255, 4549, 1956; Yeddanapalli L. M., Gnanapragasam N. S. J. Chem. Soc., 4934, 1956; Tsuruta Sh. и др. J. Amer. Chem. Soc., 74, 5996, 1952; 76, 994, 1954.
54. Keefer R. M., Andrews L. J. J. Amer. Chem. Soc., 78, 3637, 1956.
55. Vicary D., Hinshelwood C. J. Chem. Soc., 1372, 1939; Wadsworth K., Hinshelwood C. Ibid., 469, 1944; Dresel E., Hinshelwood C. Ibid., 649, 1944; Stubbs F., Williams C., Hinshelwood C. Ibid., 1065, 1948.
56. Melander L. Arkiv Kemi., 2, 213, 1950.
57. Hinshelwood C. N. и др. J. Chem. Soc., 1372, 1939; 469, 649, 1944.
58. Baddeley G. Quart. Revs., 8, 355, 1954.
59. Коршак В. В., Колесников С. С. ЖОХ, 14, 1092, 1944.
60. Kaye I. A., Klein C. and Burlant W. J. J. Amer. Chem. Soc., 75, 745, 1953.
61. Klapproth W., Westheimer F. J. Amer. Chem. Soc., 72, 4461, 1950.
- 61a. Meisenheimer J. Lieb. Ann., 323, 205, 1902.
62. Bunnet J. F., Levitt J. Amer. Chem. Soc., 70, 2778, 1948.
63. Bunnet J. F. и др. J. Amer. Chem. Soc., 79, 387, 1957.
64. Moelwyn-Hughes E. A., Johnson P. Trans. Faraday Soc., 36, 948, 1940; DeFar D. F., Ballentine A. R. J. Amer. Chem. Soc., 78, 3916, 1956.
65. Crossley M. L. и др. J. Amer. Chem. Soc., 62, 1400, 1940.
66. Roberts J. D., Simmons H. E., Carlsmith L. A., Vaughan C. W. J. Amer. Chem. Soc., 75, 3290, 1953. См. также Roberts J. D. и др. J. Amer. Chem. Soc., 78, 601, 611, 1956. Обзоры см. Wittig G. Angew. Chemie, 69, Nr. 8, 245, 1957; Усп. химии, 27, вып. 3, 4, 1958; Huisgen R., Sauer I. Angew. Chemie, 72, Nr. 3, 91, 1960.
67. Wittig G., Pieper G., Fuhrmann, Ber., 73, 1193, 1940.
68. Wittig G., Pohmer L. Angew. Chemie, 67, 348, 1955.
69. Wittig G., Ludwig R. Angew. Chemie, 68, 40, 1956.
70. Bottini A. T., Roberts J. D. J. Amer. Chem. Soc., 79, 1458, 1957.
71. Lüttringhaus A., Ambros D. Ber., 89, 463, 1956.
72. Shreve R. N., Marsel C. I. Ind. Eng. Chem., 38, 254, 1946.

73. Melander L. *Arkiv. Kemi.*, **2**, 213, 1950.
74. Chapman N. B., Parker R. E. *J. Chem. Soc.*, 3301, 1951; Bishop R. R., Cavell E. A. S., Chapman N. B. *J. Chem. Soc.*, 437, 1952; Cavell E. A. S., Chapman N. B. *J. Chem. Soc.* 3392, 1953.
75. Курсанов Д. Н. и Парнес З. Н. *ДАН СССР*, **109**, 315, 1956.
76. Курсанов Д. Н., Баранецкая и Парнес З. Н. *Изв. АН СССР, ОХН*, **140**, 1961.
77. Strauss F., Kollek L., Heyn W. *Ber.*, **63**, 1868, 1930.
78. Bruson H. A. *J. Amer. Chem. Soc.*, **64**, 2457, 1942.
79. Cookson R. C., Hudes J., Witcor. *Proc. Chem. Soc.*, 117, 1961.
80. Dewar M. J. S., Pettit R. *Chem. and Ind.*, 199, 1955; *J. Chem. Soc.*, 2021, 1956.
81. Вольпин М. Е., Ахрем И. С. и Курсанов Д. Н. *Изв. АН СССР, ОХН*, **760**, 1957.
82. Dauben H. J., Gadecki F. A., Harmon K. M., Pearson D. L. *J. Amer. Chem. Soc.*, **79**, 4557, 1957.
83. Вольпин М. Е., Дулова В. Г. и Курсанов Д. Н. *ДАН СССР*, **128**, 951, 1959.
84. Шемякин М. М., Курсанов Д. Н., Вольпин М. Е. и др. *Chem. and Ind.*, **39**, 1261, 1958.
85. Doering W. E., Knox L. H. *J. Amer. Chem. Soc.*, **79**, 352, 1957.
86. Вольпин М. Е., Ахрем И. С., Курсанов Д. Н. *Хим. наука и пром.*, **2**, № 5, 656, 1957.
87. Вольпин М. Е., Ахрем И. С., Курсанов Д. Н. *ЖОХ*, **30**, 1187, 1960.
88. Вольпин М. Е., Ахрем И. С., Курсанов Д. Н. *Изв. АН СССР, ОХН*, **1501**, 1957.
89. Doering W. E., Krauch H. *Angew. Chem.*, **68**, 661, 1956.
90. Вольпин М. Е., Ахрем И. С., Курсанов Д. Н. *Изв. АН СССР, ОХН*, **760**, 1957.
91. Курсанов Д. Н., Парнес З. Н. *Усп. химии*, **30**, 1381, 1961.
92. Вольпин М. Е., Ахрем И. С., Курсанов Д. Н. *ЖОХ*, **28**, 330, 1958.
93. Вольпин М. Е., Курсанов Д. Н. *ДАН СССР*, **126**, 780, 1959.
94. Ziegler K., Hafner K. *Angew. Chem.*, **67**, 301, 1955.
95. Hafner K., Welles N. *Angew. Chem.*, **67**, 302, 1955.
96. Несмеянов А. Н. и Перевалова Э. Г. *Усп. химии*, **27**, 3, 1958; Paulson P. L. *Quart. Revs.*, **2**, 391, 1955; Fischer E. O. *Angew. Chemie*, **67**, 475, 1955.
97. Дяткина М. Е. *Усп. химии*, **27**, 58, 1958.
98. Fischer E. O. *Angew. Chem.*, **69**, 207, 1957; Fischer E. O., Hafner W. *Ztschr. anorg. allgem. Chem.*, **286**, 146, 1956; Fischer E. O., Kögler H. P. *Ber.*, **90**, 250, 1957.

Дополнительная литература

1. Кабачник М. И. *Усп. химии*, **17**, 96, 1948.
2. Толчиев А. В. *Нитрование углеводов и других органических соединений*. Изд-во АН СССР, М. — Л., 1956.
3. Спасокукоцкий Н. С. *Усп. химии*, **17**, 55, 1948.
4. Титов А. И. *ЖОХ*, **17**, 382, 1947; *Усп. химии*, **22**, 881, 1952.
5. Ferguson L. *Chem. Rev.*, **50**, 47, 1952.
6. Bunnet I., Zahler R. E. *Chem. Rev.*, **49**, 273, 1951.
7. Williams G. H. *Homolytic Aromatic Substitution*, Pergamon Press, 1960.
8. Посон П. *Химия тропонов и трополонов*. ИЛ, М., 1956.
9. Бэйкер У. *Развитие концепции ароматичности*. В кн.: «Перспективы развития органической химии». Под ред. А. Тодда. ИЛ, М., 1959.
10. «Пространственные эффекты в органической химии». Под ред. Ньюмена. ИЛ, М., 1960.
11. Небензоподобные ароматические соединения. Сб. под ред. П. Гинзбурга. ИЛ, М., 1963 (*Non-Benzenoid Aromatic Compounds*. Ed. Ginsburg P., Intersciens Publ. Ltd., N. Y. — L., 1959).

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПЕРЕГРУППИРОВКИ

В подавляющем большинстве случаев при органических реакциях затрагиваются и претерпевают изменения лишь отдельные участки реагирующих молекул. Вследствие этого группы атомов, радикалы, в неизменном виде переходят из одной молекулы в другую, подобно тому как переходят из молекулы в молекулу атомы элементов.

Это явление, замеченное еще во времена теории радикалов, имело и имеет чрезвычайно важное значение для установления строения молекул с помощью химических методов исследования. В настоящее время, однако, известно довольно большое число реакций, при которых происходит изменение строения непосредственно не затрагиваемых участков молекул.

Такие реакции называются *молекулярными перегруппировками*.

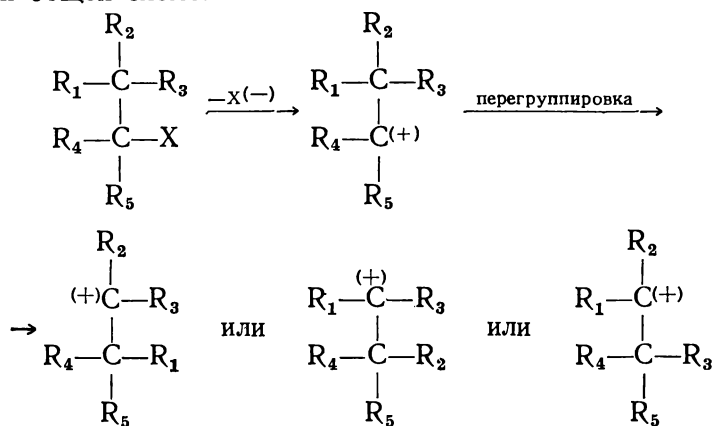
ПЕРЕГРУППИРОВКИ В АЛИФАТИЧЕСКОМ РЯДУ

НУКЛЕОФИЛЬНЫЕ ПЕРЕГРУППИРОВКИ В АЛИФАТИЧЕСКОМ РЯДУ

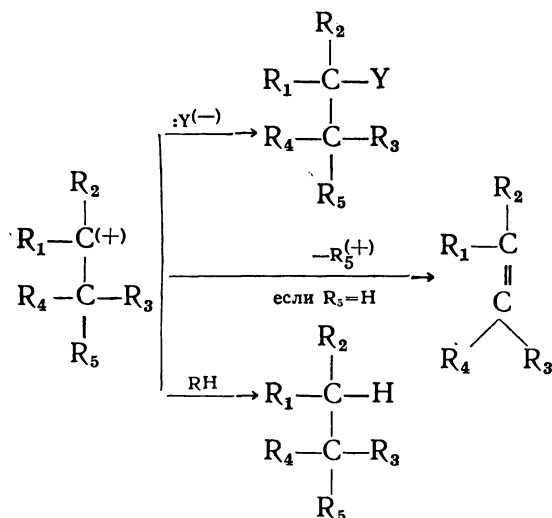
К нуклеофильным (или анионотропным) перегруппировкам относятся такие перегруппировки, в ходе которых происходит перемещение группы, несущей избыток электронов, к какому-либо центру, имеющему недостаток электронов.

В настоящем разделе будут рассмотрены нуклеофильные перегруппировки в алифатическом ряду, причем к ним отнесены не только перегруппировки в насыщенных системах, но и нуклеофильные перегруппировки непредельных и ароматических соединений, при которых кратные связи не играют определяющей роли.

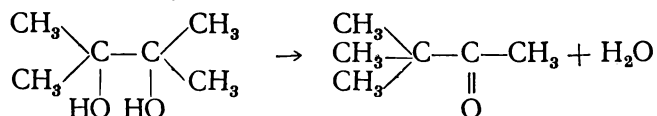
Нуклеофильные алифатические перегруппировки протекают по следующей общей схеме:



Образовавшийся карбониевый ион реагирует далее, например:

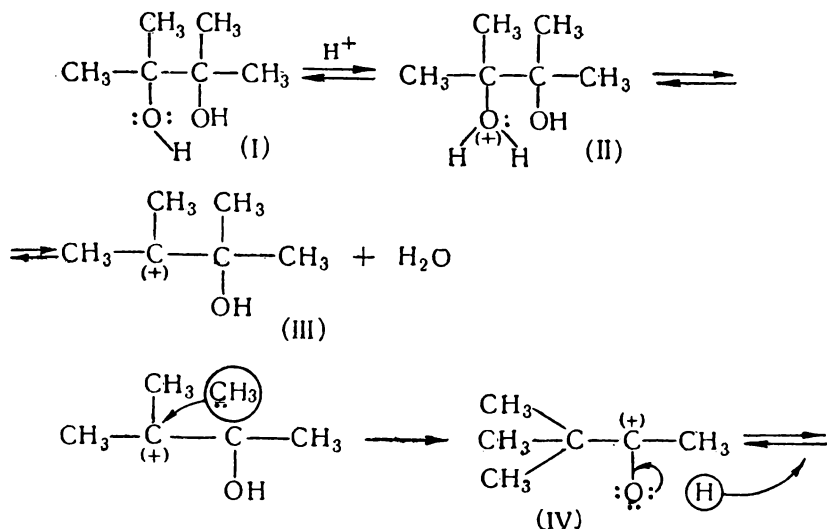


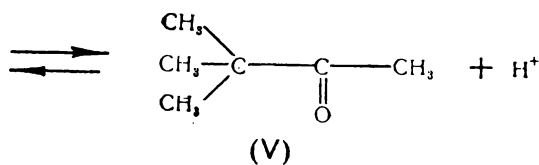
Пинаколиновая перегруппировка [1]. При действии на двутретичные спирты — *пинаконы* — минеральных кислот, их хлорангидридов, хлористого цинка и других электрофильных реагентов происходит отщепление воды от пинаконов и образование кетонов — *пинаколинов*



Эта реакция, открытая А. М. Бутлеровым [2], называется *пинаколиновой перегруппировкой*.

В соответствии с приведенной общей схемой для нуклеофильных перегруппировок насыщенных систем механизм пинаколиновой перегруппировки может быть представлен следующим образом:

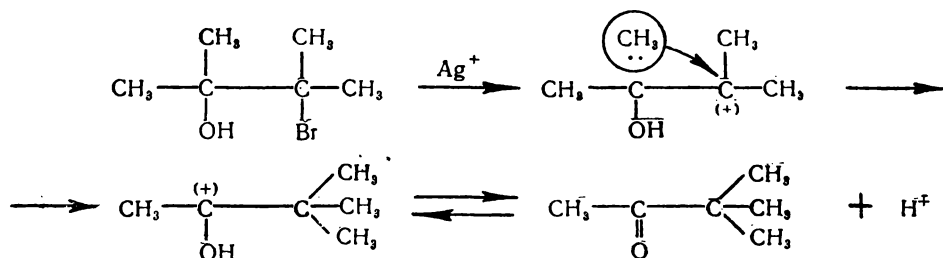




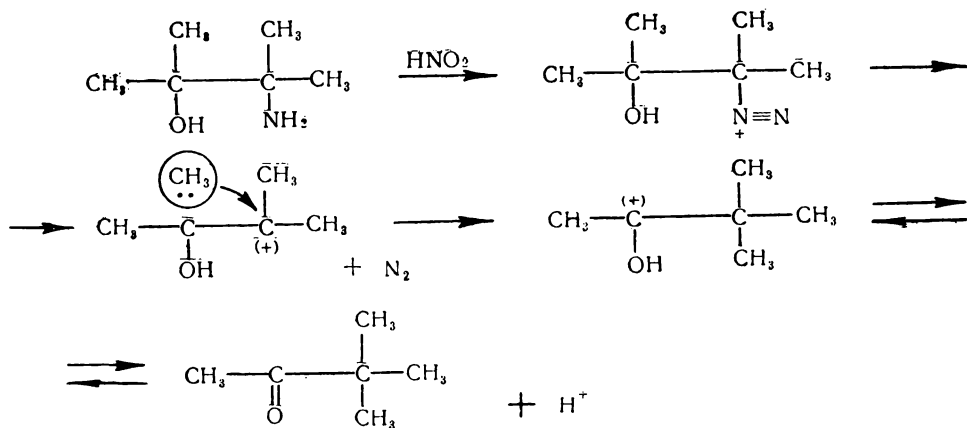
Очевидно, что, согласно такой схеме, определяющей стадией реакции является образование промежуточного карбониевого иона (III).

Если схема верна, то и другие реакции, при которых возможно возникновение такого же карбониевого иона, могут протекать с образованием пинаколиина. Эксперимент подтверждает это предположение.

Так, например, пинаколиин образуется при действии окиси серебра или азотнокислого серебра на бромгидрин пинакона [3]:

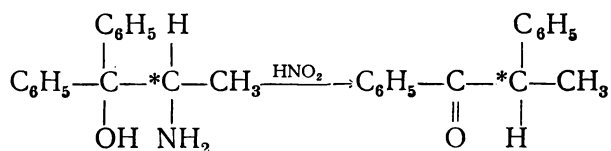


Аналогичное превращение испытывает 2,3-диметил-3-аминобутанол-2 при действии азотистой кислоты [4]:

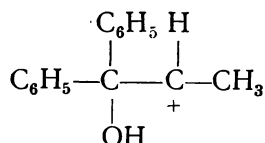


В приведенных схемах пинаколиновая перегруппировка изображена как совокупность дискретных стадий. В действительности же она, по-видимому, является непрерывным процессом.

Это подтверждается, например, результатами изучения стереохимии следующей пинаколиновой перегруппировки:

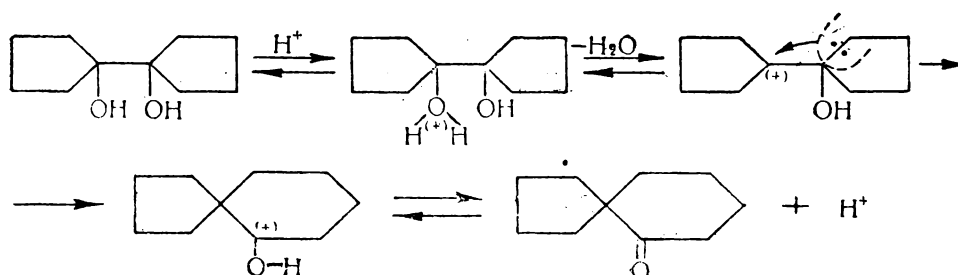


При­зеденная реакция протекает с вальденовским обра­щением у асимметрического атома углерода [5]. Если бы карбониевый ион воз­никал

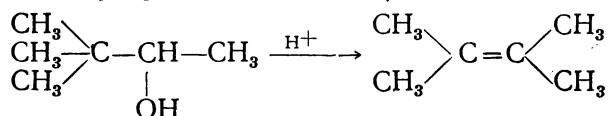


как кинетически независимая частица, то следовало бы ожидать обра­зования рацемического соединения.

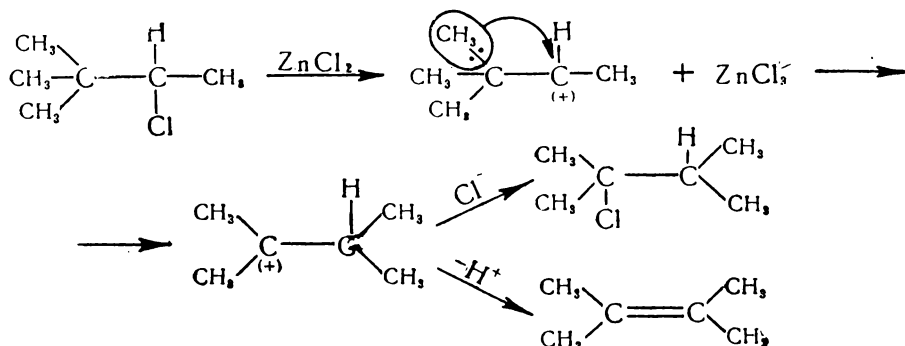
Своеобразным примером пинаколиновой перегруппировки является превра­щение циклических пинаконов в кетоны спиранового ряда [6]:



Ретропинаколиновая перегруппировка. При нагревании пинаколи­нового спирта с безводной щавелевой кислотой наряду с другими про­дуктами реакции образуется тетраметилэтилен [7]:



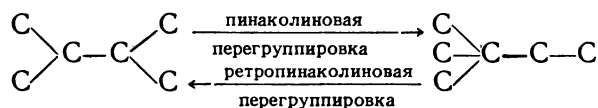
Эта реакция — один из примеров ретропинаколиновой перегруп­пировки, протекающей по механизму, совершенно аналогичному меха­низму пинаколиновой перегруппировки. Ретропинаколиновую перегруп­пировку могут претерпевать также соответствующие галоидопроизвод­ные под действием хлористого цинка, например:



Образование олефинов обычно имеет место преимущественно при пере­группировке спиртов.

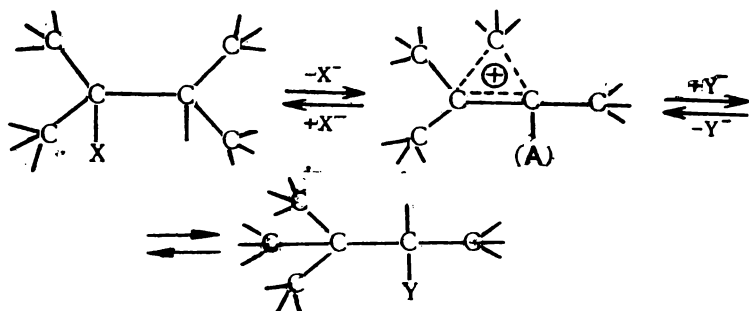
Как видно, при пинаколиновой и ретропинаколиновой перегруппли-

ровках изменения углеродного скелета реагирующих молекул прямо противоположны *:



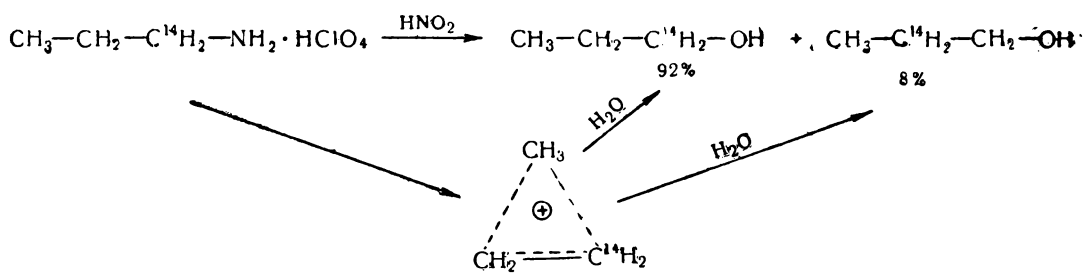
Обе перегруппировки — две стороны одного и того же обратимого процесса, преобладающее направление которого зависит от условий реакции. Это обстоятельство во многом обуславливает общность механизма этих перегруппировок.

В частности, обе перегруппировки совершаются через один и тот же неклассический катион (A):



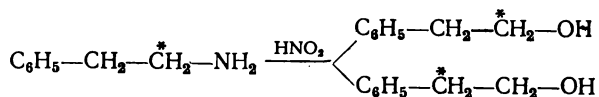
Синартетическое ускорение. Считалось, что простейшая пинаколиновая перегруппировка, протекающая через стадию образования простейшего неклассического катиона, происходит при реакции перхлората *n*-пропиламина с азотистой кислотой.

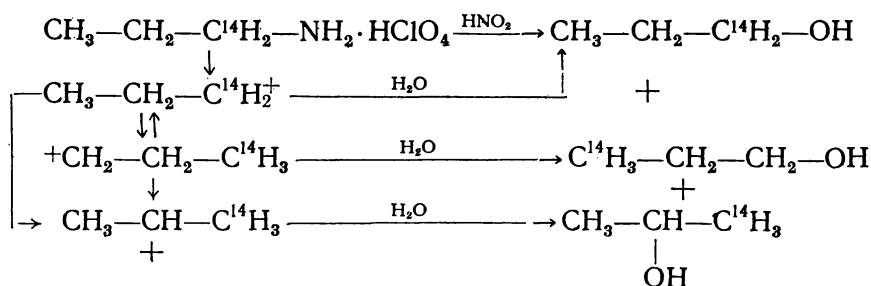
Этот вывод был сделан на основании изучения реакции *n*-пропиламина, меченного в положении 1 радиоуглеродом C^{14} [8]:



Однако недавно было установлено [9] отсутствие скелетной перегруппировки в рассматриваемой реакции. Вместо нее в действительности происходит изомеризация пропила-катиона за счет перехода гидрид-иона из β -положения (наряду с переходом из α -положения)

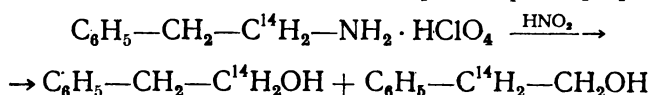
* Можно, однако, привести случаи перегруппировок этого типа, когда изменение углеродного скелета может быть обнаружено только с помощью радиоактивного углерода, например:



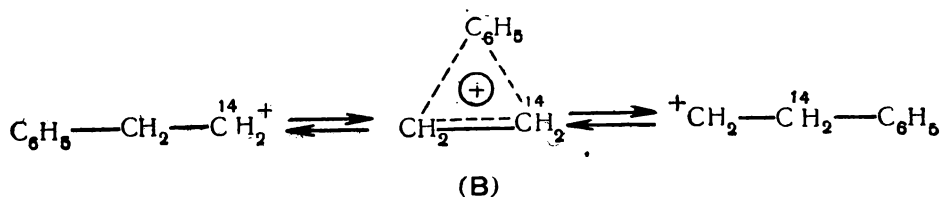


Интересно, что скелетная изомеризация типа пинаколиновой перегруппировки происходит в том случае, если в молекуле пропиламина метильную группу заменить на ароматический остаток, например на фенильную.

β -Фенилэтиламин, меченный C^{14} по β -углеродному атому, при реакции с азотистой кислотой дает смесь двух спиртов [10]

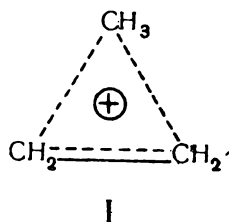


Механизм образования второго из спиртов можно понять, если допустить промежуточное возникновение неклассического катиона (B)



Этот неклассический катион должен обладать повышенной устойчивостью в связи с делокализацией положительного заряда за счет бензольного ядра.

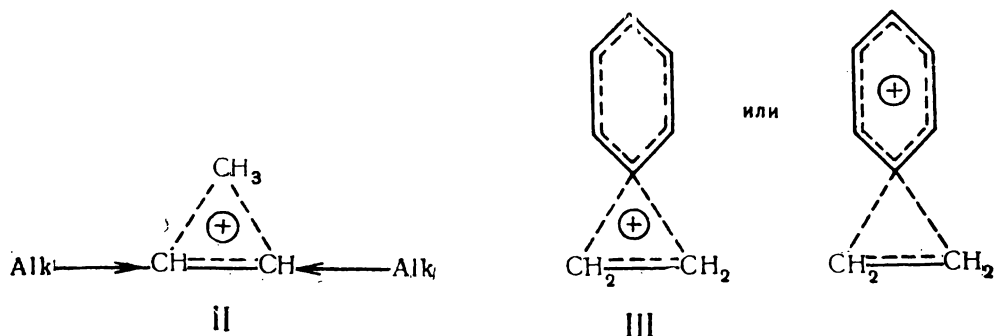
Можно думать, что в случае n -пропилкатиона гидридный переход из β -положения проходит предпочтительнее скелетной изомеризации в связи с тем, что последняя была бы связана с образованием наименее устойчивого (простейшего) неклассического катиона (I) с наименее делокализованным положительным зарядом*.



В более сложных случаях, когда один или несколько водородов замещены на алкильные группы, последние отчасти погашают заряд за счет индукционного эффекта и стабилизируют неклассический ка-

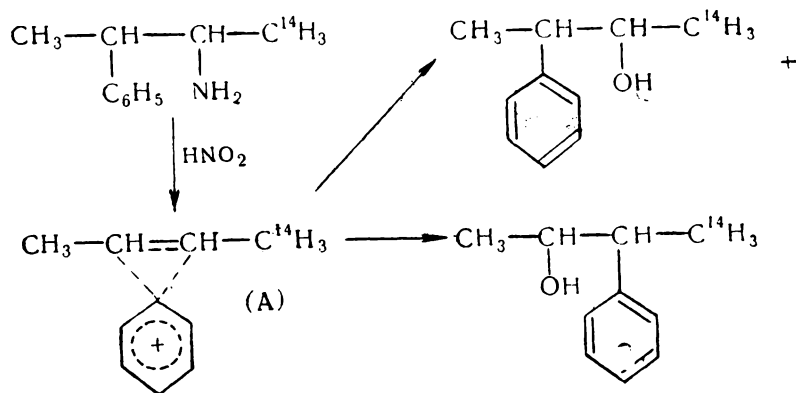
* Такой неклассический катион, по-видимому, образуется в ходе изомеризации пропана-1 — C^{13} под действием AlX_3 (см. стр. 560).

тион (II). Наибольшей же устойчивости катионов такого рода (III) следует ожидать в том случае, когда в делокализации положительного заряда участвуют π -электроны ароматических ядер.



Известно довольно большое число перегруппировок, в которых приходится допустить промежуточное образование неклассических катионов типа (III) (катионов фенония).

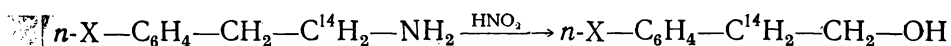
Так, например, при реакции 2-амино-3-фенилбутана-1- C^{14} с азотистой кислотой образуется 3-фенилбутанол-2, содержащий C^{14} в положениях 1 и 4 в соотношении 1 : 1 [11]:



Этот результат хорошо объясняется промежуточным образованием симметричного иона фенония (A):

Следует ожидать, что электронодонорные заместители в бензольном кольце, благоприятствующие дополнительной делокализации положительного заряда, должны облегчать перегруппировку. Наоборот, электроотрицательные заместители должны ее затруднять.

Изучение перегруппировки при реакции арилэтиламина с азотистой кислотой подтверждает эти предположения [12, 13]

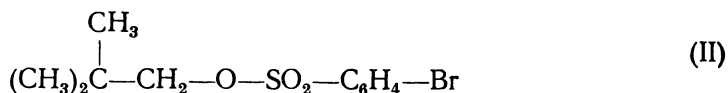
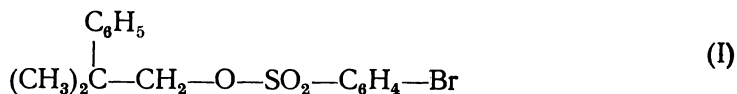


(при $\text{X}=\text{CH}_3\text{O}$ перегруппировка идет на 33—45% *, при $\text{X}=\text{H}$ на ~22%, при $\text{X}=\text{NO}_2$ на ~5%).

* В зависимости от растворителя (вода или уксусная кислота).

Следует отметить, что такие соседние группы, как фенил, ускоряют не только перегруппировки, но и процессы замещения (как сопровождающиеся перегруппировками, так и протекающие без перегруппировок).

Так, например, из двух эфиров I и II парабромбензолсульфокислоты



первый, в молекуле которого имеется фенильная группа, при ацетоллизе реагирует в 250 раз быстрее второго [13].

Ускорение замещения или перегруппировки под влиянием соседней группы получило название *синартетического* (анхимерного) *ускорения* *.

Причины синартетического ускорения при перегруппировках и реакциях замещения обсуждались многими авторами [14—17].

В настоящее время ускоряющее влияние фенила и аналогичных групп объясняется тем, что в промежуточно образующемся ионе карбония положительный заряд может быть делокализован за счет π -электронов бензольного кольца.

Если такой неклассический катион образуется при реакции сольволиза, протекающей без перегруппировки, его образование обуславливает ускорение этой реакции.

В последнее время открыт ряд реакций алифатических соединений, в ходе которых образуются неклассические ионы карбония с зарядом, равномерно распределенным между одинаковыми атомами углерода.

Ярким примером может служить изученный Уинстейном [18] гидролиз тозилата (I), содержащего атом дейтерия в положении 3 (стр. 546).

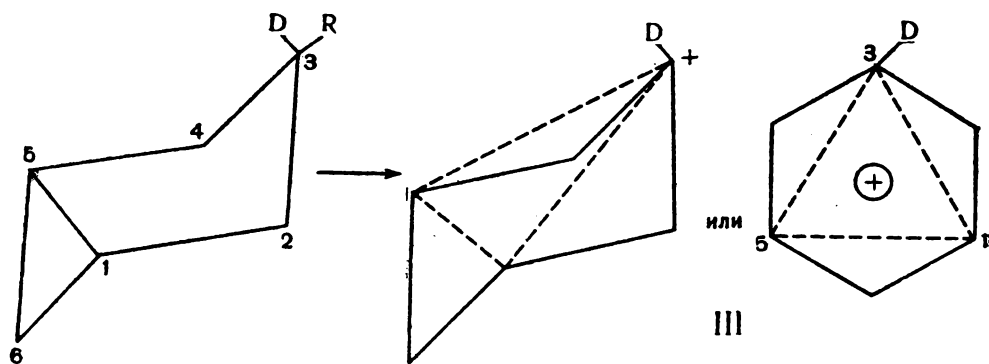
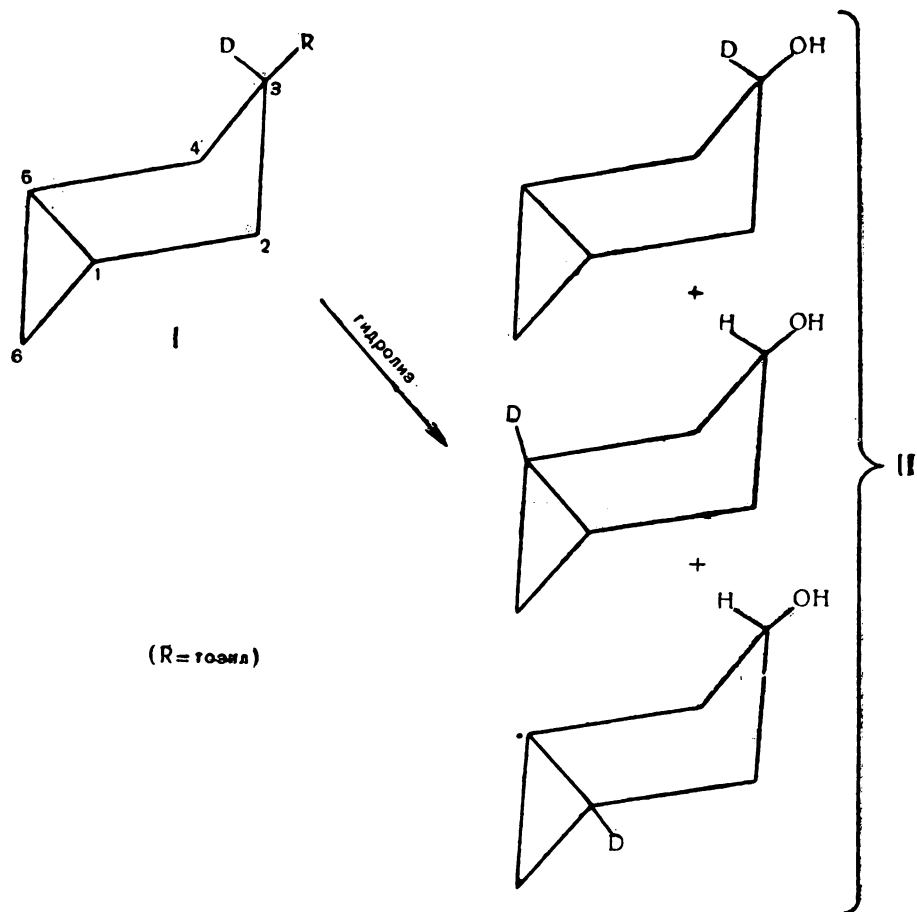
В результате реакции образуется спирт (II), в молекулах которого дейтерий равномерно распределен между положениями 1, 3 и 5.

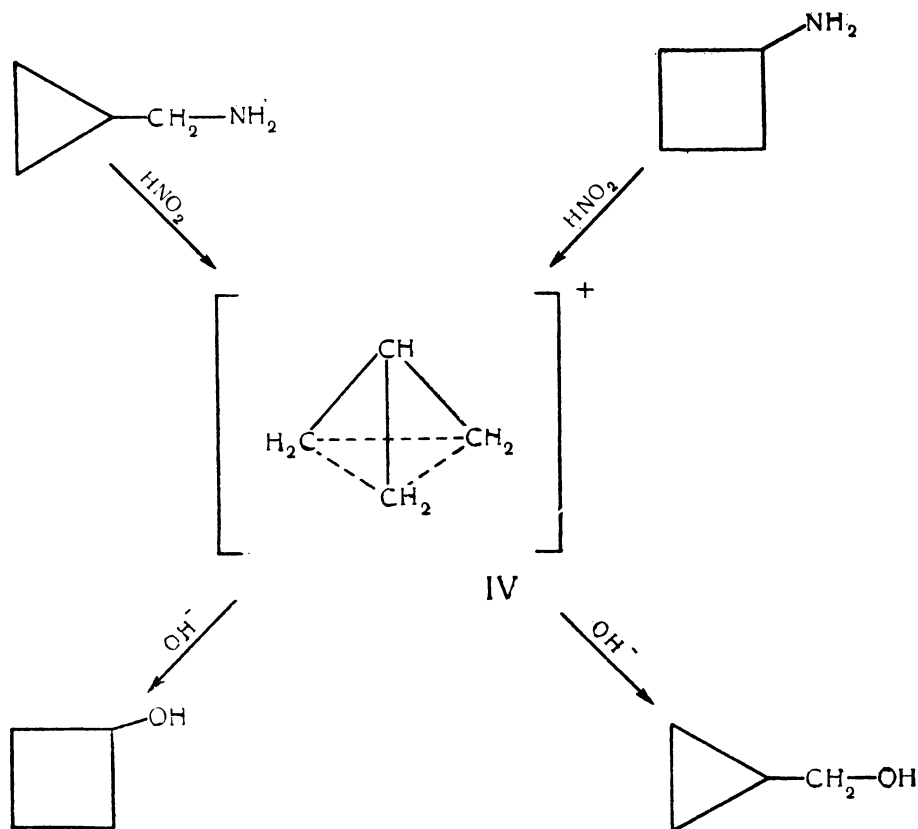
Этот результат объясняется следующим образом. В промежуточно образующемся карбониевом ионе положительный заряд не локализован в положении 3. Между углеродом в положении 3 и углеродами C_1 и C_5 завязываются связи (C_1-C_3 и C_3-C_5) при одновременном ослаблении связи C_1-C_5 . В неклассическом катионе существуют равноценные связи C_1-C_3 , C_3-C_5 и C_5-C_1 . Поэтому присоединение OH -аниона может произойти равновероятно к атомам C_1 , C_3 или C_5 .

Робертс с сотр. [19] получил подтверждение образования неклассического мостикового карбониевого иона (IV) при изучении распределения C^{14} в циклопропилкарбиноле и циклобутаноле, образующихся при действии азотистой кислоты на циклопропилметиламин-2- C^{14} (или на циклобутиламин-2- C^{14}).

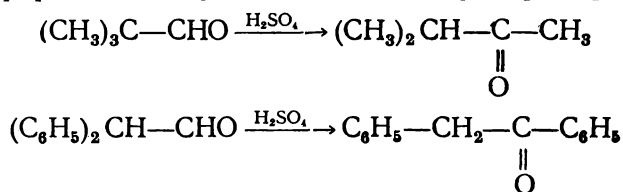
Результаты показывают, что в ходе реакции три метиленовые группы оказываются эквивалентными

* Реже применяется термин «анхимерическое облегчение».

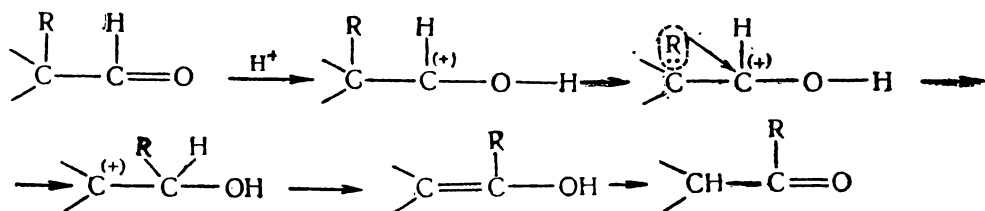




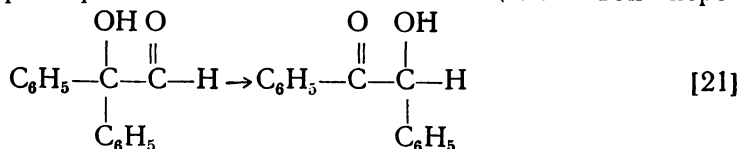
Альдегидо-кетонная перегруппировка. Превращение альдегидов в изомерные кетоны, сопровождающееся обменом водорода альдегидной группы на соседний углеводородный радикал, происходит под действием концентрированной серной кислоты, например [20]:



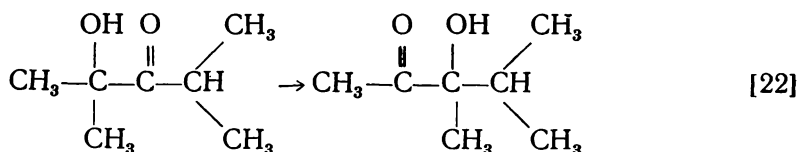
Механизм превращения альдегидов в кетоны, по-видимому, сходен с механизмом ретропинаколиновой перегруппировки и может быть изображен следующей схемой:



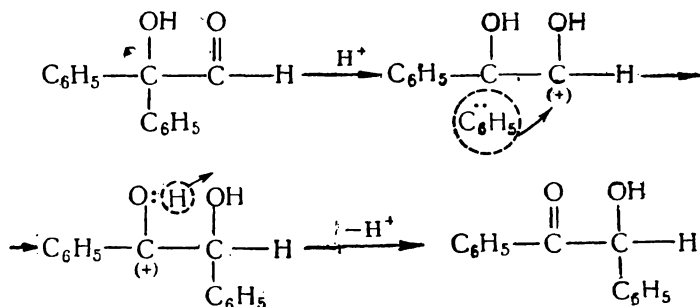
Ацилоиновая и бензильная перегруппировки. Превращение α -оксальдегидов или α -оксикетонов в изомерные α -оксикетоны под действием спиртового раствора серной кислоты называется ацилоиновой перегруппировкой:



или

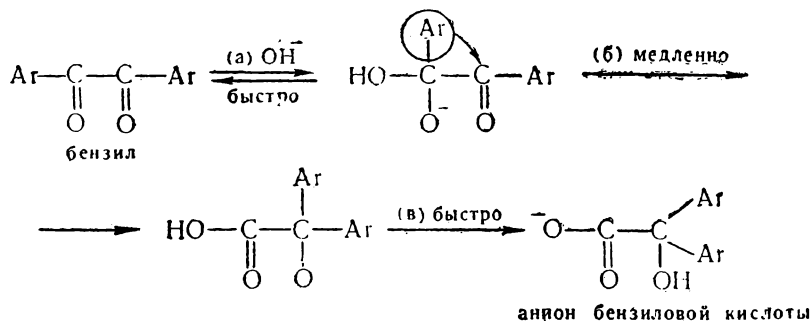


Ацилоиновая перегруппировка, вероятно, протекает по типу ретро-пинаколиновой перегруппировки, например:



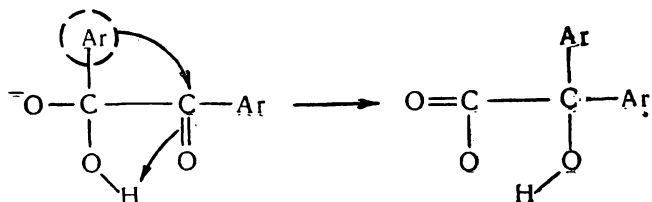
Превращение бензила под действием щелочи в бензиловую кислоту, открытое Либихом [23], носит название *бензильной перегруппировки*.

Промежуточный продукт присоединения едкого кали к бензилу $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCOC}_6\text{H}_5 \cdot \text{KOH}$ был изолирован. Было также показано, что он способен перегруппировываться в калиевую соль бензиловой кислоты $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}(\text{OH})\text{COOK}$. Скорость бензильной перегруппировки пропорциональна произведению концентраций [бензил] $[\text{OH}^-]$. Все эти факты согласуются с приведенной схемой бензильной перегруппировки [24]:



То, что стадия (а) быстрая и обратимая, следует из результатов изучения перегруппировки в H_2O^{18} . Дикетон претерпевает O^{18} -обмен в H_2O^{18} в присутствии основания со скоростью, значительно большей, чем скорость перегруппировки [25].

Следует отметить, что предлагавшийся некоторыми авторами механизм с синхронным переходом арила и протона



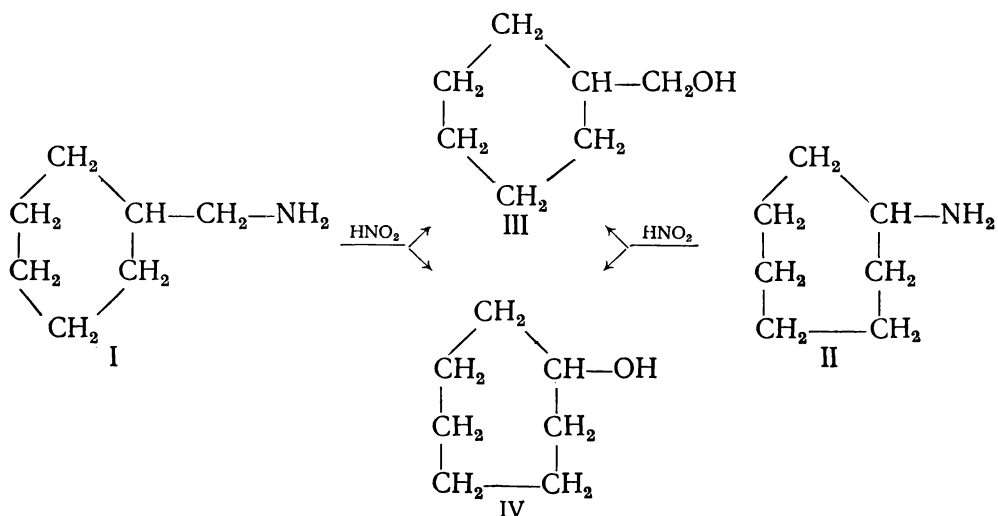
неверен, так как скорость перегруппировки в D_2O -диоксане почти в 2 раза больше скорости в H_2O -диоксане. Если бы переход водорода совершался в медленную стадию, определяющую скорость всей перегруппировки, отношения скоростей были бы обратными [26].

Как видно из схемы, бензильная перегруппировка сходна с ацилоиновой, но протекает по типу пинаколиновой, а не ретропинаколиновой перегруппировки.

Перегруппировка Демьянова. Среди реакций расширения и сужения циклов наиболее исследованной является перегруппировка Демьянова [27], протекающая при действии азотистой кислоты на алициклические амины.

Так, например, при действии азотистой кислоты на циклогексилметиламин (I) образуется смесь циклогексилкарбинола (III) и циклогептанола (IV).

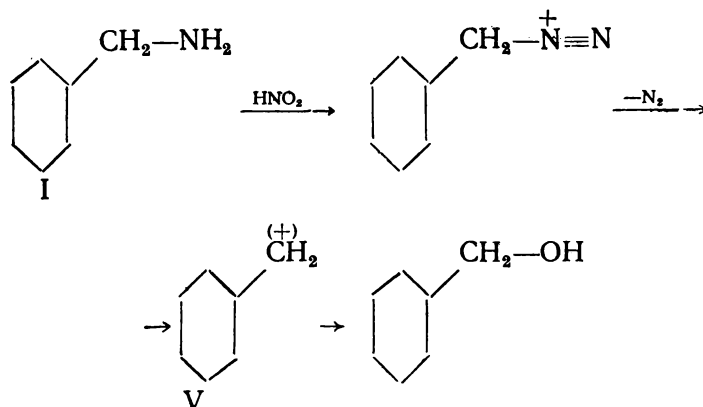
Эта же смесь спиртов образуется и при действии азотистой кислоты на циклогептиламин (II):



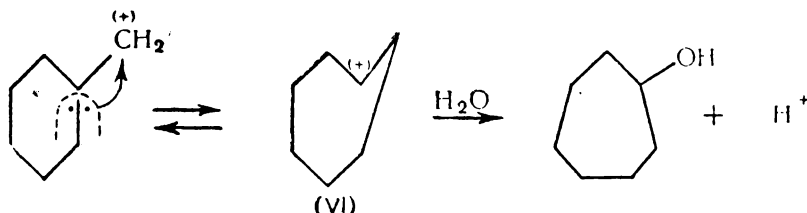
Механизм перегруппировки Демьянова аналогичен механизму пинаколиновой и ретропинаколиновой перегруппировок.

Так, образование циклогексилкарбинола при действии азотистой

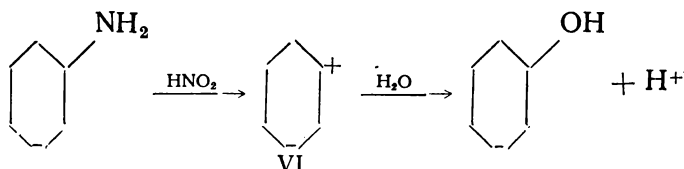
кислоты на циклогексилметиламин (I) может быть объяснено следующей схемой:



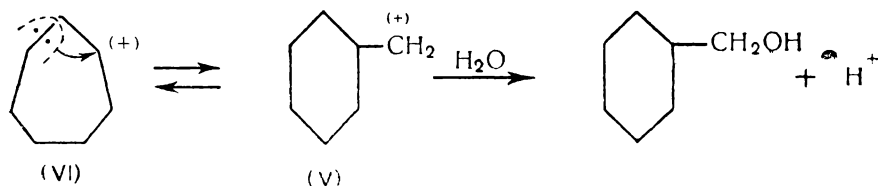
Однако карбониевый ион (V) может претерпевать перегруппировку типа ретропинаколиновой, в результате чего возникает карбониевый ион (VI), а из него — циклогептанол



При действии азотистой кислоты на циклогептиламин образуется карбониевый ион (VI), который, реагируя с водой, дает циклогептанол:

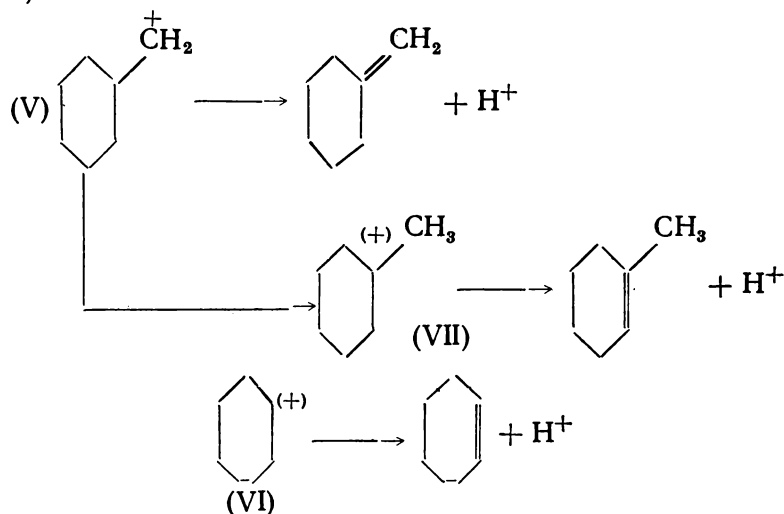


а претерпевая перегруппировку типа пинаколиновой, образует карбониевый ион (V), и из него — циклогексилкарбинол:

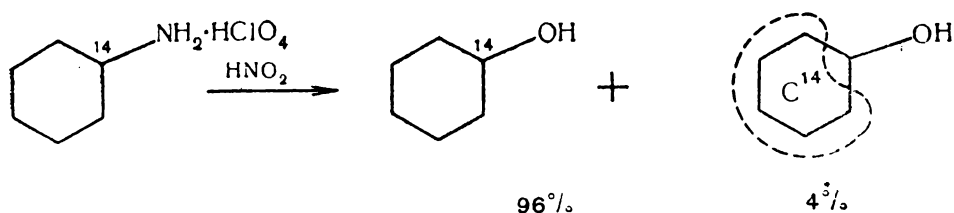


Таким образом, реагирует ли азотистая кислота с циклогексилметиламином или циклогептиламином, в реакционной смеси устанавливается равновесие между карбониевыми ионами (V) и (VI). Это и является причиной образования одинаковой смеси спиртов в обоих случаях.

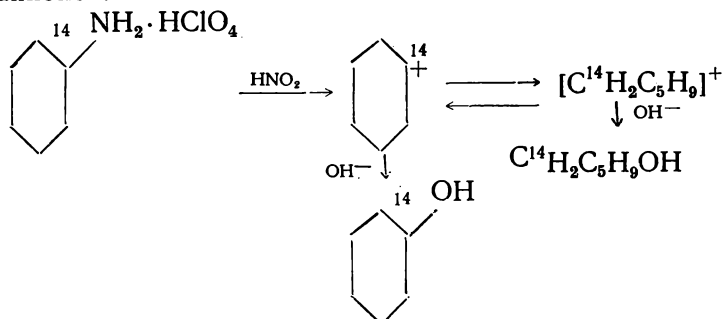
Как пинаколиновая и ретропинаколиновая перегруппировки, перегруппировка Демьянова может сопровождаться образованием олефинов за счет отщепления протона от карбониевых ионов (V), (VI) или (VII)



Помимо отщепления протонов от ионов карбония реакция Демьянова осложняется гидридными переходами, как это было доказано в случае реакции перхлората циклогексиламина, меченного C^{14} в положении 1, с азотистой кислотой. Было показано, что наряду с ожидаемым циклогексанолом образуется также и такой, в молекулах которого гидроксил связан с нерадиоактивным атомом углерода, а C^{14} находится в метиленовых группах кольца [28]:



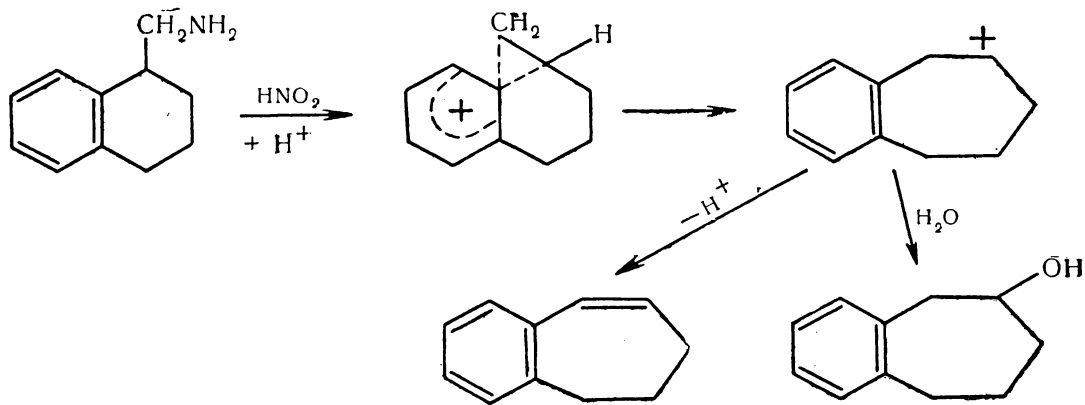
Из этого результата следует, что промежуточно образующийся циклогексил-катион претерпевает изомеризацию за счет миграции гидрид-анионов:



Малый процент изомеризации объясняется коротким периодом жизни циклогексил-катиона. Это предположение находит подтверждение в работе Стрейтвизера и Ковердэлла [29], которые получили из *цис*-циклогексиламина-2-D перхлората не менее 94% *цис*-циклогексанола-2-D. Если бы циклогексил-катион существовал в условиях реакции более продолжительное время, столь высокого сохранения геометрической конфигурации не было бы.

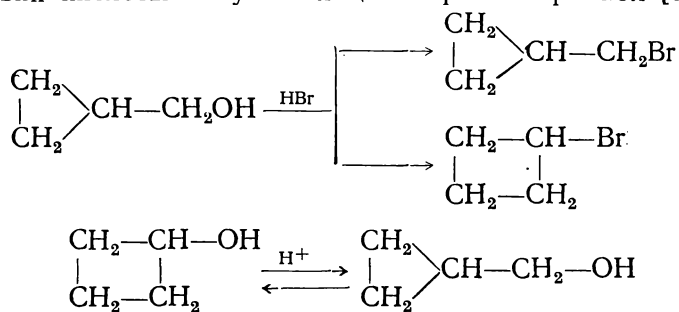
Неницеску с сотр. [30] при действии азотистой кислоты на 1-аминометил-1,2,3,4-тетрагидронафталин получил 1,2-бензоциклогептен-4-ол и 1,2-бензоциклогепта-1,3-диен.

Согласно авторам, реакция протекает через стадию образования неклассического иона с мостиком:

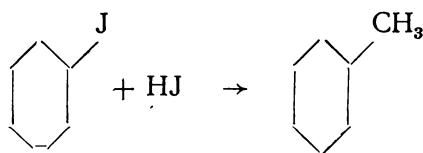


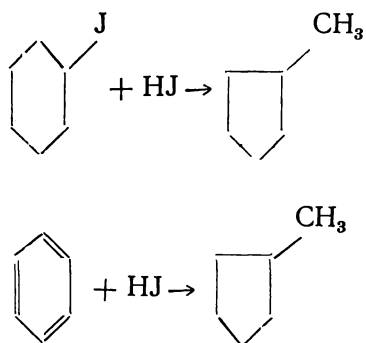
Сужение и расширение циклов наблюдается не только при реакции аминов с азотистой кислотой, но и в других случаях, когда образуются соответствующие карбониевые ионы.

Н. Я. Демьянов и Н. М. Кижнер, например, установили, что при действии бромистоводородной кислоты на циклопропилкарбинол образуется циклопропилбромметан и бромциклобутан, из циклобутанола при действии кислоты получается циклопропилкарбинол [31]:



Восстановление циклоалкилийодидов [32] и бензола [33] йодистоводородной кислотой при 250—270° также протекает с изомеризацией циклов:



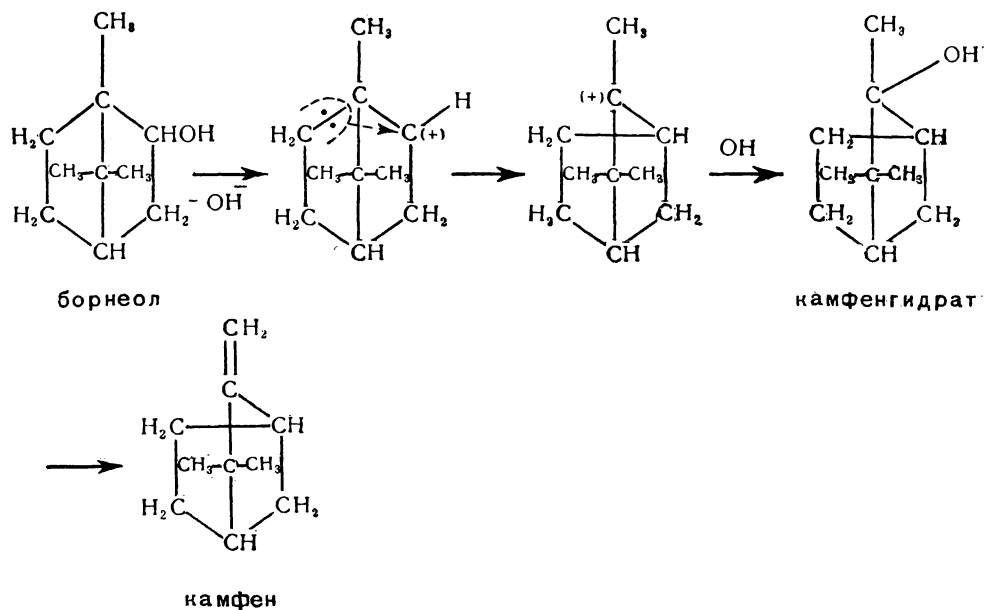


Однако последние реакции, в отличие от приведенных выше, по-видимому, являются гомолитическими и протекают через стадии образования нейтральных радикалов, а не карбониевых ионов.

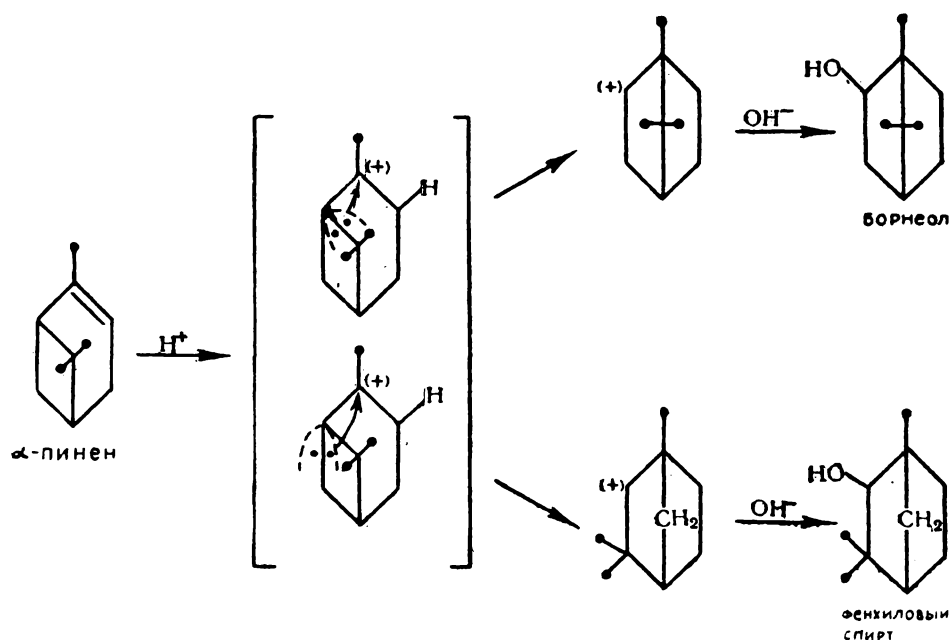
Перегруппировка Вагнера. Как отмечалось ранее (стр. 541), при дегидратации пинаколинового спирта происходит ретропинаколиновая перегруппировка.

Такого рода перегруппировка наблюдается и в ряду терпенов, где она называется перегруппировкой Вагнера или перегруппировкой Вагнера—Мейервейна.

Эта перегруппировка открыта Е. Е. Вагнером при изучении превращения борнеола в камфен [34]:

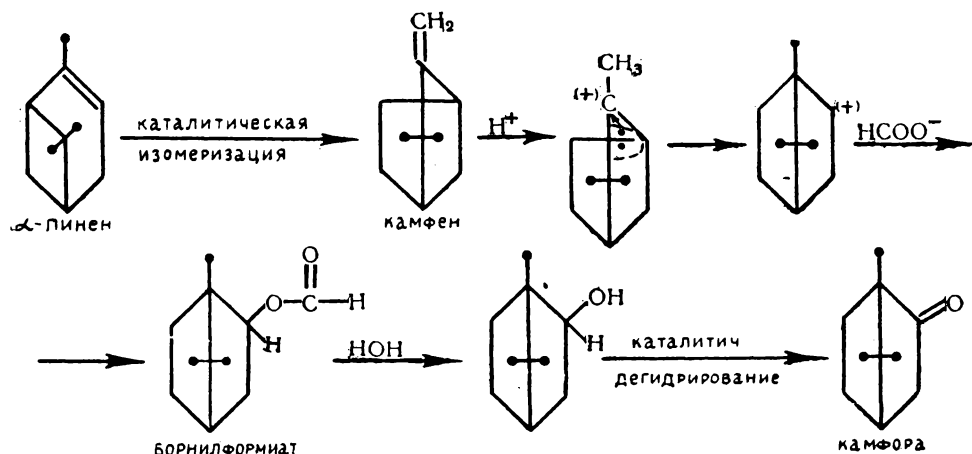


Другим примером вагнеровской перегруппировки может служить превращение α -пинена при гидратации в борнеол и фенхильовый спирт [35]:



Ряд важных исследований вагнеровской перегруппировки выполнил Мейервейн [36].

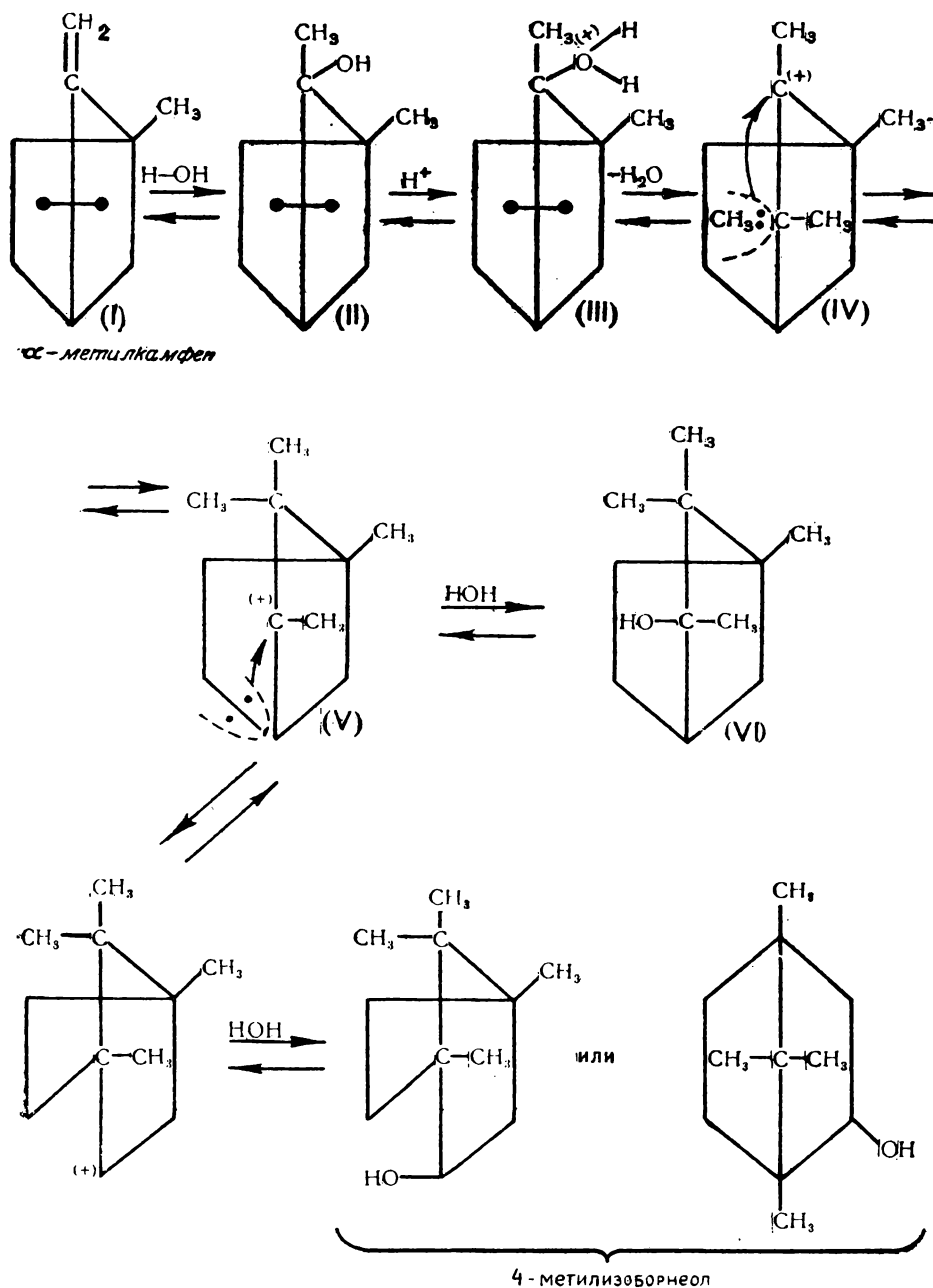
По типу вагнеровской перегруппировки протекают многочисленные изомеризации в терпеновом ряду. В дополнение к вышесказанному приведем технический синтез камфоры из α -пинена по Тищенко, который также протекает через стадию вагнеровской перегруппировки:



В этом синтезе присоединение муравьиной кислоты к камфену, приводящее к образованию борнилформиата, сопровождается вагнеровской перегруппировкой.

Перегруппировка Наметкина [37]. При исследовании взаимных переходов α -метилкамфена и 4-метилизоборнеола С. С. Наметкиным

было най­де­но, что эти пере­хо­ды осу­ществ­ля­ют­ся в ре­зуль­та­те более слож­ной пере­груп­пиров­ки, чем пере­груп­пиров­ка Ваг­не­ра. Эту пере­груп­пиров­ку на­зы­ва­ют кам­фен­ной пере­груп­пиров­кой, пере­груп­пиров­кой вто­рого ро­да, а в по­след­нее вре­мя обыч­но — пере­груп­пиров­кой На­мет­ки­на:



Применив схему наметкинской перегруппировки, легко понять процесс рацемизации при переходе от изоборнеола к камфену, с одной стороны, и причины невозможности рацемизации при переходе от 4-метилизоборнеола к α - и β -метилкамфенам — с другой.

Механизм перегруппировки Наметкина, несмотря на ее большую сложность сравнительно с вагнеровской перегруппировкой, сходен с механизмом последней и заключается в изомеризации углеродного скелета по типу ретропинаколиновой (или, при обратном процессе, — пинаколиновой) перегруппировки.

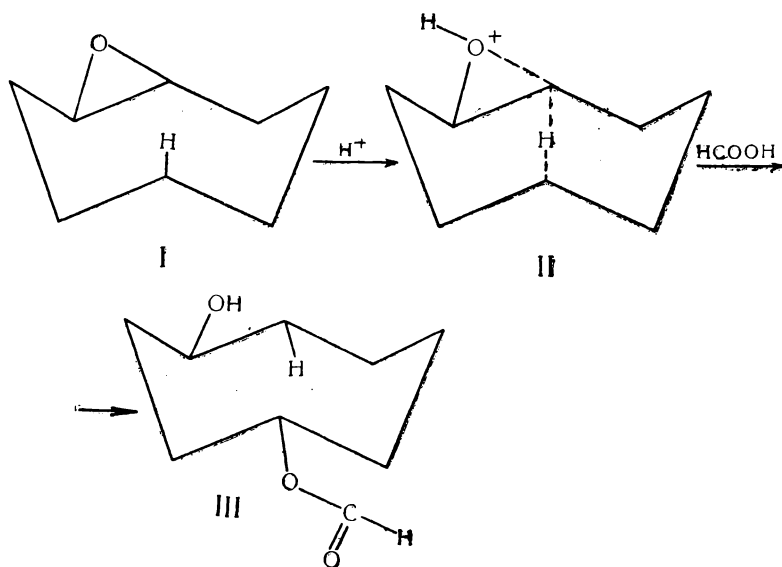
ТРАНСАННУЛЯРНЫЕ ПЕРЕГРУППИРОВКИ

Такие перегруппировки, при которых место отрыва группы в начале и место ее присоединения в конце разделены одним, двумя и более атомами, весьма редки.

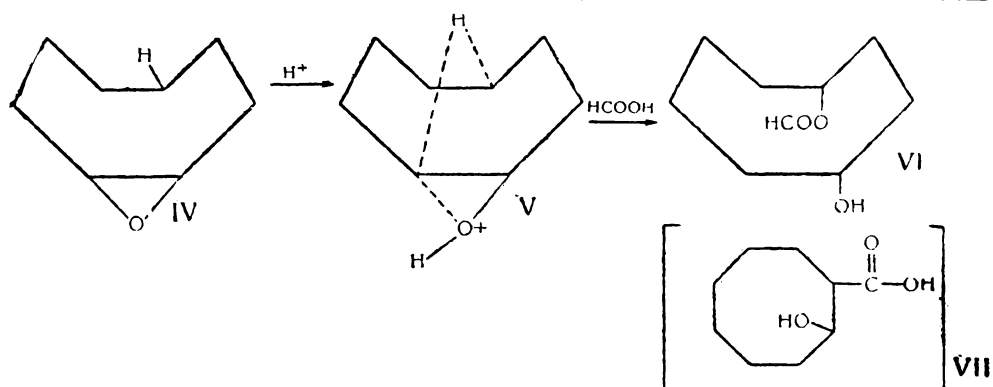
Исключение, однако, составляют некоторые циклические системы, находящиеся в определенных конформациях, когда имеется возможность пространственного сближения атомов и групп, химически не связанных.

В этих случаях возможны *трансаннулярные перегруппировки*.

Примером трансаннулярной перегруппировки может служить следующая перегруппировка циклооктильной системы с 1,3-гидридным перемещением [38]. Было найдено, что формолиз окиси *транс*-циклооктена (I) дает преимущественно *транс*-1,4-моноформиат (III). Этот результат может быть объяснен промежуточным образованием мостикового катиона (II):

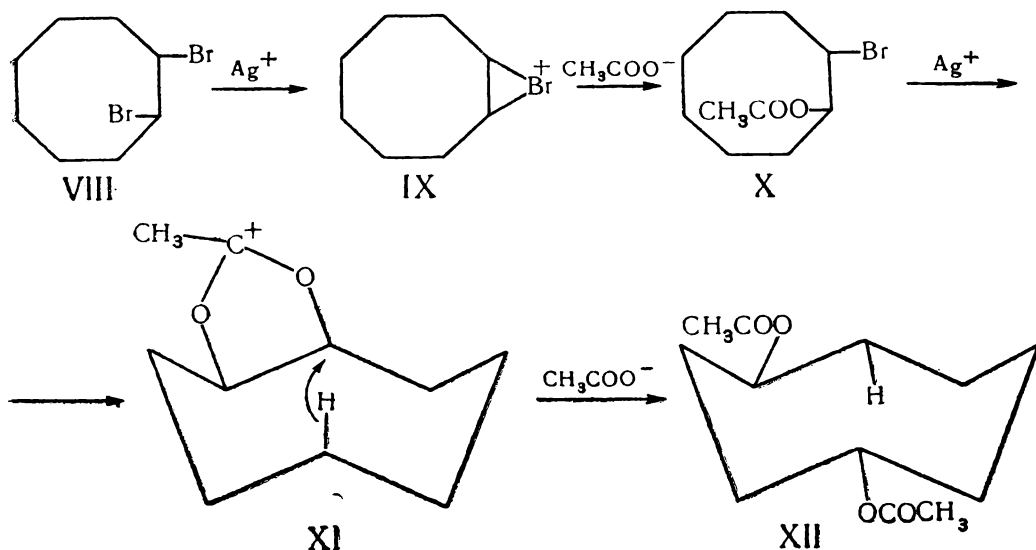


Аналогично, формолиз окиси *цис*-циклооктена (IV) дает, в дополнение к ожидаемому продукту (VII), также заметные количества *цис*-1, 4-моноформиата (VI).



Тот факт, что обе вышеприведенные реакции стереоспецифичны, указывает на то, что классические карбониевые ионы промежуточно не образуются.

Аналогичный механизм может быть предложен для превращения дибромиды *транс*-циклооктена в *транс*-1,4-диацетоксициклооктен под действием уксуснокислого серебра и уксусной кислоты [39]:



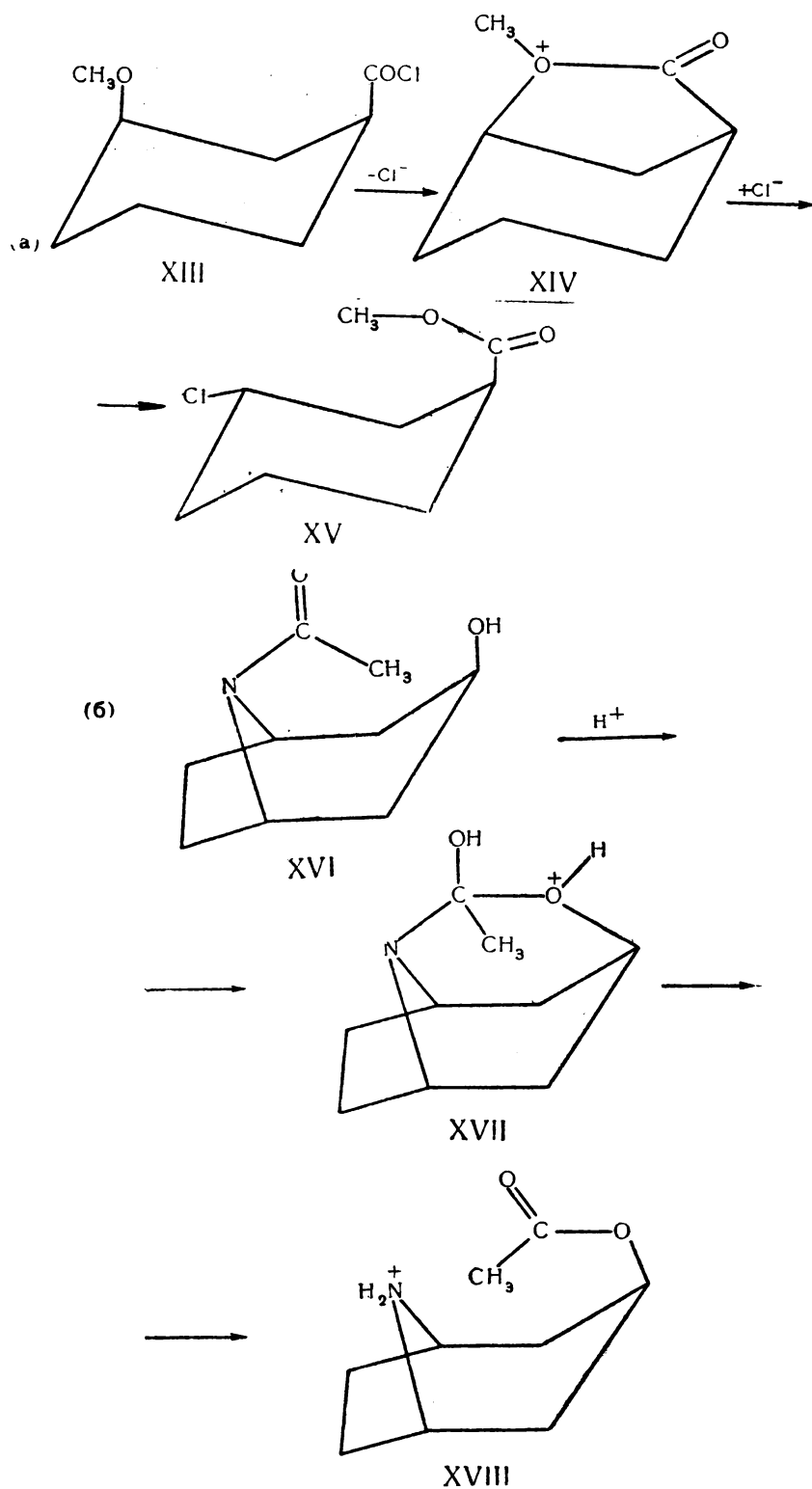
Промежуточными неклассическими карбониевыми ионами здесь являются ион бромония (IX) и ион ацетоксония (XI).

Трансаннулярное влияние водородов наблюдается при сольволизе тозилатов циклооктила, циклононила и циклодецила, так как указанные соединения подвергаются ацетолиту в 20—30 раз быстрее циклопентилтозилата и в 300—500 раз быстрее циклогексилтозилата.

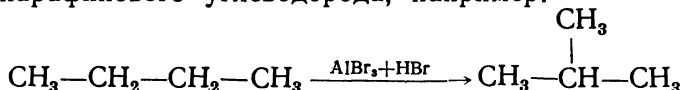
Фодор [40], используя меченый углерод, доказал трансаннулярную миграцию водорода при сольволизе циклодецильного соединения.

Трансаннулярные перегруппировки необязательно сводятся к перемещению исключительно водородов.

Ниже приведены две трансаннулярные перегруппировки (а) и (б). В первой из них (нуклеофильной) мигрирующей группой является метоксигруппа [41], во второй (электрофильной) мигрирующей группой является ацетильная [40]:



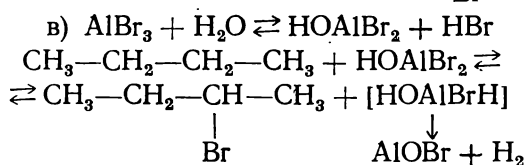
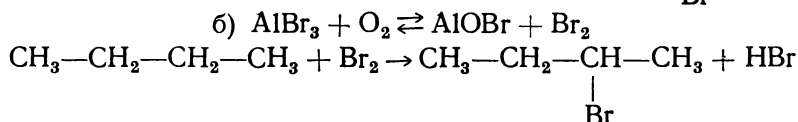
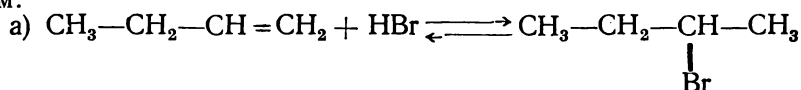
Изомеризация парафиновых углеводородов. При действии на парафиновые углеводороды катализаторов кислотного характера, подобно серной кислоте или смеси галоидного алюминия и соответствующего галоидоводорода, происходит изомеризация с образованием более разветвленного парафинового углеводорода, например:



Реакция эта имеет в настоящее время важное значение, так как с ее помощью можно получать ценное моторное топливо.

Изомеризация *n*-бутана в изобутан происходит только в присутствии следов олефина, кислорода или воды [42].

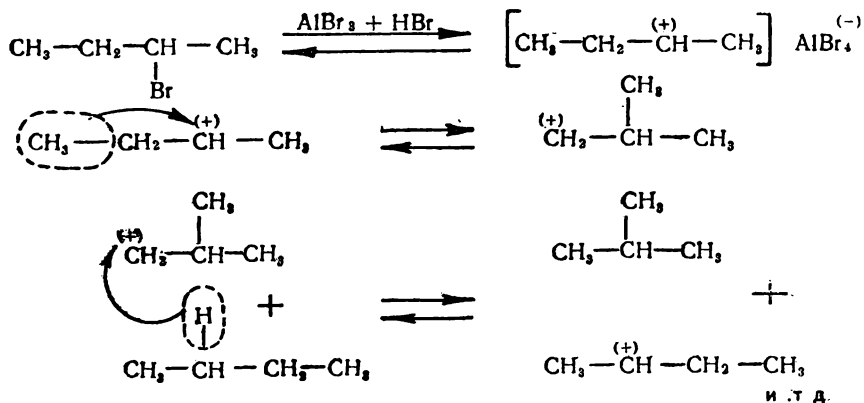
По-видимому, эти примеси участвуют в первоначальном образовании небольших количеств вторичного *n*-бромистого бутила по одной из схем:



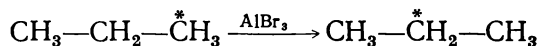
Подтверждением предполагаемой схемы (б) может служить тот факт, что при реакции бромистого алюминия с кислородом образуется бром.

То, что в реакции (в) каталитическая активность связана главным образом не с гидроксидом, а с атомом брома, вытекает из наблюдения, согласно которому соединение DOAlBr_2 , хотя и обменивает дейтерий на водород *n*-бутана, но скорость этого обмена не пропорциональна скорости изомеризации.

После первоначального образования вторичного *n*-бромистого бутила реакция изомеризации протекает как цепной процесс с участием карбониевых ионов.

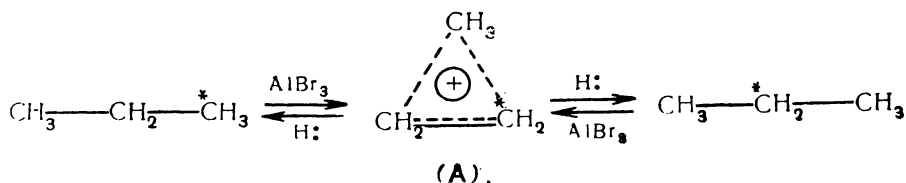


Интересно отметить, что изомеризация происходит даже в случае пропана. Так, молекулы пропана, содержащие первичный углеродный атом C^{13} , после контакта с бромистым алюминием перегруппировываются в молекулы пропана, у которых углерод C^{13} занимает центральное положение [43]:



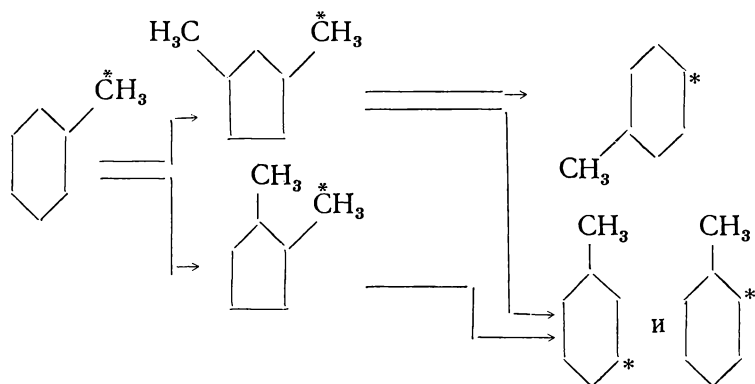
Перегруппировка имеет интрамолекулярный характер, так как в ходе ее не образуется молекул, имеющих более одного атома C^{13} .

По-видимому, рассматриваемая изомеризация происходит через простейший неклассический катион (A)



Как показали С. З. Рогинский и М. М. Сахаров [44], метилциклогексан, меченный C^{14} по метильной группе, изомеризуется таким образом, что метка переходит в цикл (распределение метки в цикле не изучалось).

Возможная схема реакции:



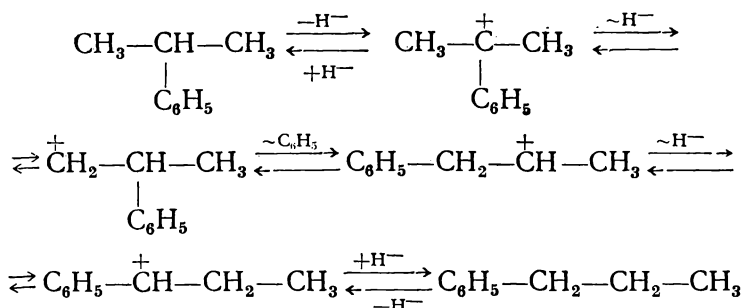
Недавно Неницеску с сотрудниками [45, 46] открыл новую перегруппировку фенилалканов.

Фенилалканы C_6H_5-R , содержащие в боковой цепи три и более атомов углерода, претерпевают скелетную перегруппировку боковой цепи при умеренном нагревании с хлористым алюминием, активированным водой.

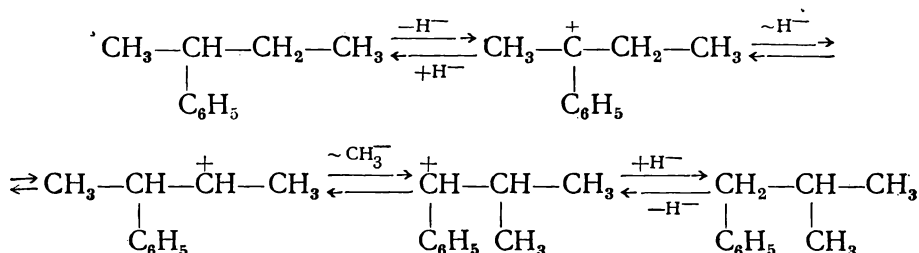
При этом из изопропилбензола образуется *n*-пропилбензол, из втор-бутилбензола — изобутилбензол, из трет-амилбензола — 2-метил-3-фенилбутан. Последний при длительном воздействии катализатора превращается в неопентилбензол.

Авторы предлагают следующий механизм рассматриваемой перегруппировки:

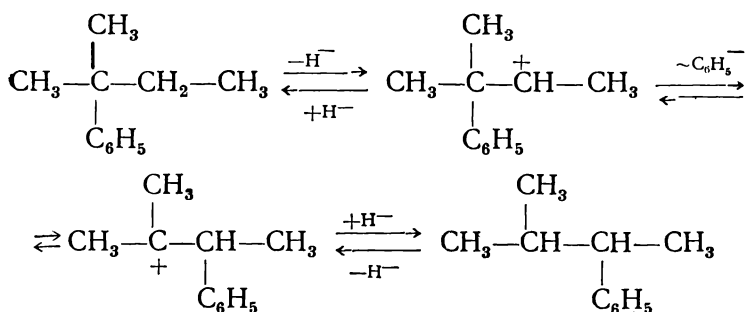
изопропилбензол \rightarrow *n*-пропилбензол



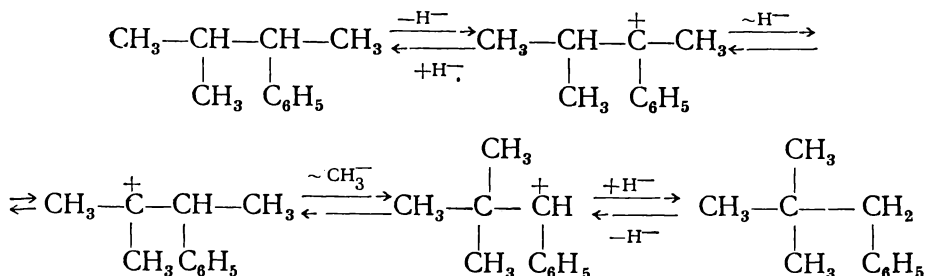
втор-бутилбензол \rightarrow изобутилбензол



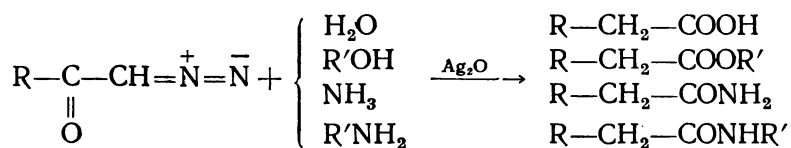
трет-амилбензол \rightarrow 2-метил-3-фенилбутан



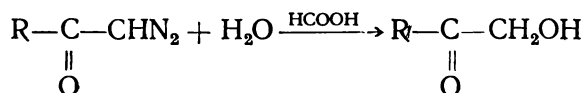
2-метил-3-фенилбутан \rightarrow неопентилбензол



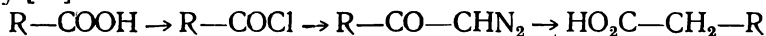
Перегруппировка Вольфа [47]. Превращение diaзометилкетонов под действием воды, спиртов, аммиака, аминов в производные кислот обычно называют *перегруппировкой Вольфа*. Реакция протекает в присутствии окиси серебра:



При действии на диазокетоны воды и муравьиной кислоты в отсутствие катализатора в качестве побочных продуктов образуются оксиметилкетоны:

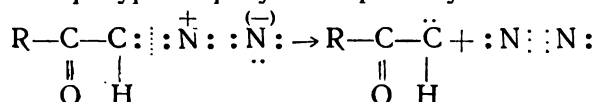


Так как α -диазокетоны обычно получают действием диазометана на хлорангидриды кислот, то перегруппировка Вольфа является стадией в синтезе высших кислот из их низших гомологов по Арндту—Эйстеру [48]:



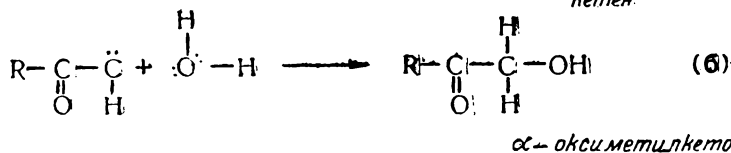
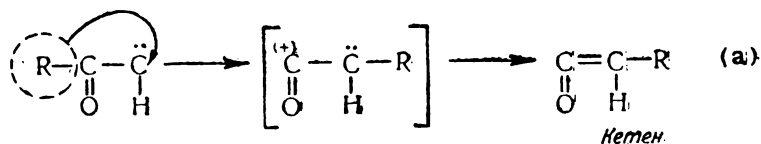
Перегруппировка Вольфа, по-видимому, протекает по следующему механизму.

При отщеплении азота от диазометилкетона под влиянием катализатора или температуры образуется промежуточный бирадикал

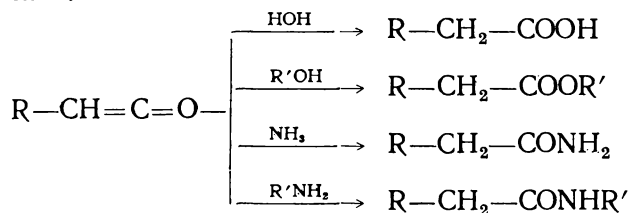


который должен быть сходным с карбониевым ионом, так как во внешней электронной оболочке углеродного атома имеется только 6 электронов.

Такой бирадикал должен претерпевать обычную для карбониевых ионов перегруппировку (а) или должен присоединять какие-либо атомы, имеющие заполненную валентную электронную оболочку (б):

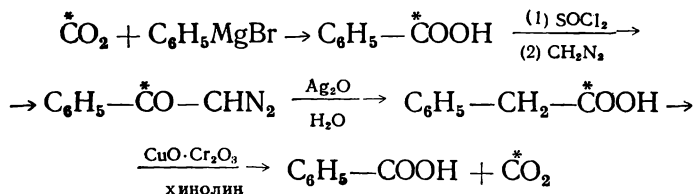


Образующийся по реакции (а) кетен, естественно, легко дает производные кислот:

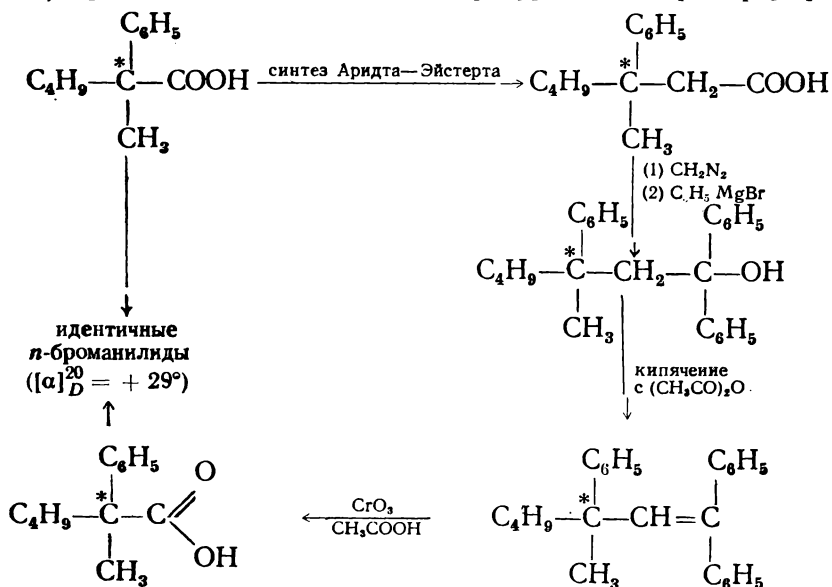


Приведенный механизм подтверждается тем, что в ряде случаев удалось выделить промежуточно образующийся кетен [49].

Превращение карбонильной группы диазометилкетона в карбоксильную с несомненностью установлено следующим циклом реакций, проведенных с применением радиоактивного углерода [50]:

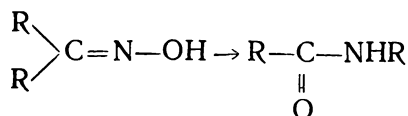


Если третичный радикал, связанный с карбонильной группой диазометилкетона, содержит асимметрический атом углерода, то перегруппировка Вольфа (как и перегруппировки Гофмана, Курциуса и Шмидта) протекает с сохранением конфигурации, например [51]:



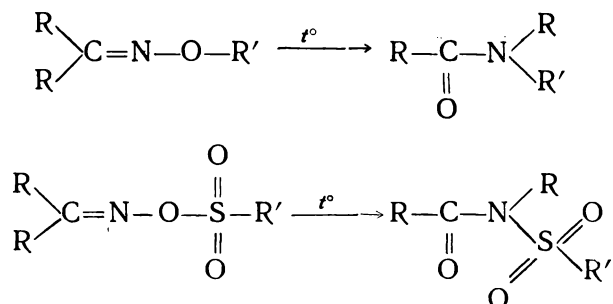
Если асимметрический атом не третичный, а вторичный, перегруппировка протекает с полной рацемизацией, что, по-видимому, обусловлено предварительной таутомеризацией диазометилкетона на поверхности катализатора.

Перегруппировка Бекмана [52]. Превращение оксимов в амиды кислот

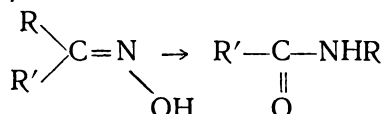


было впервые осуществлено Бекманом в 1886 г. [53]. Оно происходит под влиянием пятихлористого фосфора, хлорокиси фосфора, серной кислоты, хлористого водорода, хлористого ацетила, бензосульфохлорида, пятихлористой сурьмы и тому подобных реагентов.

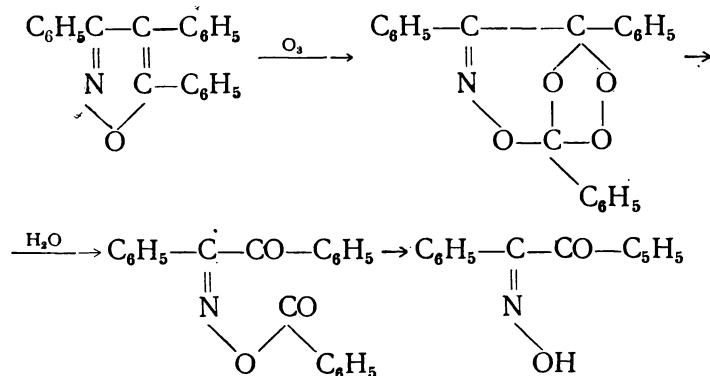
В дальнейшем было найдено, что простые и сложные эфиры кетоксимов также способны перегруппировываться с образованием производных амидов



Чрезвычайно интересная особенность перегруппировки Бекмана заключается в ее стереохимической специфичности. У несимметричных кетоксимов гидроксильная группа всегда обменивается с радикалом, находящимся в *транс*-положении:

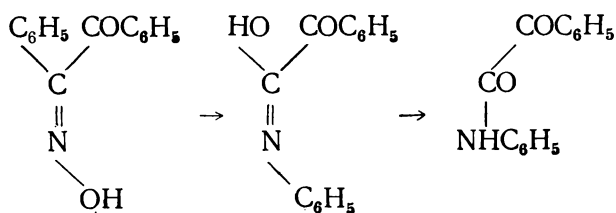


Эта закономерность установлена Мейзенгеймером [54]. Он получил монооксим бензила заведомой конфигурации озонлизом трифенилизоксазола и гидролизом образовавшегося озонида:



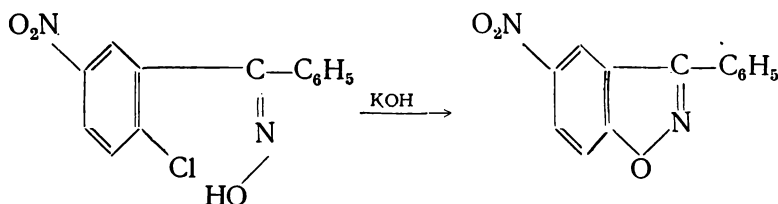
Способ получения этого монооксима бензила определяет *цис*-расположение гидроксильной и бензоильной групп.

При бекмановской перегруппировке этого монооксима образуется бензоилформанилид, который может возникнуть только в результате *транс*-перегруппировки:



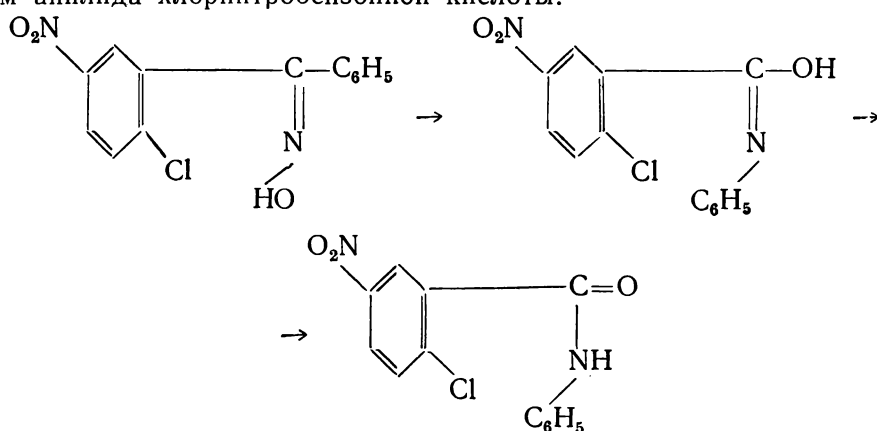
Мейзенгеймером приведено и второе доказательство *транс*-перегруппировки.

Один из изомеров 2-хлор-5-нитробензофеноноксимов при действии щелочи легко отщепляет хлористый водород, образуя изоксазольный цикл:



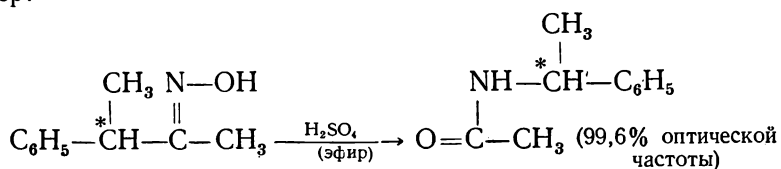
Ясно, что в этом изомере гидроксил и хлорзамещенное бензольное кольцо находятся в *цис*-положении.

Бекмановская перегруппировка этого оксима протекает с образованием анида хлорнитробензойной кислоты:



т. е. в ходе перегруппировки Бекмана обмениваются группы, находящиеся в *транс*-положении по отношению друг к другу.

Если мигрирует группа, содержащая асимметрический атом углерода, то, как и в случае перегруппировок Гофмана, Курциуса (стр. 568) и Шмидта (стр. 571), конфигурация полностью сохраняется, например:

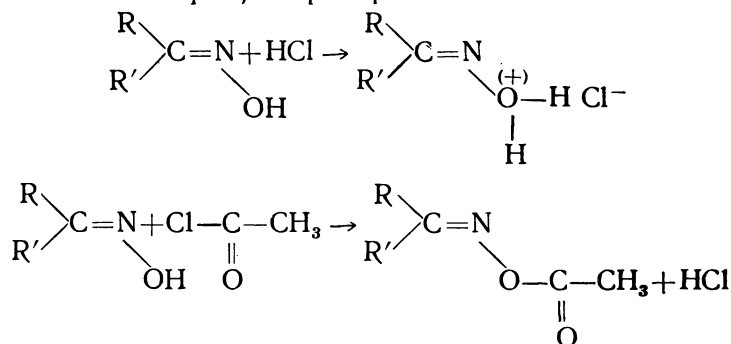


Вопрос о механизме перегруппировки Бекмана весьма сложен. Так как перегруппировку могут вызывать столь различные реагенты, как пятихлористый фосфор, бензолсульфохлорид, серная кислота, хлораль и др., то мало вероятно, чтобы во всех случаях реакция протекала через стадию образования одинаковых промежуточных веществ. Наличие катализаторов кислого характера не является необходимым, так как, например, оксим бензофенона претерпевает перегруппировку под действием бензолсульфохлорида и щелочи. Известны примеры бекмановской перегруппировки и в отсутствие катализаторов. Так,

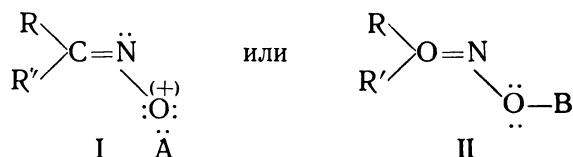
пикриловые эфиры оксимов перегруппировываются при простом нагревании.

Общий механизм перегруппировки Бекмана в настоящее время можно изобразить следующим образом.

На первой стадии реакции гидроксильная группа оксима взаимодействует с катализатором, например:

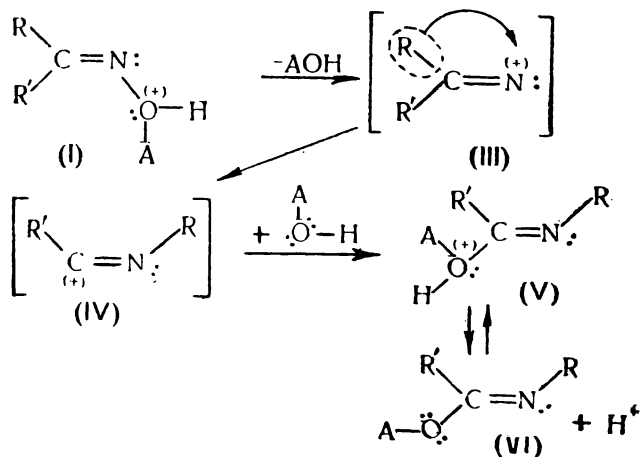


В результате этого образуются промежуточные вещества общего типа:

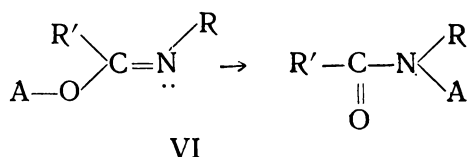


Промежуточное вещество (I) образуется, если реакция проводится в присутствии кислоты. Вещество (II) может возникнуть в условиях, благоприятных для образования простого или сложного эфира.

При отщеплении $\text{A}:\ddot{\text{O}}-\text{H}$ или $\ddot{\text{O}}-\text{B}^-$ возникает катион (III), в котором азот имеет 6 валентных электронов. Этот процесс сопровождается переходом радикала R от углерода к азоту с образованием карбониевого иона (IV). Карбониевый ион (IV) соединяется с молекулой НОА, давая оксониевый катион (V); последний, теряя протон, превращается в производное енольной формы амида (VI):



Если АОН — сильная кислота, последнее соединение неустойчиво и претерпевает самопроизвольную кетонизацию:



Ряд стадий перегруппировки протекает, вероятно, непрерывно как единый процесс: Так катион IV образуется, по-видимому, из исходного вещества I с такой скоростью, что катион III как кинетически независимая частица не возникает.

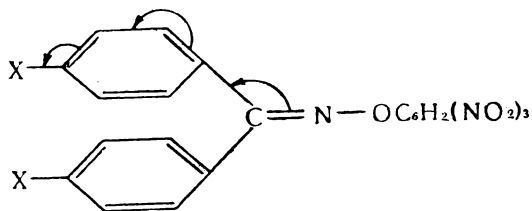
Обмен АОН на группу, находящуюся в *транс*-положении, по-видимому, обусловлен теми же причинами, которые обуславливают *транс*-протекание реакций отщепления вообще (ср. стр. 213 и далее).

А. И. Бродский и Г. П. Миклухин показали [55], что перегруппировка Бекмана в целом не является внутримолекулярным процессом.

Было изучено превращение оксима бензофенона в бензанилид под действием пятихлористого фосфора с последующей обработкой водой, обогащенной тяжелым кислородом O^{18} . При этом было найдено, что весь первоначальный кислород оксима заменен в анилиде тяжелым кислородом воды. Из этого следует, что перегруппировка Бекмана идет не путем внутримолекулярного обмена местами кислорода и фенильной группы, а через промежуточные стадии, включающие отнятие и присоединение кислорода (в виде молекулы АОН), как это и вытекает из приведенного механизма реакции.

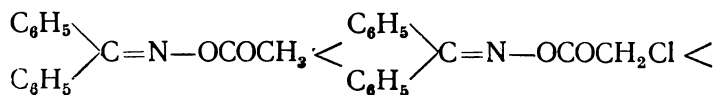
Приведенный общий механизм находится в соответствии с большинством фактов, известных о перегруппировке Бекмана. Это реакция первого порядка. Она ускоряется нагреванием. Как и следует ожидать от гетеролитического процесса, протекающего под действием электрофильных реагентов, она ускоряется полярными растворителями [56] и облегчается при возрастании кислотности реакционной среды [57]. С другой стороны, облучение на нее не влияет.

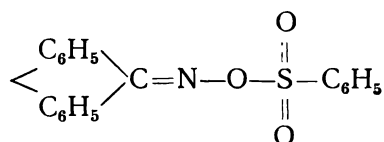
Если в бензофеноновой части пикрилового эфира оксима бензофенона имеются электронооттягивающие группы



перегруппировка идет медленнее [58], так как первая стадия реакции — удаление пикрил-аниона с отрывом электронной пары от азота — затрудняется.

Вполне понятно, с другой стороны, почему скорость перегруппировки сложных эфиров возрастает в ряду [59]:





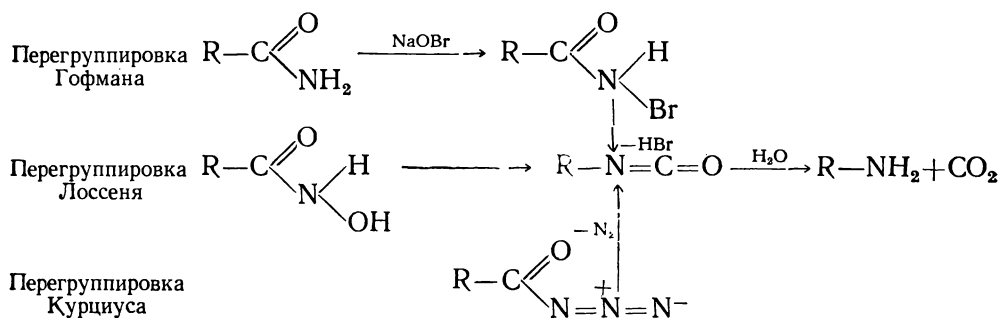
Чем сильнее кислота, тем легче отщепляется ее анион от сложного эфира оксима.

Остается, однако, неясным, почему кривые скорости перегруппировки под влиянием хлористого водорода имеют весьма сложный характер [60].

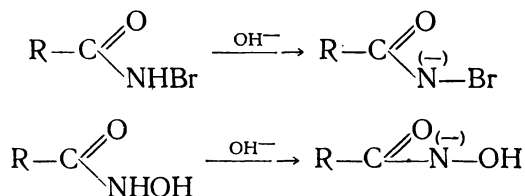
Перегруппировки Гофмана, Лоссеня и Курциуса. Все эти три реакции приводят к образованию аминов из амидов кислот (RCONH_2), гидроксамовых кислот (RCONHOH) или их производных (типа $\text{R}-\text{CONHOX}$) и азидов кислот ($\text{R}-\text{CON}_3$).

Во всех случаях в качестве промежуточных продуктов реакции образуются изоцианаты [61].

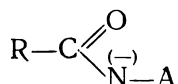
Перегруппировки протекают по следующей общей схеме:



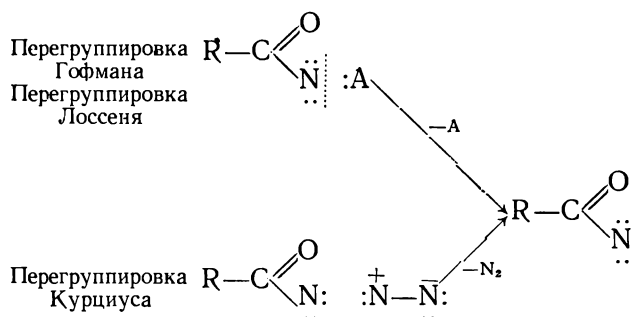
В отличие от перегруппировки Бекмана, протекающей в большинстве случаев под действием веществ кислотного характера, рассматриваемые перегруппировки идут в щелочной среде. В этих условиях от бромамида и от гидроксамовой кислоты отщепляется протон:



в результате чего образуется анион общей формулы:



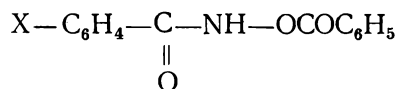
В следующую стадию происходит отщепление от этого аниона атома или группы А с полным электронным октетом [62], так что азот остается с секстетом электронов. Аналогичным образом при реакции Курциуса от молекулы азиды отщепляется молекула азота:



Подтверждение механизма этой стадии реакции получено Хаузером [63]. Оказалось, что перегруппировка Лоссеня в ряду соединений



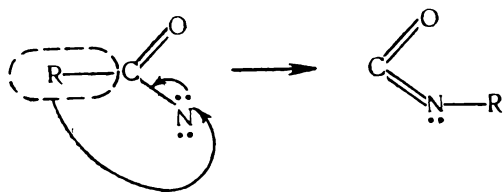
ускоряется электронооттягивающими заместителями X. С другой стороны, совершенно противоположное влияние заместителей X наблюдается при перегруппировке гидроксамовых кислот



по Лоссеню, и броламинов $\text{X}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-\text{Br}$, по Гофману.

В этих случаях с возрастанием электронооттягивающей способности заместителей X скорость перегруппировок уменьшается.

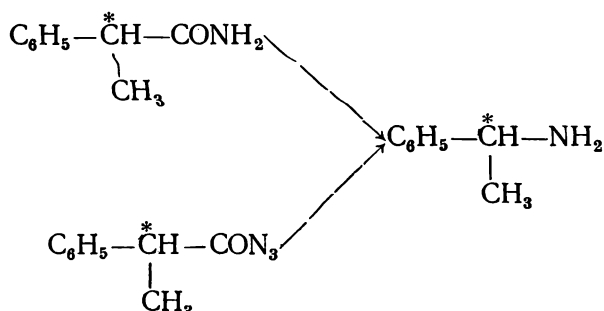
Заключительная стадия рассматриваемых перегруппировок состоит в миграции группы R от углерода к азоту, в результате чего образуются изоцианаты:



Предполагается [64], что группа R переходит к азоту с электронной парой.

Интересно, что если R является оптически активной группой, связанной с остатком молекулы посредством асимметрического атома углерода, то при перегруппировках Гофмана, Лоссеня и Курциуса (см. также перегруппировку Шмидта, стр. 574) оптическая активность R полностью сохраняется.

Так, почти количественное сохранение оптической активности было найдено при перегруппировках амида и гидразида гидратроповой кислоты [65]:

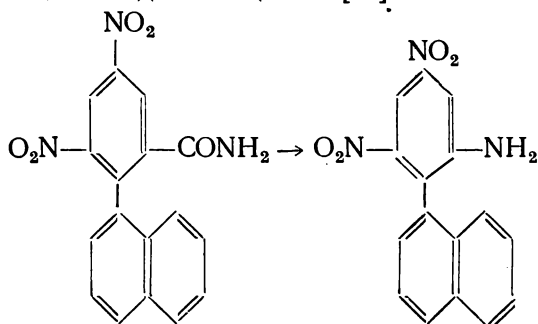


Полное отсутствие рацемизации было доказано при перегруппировках Курциуса, Гофмана и Лоссеня оптически активных производных бензилметилуксусной кислоты [66]. Амины из азида, бромида и гидроксамовой кислоты по вращательной способности идентичны.

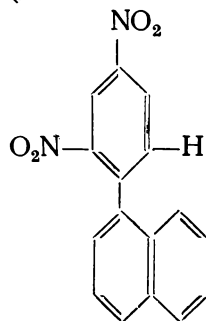
Все эти, а также ряд других фактов обычно считаются доказательством того, что анион R^- не существует как кинетически независимая частица и переход радикала R от углерода к азоту протекает интрамолекулярно. Если же предположить, что свободная электронная пара способна закреплять конфигурацию асимметрического атома углерода, как в случае атома серы, то вышеприведенные стереохимические факты нельзя считать строгим доказательством интрамолекулярного течения последней стадии рассматриваемых перегруппировок.

Известны, однако, более бесспорные факты, свидетельствующие в пользу интрамолекулярного характера последней стадии.

Так, например, при гофмановской перегруппировке 3,5-динитро-2 (α -нафтил)-бензамида (где оптическая активность обусловлена заторможенным вращением вдоль связи между бензольным и нафталиновым кольцами) образуется оптически активный амин, имеющий такую же конфигурацию, как и исходное вещество [67].

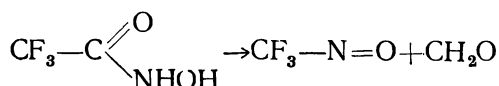
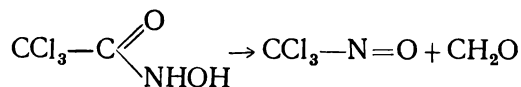


Так как для соединения



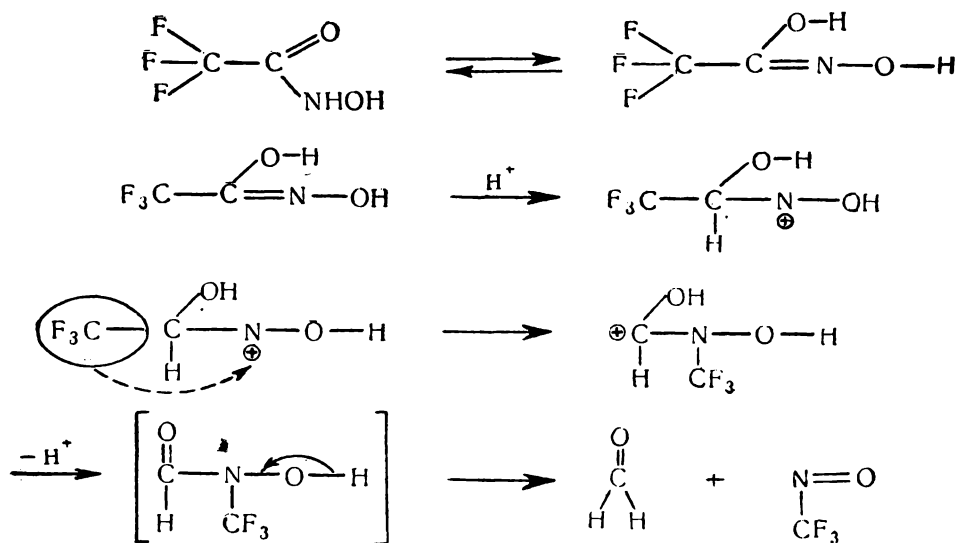
не существует оптически активных изомеров, то ясно, что водород не оказывает затормаживающего действия на свободное вращение. Тем меньше оснований ожидать, что затормаживать вращение будет свободная электронная пара. Таким образом, если бы перегруппировка Гофмана в этом случае не была интрамолекулярной, следовало ожидать рацемизации.

И. Л. Кнунянц [68] открыл весьма интересную перегруппировку, протекающую при нагревании трихлорацетгидроксамовой и трифторацетгидроксамовой кислот. При этом с высоким выходом образуются тригалониднитрозометаны:



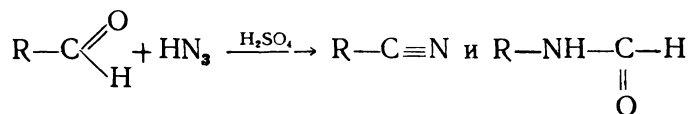
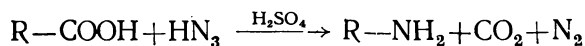
Механизм этой перегруппировки в связи с высокой электроотрицательностью тригалонидметильного радикала существенно отличается от обычной перегруппировки Лоссеня.

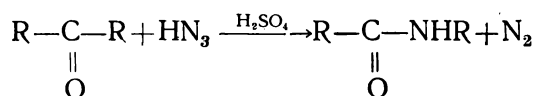
По И. Л. Кнунянцу, механизм ее может быть выражен следующей схемой:



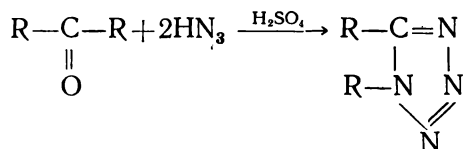
Перегруппировка Шмидта. Взаимодействие кислот, альдегидов и кетонов с эквимолекулярным количеством азотистоводородной кислоты в кислой среде носит название *реакции*, или *перегруппировки, Шмидта*.

Реакция протекает по схемам:



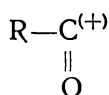


В присутствии избытка азотистоводородной кислоты из альдегидов и кетонов образуются замещенные тетразолы:

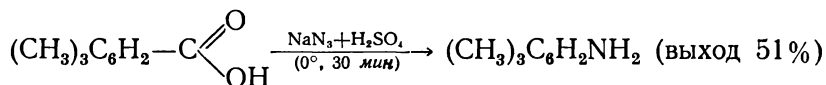


Механизм реакции Шмидта близок к механизму реакции Курциуса.

Перегруппировка Шмидта протекает легче, если кислоты могут диссоциировать в серной кислоте с образованием устойчивого ацил-катиона:

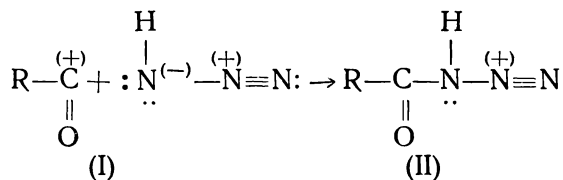


Так, например, 2,4,6-триметилбензойная кислота, дающая устойчивый триметилбензоил-катион (сравни стр. 421), претерпевает перегруппировку уже при 0°:

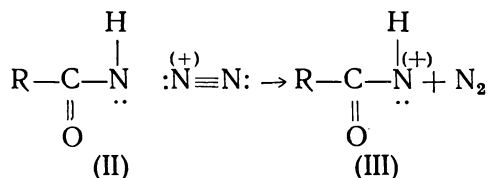


Бензойная кислота в этих условиях дает лишь следы анилина.

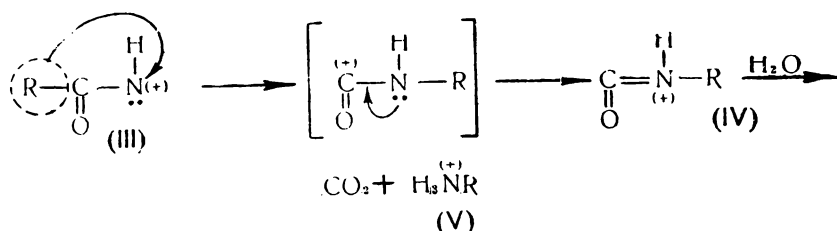
В связи с этим высказано предположение [69], что первая стадия реакции Шмидта заключается в присоединении молекулы азотистоводородной кислоты к ацил-катиону (I):



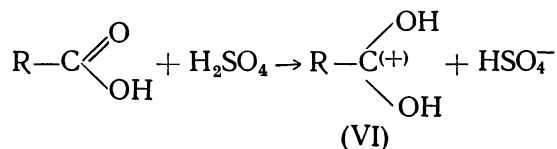
Промежуточное соединение (II) теряет далее азот, в результате чего образуется катион (III) с шестью валентными электронами у атома азота:



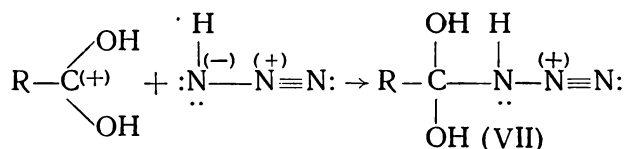
Перегруппировка катиона (III) приводит к образованию протонированной формы изоцианата (IV), которая дает в результате гидролиза соль амина (V) и углекислый газ:



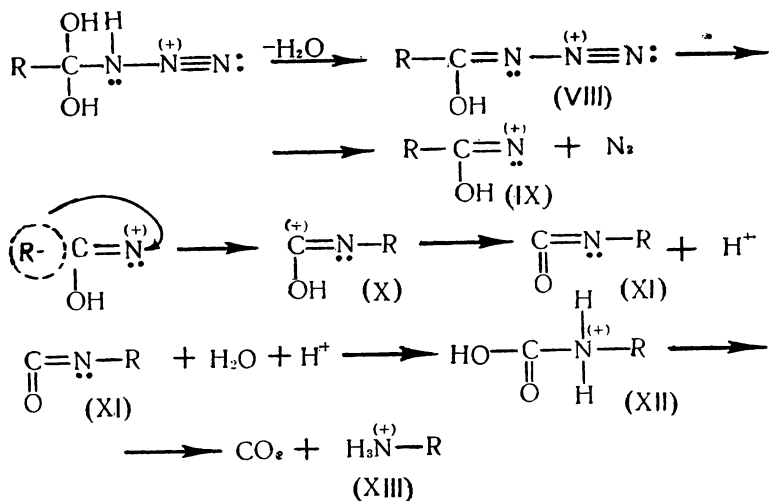
В случае таких кислот, как бензойная, вначале под действием серной кислоты образуется диоксикарбониевый ион (VI):



который соединяется с молекулой азотистоводородной кислоты, давая (VII)



Далее, по-видимому, происходит дегидратация, а затем отщепление азота и перегруппировка:



Факты находятся в соответствии с приведенным механизмом реакции Шмидта.

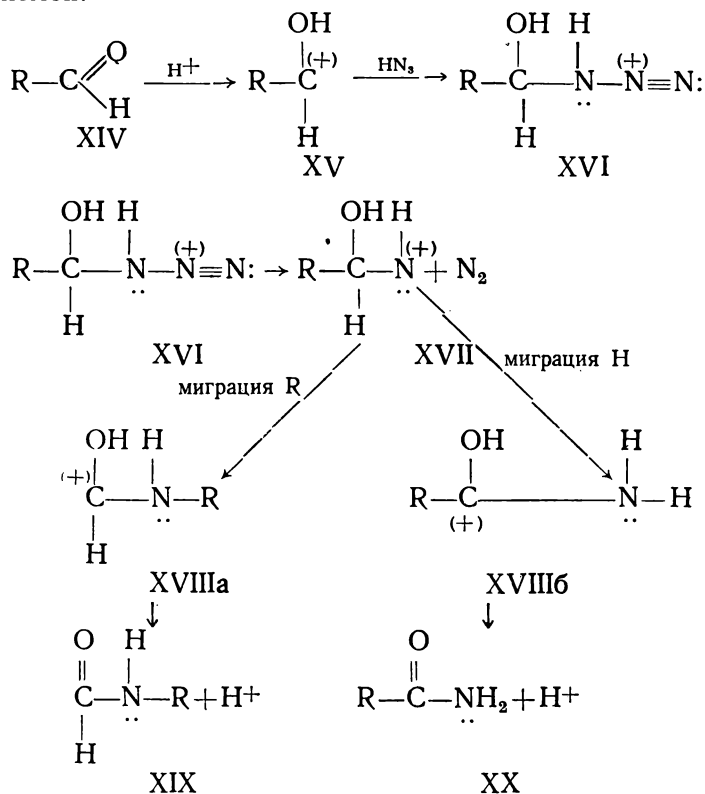
Промежуточные соединения (II) и (VIII) — это два возможных катиона, которые могут образоваться при растворении азидов кислот в растворе серной кислоты. Промежуточные соединения (IV) и (X) — два возможных катиона, которые могут образоваться при растворении изоцианата в серной кислоте. Подтверждением существования последних промежуточных соединений может служить то обстоятельство, что

фенилизотиоанат немедленно разлагается в серной кислоте с образованием анилина.

Как и в случае перегруппировок Вольфа, Гофмана, Курциуса, Лосеня и Бекмана (см. стр. 561—569), при перегруппировке Шмидта сохраняется стереохимическая конфигурация асимметрического атома углерода, связанного с карбонильной группой [70].

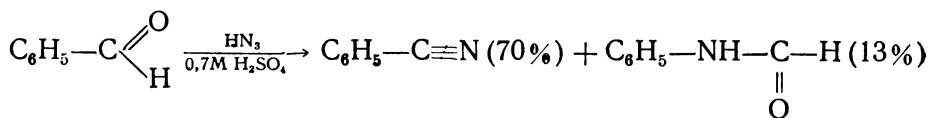
В полном соответствии с приведенным механизмом реакции находится и тот факт, что скорость отщепления азота возрастает с увеличением электронодонорного характера групп R [71]. Это показывает, что разложение азидов — медленная стадия реакции Шмидта.

Приведенный выше механизм объясняет также и образование амидов из карбонильных соединений, хотя трактовка здесь более сложна. Так, реакция Шмидта с альдегидами может быть представлена следующей схемой:



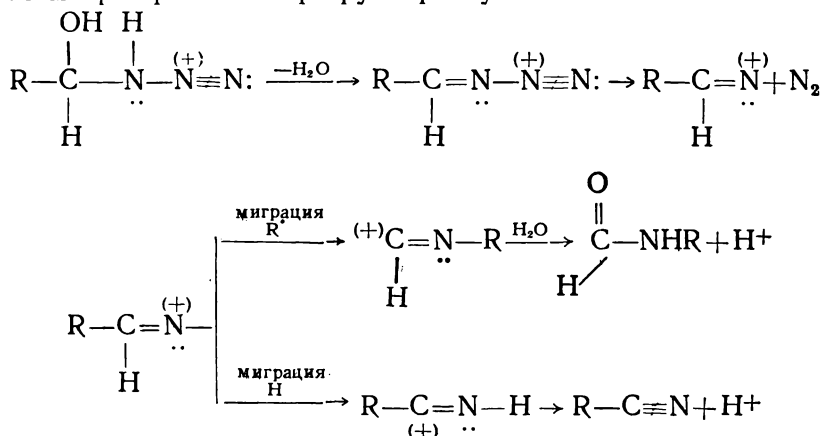
Эта схема, однако, недостаточно удовлетворительна. Согласно этой схеме, должен образоваться формамид (XIX) и амид (XX). В действительности же образуются формамид (XIX) и нитрил.

Так, например, при действии на бензальдегид азотистоводородной кислоты и небольших количествах серной кислоты образуется в основном нитрил:



В присутствии большого избытка серной кислоты образуется главным образом аниlid.

Эти факты могут быть объяснены предположением, согласно которому продукт присоединения азотистоводородной кислоты к карбонильному соединению (XVI) подобно продукту присоединения азотистоводородной кислоты к кислотам (VII) вначале дегидратируется, а уже затем претерпевает перегруппировку:



Из сравнительного рассмотрения перегруппировок Гофмана, Лосеня, Курциуса, Бекмана, Шмидта (а также и Вольфа) видно их сходство и глубокое родство механизмов.

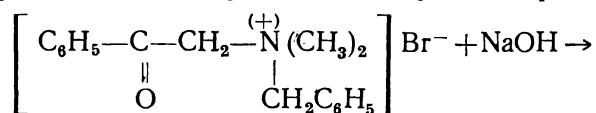
ЭЛЕКТРОФИЛЬНЫЕ ПЕРЕГРУППИРОВКИ В АЛИФАТИЧЕСКОМ РЯДУ

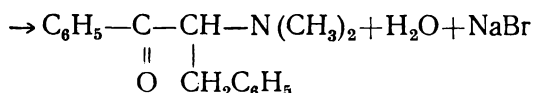
Существует группа гетеролитических перегруппировок, которые в известном смысле диаметрально противоположны вышеописанным нуклеофильным перегруппировкам. Это *электрофильные перегруппировки*, которые начинаются с потери протона или какого-либо другого катиона. В результате образуется карбанион или какой-либо другой анион (с активной неподеленной электронной парой на одном из атомов). В ходе перегруппировки мигрирующая группа перемещается в виде электрофильного остатка с секстетом электронов, оставляя электронную пару на месте старой связи и образуя путем координации новую связь за счет активной неподеленной электронной пары анионного центра.

Как и прежде (стр. 538), к алифатическим системам будут отнесены насыщенные, а также непредельные и ароматические молекулы, в ходе перегруппировок которых кратные связи не играют определяющей роли.

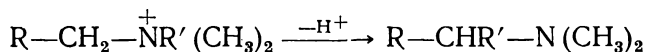
Перегруппировка Стивенса. Стивенс с сотрудниками [72] нашел, что в щелочной среде бензильная и некоторые другие группы способны мигрировать от атома азота четвертичной аммонийной соли к соседнему углеродному атому.

Впервые реакция была изучена на следующем примере:





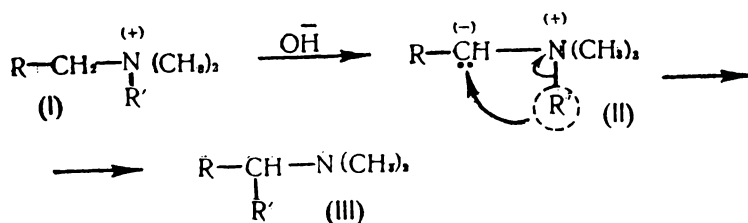
Общая схема перегруппировки:



Перегруппировка изучена в случае таких четвертичных аммонийных солей, у которых R — ацетил, бензоил, замещенный бензоил, винил, фенил, а R' — бензил, замещенный бензил, α-фенилэтил, бензгидрил, 9-флуоренил, фенацил.

Реакция мономолекулярна. Все попытки обнаружить продукты обмена между двумя различными четвертичными аммонийными солями были безрезультатны, что свидетельствует о интрамолекулярном характере перегруппировки.

Механизм перегруппировки можно представить следующим образом. Ион гидроксила отрывает подвижный α-водородный атом в исходном соединении (I), в результате чего образуется карбанион (II). В последнем радикал R' переходит в виде катиона к углеродному атому, несущему отрицательный заряд. В результате этого образуется конечный амин (III):



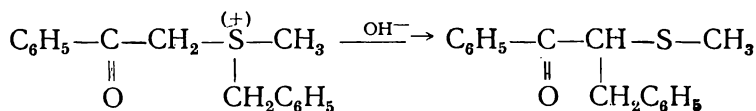
Было установлено, что заместители в радикале R' (бензил) увеличивают скорость перегруппировки по мере возрастания их электрооттягивающей способности:



Эти факты легко согласовать с приведенным механизмом реакции, если предположить, что группа R' с ее секстетом электронов начинает образовывать связь с отрицательно заряженным атомом углерода раньше, чем разорвалась ее старая связь с атомом азота.

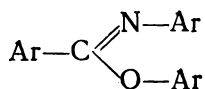
Заместители в радикале R, наоборот, замедляют реакцию по мере возрастания их электрооттягивающих свойств. Эта зависимость вполне понятна, так как электроотрицательные заместители, оттягивая свободную электронную пару в карбанионе (II), затрудняют миграцию группы R'.

Совершенно аналогичная перегруппировка протекает в случае сульфониевых соединений [73]:

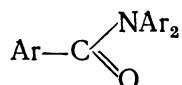


Оксониевые соединения к такой перегруппировке не способны.

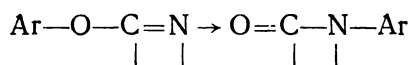
Перегруппировка иминоэфиров и амидинов. При нагревании выше 220° иминоэфиры ароматического ряда:



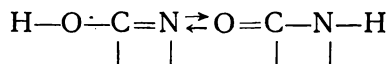
изомеризуются в диариламида кислоты:



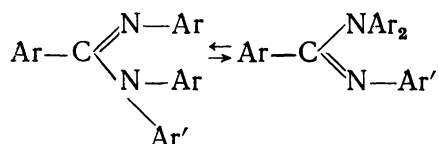
т. е. арильная группа мигрирует от кислорода к азоту:



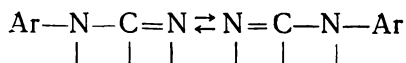
подобно тому, как в таутомерной амидо-имидольной системе мигрирует протон:



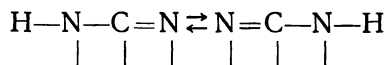
Сходным образом ведут себя соединения амидинового ряда:



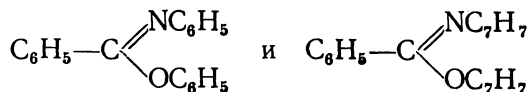
В этом случае арильная группа переходит от одного атома азота к другому:



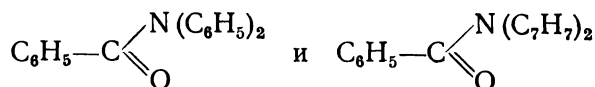
Процесс носит обратимый характер, как и в случае соответствующей таутомерной системы:



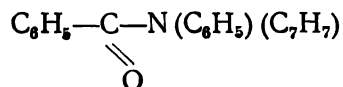
Реакции эти являются мономолекулярными [74]. Их интрамолекулярный характер доказан нагреванием смеси двух различных иминоэфиров (или амидинов) при такой температуре, при которой происходит перегруппировка. В этих условиях, например, иминоэфиры:



дают два вещества:



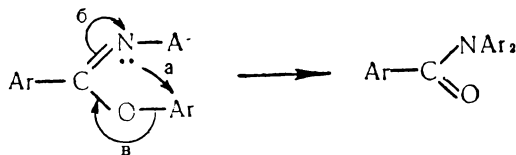
но не дают даже следов смешанного продукта:



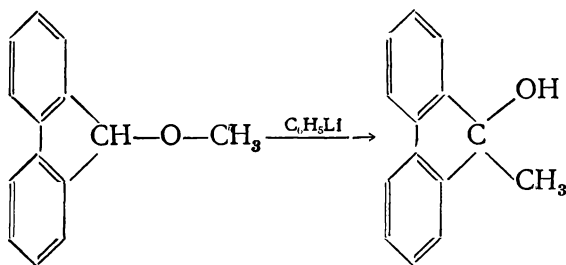
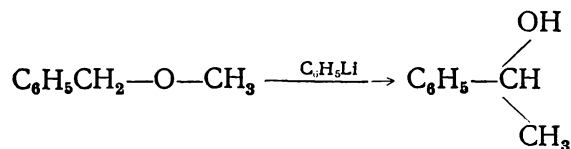
Таким образом, ясно, что мигрирующие группы переходят внутри молекулы и ни на какой промежуток времени не становятся свободными, кинетически независимыми частицами (в отличие от прототропных* превращений в тех же системах).

Аналогично тому, как это имело место при перегруппировке Стивенса, электроотрицательные заместители в мигрирующей группе облегчают перегруппировку и, наоборот, эти же заместители в других арильных группах затрудняют реакцию.

Перегруппировка, вероятно, начинается с завязывания связи между мигрирующей с секстетом электронов группой Ar и атомом азота. Связь образуется за счет свободной электронной пары последнего (процесс а), после чего следуют электронные сдвиги (б и в), в результате которых образуется конечное вещество:



Перегруппировка Виттига. Перегруппировка Виттига заключается в превращении простых эфиров в спирты под действием фениллития [75]. Например:

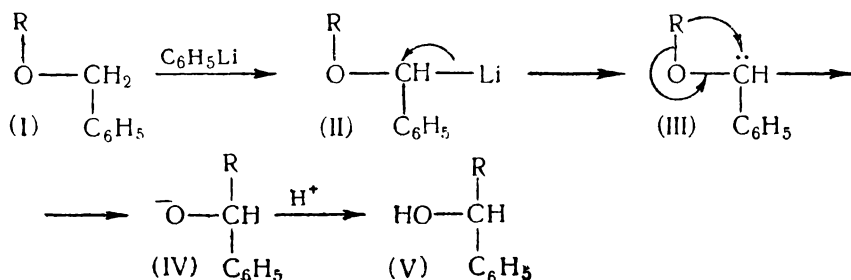


Механизм перегруппировки заключается в следующем. Вначале, по-видимому, происходит замещение на атом лития α-водородного атома бензильной или другой реакционноспособной группы (I).

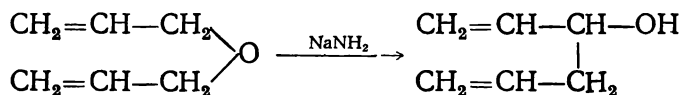
Далее перегруппировку претерпевает литийорганическое соединение (II) или легко образующийся из него карбанион (III).

* Прототропными превращениями называются процессы, протекающие с переходом протона.

Ради­кал, свя­зан­ный с кис­ло­ро­дом, пе­ре­хо­дит с сек­стетом элек­тро­нов к уг­ле­род­но­му ато­му, име­ю­ще­му сво­бод­ную элек­трон­ную па­ру, в ре­зуль­та­те че­го об­ра­зу­ет­ся ани­он (IV), ко­то­рый, при­со­еди­няя про­тон, пре­вра­ща­ет­ся в ко­неч­ный спирт (V):

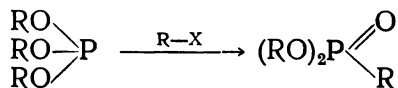


Пе­ре­груп­пиров­ка Вит­ти­га бы­ла про­ве­де­на так­же под дей­стви­ем ами­да на­трия в жид­ком ам­миа­ке [76]:

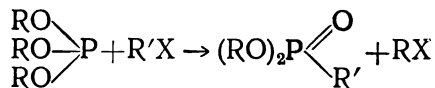


Этот факт вполне со­гласу­ет­ся с при­ве­ден­ным вы­ше ме­ха­низ­мом пе­ре­груп­пиров­ки.

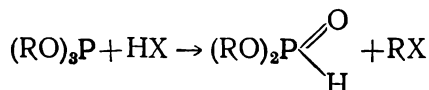
Пе­ре­груп­пиров­ка Арбу­зо­ва. Пе­ре­груп­пиров­ка Арбу­зо­ва за­клю­ча­ет­ся в изо­ме­ри­за­ции эфиров фос­фо­ри­стой кис­лоты в эфи­ры ал­кил­фос­фи­но­вой кис­лоты под дей­стви­ем га­ло­ид­ных ал­ки­лов [77]:



При дей­ствии на эфи­ры фос­фо­ри­стой кис­лоты га­ло­ид­ных ал­ки­лов (со­дер­жа­щих иные ра­ди­калы, чем ра­ди­калы, вхо­дя­щие в со­став эфиро фос­фо­ри­стой кис­лоты) об­ра­зу­ют­ся со­от­вет­ст­вую­щие им ал­кил­фос­фи­но­вые эфи­ры:



Реак­ция идет так­же под дей­стви­ем га­ло­идо­водо­род­ных кис­лот:

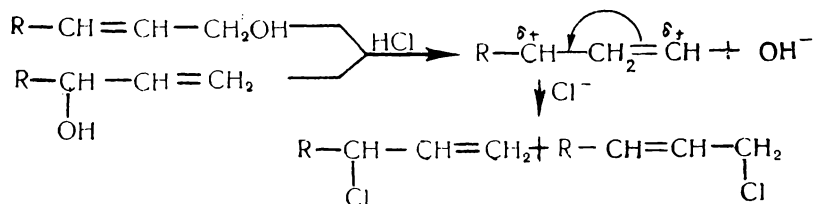


Пе­ре­груп­пиров­ка Арбу­зо­ва по­лу­чи­ла ши­ро­кое при­ме­не­ние для син­те­за фос­фо­ро­ор­га­ни­чес­ких со­еди­не­ний [78]. Ме­ха­низ­м ее, од­на­ко, изу­чен не­до­статоч­но об­стоя­тель­но.

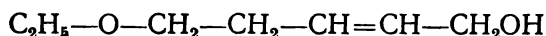
В об­щем ви­де эта ре­ак­ция об­ыч­но изоб­ра­жа­ет­ся сле­ду­ю­щей схе­мой:

соответственно инвертированные (—)-2-хлор- и (—)-2-йодоктаны [79]. Наличие инверсии указывает на бимолекулярный характер этих реакций.

А. Н. Пудовик [80] исследовал реакции галоидных алкилов и галоидоводородов с эфирами фосфористой кислоты, содержащими несимметричные аллильные радикалы. Он исходил из того установленного им факта, что при действии хлористого водорода на изомерные первичные и вторичные этоксипентенолы и бутенолы, которые дают идентичные карбониевые ионы при реакции по механизму S_N1 , образуются одинаковые по составу смеси изомерных хлоридов:

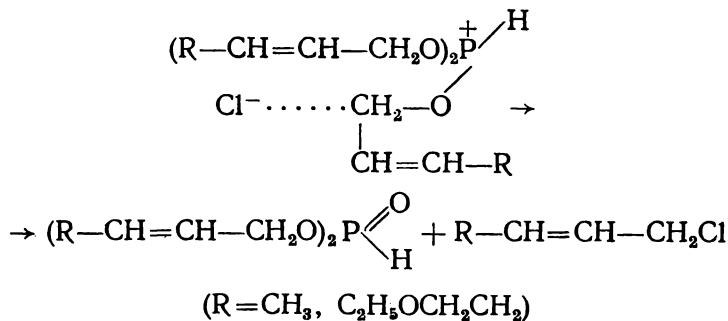
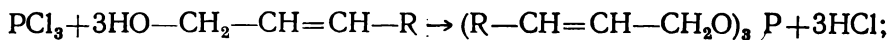


Была изучена реакция

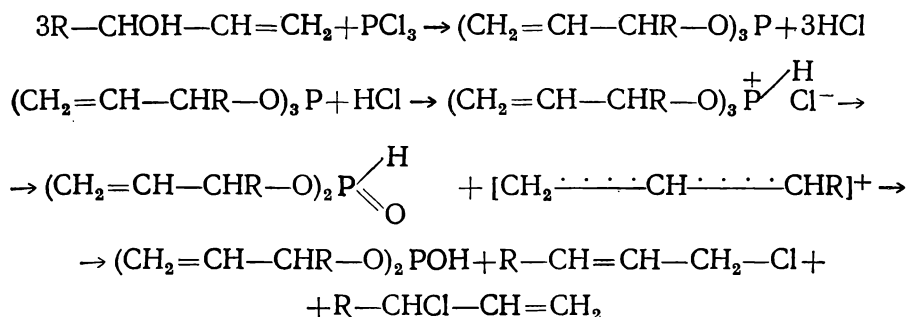


и $\text{C}_2\text{H}_5-\text{O}-\text{CH}_2\text{CHON}-\text{CH}=\text{CH}_2$ с треххлористым фосфором. Оказалось, что изомерные спирты дают при этом такие смеси первичных и вторичных хлорпроизводных, которые сильно отличаются друг от друга по составу. В то же время смеси хлорпроизводных, получающиеся при действии PCl_3 на вторичные этоксипентенолы и этоксибутенолы, весьма близки по составу со смесями хлорпроизводных, образующихся в вышеприведенной реакции изомерных этоксипентенолов и этоксибутенолов с хлористым водородом.

Эти результаты позволяют сделать вывод, что взаимодействие анионов хлора с первичными аллильными радикалами, входящими в состав положительно заряженного иона $[(\text{RO})_3\text{PR}]^+$, протекает преимущественно по бимолекулярному механизму; последний можно представить следующей схемой:



В случае вторичных этоксипентенола и бутенола реакция идет в своей последней стадии (перегруппировка Арбузова), по-видимому, почти полностью по мономолекулярному механизму S_N1 , который можно представить следующей схемой:

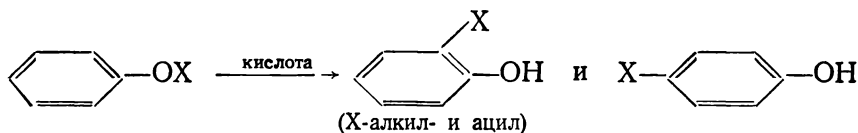
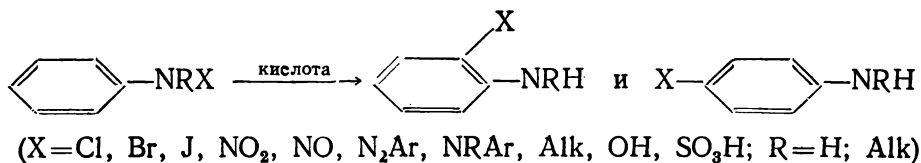


Механизм перегруппировки Арбузова нуждается в дальнейшем изучении. Однако в настоящее время ясно, что механизм этой реакции может быть различным в зависимости от строения реагирующих веществ и условий проведения опытов.

ПЕРЕГРУППИРОВКИ В АРОМАТИЧЕСКОМ РЯДУ

Известно большое число примеров ароматических соединений, у которых атомы или группы атомов, связанные с азотом или кислородом заместителя, под действием кислот переходят в орто- или паразположение ароматического кольца. Реакции такого рода мы будем называть ароматическими перегруппировками.

Они могут быть суммированы двумя следующими схемами:



В этом разделе будут рассмотрены ароматические электрофильные и нуклеофильные интермолекулярные перегруппировки, а также ароматические интрамолекулярные перегруппировки.

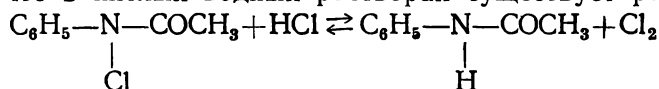
ЭЛЕКТРОФИЛЬНЫЕ ПЕРЕГРУППИРОВКИ В АРОМАТИЧЕСКОМ РЯДУ

К ароматическим электрофильным (катионотропным) перегруппировкам относятся перегруппировки, в ходе которых мигрирующая группа переходит от заместителя в ароматическое ядро как электрофильная частица без электронов, которыми она была связана в боковой цепи.

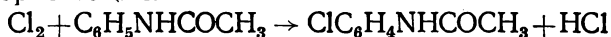
Хлораминовая перегруппировка. N-хлорацетанилид (C_6H_5-NCl-

—COCH₃) превращается при действии соляной кислоты почти количественно в смесь *o*- и *p*-хлорацетанилидов [81].

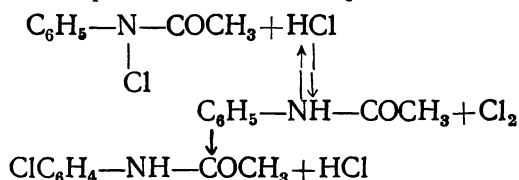
Соляная кислота — единственный реагент, вызывающий эту перегруппировку; соотношение образующихся орто- и параизомеров такое же, как и при прямом хлорировании ацетанилида [82]. Было найдено [83] также, что в кислых водных растворах существует равновесие



Из этих фактов ясно, что хлораминовая перегруппировка происходит в две стадии: вначале в результате обратной реакции N-хлорацетанилида с соляной кислотой образуется хлор, который далее реагирует с ацетанилидом, вступая в ароматическое кольцо в соответствии с правилами ориентации:



Процесс в целом происходит по следующей схеме:

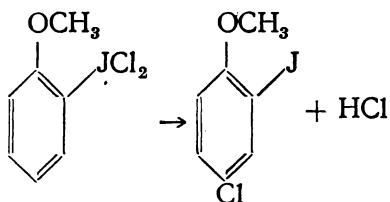


Количественное превращение N-хлорацетанилида в замещенные (в ядро) анилиды обусловлено необратимостью реакции хлорирования в ядро.

Двухстадийность хлораминовой перегруппировки подтверждена и тем, что N-хлорацетанилид в присутствии соляной кислоты является отличным хлорирующим агентом для ароматических аминов, анилидов и фенолов [84].

Из изложенного ясно, что на определенной стадии процесса хлор должен быть свободным. Хлораминовая перегруппировка является явно *интермолекулярной** перегруппировкой.

Перегруппировка двуххлористого арилийодония. Соединения двуххлористого арилийодония легко перегруппировываются в ароматические хлорйодпроизводные, например:

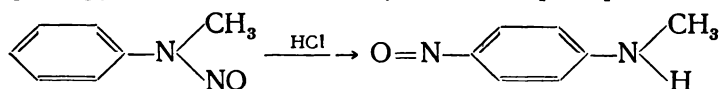


Интермолекулярный характер этой перегруппировки доказан хлорированием ацетанилида двуххлористым арилийодонием [86].

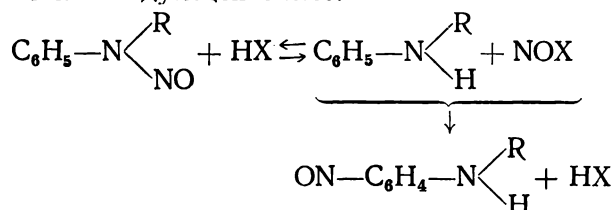
Перегруппировка нитрозаминов. Нитрозамины ароматического ряда в присутствии соляной или бромистоводородной кислоты перегруп-

* Не исключено, что существуют условия, при которых хлораминовая перегруппировка может протекать интрамолекулярно. Так, возможно, что превращение N-хлорацетанилида, N-бромацетанилида, N-йодформанилида и N-бромбензанилида в неводных растворителях (хлорбензол, анизол) — одностадийный интрамолекулярный процесс [85].

пировываются с образованием изомерных продуктов реакции, у которых нитрогруппа находится в ядре [87], например:



Перегруппировка имеет интермолекулярный характер и, по-видимому, протекает по следующей схеме:

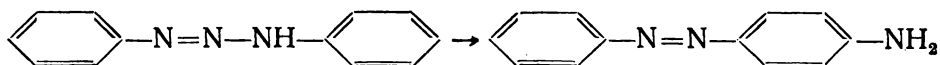


Вначале под действием кислоты происходит расщепление нитроамина на вторичный амин и нитрозилгалогенид. Во вторую стадию перегруппировки нитрозилгалогенид (или продукты его превращения) нитрозирует амин в ядро.

Экспериментальные данные подтверждают подобный интермолекулярный механизм перегруппировки. Так, в некоторых случаях, когда выход продукта перегруппировки был низок, он мог быть повышен добавлением в реакционную смесь азотистокислого натрия [88]. Наоборот, при проведении перегруппировки в присутствии мочевины (связывающей NOX или продукты его превращения) С-нитрозированные вещества вовсе не образуются; получают лишь вторичные амины [89].

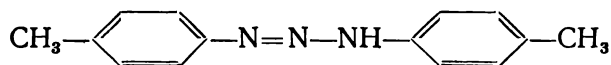
Наконец, при перегруппировке нитрогруппа может войти и в другую молекулу. Так, например, при действии на N-нитрозо-N-метиланилин спиртовым хлористым водородом в присутствии диметиланилина образуются метиланилин и *n*-нитрозодиметиланилин [90].

Диазоамино-аминоазоперегруппировка. Диазоаминобензол, образующийся из хлористого фенилдиазония и анилина, превращается при нагревании с солянокислым анилином в *n*-аминоазобензол:

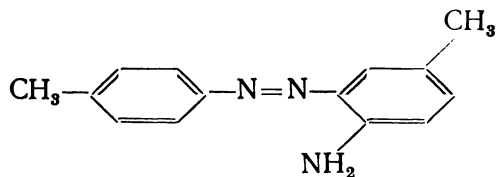


При этом группа $\text{C}_6\text{H}_5\text{—N}_2$ мигрирует от азотного атома к *n*-углеродному атому бензольного кольца.

Из диазоаминотолуола

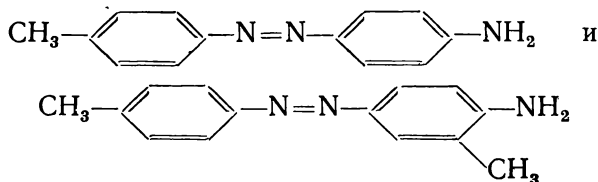


в котором *n*-положение занято, в присутствии солянокислого *n*-толуидина образуется с небольшим выходом 4',5-диметил-2-аминоазобензол:



в котором мигрирующая группа $C_7H_7-N_2$ — находится в ортоположении к аминогруппе.

При нагревании диазоаминотолуола с солянокислыми анилином или *о*-толуидином мигрирующая группа $CH_3C_6H_4-N_2$ — вступает в ядра анилина или *о*-толуидина, в результате чего образуются 4-метил-4'-аминоазобензол или 3,4'-диметил-4-аминоазобензол [91]:



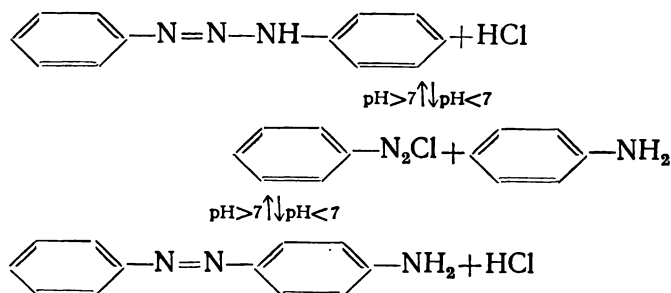
Эти данные показывают, что перегруппировка протекает интермолекулярно.

При изучении кинетики перегруппировки было установлено [92], что скорость превращения диазоаминобензола пропорциональна концентрации солянокислого анилина; если же вместо солянокислого анилина брать другие соли анилина, то скорость процесса меняется в зависимости от силы связанной анилином кислоты. Из этого следует, что в перегруппировке участвует свободная кислота.

Если нагревать диазоаминобензол в кислой среде с добавлением β -нафтола, то удастся выделить анилин и продукт азосочетания хлористого фенилдиазония с β -нафтолом (бензолазонафтол) с выходом 90% от теории [93].

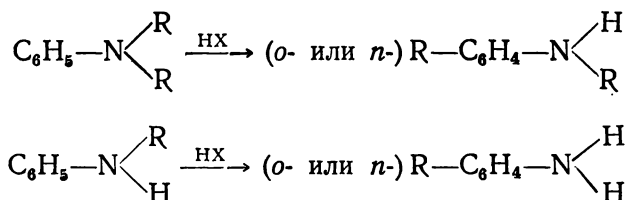
С другой стороны, было найдено [94], что реакция хлористого фенилдиазония с анилином в нейтральной, слабощелочной или слабокислой среде протекает по двум независимым направлениям, одно из которых приводит к образованию диазоаминобензола, а другое — *п*-аминоазобензола. Повышение кислотности благоприятствует второму направлению, которое становится единственным при достижении определенной концентрации кислоты.

Все эти факты приводят к выводу, что диазоамино-аминоазоперегруппировка протекает через стадию образования хлористого арилдиазония и свободного амина, которые затем вступают в реакцию азосочетания:



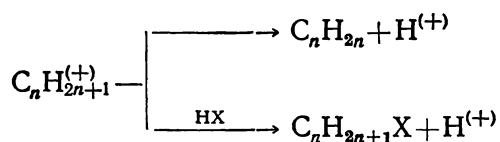
Перегруппировка алкиланилинов. При нагревании хлористоводородных, бромистоводородных и йодистоводородных алкил- или диалкиланилинов (а также фенилтриалкиламмониевых солей) до 250—350° алкильные группы мигрируют в *о*- или *п*-положение ароматического ядра [95].

Такое же превращение имеет место при нагревании аминов с солями металлов, например с хлористым цинком, хлористым кадмием, хлористым кобальтом:



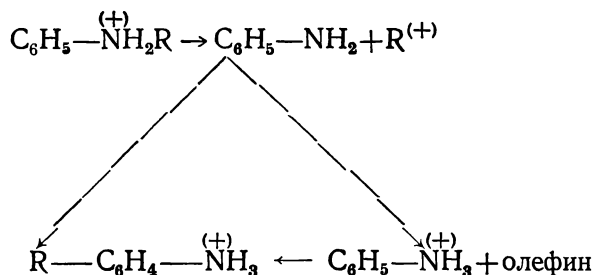
Перегруппировка имеет большое значение, так как она является прекрасным методом синтеза гомологов анилина.

Реакция начинается, по-видимому, с отщепления алкильной группы в виде катиона [96], который затем алкилирует ароматическое ядро. Образующиеся побочные вещества — олефины и галоидные алкилы — являются обычными продуктами превращения алкил-катионов:



В случае разветвленных алкильных групп образование олефина имеет большое значение, так как перегруппировка протекает в большей степени через стадию алкилирования ароматического ядра олефином [97], чем катионом.

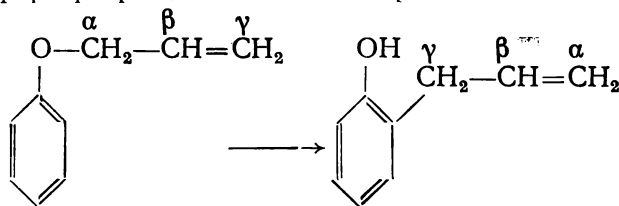
Общий механизм перегруппировки может быть изображен следующей схемой:



Необходимость допущения в общем случае двух путей, приводящих к перегруппированному продукту, подтверждается экспериментом. Так, например, при нагревании бромистоводородного или йодистоводородного метиланилина при 300° в открытом сосуда образуются толуидины с высоким выходом, в то время как нагревание солянокислого трет-бутиланилина при 212° (или нагревание свободного основания с хлористым кобальтом) в тех же условиях приводит к образованию *n*-аминотретишно-бутилбензола лишь с ничтожным выходом, так как образующийся с высоким выходом изобутилен уходит из реакционной массы и не алкилирует ароматическое кольцо.

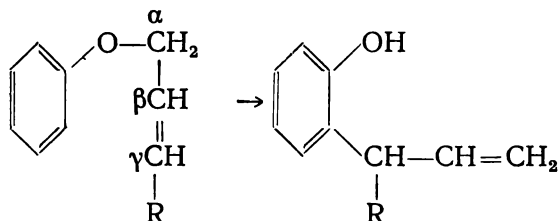
Перегруппировка алкил-арильных эфиров (перегруппировка Кляйзена). Кляйзен показал [98], что при нагревании до 200° аллиловых эфиров фенолов образуются алкилированные в ядро фенолы. Аллиль-

ная группа мигрирует от кислородного атома к углероду бензольного кольца, вступая преимущественно в *о*-положение. Так, например, аллилфениловый эфир превращается в *о*-аллилфенол:



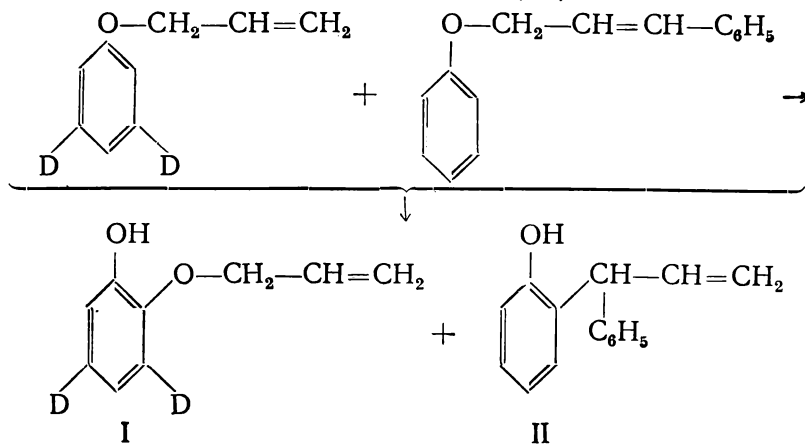
Даже небольших количеств *n*-аллилфенола в этой реакции не обнаружено. Перегруппировка Кляйзена — мономолекулярная реакция [99]. Аллильная группа связывается с *о*-углеродным атомом бензольного кольца своим γ -углеродным атомом [100].

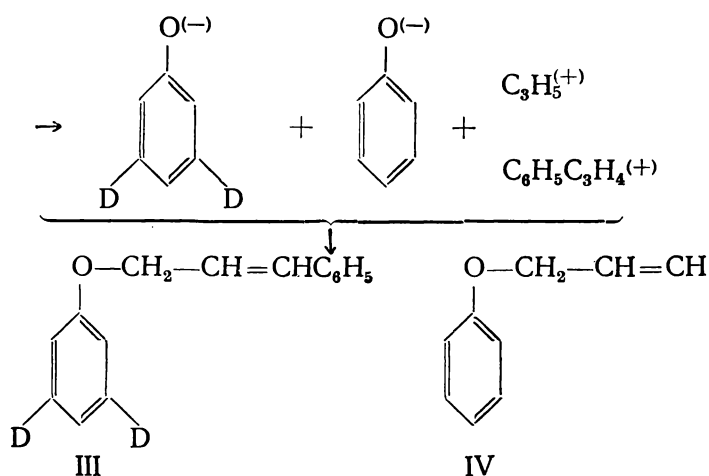
Это вытекает, например, из следующей перегруппировки:



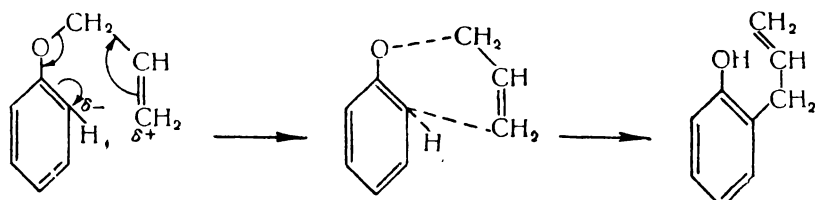
Миграция аллильной (или замещенной аллильной) группы к *о*-углеродному атому — процесс интрамолекулярный. Так, например, при нагревании смеси циннамилфенилового и аллил- β -нафтилового эфиров каждое соединение перегруппировывается независимо; вступления алкенильной группы в ядро другого соединения не наблюдается.

Убедительные доказательства внутримолекулярного механизма перегруппировки аллиловых эфиров фенола получены при использовании изотопного метода [101]. Была проведена перегруппировка тяжело­го аллилфенилового эфира (с дейтерием в мета­положениях) в смеси с легким циннамилфениловым эфиром. Если бы перегруппировка шла через стадию образования ионов (или радикалов), то должны были бы образоваться также и соединения (III) и (IV):

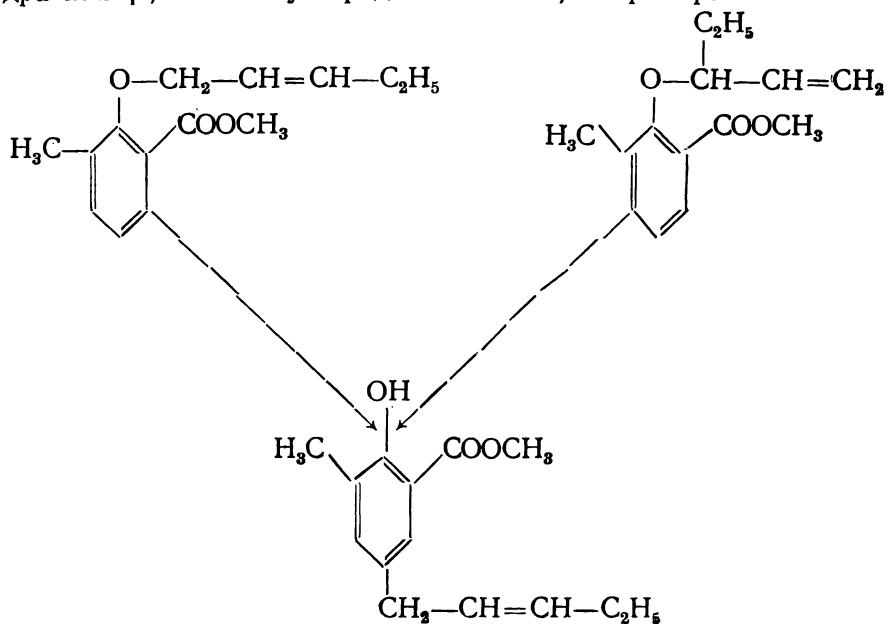




В действительности же образуются только соединения (I) и (II). Таким образом, механизм перегруппировки аллилфениловых эфиров в *o*-аллилфенолы можно изобразить следующей схемой:



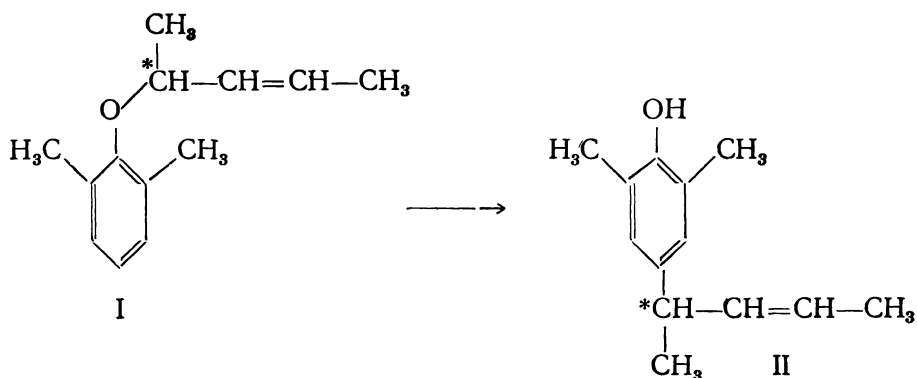
Если ортоположения заняты уже имеющимися заместителями, то группа, связанная с кислородом, мигрирует в паразоложение [102], однако в этом случае она может связаться с парауглеродным атомом ядра как γ -, так и α -углеродным атомом, например:



Если заняты пара- и оба ортоположения (как в случае аллилтриалкилфениловых эфиров), то при нагревании выделяется олефин.

По всей вероятности, механизм парамигрирования существенно отличается от механизма ортомигрирования. Однако нет оснований считать этот процесс интермолекулярным, в ходе которого алкильная группа вначале полностью отделяется от молекулы и уже затем замещает водород в пароположении. Против этого предположения свидетельствует, например, тот факт, что аллильная (или замещенная аллильная) группа при парамигрировании не переходит к молекуле растворителя, например диэтиланилина.

Оптически активный эфир (I)



дает при перегруппировке также оптически активное соединение (II) [103]. Это показывает, что связь с парауглеродным атомом бензольного кольца начинает образовываться раньше, чем разрывается эфирная связь*.

Известны случаи миграции третичной алкильной или бензильной группы от кислорода в *о*- или *п*-положения ядра. Новая связь образуется с тем же атомом углерода, который был связан с кислородом [105].

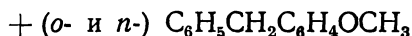
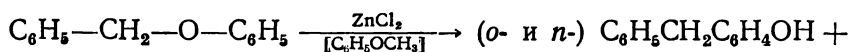
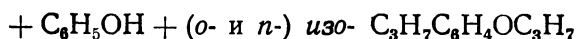
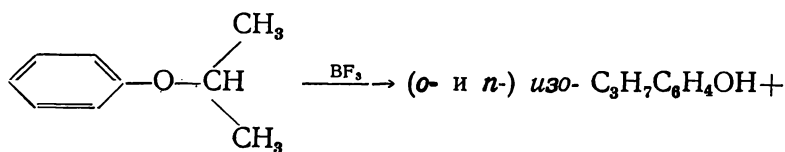
Известны также случаи миграции бензильной группы в ядро другой молекулы. Так, например, нагревание бензилфенилового эфира и β -нафтола приводит к образованию α -бензил- β -нафтола. При нагревании раствора бензилфенилового эфира в хинолине при 250° наряду с нормальными продуктами перегруппировки (*о*- и *п*-оксидифенилметаны) образуются также бензилхинолины, феноксихинолины, фенол и толуол [106].

Имеются многочисленные примеры перегруппировок алкилфениловых эфиров в алкилированные фенолы при нагревании с катализаторами (хлористым водородом, серной кислотой, хлористым цинком, фтористым бором, хлористым алюминием и т. п.). В этих условиях могут мигрировать третичные и вторичные (но не первичные) алкильные группы. Мигрирующая группа вступает в орто- или пароположение.

Новая связь образуется с атомом углерода, ранее связанным с кислородом. Некоторые группы претерпевают при этом изомеризацию, например, изобутильная группа изомеризуется в *трет*-бутильную.

Во многих случаях [107] алкильная группа вступает в ядро другой молекулы, например:

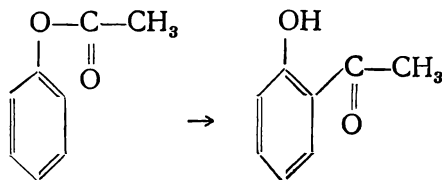
* О стереоспецифичности перегруппировки см. обзор [104].



Нет никаких сомнений в том, что все эти каталитические перегруппировки, а также термические перегруппировки бензил- и *трет*-алкиларифовых эфиров — процессы *интрамолекулярные*.

Имеются данные, позволяющие предположить, что алкильные группы мигрируют как нейтральные радикалы. Так, Хиккинботтом нашел [108], что при нагревании бензилфенилового эфира в хинолине бензильные и фенокси-группы атакуют одни и те же места хинолинового ядра.

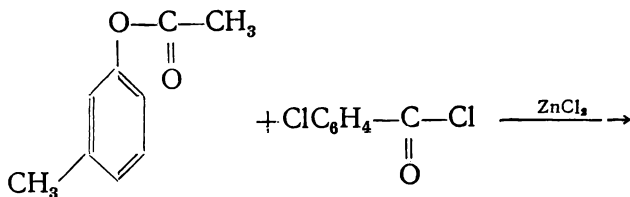
Перегруппировка сложных эфиров фенолов (перегруппировка Фриса). При нагревании сложных эфиров фенолов с хлористым алюминием, хлористым цинком и хлорным железом образуются *о*- или *п*-оксикетоны, например:

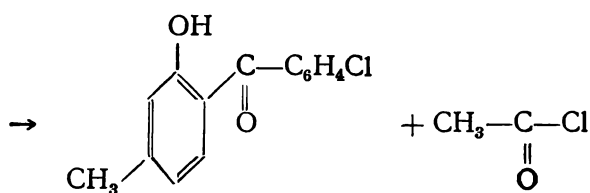


Эта перегруппировка носит название *перегруппировки Фриса*.

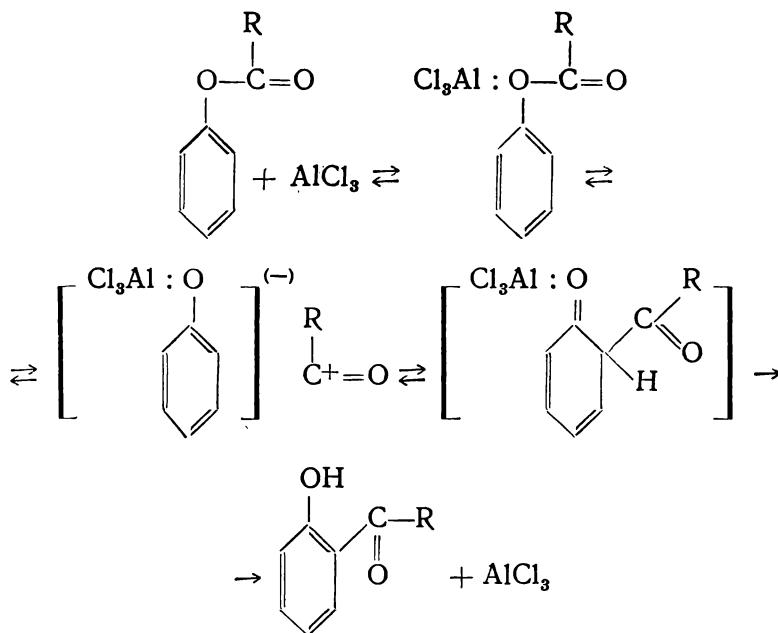
Фрис, Ауэрс и сотр., изучившие многочисленные примеры реакций этого типа, считали рассматриваемую перегруппировку *интрамолекулярной* [109]. Ряд экспериментальных данных согласуется с этим предположением.

Однако имеются доказательства того, что ацильная группа становится свободной в ходе перегруппировки. Так, например, нагревание смеси *м*-толилацетата и *м*-хлорбензоилхлорида с хлористым цинком приводит к образованию производных бензофенона [110], т. е. происходит замещение ацетильной группы на хлорбензоильную:





Среди предложенных для объяснения перегруппировки Фриса интермолекулярных схем наибольшего внимания заслуживает схема, согласно которой при взаимодействии сложного эфира с хлористым алюминием вначале получается продукт присоединения, из которого затем образуется ацил-катион. Последний ацилирует ядро в *о*-или *п*-положения [111]:



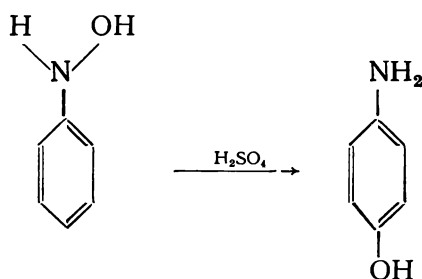
Вступление ацильной группы в ядро — обычная электрофильная реакция. Это подтверждается тем, что ориентанты I рода облегчают ее. Так, при активировании *о*-положения в фениловых эфирах сильными электронодонорными группами перегруппировка может происходить даже при низкой температуре.

НУКЛЕОФИЛЬНЫЕ ПЕРЕГРУППИРОВКИ В АРОМАТИЧЕСКОМ РЯДУ

Ароматическими нуклеофильными (анионотропными) перегруппировками называются такие перегруппировки, в ходе которых мигрирующая группа переходит из боковой цепи в ароматическое ядро как нуклеофильная частица с электронной парой, которой она была связана в боковой цепи.

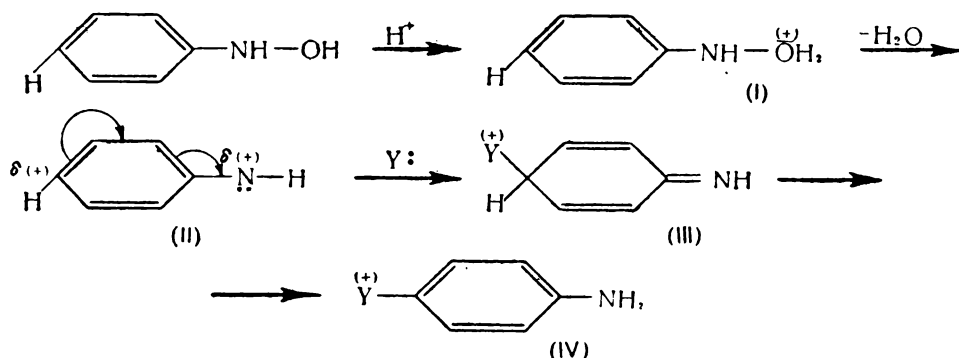
Важным примером интермолекулярной перегруппировки этого рода может служить перегруппировка гидросиламинов:

Перегруппировка гидроксилamines. При действии разбавленной серной кислоты на фенолгидроксилмин образуется *p*-аминофенол:

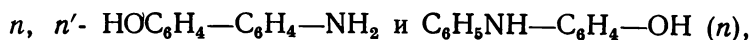


Эту перегруппировку открыл и подробно изучил Бамбергер [112].

Согласно современной точке зрения [113], перегруппировка гидроксилamines — нуклеофильная интермолекулярная реакция. В первую стадию реакции к гидроксилмину присоединяется протон с образованием оксониевого катиона (I). Последний, теряя воду, превращается в катион (II), у которого углеродный атом в паразоложении имеет частичный положительный заряд. Катион (II) реагирует далее с молекулой нуклеофильного реагента Y; обычно при этом образуется неустойчивое соединение (III), из которого путем перехода протона от *n*-углеродного атома к атому азота получается изомерный конечный продукт (IV):



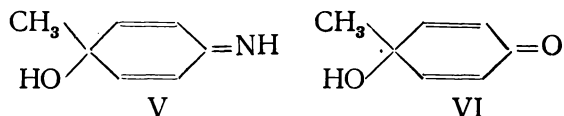
Экспериментальные данные находятся в соответствии с приведенным механизмом реакции. Так, например, ряд фактов подтверждает, что паразоложение катиона (II) может атаковать не только отщепившаяся молекула воды, но и другие нуклеофильные реагенты, находящиеся в реакционной смеси. При перегруппировке фенолгидроксилмина под действием водной серной кислоты в качестве главного продукта образуется *p*-аминофенол. Однако при добавлении метилового спирта в качестве побочных продуктов образуются *o*- и *p*-анизидины; при добавлении этилового спирта образуются *o*- и *p*-фенетидины. При перегруппировке под действием соляной кислоты побочно образуются *o*- и *p*-хлоранилины. В присутствии фенола наблюдается образование



в присутствии анилина $—C_6H_5—NH—C_6H_4NH_2$ (*n*).

Появление в конечном веществе вместо гидроксила других групп показывает, что перегруппировка является интермолекулярным процессом. Так как источником этих групп служат нуклеофильные молекулы (и анионы) — метиловый и этиловый спирты, анион хлора, фенол, анилин, — то необходимо предположить, что в ходе перегруппировки образуется электрофильное промежуточное соединение (катион II), реагирующее с нуклеофильными молекулами.

В некоторых случаях Бамбергеру удалось констатировать образование промежуточного продукта типа соединения (III). Так, после перегруппировки *n*-толилгидроксиламина в водных кислотах при низкой температуре удалось выделить иминохинол (V) и хинол (VI):

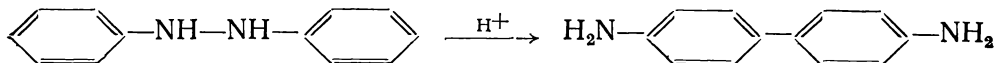


В этих случаях образование конечного продукта реакции (типа IV) вследствие прототропного превращения невозможно, так как место водорода занимает метильная группа.

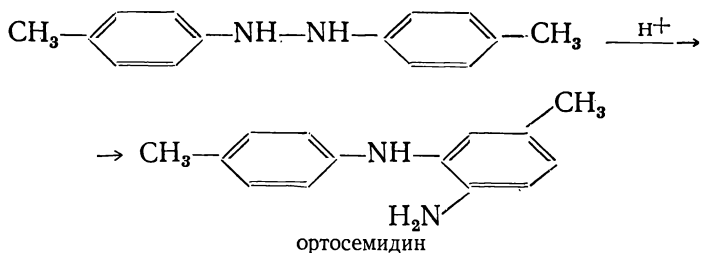
АРОМАТИЧЕСКИЕ ИНТРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПЕРЕГРУППИРОВКИ

Из внутримолекулярных ароматических перегруппировок будут рассмотрены четыре наиболее важные и изученные: бензидиновая перегруппировка, перегруппировка нитроаминов, перегруппировка сульфаминовых кислот и перегруппировка солей бензилтриалкиламмониевых и бензилдиалкилсульфониевых оснований.

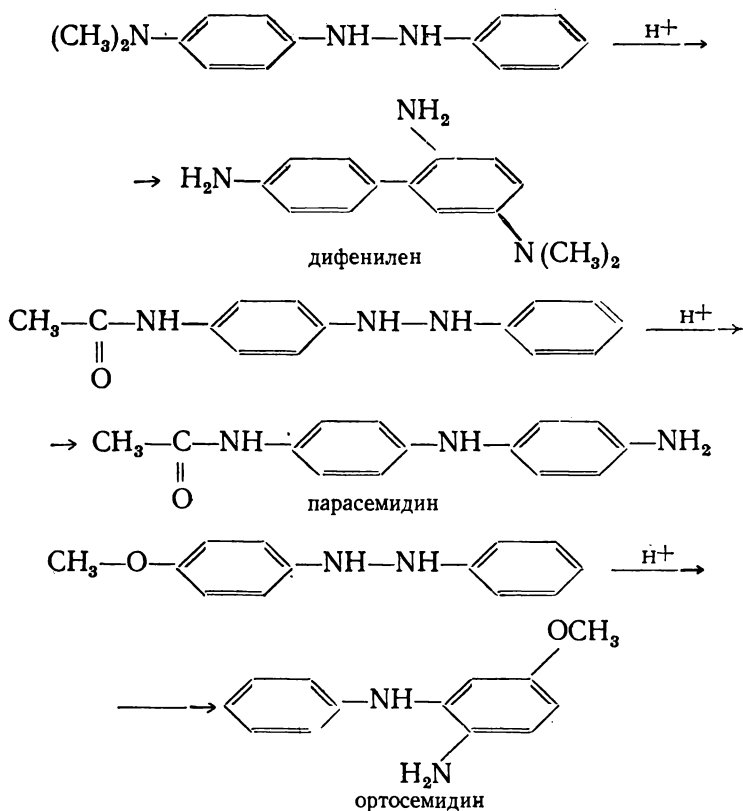
Бензидиновая перегруппировка. Под влиянием кислот гидразобензол превращается в бензидин (4,4'-диаминобифенил):



Если в молекуле исходного гидразобензола оба положения заняты заместителями, обычно образуется ортосемидин, например:



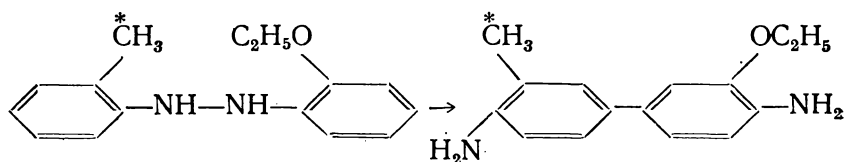
Если в молекуле исходного гидразобензола имеется лишь один паразаместитель, то могут образоваться производные 2,4'-диаминобифенила (дифенилены), парасемидины, ортосемидины или же смесь этих веществ:



При первых объяснениях бензидиновой перегруппировки исходили из предположения, что вначале происходит разрыв связи азот—азот с образованием двух свободных радикалов [114] или ионов [115]. Взаимодействие последних приводит к образованию бензидина.

В настоящее время, однако, точно установлено, что перегруппировка носит интрамолекулярный характер и в ходе ее не образуются фрагменты молекул (радикалы или ионы) гидразобензола, которые существуют как кинетически независимые частицы.

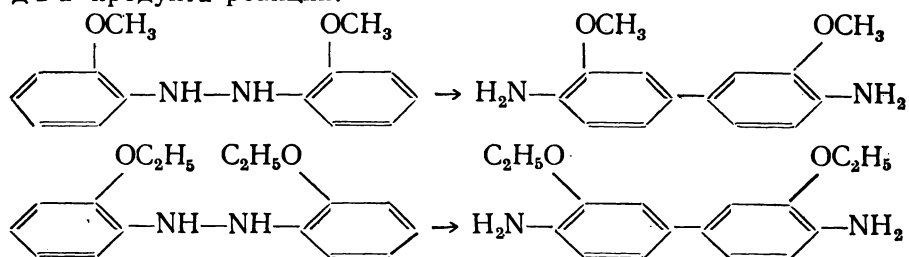
Отсутствие свободных радикалов в ходе перегруппировки доказано [116] изучением бензидиновой перегруппировки 2-метил-2'-этоксигидразобензола, содержащего радиоактивный атом углерода в метильной группе. После проведения перегруппировки этого вещества в реакционную смесь был прибавлен и затем выделен обратно обычный 3,3'-диметилбензидин (*о*-толидин). Он оказался радиохимически неактивным, следовательно, в ходе перегруппировки 2-метил-2'-этоксигидразобензола



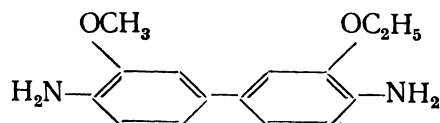
не образуются свободные радикалы $o\text{-C}^*\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}$, так как иначе они бы могли реагировать друг с другом, давая радиохимически активный *о*-толидин.

Изучение перегруппировки 2,2'-диметоксигидразобензола и 2,2'-диэтоксигидразобензола [117] показывает, что в ходе бензидиновой перегруппировки не образуются свободные ионы.

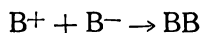
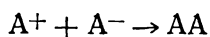
Каждое из этих веществ претерпевает в смеси перегруппировку, независимую от присутствия другого вещества; в результате образуются два продукта реакции:



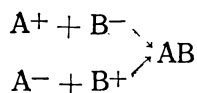
Если бы мигрирующие группы (ионы) были некоторое время свободными, то должно образоваться также и третье вещество:



так как если первые два вещества образовались за счет гетеролитических реакций двух симметричных молекул:



то не должно быть никаких препятствий образованию третьего вещества путем такой же гетеролитической реакции:

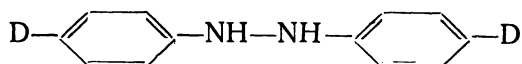


Бензидиновая перегруппировка — реакция третьего порядка. Ее скорость пропорциональна концентрации гидразобензола и квадрату концентрации водородных ионов [118]:

$$v = \alpha [\text{C}_6\text{H}_5\text{NHNHC}_6\text{H}_5] [\text{H}^+]^2$$

По-видимому, в медленной стадии реакции, определяющей скорость всей перегруппировки, участвует «двойная сопряженная кислота» — катион $\text{Ar—NH}_2^+\text{—NH}_2^+\text{—Ar}$.

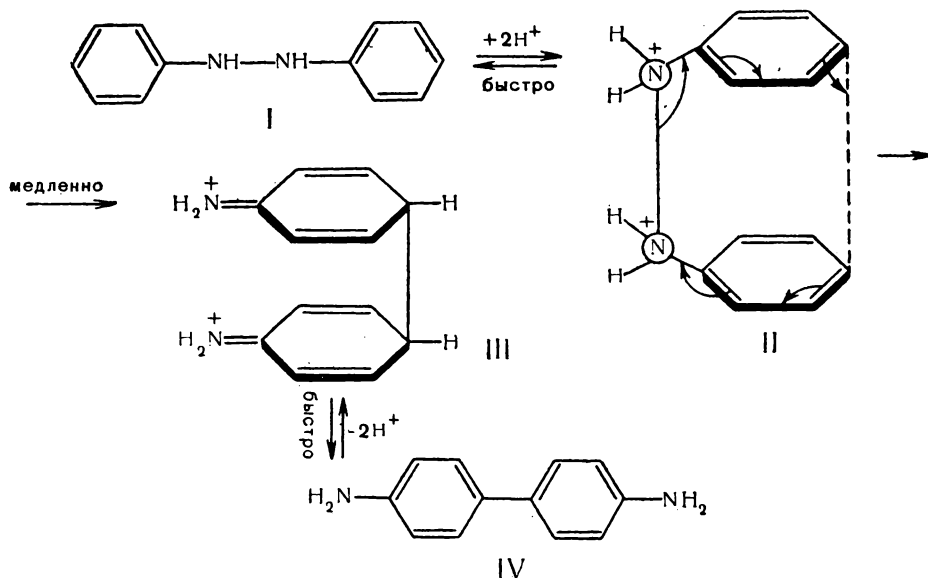
Найдено также, что парадейтерированный гидразобензол



претерпевает бензидиновую перегруппировку практически с той же скоростью, что и недеийтерированный гидразобензол [119].

Следовательно, параводородные атомы в ходе перегруппировки, по-видимому, отрываются не во время самой медленной стадии, определяющей скорость процесса, а позднее.

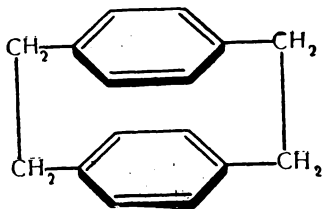
Имеющиеся экспериментальные данные о бензидиновой перегруппировке позволяют предложить следующий ее механизм:



После присоединения двух протонов к гидразобензолу (I) в образовавшемся катионе (II) связь между одноименно заряженными атомами азота начинает разрываться так, что электронная пара смещается в сторону одного из атомов азота; одновременно начинает завязываться новая связь между параположениями бензольных ядер. В результате этой медленной стадии перегруппировки образуется неустойчивое промежуточное соединение (III), в котором парауглеродные атомы бензольных колец связаны ковалентной связью. Наконец, происходит отщепление двух протонов (быстрая стадия) и образование бензидина (IV).

Следует, однако, отметить, что в настоящее время мы еще не можем ответить на два важных вопроса, связанных с механизмом бензидиновой перегруппировки.

Во-первых, непонятно, какие силы удерживают два бензольных кольца в активированном комплексе столь близко друг к другу в параллельном состоянии. Ведь сближение двух параллельных бензольных колец на расстояние меньше чем 3,7 Å должно сильно затрудняться вследствие отталкивания π -электронов. Подтверждением этого может служить молекула ди-*n*-ксилилена [120].

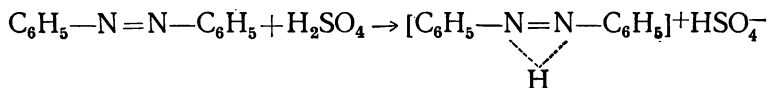


Бензольные кольца в этой молекуле искривлены, вероятно, вследствие интерференции облаков π -электронов, испытывающих сжатие.

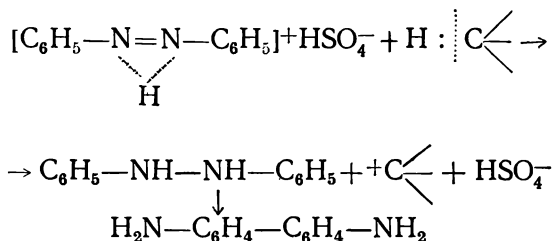
Второй непонятный вопрос связан с влиянием паразаместителей в монозамещенных гидразобензолах на характер перегруппировки. Непонятно, например, почему n -Cl благоприятствует образованию дифенилена, n -CH₃ — образованию ортосемидина, а n -NH₂ — образованию парасемидина.

Несмеянов и сотр. [121] нашли, что бензидин образуется при реакции азобензола с кислотой и разнообразными водородсодержащими органическими соединениями.

В первую стадию реакции образуется протонизированный азобензол [122], который является хорошим акцептором гидрид-ионов:

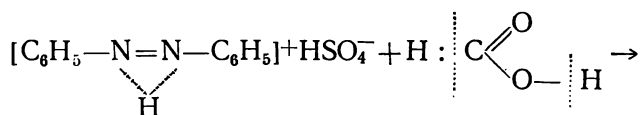


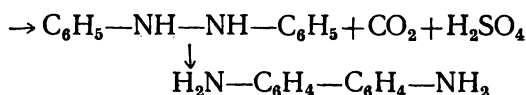
В результате присоединения гидрид-иона он превращается в гидразобензол, который в присутствии кислоты, перегруппировывается в бензидин:



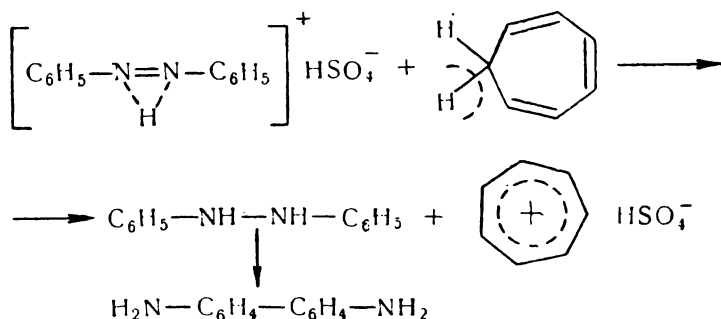
Авторы нашли, что протонизированный азобензол способен отнимать гидрид-ион от органических веществ весьма разнообразных классов, сам превращаясь в бензидин. При этом в ряде случаев реакцию гидридного перемещения удавалось устанавливать лишь по образованию бензидина. Вторыми продуктами реакции в большинстве случаев были неустойчивые ионы карбония. В дальнейшем они претерпевали ряд более или менее сложных превращений, в результате которых образовывались стабильные вещества. В частности, ионы карбония зачастую способны стабилизироваться, отщепляя протон и переходя в соединения с кратными связями. Последние в присутствии серной кислоты полимеризуются, образуя смолистые неизученные продукты. Таким путем гидридные перемещения были установлены в реакциях с ацетоном, циклогексаноном, уксусной кислотой, янтарной кислотой, бензальдегидом, дибутиловым эфиром, бензолом, тиофеном, нитробензолом, циклогексаном, n -гексаном.

Однако в ряде случаев авторам удалось идентифицировать оба продукта реакции. Так, при взаимодействии протонизированного азобензола с муравьиной кислотой помимо бензидина было установлено образование углекислоты:

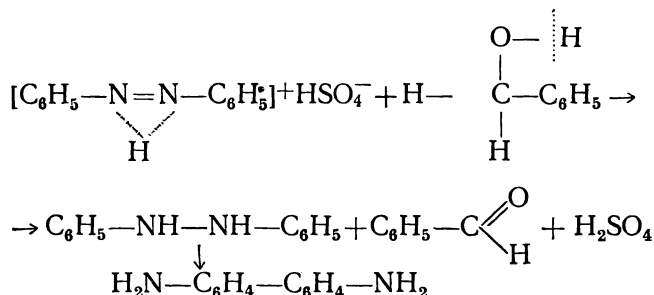




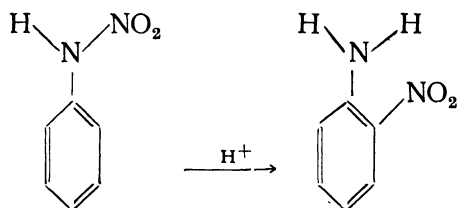
При реакции с циклогептатриеном помимо бензидина с хорошим выходом образуется соль тропилия:



При взаимодействии с бензиловым спиртом в качестве второго продукта реакции был обнаружен бензальдегид:

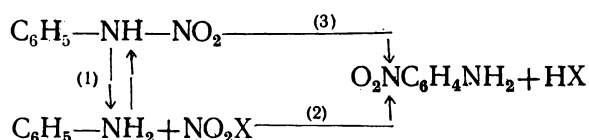


Перегруппировка нитроаминов. Нитроамины, которые могут быть получены при обработке амина азотной кислоты в уксусном ангидриде, под влиянием кислот перегруппировываются в *o*-нитроанилины или их производные, например [123]:



Побочно иногда образуются небольшие количества *n*-изомеров. Нитрогруппа способна даже замещать другие группы и атомы (например, бром), уже присутствующие в *o*- и *n*-положениях.

Были высказаны три предположения о механизме перегруппировки. Согласно первому, перегруппировка нитроаминов, подобно перегруппировке хлораминов, представляет собой интермолекулярный двухстадийный процесс: вначале происходит ацидолиз нитрогруппы с образованием нитрующего агента NO_2X и свободного амина (реакция 1), а затем уже амин нитруется нитрующим агентом (реакция 2):



Второе предположение заключается в том, что перегруппировка нитроаминов — интрамолекулярный процесс (реакция 3). И, наконец, согласно третьей гипотезе, *все три реакции — интрамолекулярная реакция (3) и интермолекулярный процесс (реакции 1 и 2) — протекают одновременно и независимо друг от друга.*

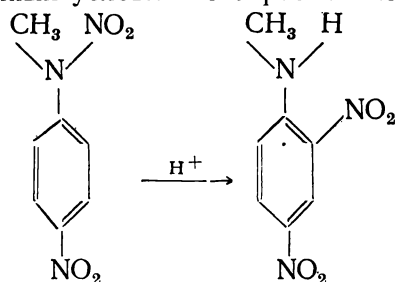
Первое предположение не соответствует действительности, так как соотношения *о*-, *м*- и *п*-изомеров, образующихся при перегруппировке *N*-нитроанилина, с одной стороны, и при непосредственном нитровании анилина, с другой, — резко отличны [124].

Нельзя также считать перегруппировку исключительно интрамолекулярной, так как известны случаи, когда нитрогруппа мигрирует в другое ядро.

Однако, в отличие от хлораминов, когда присутствие хлора в реакционной смеси при перегруппировке может быть всегда доказано, образования нитрующего агента в реакционной смеси при перегруппировке нитроаминов обычно не наблюдается [125].

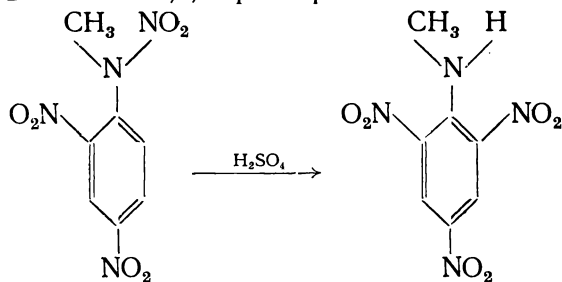
Все эти данные можно согласовать с помощью третьей гипотезы; эта гипотеза получила также некоторое подтверждение при изучении перегруппировок *п*-нитрофенил-*N*-метилнитроамина и 2,4-динитрофенил-*N*-метилнитроамина [126].

При перегруппировке *п*-нитрофенил-*N*-метилнитроамина, протекающей в самых различных условиях с образованием 2,4-динитро-*N*-метиланилина



ни в одном из случаев (даже в присутствии легко нитрирующихся веществ) не наблюдалось денитрации, т. е. образования *N*-метил-*п*-нитроанилина с одновременным нитрованием какого-либо другого соединения.

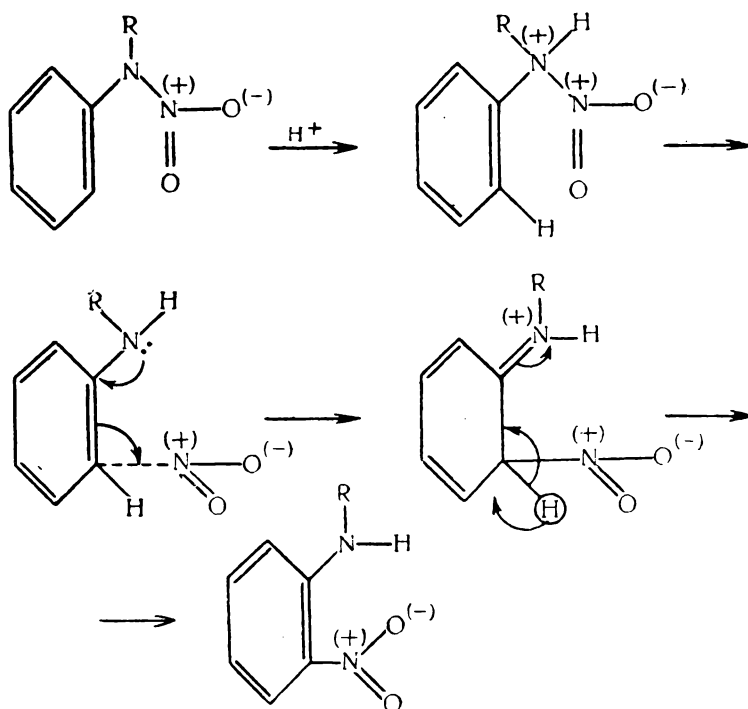
С другой стороны, при перегруппировке 2,4-динитрофенил-*N*-метилнитроамина в *N*-метил-2,4,6-тринитроанилин



в присутствии легко нитрующихся веществ (фенол, диметиланилин) наблюдается побочное образование продуктов нитрования этих веществ и 2,4-динитро-N-метиланилина — продукта денитрации исходного соединения. Однако в этом случае ни образующийся нитрующий агент, ни добавляемая азотная кислота не способны пронитровать 2,4-динитро-N-метиланилин до 2,4,6-тринитро-N-метиланилина (продукта перегруппировки) в условиях, в которых перегруппировка протекает легко.

В случае *n*-нитрофенил-N-метилнитроамина перегруппировка идет по реакции (3), а не по реакциям (1) и (2), так как реакция (1) — слишком медленный процесс. В случае 2,4-динитрофенил-N-метилнитроамина перегруппировка также идет по направлению (3), а не (1) и (2), так как хотя реакция (1) и осуществляется, но реакция (2) слишком медленная; вместо нее идет нитрование других присутствующих в реакционной смеси легко нитрирующихся соединений.

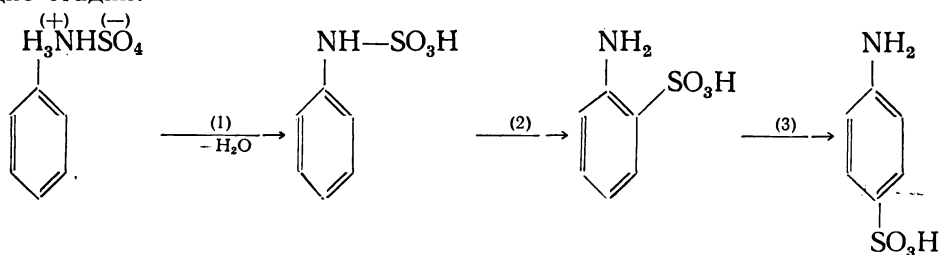
Механизм перегруппировки, если учитывать только интрамолекулярную реакцию (3), можно представить следующей схемой:



Перегруппировка N-сульфаминовых кислот. Образование сульфаминовых кислот из аминов может происходить двумя способами. По одному из них амин, например анилин, нагревают с олеумом при высокой температуре. Так как реакция сульфирования обратима, то главную роль играет термодинамический фактор. Независимо от механизма реакции (будь то непосредственное сульфирование сернокислого амина в ядро или же сульфирование через стадию образования N-сульфокислоты и последующую перегруппировку) образуется термодинамически более устойчивый продукт реакции — сульфаниловая кислота.

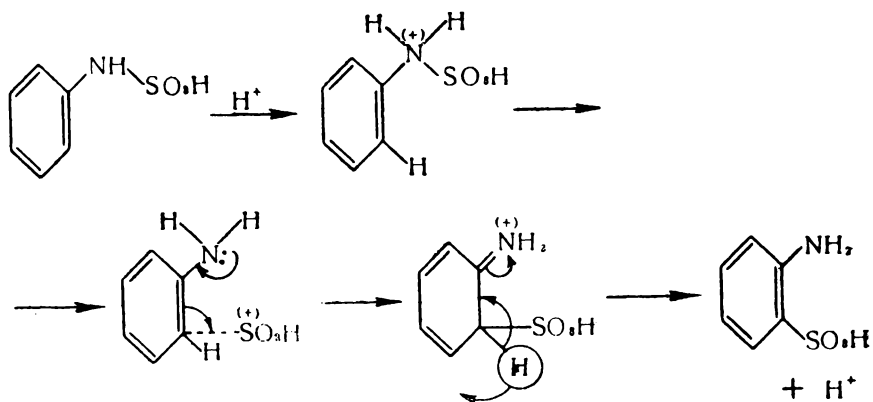
Второй метод получения аминсульфокислот заключается в умеренном нагревании предварительно полученной сернокислой соли амина (так называемый «процесс спекания»).

Согласно Бамбергеру [127], реакция идет при этом через следующие стадии:



Бамбергер воспроизвел в отдельности все стадии предложенной им схемы, кроме стадии 1. Он показал также, что перегруппировка N-сульфоанилина в ортоаминосulфокислоту в присутствии серной кислоты протекает в таких условиях, в которых анилин не может сульфироваться. Этот факт указывает на то, что ортоперегруппировка — процесс интрамолекулярный.

Механизм ортоперегруппировки может быть представлен схемой, аналогичной схеме механизма перегруппировки нитроаминов:

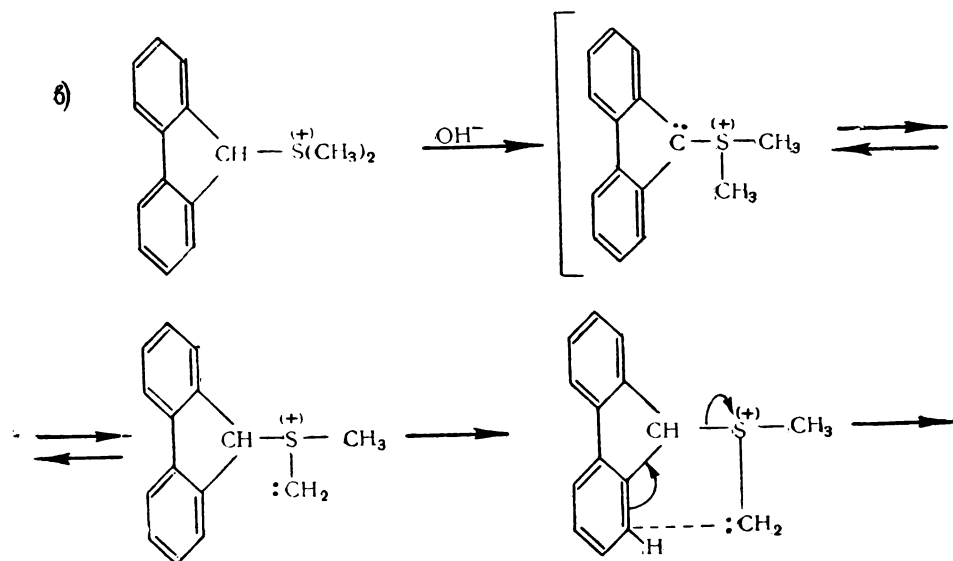
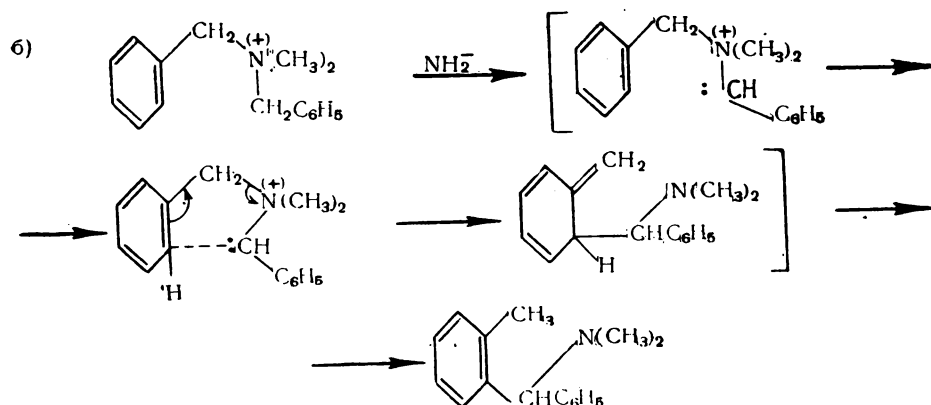
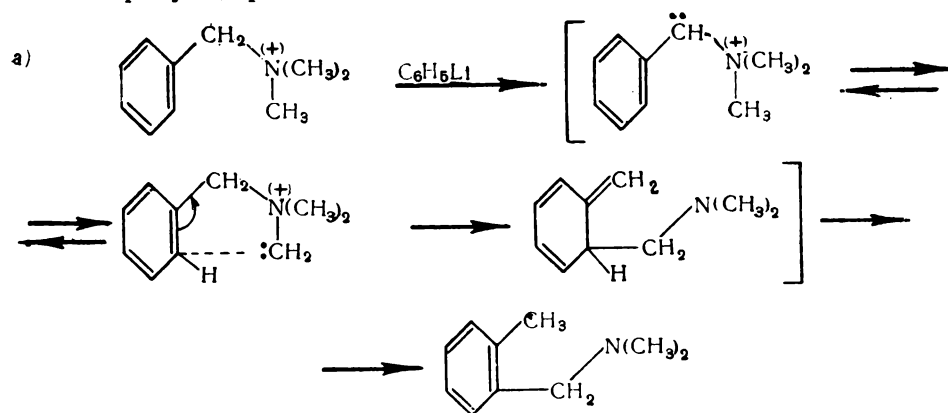


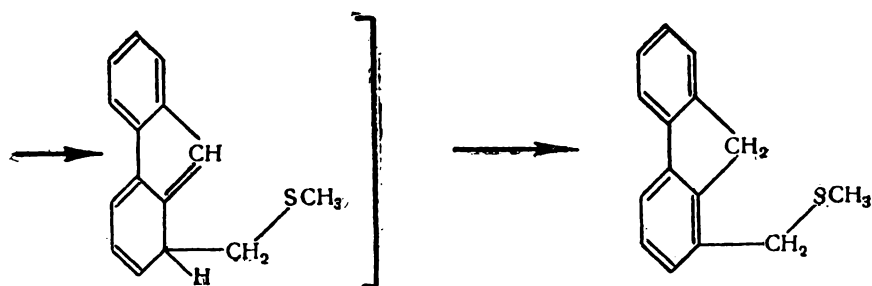
В отличие от «процесса спекания», высокотемпературное сульфирование аминов олеумом, по-видимому, в значительной мере представляет собой непосредственное сульфирование в ядро аммониевого катиона ArNH_3^+ . Это следует, например, из того факта, что при высокотемпературном сульфировании олеумом анилина и диметиланилина образуются значительно большие количества метаизомеров, чем во время «процесса спекания».

Перегруппировка Соммле. При действии сильных нуклеофильных агентов на бензилтриалкиламмониевые или бензилтриалкилсульфониевые соединения происходит перегруппировка, впервые наблюдавшаяся Соммле [128], в ходе которой триалкиламмониевая или диалкилсульфониевая группа присоединяется к ортоуглеродному атому бензольного кольца при помощи α -углеродного атома одной из алкильных групп.

Приведем три примера перегруппировки Соммле: а) перегруппировка солей бензилтриметиламмония [129], б) перегруппировка солей

дибензилдиметиламмония [130] и в) перегруппировка солей 9-флуоренилдиметилсульфония [131]. В скобках даны возможные промежуточные продукты реакции:



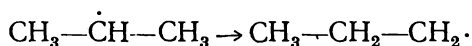


Перегруппировка Соммле сходна с перегруппировкой Стивенса (стр. 575), имеются доказательства, что обе перегруппировки могут идти параллельно.

Перегруппировка Соммле — интрамолекулярный процесс, так как мигрирующая группа неспособна вступать в ароматическое ядро других молекул.

ПЕРЕГРУППИРОВКИ СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ

Перегруппировки свободных радикалов в газовой фазе. Первые данные о возможности изомеризации свободных алкильных радикалов опубликованы в 1936 г. в работе Глазбрука и Пирсона [132]. При изучении фотолиза ди-изопропилкетона с целью получения свободных изопропильных радикалов авторы обнаружили, что свободные радикалы, реагирующие с металлическими зеркалами теллура и свинца и идентифицированные в виде ртутных производных, вместо изопропилпроизводных образуют *n*-пропилпроизводные ртути. На этом основании было высказано предположение об изомеризации первоначально образующихся изопропильных радикалов в *n*-пропильные:



Однако это предположение до сих пор не доказано в связи с тем, что не доказан свободнорадикальный характер реакции (возможно, что реакция пропильных радикалов со ртутью — поверхностная реакция).

В отсутствие ртути указанная изомеризация не наблюдается.

Н. Н. Семёнов рассмотрел вопрос об изомеризации как общем свойстве свободных радикалов [133].

Различие между реакциями замещения и реакциями изомеризации заключается только в том, что в случае реакций замещения радикал отрывает атом от другой молекулы, а в случае реакций изомеризации происходит внутримолекулярный перенос атома в радикале.

В кинетическом отношении реакция изомеризации отличается от реакции замещения двумя следующими чертами.

1. Изомеризация — мономолекулярный процесс, замещение — бимолекулярная реакция.

Скорость реакции изомеризации выражается уравнением

$$v_{\text{из}} = 10^{13} e^{-E_1/RT} (R),$$

а скорость замещения — уравнением

$$v_{\text{зам}} = 10^{-10} e^{-E_2/RT} (R) (M),$$

где (R) — концентрация радикалов, а (M) — концентрация молекул. При атмосферном давлении, когда $(M) \simeq 10^{19}$, отношение скоростей $v_{из}/v_{зам}$ равно:

$$\frac{v_{из}}{v_{зам}} = 10^4 e^{-(E_1 - E_2)/RT}.$$

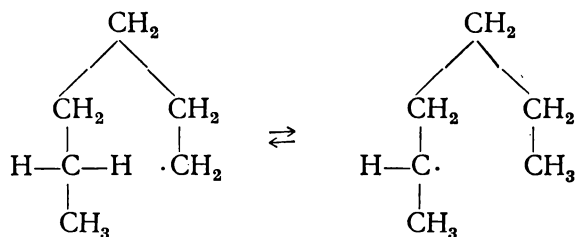
2. Так как при изомеризации «атака связи» свободной валентностью происходит под углом, отличным от нуля, то, по-видимому, $E_1 - E_2 = \Delta E > 0$.

При высоких температурах (когда член $e^{-\Delta E/RT}$ мал) реакция изомеризации будет превалировать над реакцией замещения. При низких температурах будет превалировать бимолекулярная реакция замещения.

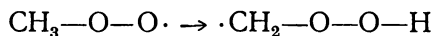
В последние два десятилетия изучен ряд реакций крекинга, окисления углеводородов, полимеризации и др., объяснение которых невозможно без введения гипотезы об изомеризации свободных радикалов.

Среди работ, в которых авторы предполагают изомеризацию образующихся в ходе реакций радикалов и в которых изомеризация, по-видимому, действительно имеет место, заслуживают внимания следующие.

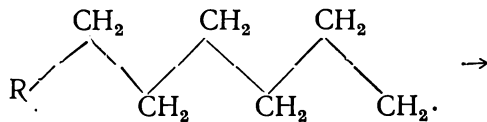
Изучая термический крекинг углеводородов, Косяков и Райс [134] в 1944 г. пришли к заключению о возможности изомеризации образующихся при этом свободных алкильных радикалов. На основании анализа продуктов разложения гексана, гептана и октана авторы сделали вывод о способности длинной цепи радикала к внутримолекулярной изомеризации, например:

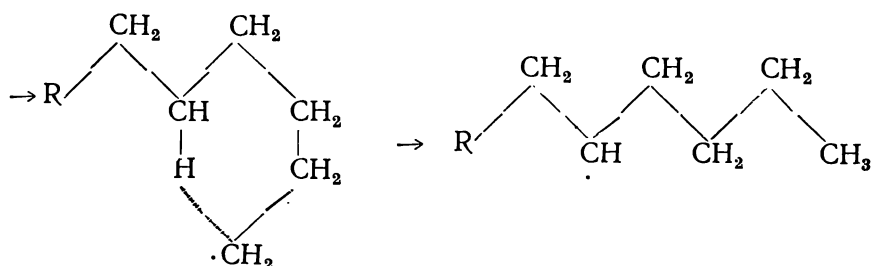


Н. В. Фок и А. Б. Налбадян [135], изучая в струе сенсibilизированное ртутью фотохимическое окисление углеводородов при температуре выше 100° , пришли к выводу о промежуточной изомеризации перекисных радикалов:



Рёдел [136] при изучении свободнорадикальной полимеризации этилена установил два типа разветвления цепи в зависимости от условий полимеризации. Автор предположил, что короткая цепь разветвления возникает при внутримолекулярном переносе водорода через стадию циклического переходного состояния:

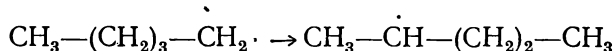




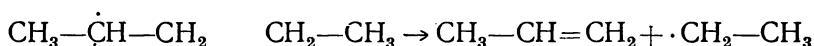
Изомеризацию свободных алкильных радикалов в газовой фазе, образующихся при реакции присоединения атомов водорода к олефиновым углеводородам, предполагают В. В. Воеводский и Р. Е. Мардаleyшвили [137].

Гордон и Мак-Несби [138] предполагают изомеризацию свободных радикалов при реакции с этиленом (при 300—500°) метильных радикалов, полученных фотолизом или пиролизом ацетона.

Установив, что главным продуктом реакции является пропилен (выход ~50%), авторы предложили следующий механизм его образования: при реакции метильного радикала с этиленом образуется *n*-пропильный радикал, затем *n*-амильный. Последний, изомеризуясь по схеме



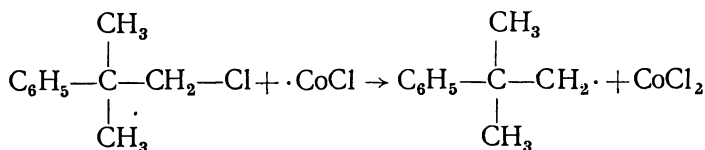
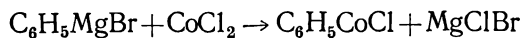
распадается далее на пропилен и радикал этил



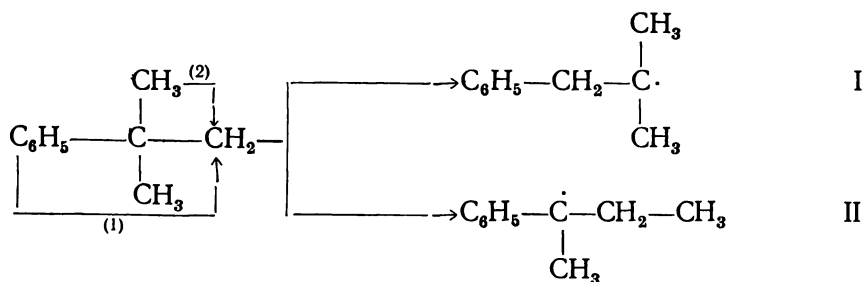
Этот механизм был подтвержден реакцией $\cdot \text{CD}_3$ -радикалов с этиленом при 300°.

На основании полученных данных авторы пришли к выводу, что все высшие первичные *n*-алкильные радикалы изомеризуются при температурах выше 250°, причем эта мономолекулярная реакция преобладает над другими благодаря сравнительно низкой энергии активации (9 ккал).

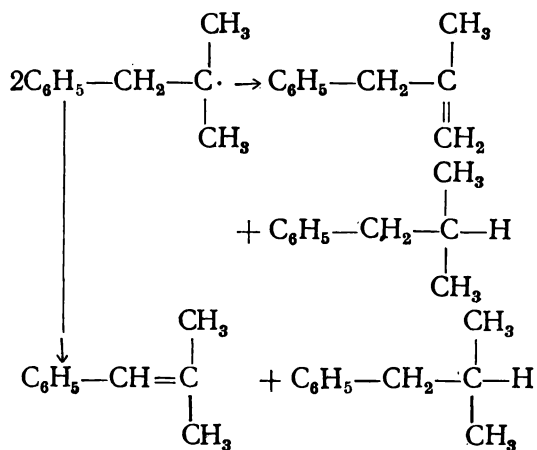
Перегруппировка свободных радикалов в растворе*. Первый несомненный пример изомеризации свободного радикала в растворе изучен Урри и Харашем [140]. При реакции фенилмагнийбромид и неохлорида в присутствии хлористого кобальта (когда, как известно, реакция протекает по радикальному механизму; стр. 400) образуются *трет*-бутилбензол, изобутилбензол, изобутенилбензол, β , β -диметилстирол, а также продукты димеризации радикалов:



* Обзор см. [139].



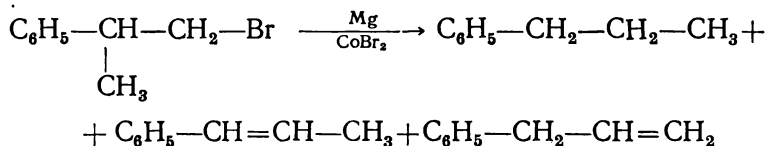
Образование конечных продуктов легко представить как результат обычных реакций диспропорционирования радикалов (I) и (II), возникших при перегруппировке радикала неофила:



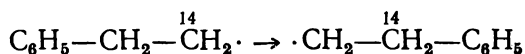
Реакция магнийорганических соединений с хлористым кобальтом использовалась и в дальнейшем для изучения перегруппировок свободных радикалов.

Для выяснения возможности перегруппировки 2-фенилпропильного и 2-фенилэтильного-1- C^{14} радикалов Смит и Адамсон [141] изучили реакцию 2-фенил-1-бромпропана и 2-фенил-1-бромэтана-1- C^{14} с магнием и бромистым кобальтом в кипящем эфире.

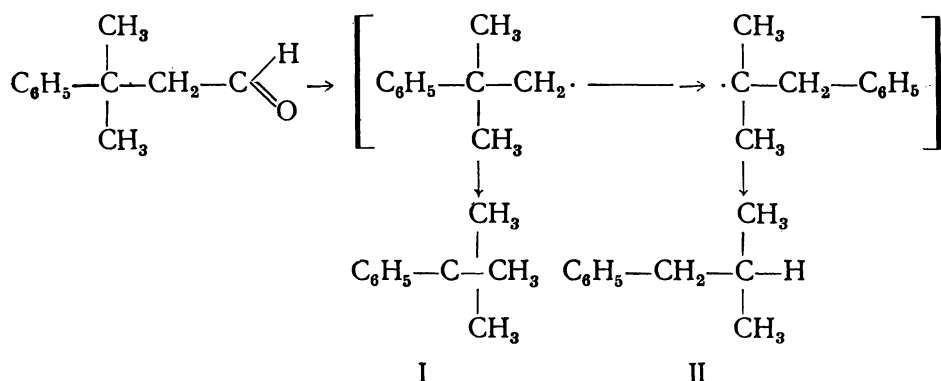
Авторами было найдено, что 2-фенилпропильный радикал, образующийся при взаимодействии 1-бром-2-фенилпропана с магнием и бромистым кобальтом, дает *n*-пропилбензол, β -метилстирол и аллилбензол, претерпевая 1,2-фенильную перегруппировку (40%),



2-фенилэтильный-1- C^{14} радикал, образующийся в такой же реакции из 2-фенилбромэтана-1- C^{14} , перегруппировывается (20%) до 2-фенилэтильного-2- C^{14} радикала:

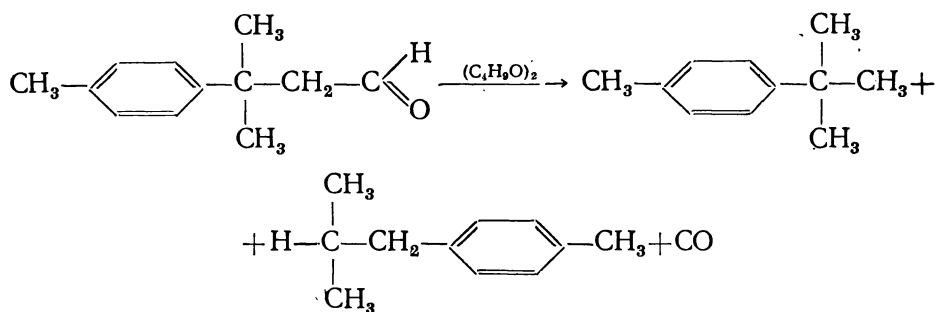


В 1947 г. Уинстейн и Сьюболд [142] изучили реакцию декарбонирования β -фенилизовалерианового альдегида, инициированную ди-*трет*-бутилперекисью. Среди продуктов реакции авторами была выделена смесь (1:1) фенил-*трет*-бутилбензола (I) и фенилизобутилбензола (II), образовавшегося вследствие перегруппировки промежуточно образующегося свободного радикала (миграция фенила):

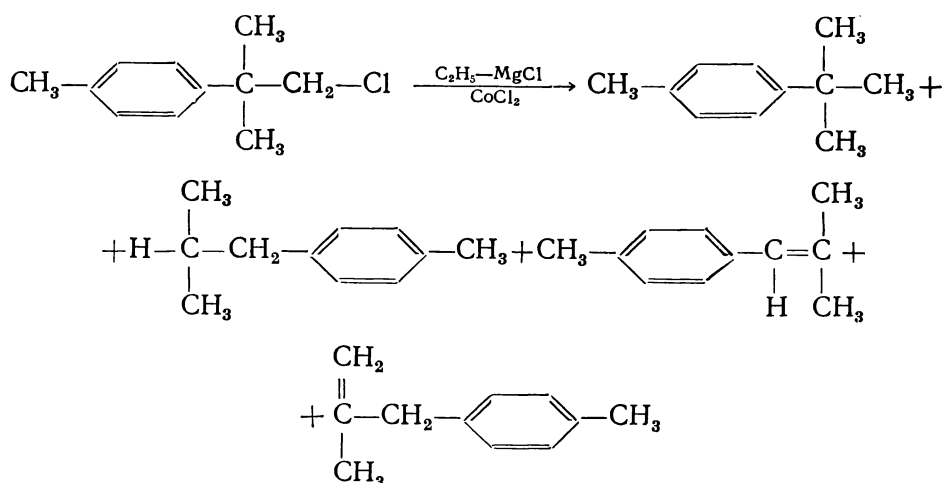


Позже, в 1953 г., Сьюболд [144], изучив подробнее указанную выше реакцию в хлорбензоле, получил подтверждение данных о 1,2-переходе фенильной группы, а также установил, что количественное соотношение углеводов в этом процессе зависит от концентрации альдегида; при больших концентрациях получается только фенил-трет-бутилбензол (I), при малой концентрации альдегида образуется также в результате перегруппировки радикала фенилизобутилбензол (II). Как и в предыдущих исследованиях, автором не было обнаружено миграции метильной группы в неофильном радикале.

Интересная перегруппировка свободного *n*-метилнеофильного радикала происходит при реакции декарбонилирования β-*n*-толилизоларианового альдегида

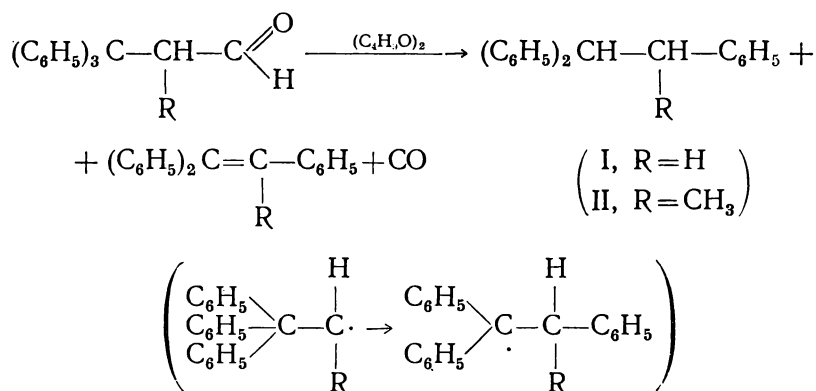


и при реакции этилмагнийбромида с *n*-метилнеофилхлоридом в присутствии хлористого кобальта [145]

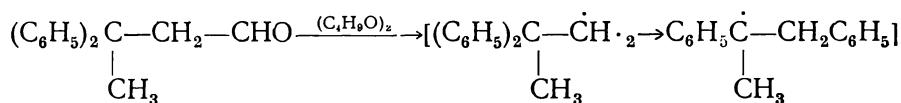


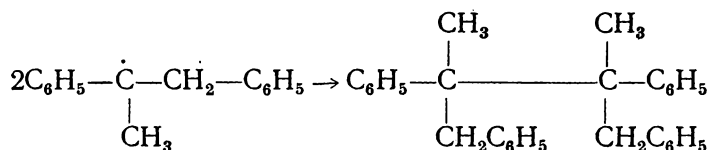
Было установлено, что *n*-метилнеофильный радикал, образующийся в указанных реакциях, претерпевает перегруппировку только за счет миграции арильной группы. Процент перегруппировки (50%) был таким же, как и в случае неофильного радикала.

С целью исследования влияния строения альдегида на степень перегруппировки Куртин и Гурвитц [146] изучили реакцию декарбонилирования четырех альдегидов. Авторы нашли, что свободные радикалы, образующиеся при декарбонилировании β,β,β -трифенилпропионового (I) и α -метил- β,β,β -трифенилпропионового альдегида (II):

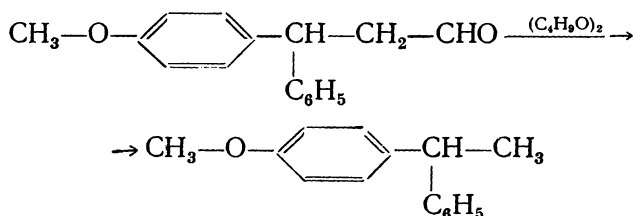


на 100% претерпевают перегруппировку за счет 1,2-миграции фенила. При декарбонилировании β,β -дифенилмасляного альдегида свободный радикал $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2\cdot$ перегруппировывается также за счет 1,2-миграции фенила (100%), при этом перегруппировавшийся радикал димеризуется

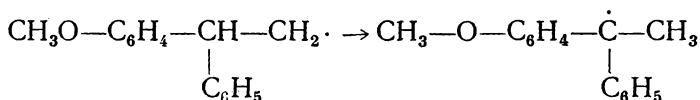




Напротив, β -*n*-анизил- β -фенилпропионовый альдегид образует α -*n*-анизил- α -фенилэтан с сохранением углеродного скелета

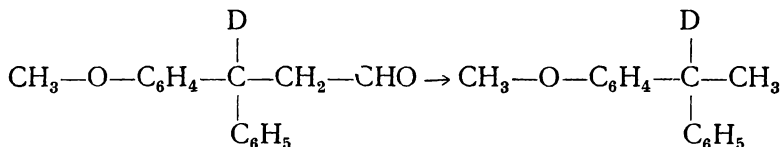


Авторы считали, что в ходе этой реакции происходит α -мигрирование водорода:



Кауер и Куртин [147] подробно исследовали инициированное перекисью *трет*-бутила декарбонилирование β -замещенных пропионовых альдегидов при 140°. Было установлено, что при декарбонилировании β -*n*-анизил- β -фенилпропионового альдегида не происходит миграция ароматической группы.

С целью проверки возможности миграции водорода в α -*n*-анизил- α -фенилэтильном радикале Кауер изучил декарбонилирование β -дейтерозамещенного β -*n*-анизил- β -фенилпропионового альдегида. Было найдено, что при распаде дейтерированного альдегида образуется только α -дейтеро- α -*n*-анизил- α -фенилэтан, т. е. миграция дейтерия не имеет места:

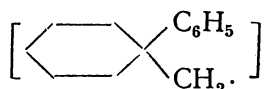


Таким образом, этот результат опроверг предположение Куртина и Турвича о миграции водорода в α -*n*-анизил- α -фенилэтильном радикале.

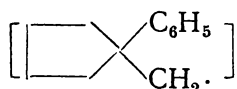
Кауер установил также, что при декарбонилировании β -*n*-нитроенил- β , β -дифенилпропионового альдегида происходит перегруппировка миграцией *n*-нитрофенильной группы, хотя в значительно меньшей степени, чем в случае фенильной и толильной групп.

Об интересной перегруппировке свободных радикалов в растворе сообщили в 1959 г. Вилт и Филлип [148]. Авторы исследовали влияние лкильных циклов на перегруппировку радикалов, подобных неофильному, при декарбонилировании 1-фенилциклопентилацетальдегида и -фенилциклогексилацетальдегида при 140 и 190° без растворителя,

при 132° в хлорбензоле и при 160° в бензилмеркаптани. В результате ими было установлено, что 1-фенилциклогексилметильный радикал



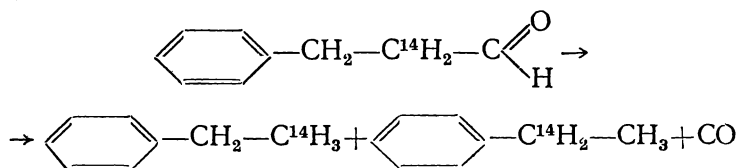
перегруппировывается за счет миграции фенильной группы в большей степени, чем 1-фенилциклопентилметильный



Степень перегруппировки в хлорбензоле была выше, чем в случае разложения альдегидов в отсутствие растворителя, и практически одинакова для обоих радикалов. Бензилмеркаптан уменьшал степень перегруппировки.

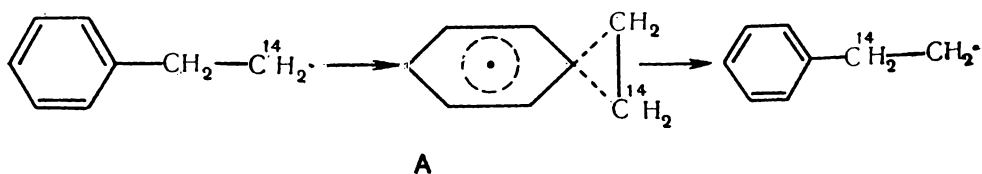
В последние годы для решения вопроса о свободнорадикальных перегруппировках успешно применялся метод меченых атомов. С помощью этого метода был открыт ряд новых, а также уточнен механизм давно известных перегруппировок.

В 1959 г. Сло [149], используя радиоактивный углерод C¹⁴, обнаружил 1,2-перегруппировку фенила в 2-фенилэтильном-1-C¹⁴ радикале, образующемся при декарбонилировании 3-фенилпропионового-2-C¹⁴ альдегида, катализируемого ди-*трет*-бутилперекисью:



Изучив зависимость степени перегруппировки от температуры и примеси тиофенола, он нашел, что с увеличением температуры (145—170°) процент перегруппировки возрастает (от 3,3 до 5,1%), в присутствии тиофенола процент перегруппировки, наоборот, снижается.

Проведение реакции декарбонилирования в присутствии бензилмеркаптана, меченного тритием, показало, что миграция водорода в 2-фенилэтильном-1-C¹⁴ радикале не происходит. Сло предложил следующий механизм изомеризации фенилэтильного радикала:



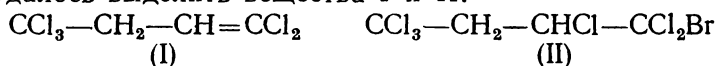
Как видно, этот механизм включает промежуточное образование неклассического свободного радикала (A).

Известны перегруппировки свободных радикалов за счет миграции атома галоида.

А. Н. Несмеяновым, Р. Х. Фрейдлиной и Л. И. Захаркиным [150] описана перегруппировка радикала $\text{CCl}_3\text{—CH—CH}_2\text{X}$ в радикал

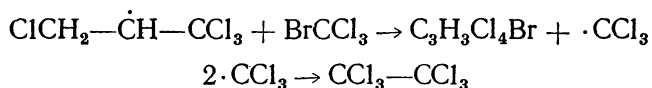
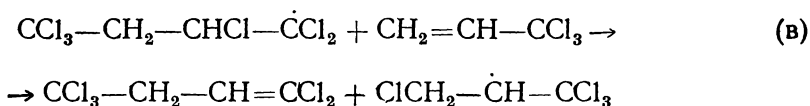
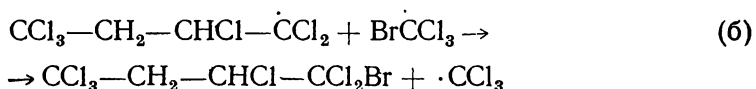
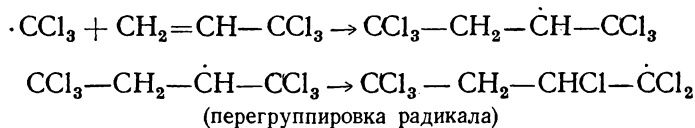
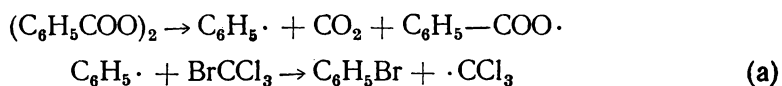
$\dot{\text{C}}\text{Cl}_2\text{—CHCl—CH}_2\text{X}$ ($\text{X}=\text{Br}, \text{CCl}_3$), которая происходит при присоединении бромтрихлорметана и бромистого водорода к 3,3,3-трихлорпропену-1 в присутствии перекиси бензоила.

Присоединение бромтрихлорметана к 3,3,3-трихлорпропену-1 в присутствии перекиси бензоила должно было, казалось, привести к получению вещества строения $\text{CCl}_3\text{—CHBr—CH}_2\text{—CCl}_3$. В действительности реакция идет сложнее с образованием многих соединений, из которых удалось выделить вещества I и II:

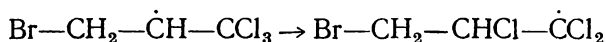
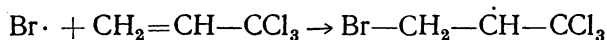


и соединение состава $\text{C}_3\text{H}_3\text{Cl}_4\text{Br}$.

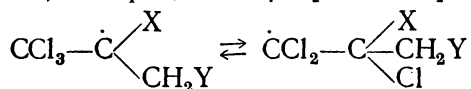
Образование вещества (II) может быть понято при допущении перегруппировки в промежуточно образующемся радикале $\text{CCl}_3\text{—}\dot{\text{C}}\text{H—CH}_2\text{—CCl}_3$, а вся реакция может быть представлена следующей схемой:



При присоединении бромистого водорода к 3,3,3-трихлорпропену-1 с хорошим выходом получается 1,1,2-трихлор-3-бромпропан, по-видимому, также в результате изомеризации промежуточно образующегося свободного радикала по схеме:

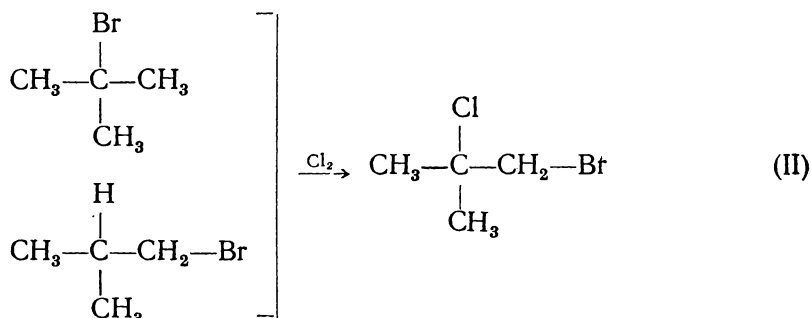
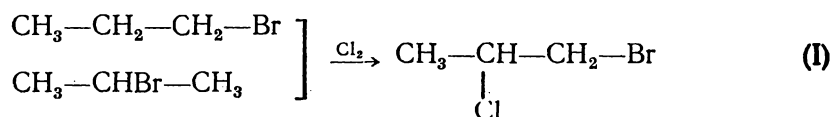


В дальнейшем был найден ряд других примеров изомеризации радикалов за счет 1,2 миграции хлора [151—155]

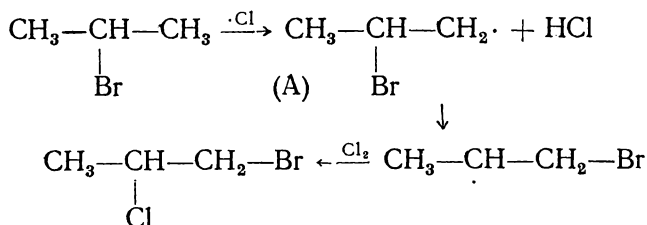


(где X и Y=H и Cl, H и Br, H и CCl₃,
CH₃ и Br, CH₃ и Cl, Cl и Br, Cl и Cl, Br и Br)

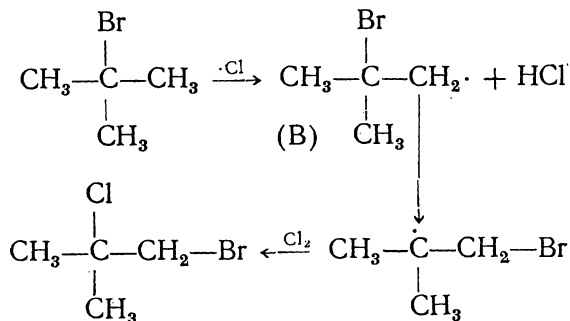
Скелл, Аллен и Гильмур [157] описали перегруппировку в бромалкильных радикалах за счет миграции брома. Авторы установили, что при радикально-цепном хлорировании изопропил- и *n*-пропилбромидов (I) образуется один и тот же продукт 1-бром-2-хлорпропан, а в случае изобутилбромида и *трет*-бутилбромида — 1-бром-2-хлор-2-метилпропан (II)



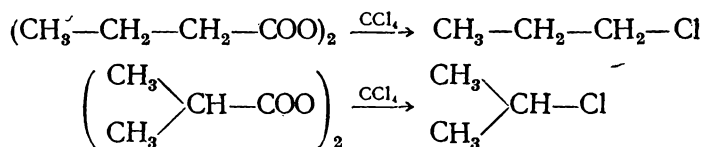
В первом случае предполагается, что изомеризуется радикал (A), промежуточно образующийся при хлорировании бромистого изопропила:



Во втором случае аналогичную изомеризацию с переходом атома брома из α -положения претерпевает радикал (B), промежуточно образующийся при хлорировании *трет*-бутилбромида:

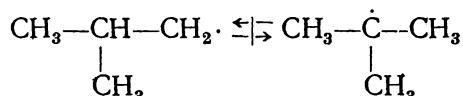


До самого последнего времени считалось, что простые алкильные радикалы неспособны изомеризоваться в растворах. Это мнение основывалось прежде всего на результатах работ Хараши [156], который установил, что при разложении перекиси *n*-бутирила в четыреххлористом углероде образуется только нормальный хлористый пропил, а при разложении перекиси изобутирила — только хлористый изопропил

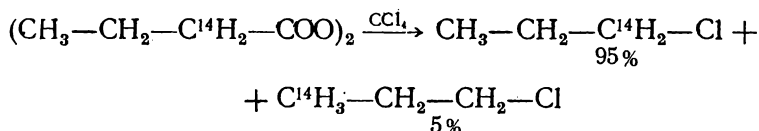


Недавно Де Тар изучил разложение перекисей δ-фенилвалероила и *n*-гептаноила в четыреххлористом углероде и, основываясь на характере продуктов реакции, пришел к выводу, что радикалы $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\cdot$ и $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\cdot$ не изомеризуются [158, 159].

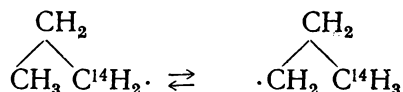
Было выяснено также [160], что образующиеся при жидкофазном фотохлорировании изобутана свободные первичные изобутильные радикалы не изомеризуются в третичные:



Первый несомненный случай изомеризации алкильного радикала в растворе [161] был найден при изучении разложения перекиси *n*-бутирила, меченной C^{14} по α-углеродному атому [161]:



Оказалось, что *n*-пропильный радикал претерпевает изомеризацию за счет миграции атома водорода из β-положения:

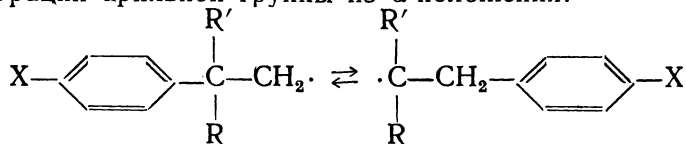


На основании пространственных соображений легко прийти к заключению, что β-переход атома водорода в свободном радикале является более предпочтительным, чем α-переход. Поэтому-то Хараши не обнаружил α-переходы. Что же касается β-перехода в пропильном радикале, то Хараши его обнаружить не мог, так как работал с немеченой перекисью.

Основываясь на имеющемся экспериментальном материале относительно перегруппировок свободных радикалов, можно сформулировать их некоторые характерные особенности.

Свободные радикалы способны к скелетным перегруппировкам, а также перегруппировкам за счет миграции атомов водорода или алонда.

В случае арилалкильных радикалов перегруппировки происходят за счет миграции арильной группы из α -положения:



(R, R' — алкил, арил, водород).

Свободные алкильные радикалы могут изомеризоваться в тех случаях, когда возможна миграция водорода из β или более отдаленных положений.

С повышением температуры реакции процент перегруппировки возрастает.

ЛИТЕРАТУРА

1. Обзоры см. Ingold C. Ann. Repts on Progress Chem. (Chem. Soc. London), **25**, 134, 1928; Bennett G. and Chapman A. Ibid., **27**, 114, 1930; Коп G. A. Ibid., **30**, 181, 1933; Watson H. Ibid., **36**, 195, 1939.
2. Бутлеров А. М. ЖРХО, **6**, 158, 1874.
3. Ayers G. J. Amer. Chem. Soc., **60**, 2957, 1938.
4. Krassusky K., Duda J. prakt. Chem., (2), **77**, 96, 1908.
5. Bernstein H., Whitmore F. J. Amer. Chem. Soc., **61**, 1324, 1939.
6. Зелинский Н. Д. и Шуйкин Н. И. ЖРХО, **61**, 2245, 1928.
7. Зелинский Н. Д., Целиков И. А. ЖРХО, **33**, 655, 1901.
8. Roberts J., Halmann M. J. Amer. Chem. Soc., **75**, 5759, 1953.
9. Реутов О. А. и Шаткина Т. Н. ДАН СССР, **133**, 381, 606, 1960; Изв. АН СССР, ОХН, 2032, 1961; Tetrahedron, **18**, 237, 1962.
10. Roberts J., Regan C. J. Amer. Chem. Soc., **75**, 2069, 1953; Winstein S., Baird R. Ibid., **79**, 756, 4238, 1957.
11. Bonner W. A., Tanner D. D. J. Amer. Chem. Soc., **80**, 1447, 1958.
12. Lee C. C., Spinks I. W. T. Canad. J. Chem., **31**, 761, 1953.
13. Winstein S., Lindegren C. R., Marshall H., Ingraham L. L. J. Amer. Chem. Soc., **75**, 147, 1953.
14. Brown F., Hughes E. D., Ingold C. K., Smith I. Nature, **167**, 986, 1951.
15. Winstein S. и др. J. Amer. Chem. Soc., **70**, 838, 1948; **70**, 3528, 1948; **74**, 2165, 2171, 1952; **77**, 3054, 1955.
16. Cram D. и др. J. Amer. Chem. Soc., **71**, 3863, 1949; **74**, 5828, 1952; **76**, 4501, 1954; Cram D. I., Allinger I. J. Amer. Chem. Soc., **79**, 2858, 1957.
17. Roberts J. D. и др. J. Amer. Chem. Soc., **74**, 4283, 1952; **77**, 3034, 1955; **76**, 4501, 1954.
18. Winstein S. и др. J. Amer. Chem. Soc., **81**, 6523, 1959.
19. Roberts J. D., Mazur R. H. J. Amer. Chem. Soc., **73**, 2509, 3542, 1951.
20. Данилов С. и Венус-Данилова Е. Бер., **59**, 377, 1032, 1926.
21. Данилов С. Бер., **60**, 2390, 1927.
22. Умнов А. И. Bull. Soc. Chim., **43**, 568, 1928.
23. Liebig J. Lieb. Ann., **25**, 27, 1838.
24. Ingold C. K., Shoppee C. W. J. Chem. Soc., 371, 1928.
25. Roberts J., Urey H. J. Amer. Chem. Soc., **60**, 880, 1938.
26. Hine J., Haworth W. J. Amer. Chem. Soc., **80**, 2274, 1958.
27. Демьянов Н. и Лушников М. ЖРХО, **35**, 26, 1903; Демьянов Н. Я. Там же, **35**, 375, 1903; там же, **36**, 166, 1904; **39**, 1077, 1907; Зелинский Н. Д. и Гутт И. Бер., **40**, 4744, 1907; Демьянов Н. Я. Бер., **40**, 4393, 1907; Демьянов Н. и Дояренко М. Бер., **41**, 43, 1908.
28. Реутов О. А., Шаткина Т. Н. ДАН СССР, **142**, 835, 1962; Tetrahedron, Nr. 6, 1962.
29. Streitwieser A., Coverdall C. E. J. Amer. Chem. Soc., **81**, 4275, 1959.
30. Ciorganescu E., Bucur A., Mihai A., Nenitzescu C. D., Studii si Cercetari de Chemie, 7, Nr. 3, 339, 1959.
31. Кижнер Н. М. ЖРХО, **23**, 20, 1888; **24**, 450, 1889; **26**, 375, 1891; **29**, 584, 1894.
32. Марковников В. В. ЖРФХО, **25**, 1928, 1903.
33. Зелинский Н. Д. Бер., **28**, 1022, 1895; **30**, 387, 1897.
34. Вагнер Е. ЖРФХО, **31**, 680, 1899.

35. Вагнер Е. ЖРФХО, 31, 680, 1899; Вагнер Е. и Брикнер В. Ber., 32, 2302, 1899.
36. Meerwein H., Emster K. van. Ber., 53, 1815, 1920; 55, 2500, 1922. Meerwein H. Lieb. Ann., 405, 129, 1914; Meerwein H., Gerard L. Lieb. Ann., 435, 174, 1923; Meerwein H., Unkel W. Lieb. Ann., 376, 152, 1910; Meerwein H. Lieb. Ann., 396, 200, 1913; 405, 129, 1914; 417, 255, 1918.
37. Наметкин С. С., Брюсова Л. Я. Lieb. Ann., 459, 144, 1927; Наметкин С. С., Шаврыгин А. И. ЖОХ, 4, 847, 1934; Bredt I. J. prakt. Chem., (2), 131, 137, 1931.
38. Cope A. C., Fournier A., Simmons H. E. J. Amer. Chem. Soc., 79, 3905, 1957.
39. Cope A. C., Wood G. W. J. Amer. Chem. Soc., 79, 3885, 1957.
40. Fodor G., Nador K., Kovacs O. J. Chem. Soc., 721, 724, 1953.
41. Noyce D. S., Weingarten H. I. J. Amer. Chem. Soc., 79, 3093, 3098, 1957.
42. Pines H., Wackher R. C. J. Amer. Chem. Soc., 68, 595, 1642, 2518, 1946.
43. Beeck O., Otvos J. W., Stevenson D. P., Wagner C. D. J. Chem. Phys., 16, 255, 1948.
44. Рогинский С. З. Теоретические основы изотопных методов изучения химических реакций. Изд-во АН СССР, 1956, стр. 204.
45. Nenitzescu C. D., Necsoiu I., Glatz A., Zalman M. Ber., 92, 10, 1959.
46. Nenitzescu C. D. Experientia, 7, 332, 1960.
47. Wolf L. Lieb. Ann., 394, 23, 1912.
48. Arndt F., Eistert B. Ber., 63, 200, 1935.
49. Schroeter G. Ber., 42, 2346, 1909; 49, 2704, 1916; Staudinger H., Hirzel H. Ber., 49, 2523, 1916.
50. Hugget C., Arnold R. T., Taylor T. J. J. Amer. Chem. Soc., 64, 3043, 1942.
51. Lane J., Wallis E. J. Amer. Chem. Soc., 63, 1674, 1941.
52. Обзоры см. Кнунянц И. Л. и Фабричный Б. П. Усп. химии, 18, 633, 1949; Blatt A. Chem. Rev., 12, 215, 1933; Jones B. Ibid., 35, 335, 1944.
53. Beckmann E. Ber., 19, 988, 1886.
54. Meisenheimer J. Ber., 54, 3206, 1921; Meisenheimer J., Zimmermann P., Kumer M. V. Lieb. Ann., 446, 205, 1926.
55. Бродский А. И., Миклухин Г. П. ДАН СССР, 32, 558, 1941; Миклухин Г. П. и Бродский А. И. ЖОХ, 12, 351, 1942.
56. Chapman A. W., Howis C. C. J. Chem. Soc., 806, 1933; Sluiter M. C. H. Rec. trav. Chim., 24, 372, 1905; Ball F. J. Org. Chem., 14, 118, 1949.
57. Jones B. Chem. Rev., 35, 337, 1944.
58. Chapman A. W., Fidler F. A. J. Chem. Soc., 448, 1936.
59. Blatt F. Chem. Rev., 12, 250, 1933.
60. Chapman A. J. Chem. Soc., 1223, 1935.
61. Hofmann A. Ber., 15, 407, 1882; Tiemann F. Ber., 24, 4162, 1891; Mauguin Ch. Compt. rend., 149, 790, 1909; Schroeter G. Ber., 42, 2336, 3356, 1909; Forster M. J. Chem. Soc., 95, 433, 1909.
62. Whitmore F. J. Amer. Chem. Soc., 54, 3274, 1932.
63. Hauser C. R. с сотр. J. Amer. Chem. Soc., 59, 121, 2308, 1937; 61, 618, 1939.
64. Whitmore F. J. Amer. Chem. Soc., 54, 3274, 1932.
65. Arcus C., Kenyon J. J. Chem. Soc., 916, 1939; Kenyon J., Young D. P. J. Chem. Soc., 263, 1941.
66. Wallis E. с сотр. J. Amer. Chem. Soc., 48, 169, 1926; 53, 2787, 1931; 55, 1701, 1933.
67. Wallis E., Moyer W. J. Amer. Chem. Soc., 55, 2598, 1933 Kenyon J., Young D. J. Chem. Soc., 265, 1941.
68. Кнунянц И. Л., Быховская Э. Г. ДАН СССР, 131, 1338, 1960.
69. Newman M., Gildenhorn H. J. Amer. Chem. Soc., 70, 317, 1948.
70. Campbell T., Kenyon J. J. Chem. Soc., 26, 1946.
71. Briggs L., Lyttleton J. J. Chem. Soc., 421, 1943.
72. Stevens T. S., Creighton E. M., Gordon A. B., McNicol M. J. Chem. Soc., 3139, 1928; Stevens T. и др. Ibid., 2107, 2119, 1930; 55, 1932, 1932.
73. Thompson T., Stevens T. S. J. Chem. Soc., 69, 1932.
74. Chapman A. W. J. Chem. Soc., 127, 1992, 1925; 1743, 1927; 2133, 1929; 2458, 1462, 1930.
75. Wittig G., Löhman L. Lieb. Ann., 550, 260, 1942; Wittig G., Happe W. Ibid., 577, 205, 1947.
76. Hauser C., Kantor S. J. Amer. Chem. Soc., 73, 1437, 1951.

77. Арбузов А. Е. О строении фосфористой кислоты и ее производных. Новая Александрия, 1905.
78. Арбузов А. Е., Дунин А. А. ЖРХО, **46**, 295, 1914; Арбузов А. Е. и Камай Г. Х. ЖРХО, **61**, 619, 1929; Арбузов А. Е., Зороастрова В. М., Ризположенский Н. И. Изв. АН СССР, ОХН, **208**, 1948; Камай Г. Х., Егорова Л. П. ЖОХ, **18**, 443, 1948; Абрамов В. С., Азановская М. М. ЖОХ, **12**, 270, 1945; **14**, 1030, 1947; Кабачник М. И., Российская Р. О. Изв. АН СССР, ОХН, **364**, 1945.
79. Gerrard W., Green W. J. Chem. Soc., 2550, 1951.
80. Пудовик А. Н. О механизме арбузовской перегруппировки. В кн.: «Проблемы механизма органических реакций». Изд-во АН УССР, Киев, 1954, стр. 303.
81. Armstrong H. J. Chem. Soc., **77**, 1047, 1900.
82. Orton K., Bradfield A. Ibid., **986**, 1927.
83. Orton K., Jones W. Ibid., **95**, 1456, 1909; **998**, 1928.
84. Orton K., King H. J. Chem. Soc., **99**, 1185, 1911.
85. Bell R. Proc. Roy. Soc. London, A, **143**, 377, 1934; Bell R. и др. J. Chem. Soc., **1154**, 1520, 1936; **1774**, 1939.
86. Ingold C., Smith V. J. Chem. Soc., **585**, 1929.
87. Fischer C., Hepp E. Ber., **19**, 2291, 1886.
88. Houben J. Ber., **46**, 3984, 1913.
89. Macmillen W., Reade T. H. J. Chem. Soc., **585**, 1929.
90. Neber P., Rauscher H. Lieb. Ann., **550**, 182, 1942.
91. Nietzki R. Ber., **10**, 662, 1877.
92. Goldschmidt H., Reinders R. U. Ber., **29**, 1360, 1899, 1896.
93. Kidd H. J. Org. Chem., **2**, 198, 1937.
94. Rosenhauer E., Unger H. Ber., **61**, 392, 1928.
95. Hofmann A., Martius C. A. Ber., **4**, 742, 1871; Hofmann A. Ber., **5**, 704, 1872; Ber., **7**, 526, 1874.
96. Hickinbottom W. J. Chem. Soc., **1700**, 1934.
97. Hickinbottom W. Ibid., **1281**, 1931; **2396**, 1932; **404**, 1937; **1279**, 1935.
98. Claisen L. Ber., **45**, 3157, 1912.
99. Kincaid J., Tarbell D. J. Amer. Chem. Soc., **61**, 3085, 1939; **62**, 728, 1940.
100. Claisen L., Tietze E. Ber., **58**, 275, 1925; Hurd C. D., Cohen S. C. J. Amer. Chem. Soc., **53**, 1917, 1931.
101. Фоменко А. С., Миклухин Г. П. и Садовникова Е. А. ДАН СССР, **62**, 91, 1948; Фоменко А. С. и Садовникова Е. А. ЖОХ, **20**, 1898, 1950.
102. Claisen L., Eisleb O. Lieb. Ann., **401**, 21, 1913; Мумм О., Hornhardt H., Diederichsen J. Ber., **72**, 100, 1523, 1939.
103. Alexander E., Klueber R. W. J. Amer. Chem. Soc., **73**, 4304, 1951.
104. Крам Д. Внутримолекулярные перегруппировки. В сб.: «Пространственные эффекты в органической химии». ИЛ, М., 1960.
105. Smith R. J. Amer. Chem. Soc., **55**, 3718, 1933; Natelson S. Ibid., **56**, 1583, 1934; Behagel, Freinsehner. Ber., **67**, 1368, 1934.
106. Hickinbottom W. Nature, **142**, 830, 1938; **143**, 520, 1939.
107. Sowa F., Hinton H., Nieuwland J. J. Amer. Chem. Soc., **54**, 2019, 1932; **55**, 3402, 1933; Short W., Stewart M. J. Chem. Soc., **553**, 1929.
108. Hickinbottom W. Nature, **142**, 830, 1938; **143**, 530, 1939.
109. Fries K. и др. Ber., **41**, 4271, 1908; Auwers K. Lieb. Ann., **447**, 162, 1926; **460**, 240, 1928; **464**, 293, 1928; Ber., **61**, 1495, 1928.
110. Skraup S., Poller K. Ber., **57**, 2033, 1954.
111. Baltzly R., Ide W. S., Phillips A. P. J. Amer. Chem. Soc., **77**, 2522, 1955.
112. Bamberger E. Ber., **27**, 1347, 1548, 1894; обзорные статьи. Lieb. Ann., **424**, 233, 297, 1921; **441**, 207, 1925.
113. Yukawa Y. Журнал Химического общества (Япония), **71**, 603, 1950; Hel H., Hughes E., Ingold C. Nature, **168**, 909, 1951.
114. Тихвинский М. ЖРФХО, **35**, 667, 1903.
115. Stieglitz J. J. Amer. Chem. Soc., **29**, 62, 1903.
116. Wheland C., Schwartz T. J. Chem. Phys., **17**, 425, 1949.
117. Ingold C., Kidd H. J. Chem. Soc., **984**, 1933.
118. Hammond G., Shine H. J. Amer. Chem. Soc., **72**, 220, 1950.
119. Hammond G. S., Grundemeier W. J. Amer. Chem. Soc., **77**, 2444, 1955.
120. Brown C. J. J. Chem. Soc., **3265**, 3278, 1953.
121. Несмеянов А. Н. и Головня Р. В. ДАН СССР, **133**, 1337, 1960.
122. Yung Yen Si, Jaffe H. H. J. Org. Chem., **24**, 717, 1959.

123. Bamberger E., Landsteiner K. Ber., **26**, 485 1893; Bamberger E. Ber., **27**, 359, 1894; **30**, 1248, 1897.
124. Holleman A., Hartogs J., Linden T. van der. Ber., **44**, 704, 1911; Hughes E., Jones G. J. Chem. Soc., 2678, 1950.
125. Orton K., Pearson C. J. Chem. Soc., **93**, 725, 1908; Orton K. и др. Chem. News, **106**, 236, 1912; J. Chem. Soc., 915, 1929.
126. Hughes E., Jones G. J. Chem. Soc., 2678, 1950.
127. Bamberger E., Hindermann E. Ber., **30**, 654, 1897; Bamberger E., Kunz J. Ibid., **30**, 2274, 1897.
128. Sommelet M. Compt. rend., **205**, 56, 1937.
129. Wittig G., Mangold R., Felletschin G. Lieb. Ann., **560**, 116, 1948.
130. Kantor S. W., Hauser C. R. J. Amer. Chem. Soc., **73**, 4122, 1951.
131. Hilbert G., Pinck L. A. J. Amer. Chem. Soc., **60**, 494, 1938; Pinck L. A., Hilbert G. E. Ibid., **68**, 751, 1946.
132. Glasebrock H. H., Pearson F. G. J. Chem. Soc., 1777, 1936.
133. Семенов Н. Н. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. Изд-во АН СССР, М., 1958; Семенов Н. Н. Усп. химии, **20**, 673, 1951.
134. Kosiakoff A., Rice F. O. J. Amer. Chem. Soc., **66**, 1438, 1944.
135. Фок Н. В., Налбадян А. Б. ДАН СССР, **89**, 125, 1953.
136. Roedel M. J. J. Amer. Chem. Soc., **75**, 6110, 1953.
137. Воеводский В. В. и Мардалейшвили Р. Е. Сб. «Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности». Изд-во АН СССР, 1955, стр. 40.
138. Gordon A. S., McNesby J. Chem. Phys., **31**, 853, 1959.
139. Фрейдлина Р. Х., Кост В. Н. и Хорлина М. Я. Усп. химии, **31**, 3, 1962.
140. Urry W. H., Kharasch M. S. J. Amer. Chem. Soc., **66**, 1438, 1944.
141. Smith W. B., Adamson I. D. J. Amer. Chem. Soc., **82**, 656, 1960.
142. Winstein S., Seubold F. H. J. Amer. Chem. Soc., **75**, 2917, 1947.
143. Urry W. H., Kharasch M. S. J. Amer. Chem. Soc., **66**, 1438, 1944.
144. Seubold F. H. J. Amer. Chem. Soc., **75**, 2532, 1953.
145. Urry W. H., Nicolaidis N. J. Amer. Chem. Soc., **74**, 2532, 1953.
146. Curtin D. J., Hurwitz M. J. J. Amer. Chem. Soc., **74**, 5361, 1952.
147. Kauer I. C. Dissert. Abstr., **15**, No. 11, 2014, 1955; Curtin D. J. Kauer J. C. J. Org. Chem., **25**, 880, 1960.
148. Wilt J. W., Philip Hogan H. J. Org. Chem., **24**, 441, 1959.
149. Slaugh L. H. J. Amer. Chem. Soc., **81**, 2262, 1959.
150. Несмеянов А. Н., Фрейдлина Р. Х., Захаркин Л. И. ДАН СССР, **81**, 199, 1951.
151. Несмеянов А. Н., Фрейдлина Р. Х., Кост В. Н. ДАН СССР, **113**, 828, 1957; Изв. АН СССР, ОХН, 1205, 1958.
152. Несмеянов А. Н., Фрейдлина Р. Х., Петрова Р. Г., Терентьев А. Б. ДАН СССР, **127**, 575, 1959.
153. Несмеянов А. Н., Фрейдлина Р. Х., Терентьев А. Б., Петрова Р. Г. Там же, **138**, № 4, 859, 1961.
154. Фрейдлина Р. Х., Кост В. Н., Васильева Т. Т., Несмеянов А. Н. Там же, **137**, 1385, 1961.
155. Хорлина М. Я., Кост В. Н. Там же, **137**, 1133, 1961.
156. Kharasch M., Kane S., Brown N. J. Amer. Chem. Soc., **63**, 526, 1941.
157. Skell P. S., Allen R. G., Gilmour N. D. J. Amer. Chem. Soc., **83**, 504, 1961.
158. De Tar D. L. F., Weis C. Ibid., **78**, 4296, 1956.
159. De Tar D. L. F. Ibid., **79**, 3041, 1957.
160. Brown H. C., Russell G. J. Amer. Chem. Soc., **74**, 3995, 1952.
161. Реутов О. А., Шаткина Т. Н. ДАН СССР, **133**, 381, 1960; Изв. АН СССР, ОХН 2032, 1961; Tetrahedron, **18**, 305, 1962.

Дополнительная литература

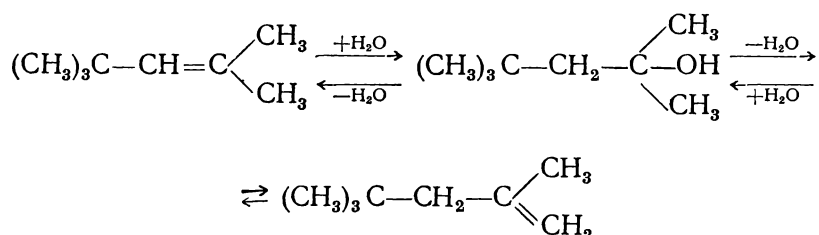
1. Ингольд К. К. Механизм реакций и строение органических соединений. ИЛ, М., 1959, стр. 385—518.
2. Хюккель В. Теоретические основы органической химии, т. I. ИЛ, М., 1955.
3. Данилов С. Н. Механизм молекулярных перегруппировок. Сб. «Проблемы механизма органической реакции». Изд-во АН УССР, Киев, 1953, стр. 247.
4. Сб. «Органические реакции» под ред. Р. Адамса, т. 1. ИЛ, М., 1948, стр. 455 (реакция Фриса); т. 2, 1950, стр. 7 (реакция Кляйзена); т. 3, 1951, стр. 255—292 (реакция Гофмана), стр. 293—321 (реакция Шмидта) и стр. 322—426 (реакция Курциуса).

ТАУТОМЕРИЯ И ДВОЙСТВЕННАЯ РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ

ТАУТОМЕРИЯ

ВОЗНИКНОВЕНИЕ И РАЗВИТИЕ ПОНЯТИЯ ТАУТОМЕРИИ

В 1877 г. А. М. Бутлеров объяснил образование двух изомерных диизобутиленов при реакции серной кислоты с триметилкарбинолом динамической изомерией:



В статье «Об изодибутиле» А. М. Бутлеров писал [1]: «В огромном большинстве случаев мы имеем дело с веществами, в газообразной или жидкой массе которых, при обыкновенных условиях, химическому равновесию соответствует присутствие частиц одного известного определенного химического строения в бесконечно большем числе, чем частиц других строений, изомерных с первым, но вероятно, что в некоторых случаях можно встретить и такие тела, масса которых постоянно заключает в заметном количестве изомерные частицы различного химического строения, — частицы, постоянно «соперничающие» между собою, перегруппировывающиеся взаимно из одного строения в другое. В первом случае можно смело говорить об определенном химическом строении тела, а во втором — суждение об каком-либо одном определенном строении явится бесполезным, потому что в массе вещества присутствуют частицы различных, например двух, строений, и, при склонности частиц к перегруппировке, вся эта масса, понятно, будет подвергаться реакциям, свойственным одному строению, или реакциям, свойственным другому строению, смотря по натуре реагента, влиянию которого подвергается, смотря, так сказать, по направлению действия этой реакции».

Совершенно другой точки зрения придерживался Лаар [2], который ввел в науку термин *таутомерия*.

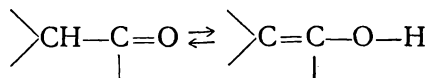
Словом «таутомерия» Лаар обозначал явление, при котором вещество вступает в химические реакции в соответствии с двумя возможными для него формулами строения, т. е. по существу обладает двойственной реакционной способностью. Эту способность он приписывал

особому состоянию — осцилляции атомов таутомерного вещества. Так, например, по мнению Лаара, причина таутомерии синильной кислоты заключается не в существовании дискретных молекул HCN и HNC, способных к взаимопревращению, а в том, что атом водорода непрерывно осциллирует (подобно осцилляции двойных связей, имеющей место, согласно Кекуле, в молекуле бензола) между азотом и углеродом так, что все молекулы синильной кислоты имеют одинаковое строение.

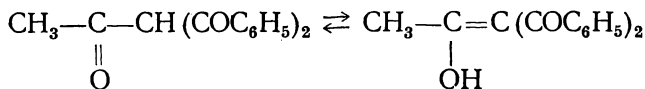
Представления Лаара о природе таутомерии были ошибочными. В науке укоренилось бутлеровское понимание таутомерии как равновесной изомерии.

Доказательства, подтверждающие правильность теории Бутлерова, были получены в 1896 г. в работах Кляйзена, Вислиценуса и Кнорра [3], выделивших в чистом виде таутомерные формы некоторых дикетонных и кетозфирных соединений и показавших, что они легко превращаются в *аллелотропную смесь* (равновесную смесь таутомеров).

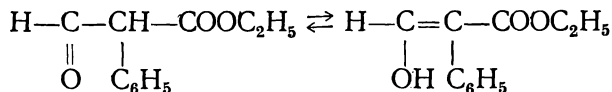
Таким образом, в случае кето-енольной таутомерии, которая может быть изображена следующей общей схемой:



было доказано существование кетонных и енольных таутомеров. Так, например, были получены таутомеры ацетилдибензоилметана:

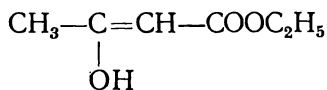


а также таутомеры этилового эфира формилфенилуксусной кислоты:

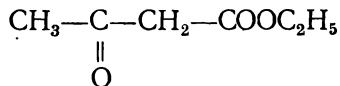


Особенно важное значение для всей проблемы таутомерии имели исследования строения и реакционной способности ацетоуксусного эфира.

Гейтер, получивший ацетоуксусный эфир в 1863 г., приписал ему формулу енола:

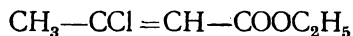


Франкланд, а затем Вислиценус считали правильной формулу кетозэфира:



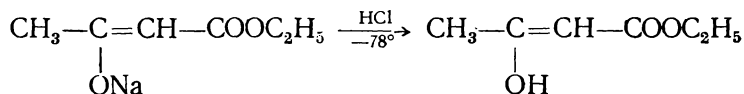
Такие разногласия объясняются способностью ацетоуксусного эфира в зависимости от действующего на него реагента давать как кетонные, так и енольные реакции. Металлические производные ацетоуксусного эфира совершенно непохожи на металлоорганические соединения. Они,

без сомнения, представляют собой еноляты, например $\text{CH}_3\text{—C(ONa)=CH—COOC}_2\text{H}_5$. Ацетоуксусный эфир, подобно другим енолам, дает характерное окрашивание с хлорным железом. Он реагирует с пятихлористым фосфором, образуя этиловый эфир β -хлоркротоновой кислоты:



С другой стороны, ацетоуксусный эфир, подобно другим кетонам, присоединяет синильную кислоту, бисульфит натрия, нормально реагирует с гидроксиламином и фенилгидразином. При действии разбавленных кислот или щелочей ацетоуксусный эфир дает ацетон, а под действием изоамилнитрита образует изонитрозоацетон (см. схему, стр. 620).

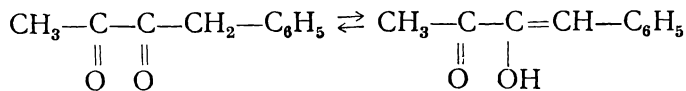
Дискуссия относительно истинного строения ацетоуксусного эфира окончилась лишь в 1911 г., когда Кнорру [4] удалось выделить оба таутомера в чистом виде*. Кетонная форма была получена в кристаллическом виде путем вымораживания эфирного раствора смеси при -78° . Для выделения енольной формы взвесь натрийацетоуксусного эфира в диметилевого эфире обрабатывалась газообразным хлористым водородом при -78° ; эфир оксикротоновой кислоты выделялся в виде масла:



Кетонная форма не дает окрашивания с хлорным железом и не реагирует с бромом. Енольная форма растворяется в щелочи, дает окрашивание с хлорным железом и присоединяет бром. Кнорру удалось выделить таутомеры в чистом виде благодаря тому, что он работал при низкой температуре, при которой взаимное превращение таутомеров идет лишь медленно. При обыкновенной температуре обе формы ацетоуксусного эфира постепенно переходят в таутомерную смесь с равновесным содержанием компонентов (93% кето-формы и 7% енольной формы).

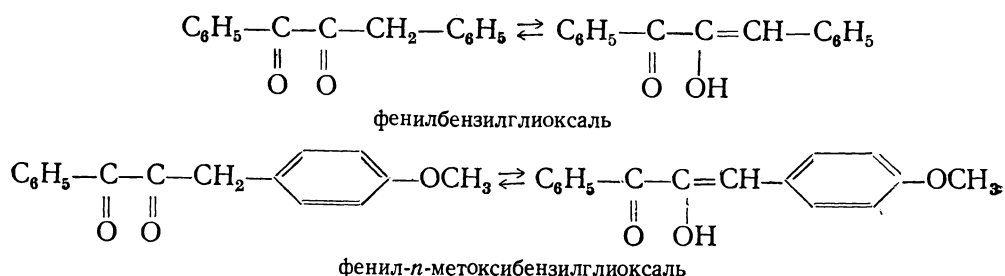
Позднее К. Мейеру [5] удалось разделить ацетоуксусный эфир на таутомеры при помощи «асептической» дистилляции. По этому методу вещество подвергается фракционированию из кварцевой колбы или колбы иенского стекла, подвергнутой предварительно специальной обработке, гарантирующей отсутствие каких-либо загрязнений, так как последние ускоряют достижение таутомерного равновесия.

На примере ацетоуксусного эфира бутлеровская концепция таутомерии как динамической изомерии получила наиболее отчетливое подтверждение. При изучении α -дикетонов были найдены и другие примеры кетоенольной таутомерии. Так, например, были выделены чистые кетонные и енольные формы метилбензилглиоксаля, фенилбензилглиоксаля и фенил-*n*-метоксибензилглиоксаля [6]:



метилбензилглиоксаль

* Те случаи таутомерии, когда оба изомера могут быть изолированы или обнаружены в смеси аналитическими методами, называются десмотропией.



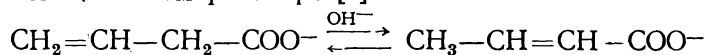
Кетонные формы были получены перегонкой веществ над щелочным катализатором (сода), а енолы — кристаллизацией в присутствии щелочи или органического основания. Эти таутомерные вещества относительно устойчивы и не проявляют тенденции к образованию равновесной смеси в отсутствие катализаторов.

О ГРАНИЦЕ МЕЖДУ ТАУТОМЕРИЕЙ И ИЗОМЕРИЕЙ

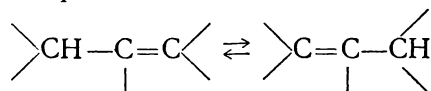
Кето-енольные таутомеры (например, ацетоуксусного эфира) при достаточно низких температурах устойчивы и практически не превращаются друг в друга; при обычной же температуре таутомерные превращения протекают легко.

Известны случаи, когда изомерные вещества, устойчивые при обыкновенных условиях, способны к взаимному превращению при повышенной температуре (часто при действии катализаторов).

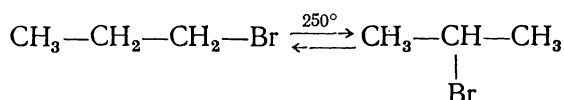
Так, например, изомерные винилуксусная и кротоновая кислоты, устойчивые при обычных условиях, способны превращаться друг в друга в горячем щелочном растворе [7]:



Так же как и при взаимных превращениях диизобутиленов, протекающих при комнатной температуре под действием серной кислоты (стр. 618), в этом случае при повышенной температуре имеет место трехуглеродная таутомерия:



А. Е. Фаворский нашел [8], что бромистый пропил и бромистый изопропил, являющиеся в обычных условиях устойчивыми изомерами, при повышенной температуре (250° в запаянной трубке) образуют равновесную смесь:

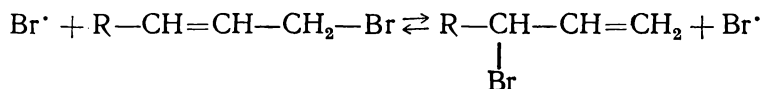


Из приведенных примеров следует, что между явлением изомерии и явлением таутомерии не существует никакой резкой границы. Вещества, изомерные при определенных данных условиях, могут быть таутомерными при более жестких условиях*.

* В этой связи нельзя не отметить, что термин «динамическая изомерия» лучше отражает существо явления, чем термин «таутомерия», хотя последний и является общепринятым.

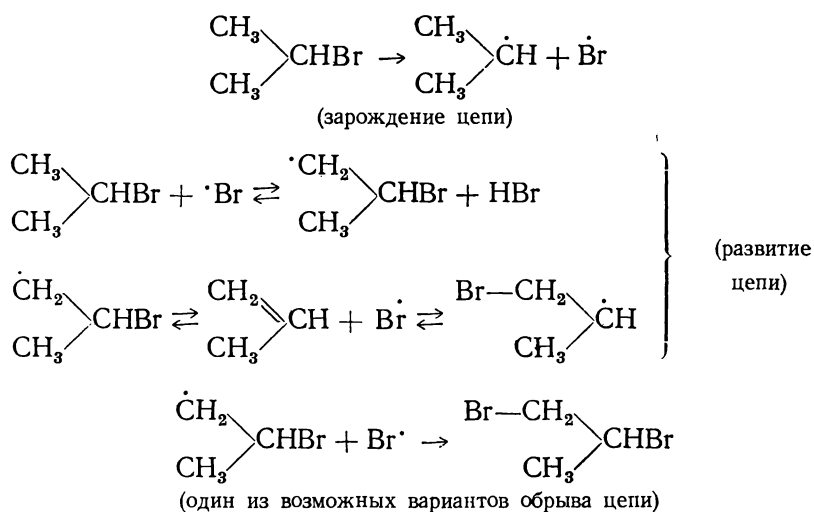
Как известно, по характеру разрыва и образования связей, химические реакции разделяются на гомолитические и гетеролитические—радикальные и ионные. Следует предполагать, что должны существовать и таутомерные превращения обоих типов. Однако до настоящего времени исследованы почти исключительно гетеролитические (ионные) таутомерные превращения.

Есть все основания считать, что таутомерное превращение аллилбромидов, катализируемое кислородом и бромистым водородом, носит гомолитический характер [9]:



Изомеризация бромистых алкилов по Фаворскому также, по всей вероятности, представляет собой цепной радикальный обратимый процесс.

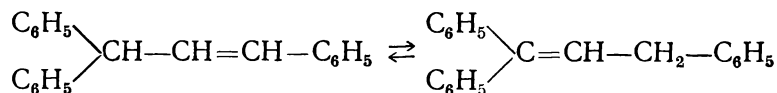
Основываясь на схеме термического распада бромистого пропила при высокой температуре, предложенной Н. Н. Семеновым [10], таутомерное превращение бромистого изопропила в бромистый пропил можно представить, например, следующим образом:



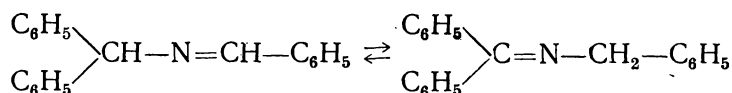
Подавляющее большинство изученных таутомерных превращений носит гетеролитический характер. Если при таутомерных превращениях происходит перемещение в молекуле атомов или радикалов в виде катионов, то такие процессы называются *катиотропными* таутомерными превращениями. Если атомы или группы атомов мигрируют в виде анионов, то такие процессы называются *аниотропными* таутомерными превращениями.

В соответствии с их кинетическими механизмами, таутомерные превращения разделяются на бимолекулярные ионизационные и тримолекулярные. Мономолекулярных (истинных) таутомерных превращений, по-видимому, не бывает. При тримолекулярных процессах таутомерное превращение протекает по гетеролитическому механизму, однако орга-

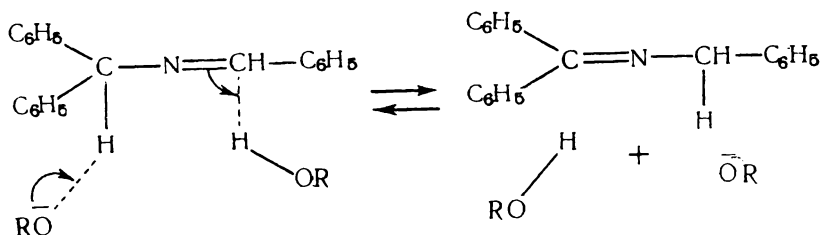
нического иона таутомерного вещества при этом не образуется. Сюда относятся многие примеры трехуглеродной таутомерии, например таутомерия трифенилпропиленов:



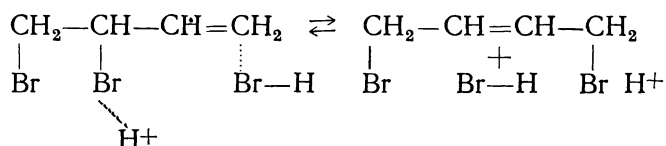
а также таутомерия фенилированных шиффовых оснований:



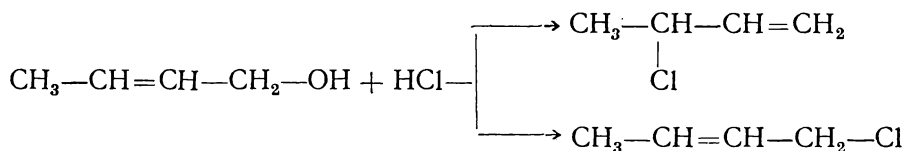
Изомеры этих веществ вполне устойчивы при обычных условиях, однако в спиртовом растворе под действием алкоголята натрия происходит их таутомеризация и устанавливается равновесие двух изомеров. В этом случае таутомерное превращение [11] представляет собой тримолекулярный процесс — оно протекает при одновременной атаке вещества анионом алкоголята и молекулой спирта:



Аниотропное таутомерное превращение 1,2- и 1,4-дибромбутенов также представляет собой тримолекулярную реакцию:



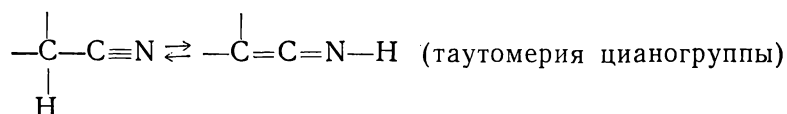
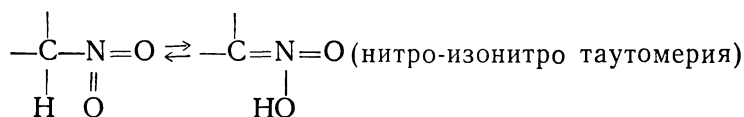
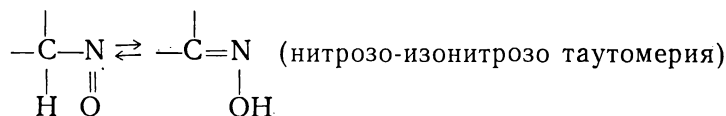
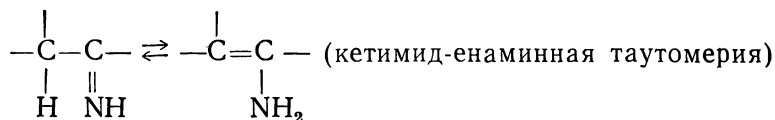
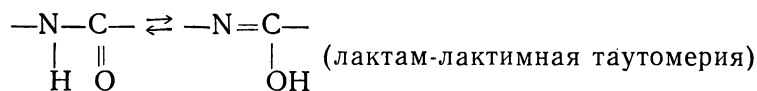
Следует отметить, что до настоящего времени известно лишь немного примеров настоящей аниотропной таутомерии. В большинстве же случаев, вероятно, аллильная система проявляет двойственную реакционную способность, например:



Наиболее распространенными и хорошо изученными являются такие катиотропные таутомерные превращения, при которых мигрирует протон. Они называются *прототропными* таутомерными превращениями.

Помимо рассмотренных выше случаев keto-енольной таутомерии и трехуглеродной таутомерии, протекающей как тримолекулярный про-

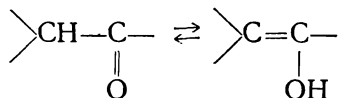
цесс, к прототропным таутомерным превращениям относятся, например, следующие*:



Прототропия у монокарбонильных соединений. В отличие от рассмотренных выше случаев ацетоуксусного эфира и дикетонов, таутомерные формы монокарбонильных соединений никогда не были выделены. Ряд фактов свидетельствует, однако, о возможности прототропии у этих соединений.

Наиболее хорошо изучены реакции галогидирования монокарбонильных соединений, поэтому на этих реакциях удобно познакомиться с некоторыми способами доказательства существования прототропии в тех случаях, когда таутомерные формы выделить не удастся.

Предположение о кето-енольной таутомерии монокарбонильных соединений

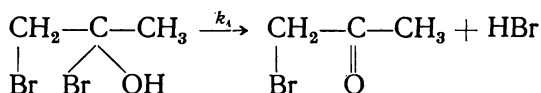
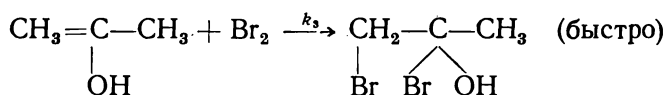
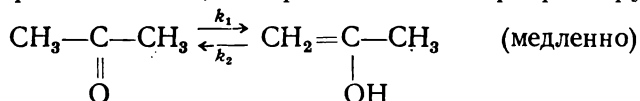


возникло после того, как было установлено, что скорость бромирования ацетона в разбавленных водных растворах пропорциональна концентрации кетона, но не зависит от концентрации галогена [13]. Из этого следует, что реакция должна протекать по меньшей мере в две стадии, причем одна из них (с участием галоида) проходит так быстро, что не поддается измерению.

В дальнейшем было показано, что скорость бромирования резко возрастает при добавлении минеральной кислоты, которая, следовательно, ускоряет медленную стадию реакции.

* Задачей настоящей главы является теоретическое рассмотрение проблемы таутомерии в целом, а не описание отдельных таутомерных систем. Последнее читатель может найти в книге Бэкера [12].

Из всех этих фактов вытекает естественное предположение, что бромирование ацетона — реакция двухстадийная: медленная стадия реакции (катализируемая кислотами) заключается в образовании енольной формы ацетона, которая затем быстро реагирует с бромом:

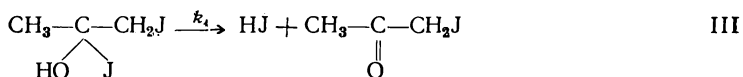
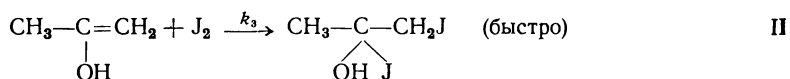
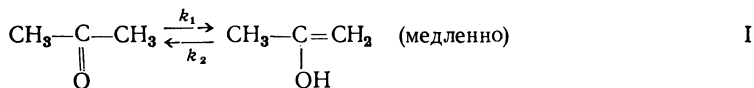


Согласно такому предположению, измеряемая скорость бромирования ацетона представляет собой скорость прототропного таутомерного превращения. Таким образом, в руках исследователя появляется удобный метод измерения скоростей прототропных таутомерных превращений, особенно таких, где второй таутомер неустойчив.

Исследования йодирования ацетальдегида и различных кетонов [14] подтвердили, что такого рода соединения реагируют с галогенами в их енольных формах.

Иной механизм галогенирования ацетона в щелочной среде.

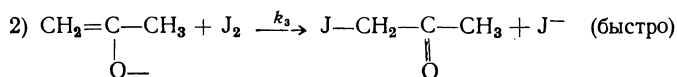
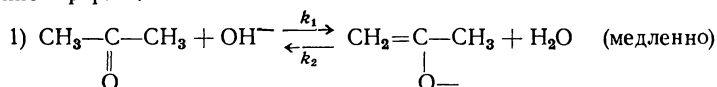
Схема



неприменима здесь по следующим причинам. Так как константа таутомерного равновесия (I) (стр. 643) равна $2,5 \cdot 10^{-6}$, а наблюдаемая величина константы скорости йодирования ацетона при щелочном катализе имеет порядок 10^1 сек^{-1} , то приходится допустить, что константа скорости второй стадии (II) реакции (k_3) имеет порядок $10^6 - 10^7 \text{ сек}^{-1}$ или выше [15].

Однако величины такого высокого порядка очень мало вероятны для нейтральных органических молекул, из чего следует, что приведенная схема неверна.

Значительно более вероятно [16], что галогенирование ацетона протекает в щелочной среде не через таутомерную енольную форму, а через анион, образующийся из кетонной формы:

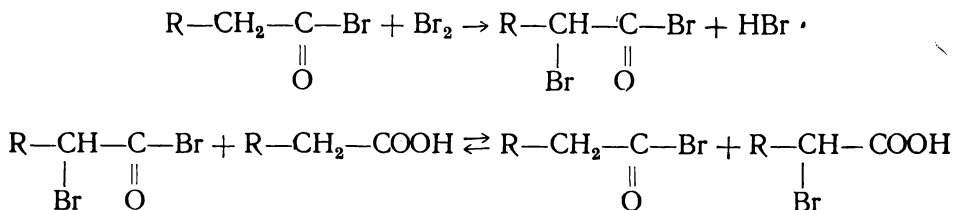


Вторая стадия реакции здесь протекает с участием ионов, а не нейтральных молекул, а потому может характеризоваться константой скорости порядка 10^6 — 10^7 или еще выше.

При галоидировании ацетона в кислой среде наблюдаемые константы скорости имеют порядок 10^{-4}сек^{-1} , а k_3 порядок 10^1сек^{-1} . Константы скорости такого порядка, по-видимому, уже возможны для молекулярной енольной формы. Поэтому приведенная выше схема бромирования ацетона через стадию образования енольной формы ацетона является правильной.

Механизм галоидирования кислот другой. Установлено [17], что при бромировании уксусной кислоты и ее гомологов скорость реакции зависит от концентрации галоида [18], реакция ускоряется лишь галоидоводородными кислотами, а не любыми кислотами и, наконец, что небольшие количества бромангидрида кислоты в огромной степени ускоряют бромирование, причем скорость реакции становится пропорциональной концентрации как брома, так и бромангидрида кислоты.

Учитывая эти данные, а также давно известный факт, что бромангидриды кислот легче реагируют с галоидом, чем сами кислоты (на этом основана реакция Гель—Фольгард—Зелинского), естественно прийти к следующей схеме бромирования кислот:



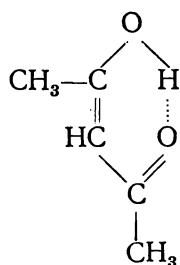
Вначале бром реагирует с бромангидридом кислоты, образуя бромангидрид α -бромзамещенной кислоты. Последнее соединение, реагируя с исходной кислотой, образует бромангидрид и конечную α -бромзамещенную кислоту. Хлорирование протекает по аналогичному механизму [19].

В отличие от монокарбоновых кислот, малоновая кислота реагирует с галогенами в енольной форме; скорость галоидирования, как и в случае ацетона, не зависит от концентрации галогена. Более того, можно доказать наличие енола в малоновом эфире, полученном при подкислении спиртового раствора натриймалонового эфира [20].

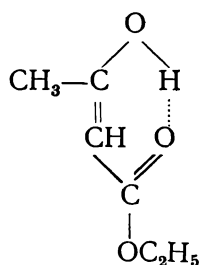
Бромирование янтарной кислоты также идет через енольную форму [21]; реакция катализируется кислотами.

Из материала настоящего раздела, а также из ранее изложенного материала по keto-енольной таутомерии видно, что енольные таутомеры различных соединений могут обладать самой различной устойчивостью. Наименее устойчивы енолы простейших монокарбонильных соединений, например енол ацетона. Более устойчивы енолы α - и β -дикетонов и енолы эфиров α - и β -кетокислот, в молекулах которых имеется система сопряженных связей.

Важным фактором, обуславливающим относительную устойчивость последних соединений, является также возможность образования в них внутримолекулярной водородной связи, например:



енол ацетилацетона



енол ацетоуксусного эфира

Катализ прототропных превращений кислотами и основаниями. Большинство прототропных превращений катализируется как кислотами, так и основаниями подобно тому, как это имеет место в случае реакций этерификации и гидролиза.

На основании того, что каталитическое влияние кислот и оснований приблизительно пропорционально их электропроводности, Оствальд и Аррениус высказали гипотезу, согласно которой каталитическое действие оказывают только ионы водорода и ионы гидроксила. Подтверждением этой гипотезы служил обширный экспериментальный материал по изучению скорости гидролиза метил- и этилацетата в различных условиях.

Гипотеза Оствальда—Аррениуса не подвергалась сколько-либо серьезной критике в течение 20 лет (1887—1907 гг.), несмотря на то, что экспериментальные подтверждения гипотезы носили приближенный характер, а каталитическое влияние нейтральных солей вовсе не могло быть объяснено.

Однако с 1907 г. стал известен ряд факторов, которые можно было понять, лишь предположив, что прототропные превращения катализируются не только ионами водорода и гидроксила, но и многими другими ионами, а также недиссоциированными молекулами.

Было найдено, что каталитическое влияние оказывают недиссоциированные молекулы кислот [22], анионы слабых кислот [23], частным случаем которых является гидроксил-ион, а также (по крайней мере в некоторых случаях) молекулы воды [24].

Таким образом, скорость превращений, протекающих под действием кислотно-щелочных катализаторов, в водной среде выражается следующим уравнением:

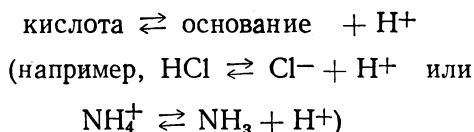
$$V = V_{\text{H}} + V_{\text{OH}} + V_{\text{M}} + V_{\text{A}} + V_{\text{H}_2\text{O}}$$

V_{H} — скорость катализа ионами водорода, V_{OH} — ионами гидроксила, V_{M} — недиссоциированной кислотой, V_{A} — анионами слабой кислоты, $V_{\text{H}_2\text{O}}$ — молекулами воды.

Все приведенные выше катализаторы делятся на два класса: дающие протоны (H_3O^+ , недиссоциированные кислоты) и связывающие протоны (OH^- , анионы слабых кислот, органические основания). Вода объединяет оба свойства ($\text{H}_3\text{O}^+ \leftarrow \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OH}^-$).

Согласно Бренстедту [25], *кислотами* являются доноры протонов, а *основаниями* — акцепторы протонов.

Отношение между кислотой и основанием выражается следующим образом:



Кислота, отдавая протон, образует *сопряженное основание* и, наоборот, основание, связывая протон, дает *сопряженную кислоту* (подробно см. главу I).

Таким образом, в настоящее время представления Оствальда—Аррениуса о катализе прототропных превращений ионами водорода и гидроксил-ионами должны быть заменены представлениями о катализе прототропных превращений кислотами и основаниями в обобщенном смысле.

Ясно, что если реакция катализируется и кислотами и щелочами, то скорость ее должна иметь минимальное значение при определенном рН среды. Такая «минимальная точка» действительно была обнаружена при реакциях йодирования ацетона, мутаротации глюкозы и реакциях гидролиза различных сложных эфиров.

Условия, существующие в этой «минимальной точке», могут быть рассчитаны следующим образом [26].

Рассмотрим кислотно-основную каталитическую реакцию, протекающую в водной среде в присутствии постоянной концентрации (c) слабой кислоты НА (например, CH_3COOH) и меняющейся концентрации ее соли.

До тех пор пока количество соли очень велико, катализом гидроксил-ионами можно пренебречь, как можно пренебречь и небольшим каталитическим эффектом молекул воды.

Уравнение скорости, таким образом, можно записать в виде:

$$V = V_H + V_A + V_M = K_H [\text{H}^+] + K_A [\text{A}^-] + K_M [\text{HA}]. \quad (1)$$

Согласно закону разбавления Оствальда

$$[\text{H}^+][\text{A}^-] = K(c - [\text{H}^+]),$$

откуда

$$\begin{aligned} V &= K_H [\text{H}^+] + \frac{K_A K (c - [\text{H}^+])}{[\text{H}^+]} + K_M (c - [\text{H}^+]) = \\ &= (K_H - K_M) [\text{H}^+] + \frac{K_A K c}{[\text{H}^+]} + (K_M c - K_A K); \end{aligned} \quad (2)$$

последним слагаемым можно пренебречь.

В минимальной точке $dv/d[\text{H}^+] = 0$, вследствие чего концентрация водородных ионов в этой точке становится равной

$$[\text{H}^+]_l = \sqrt{\frac{K_A K c}{K_H - K_M}}. \quad (3)$$

Подставляя это выражение в уравнение (2), получим скорость в минимальной точке:

$$V_l = 2 \sqrt{\{(K_H - K_M) K_A K c\}} + K_M c. \quad (4)$$

Из уравнений (2) и (4) вытекает, что

$$(V_H)_l = (V_A)_l = \sqrt{\{(K_H - K_M) K_A K c\}}$$

и минимальная точка, таким образом, характеризуется равным эффектом водородных ионов и анионов.

Рассмотрим теперь две равные скорости по обе стороны от минимальной («изокаталитической») точки, когда концентрации водородных ионов равны $[H^+]_1$ и $[H^+]_2$ соответственно.

Уравнение (2) приводит к соотношению

$$(K_H - K_M)[H^+]_1 + \frac{K_A K_c}{[H^+]_1} = (K_H - K_M)[H^+]_2 + \frac{K_A K_c}{[H^+]_2}.$$

После деления на $(K_H - K_M)$ и преобразования получаем

$$[H^+]_1 [H^+]_2 = \frac{K_A K_c}{K_H - K_M} = [H^+]_i^2,$$

$$(pH)_1 + (pH)_2 = 2 (pH)_i.$$

Зависимость скорости от pH должна выражаться симметричной кривой.

Прекрасное совпадение расчетов и эксперимента получено Даусоном и Дином [27] при изучении скорости йодирования ацетона в присутствии уксусной кислоты и различных концентраций уксуснокислого натрия. Результаты изображены на рис. 1.

Общая скорость изображена непрерывной кривой. Пунктирные кривые изображают парциальные скорости, относящиеся к катализу ионами водорода (кривая V_H), анионами (кривая V_A) и недиссоциированными молекулами (кривая V_M).

При изучении бромирования серии галогенированных ацетонов было найдено, что положение изокаталитической точки зависит от числа

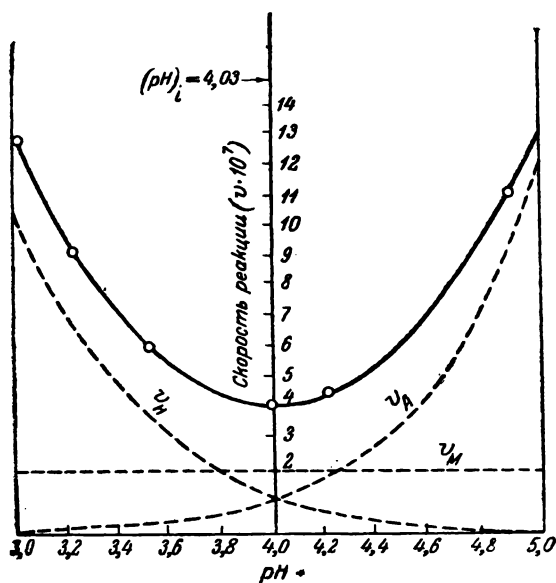
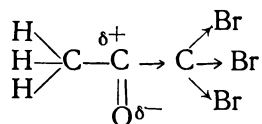


Рис. 1. Скорость йодирования ацетона в присутствии уксусной кислоты и различных концентраций уксуснокислого натрия

имеющихся в молекуле ацетона атомов галогена. При возрастании числа атомов галогена (например, при переходе от ацетона к тетрабромацетону) эта точка непрерывно смещается в сторону более высокой концентрации кислоты. Так, в случае незамещенного ацетона среда имеет такое значение pH, которое находится на кислотной стороне от изокаталитической точки, и добавление минеральной кислоты приводит к непрерывному возрастанию скорости. В случае же монобромацетона, несимметричного дибром- и симметричного дибромацетона, первоначальное прибавление минеральной кислоты приводит к понижению, а последующее прибавление — к возраста-

нию скорости. Минимальная точка скорости в указанных выше трех случаях бромзамещенных ацетонов достигается при добавлении соляной кислоты в концентрациях 0,002, 0,2 и 0,45 M соответственно. В случае α, α, α -трибромацетона изокаталитическая точка достигается только при доведении концентрации соляной кислоты до 2M.

Смещение изокаталитической точки в область высокой кислотности связано с тем, что атомы галогенов оттягивают электроны от карбонильной группы, затрудняя присоединение протона-катализатора к кислороду карбонильной группы:

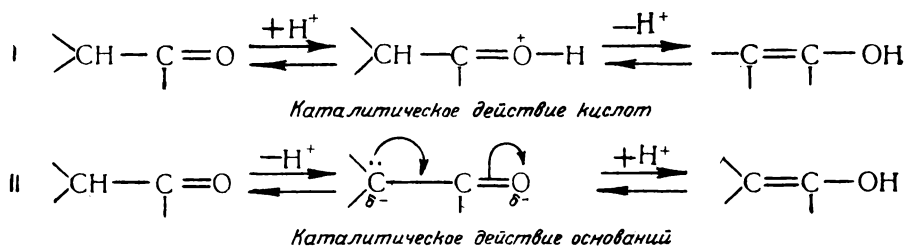


Наоборот, атака таких соединений нуклеофильными реагентами облегчается, вследствие чего прототропные превращения идут здесь очень легко под влиянием катализаторов основного характера.

Механизм прототропных превращений. Уже с 1890 г. было высказано предположение, согласно которому таутомерные превращения протекают путем ионизации подвижного атома водорода [28]. Эта точка зрения подтверждается тем, что растворители с большой ионизирующей способностью облегчают превращение таутомеров друг в друга [29].

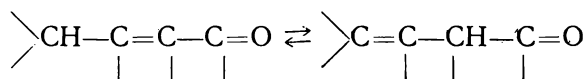
Так как прототропные превращения катализируются и кислотами и основаниями, то ясно, что они могут протекать двумя различными путями.

Применительно к прототропным превращениям карбонильных соединений эти два механизма могут быть изображены следующим образом [30]:



Первоначальная стадия заключается в присоединении протона к кислороду карбонильной группы (кислотный катализ), или в отрыве α -водородного атома в виде протона (основной катализ).

Аналогичный механизм предложен для кето-енольной [31] и трехуглеродной [32] таутомерии. В последнем случае взаимное превращение изомеров имеет место только тогда, когда система активирована электроотрицательными группами: карбонильной, карбэтоксильной, нитрильной:



Наиболее эффективны в этом случае основные катализаторы, однако и кислотные катализаторы также способны вызывать превращение.

Важно отметить, что, согласно ионизационной теории [33] прототропных превращений, нет никакой разницы в принципе между кислотным характером псевдокислоты (например, кетона, нитросоединения)

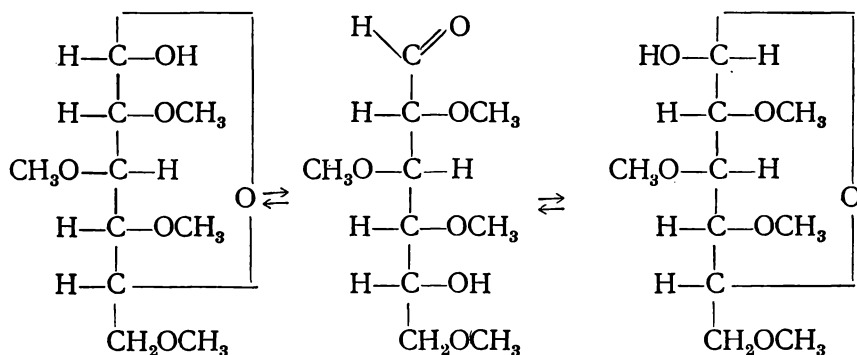
и настоящей кислоты (например, енола, изонитросоединения), так как обе группы веществ являются подлинными кислотами, хотя первые значительно более слабые, чем вторые.

При ионизации как енолов, так и кетонов под влиянием основных катализаторов образуется один и тот же анион енола $>C=C-O^-$, в котором отрицательный заряд, по-видимому, в основном сосредоточен на кислороде.

Следует отметить, что в таких реакциях, как бромирование ацетона, нет необходимости предполагать промежуточное образование собственно енола. Более вероятно (особенно при основном катализе), что промежуточно образуется анион енола, который быстро реагирует с галогеном (стр. 626), измеряемая скорость прототропного превращения, протекающего под действием оснований, представляет собой скорость удаления протонов основанием [34].

Так как прототропные превращения под действием оснований протекают через стадии присоединения и отщепления протона, то можно ожидать, что прототропные превращения будут происходить только тогда, когда присутствует донор протонов (кислота) и акцептор протонов (основание) [35].

Подтверждением этого предположения служат результаты изучения мутаротации тетраметилглюкозы [36], которая, по-видимому, состоит из двух прототропных превращений:



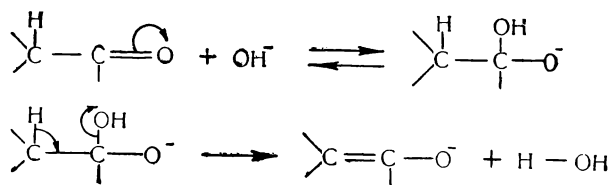
В среде хлороформа в отсутствие катализаторов тетраметилглюкоза не изменилась после десятидневного стояния.

Как оказалось далее, ни пиридин (акцептор протонов), ни крезол (донор протонов) в отдельности не катализируют мутаротации, однако при их одновременном присутствии имеет место сильное каталитическое действие [37].

В отсутствие загрязнений в безводных растворителях наблюдается значительный индукционный период при бромировании ацетона и кетокислот (от 10 минут до нескольких часов). Реакция, вероятно, начинается только тогда, когда в реакционную массу попадают примеси, способные катализировать превращения.

Изложенные представления о механизме прототропных превращений хорошо согласуются с экспериментальными данными и в настоящее время являются общепринятыми.

Для прототропных превращений, катализируемых основаниями, предложена и другая, столь же вероятная схема [38]:

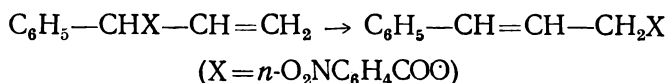


Согласно этой схеме, скорость прототропного превращения зависит от двух факторов, а именно: от скорости взаимодействия кетона и от устойчивости продукта присоединения катализатора к кетону.

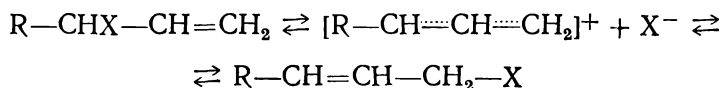
Механизм анионотропных превращений. Анионотропные превращения значительно менее изучены, чем прототропные.

На основании изучения взаимных превращений α -фенилаллилового $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}=\text{CH}_2$ и циннамилового $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH}$ спиртов Бартоном и Ингольдом [39] сформулирован ряд общих положений о механизме анионотропных превращений.

Оказалось, что *n*-нитробензоат α -фенилаллилового спирта при кипячении в уксусном ангидриде гладко превращается в *n*-нитробензоат циннамилового спирта:



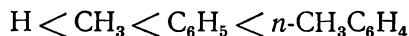
Поскольку в присутствии уксуснокислого тетраметиламмония образуется смесь циннамил-*n*-нитробензоата и циннамилацетата, ясно, что в ходе превращения происходит полное отщепление X^- и образование кинетически независимого катиона. Анионотропное превращение, следовательно, может быть изображено следующим образом:



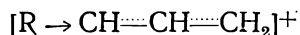
Анионотропное превращение облегчается тремя факторами: 1. Способностью X образовывать устойчивый анион. Так, спирты ($\text{X}=\text{OH}$) не превращаются друг в друга, эфиры же уксусной кислоты ($\text{X}=\text{OCOSCH}_3$), а еще легче бромиды ($\text{X}=\text{Br}$) способны к анионотропии.

2. С увеличением ионизационной силы среды протекание анионотропных превращений облегчается.

3. Анионотропия облегчается с возрастанием электронодонорных свойств радикала R :



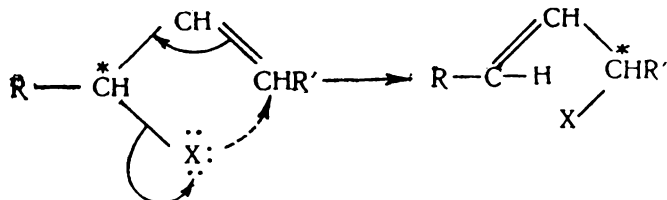
Это объясняется возрастанием устойчивости катиона



так как положительный заряд становится еще менее локализованным (частичные положительные заряды приобретают соответствующие атомы радикала R).

Приведенный механизм анионотропных превращений, протекающих в ионизирующих растворителях, аналогичен механизму мономолекулярного нуклеофильного замещения у насыщенного углеродного атома ($\text{S}_{\text{N}}1$).

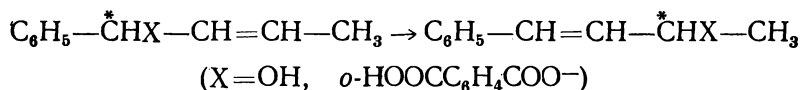
Анионотропные превращения, протекающие в неполярных растворителях или вовсе без растворителя, имеют, по-видимому, другой механизм, аналогичный S_N2 :



Если исходить при такого рода анионотропных превращениях из оптически активного соединения, то оптическая активность сохраняется.

В общем случае при анионотропных превращениях, по-видимому, могут идти оба процесса одновременно (аналогично S_N1 и S_N2).

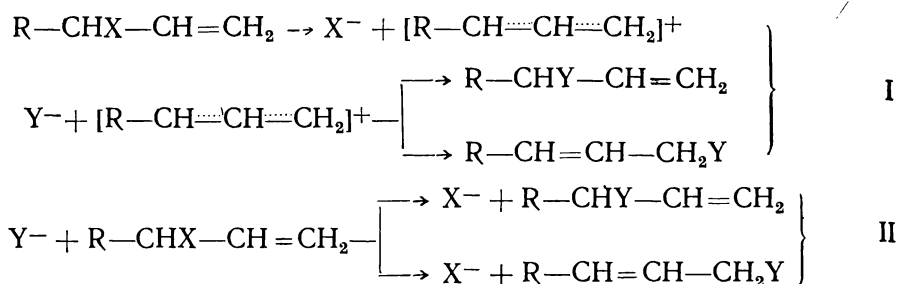
Так, например, при реакции



оптическая активность сохраняется на 70%. Можно думать, что реакция на 30% идет по ионизационному механизму с рацемизацией.

При замещении группы X в анионотропной системе на другую группу Y вновь входящая группа может соединяться с тем углеродным атомом, с которым была связана ушедшая группа X, или с другим углеродным атомом*.

Замещение может быть либо одностадийным (схема II), либо двухстадийным (схема I), когда вслед за удалением X происходит присоединение Y к катиону:



Если замещение протекает по схеме I, то изомерные исходные вещества $\text{R}-\text{CHX}-\text{CH}=\text{CH}_2$ и $\text{R}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{X}$ в равных условиях должны дать при реакции с Y одинаковые смеси изомерных конечных продуктов**.

При реакции по схеме II одинаковой смеси конечных продуктов не должно образоваться.

Этим путем удалось экспериментально подтвердить существование двух различных механизмов замещения в анионотропных системах.

* С перенесением реакционного центра (стр. 88).

** Ср. стр. 581.

ДВОЙСТВЕННАЯ РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ И ТАУТОМЕРИЯ

ПРИЧИНЫ ДВОЙСТВЕННОЙ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ

Как указывалось выше, большое число аллелотропных смесей удалось разделить, изолировав индивидуальные таутомеры («десмотропные» формы).

Для многих кето-енолов хотя и не удалось выделить десмотропные формы в чистом виде, но оказалось возможным доказать их существование в растворах или расплавах с помощью физико-химических методов. Все эти вещества обладают двойственной реакционной способностью.

Не удивительно, что в дальнейшем было сделано, казалось бы, законное допущение, согласно которому причина двойственной реакционной способности какого-либо вещества вообще всегда обусловлена существованием двух (или более) десмотропных форм, каждая из которых дает свой ряд производных.

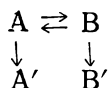
Таким образом, двойственная реакционная способность стала приниматься за необходимый и достаточный признак таутомерии.

Так, К. Мейер [40] следующим образом определяет таутомерию: «Вещества таутомерны, если они образуют две серии производных, которые выводятся из двух изомерных формул: эти формулы отличаются одна от другой положением атома водорода и — одной или более — двойных связей».

Шленк и Бергман, дав определение таутомерии как динамической изомерии двух десмотропных форм, добавляют [41]: «Кроме того о таутомерии говорят и в тех случаях, когда соединение дает оба ряда производных, отвечающих вышеупомянутым формам, хотя оно само известно лишь в одной форме».

П. П. Шорыгин по этому вопросу писал [42]: «Современное же определение таутомерии таково: это явление, состоящее в том, что органическое соединение дает два ряда производных, соответствующих двум основным структурным формулам, которые отличаются друг от друга большей частью положением одного (или нескольких) атомов водорода и присутствием или отсутствием одной (или нескольких) двойной связи, само же соединение в свободном состоянии не удается разделить на изомерные формы, и мы заключаем о присутствии двух форм лишь по реакциям».

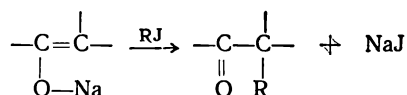
Отождествление таутомерии с двойственной реакционной способностью было завершено априорным признанием, что во всех случаях, когда образуются два ряда производных, все производные, обладающие строением одной из возможных таутомерных форм, образуются именно из нее, а все производные, обладающие строением второй возможной таутомерной формы, образуются из этой второй формы. Это положение можно изобразить схематически:



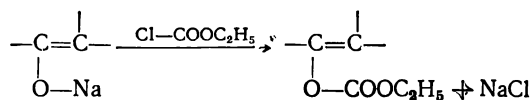
В последние годы А. Н. Несмеяновым с сотрудниками показано [43, 44], что явление двойственной реакционной способности шире, чем явление таутомерии, и обусловлено в общем случае особыми свойствами молекул с сопряженными связями.

Наиболее обстоятельно этот вопрос исследован на примере металлических производных кето-енольных систем.

Известно, что щелочные соли кето-енолов существуют в виде солей енольных форм. Не известно ни одного примера структурной изомерии солей кето-енолов, зависящего от различного положения атома металла. Также не известно ни одного натриевого или калиевого производного кетонной формы кето-енола. Вместе с тем во всех реакциях алкилирования щелочных (и других) солей кето-енолов образуются С-производные, т. е. производные кетонной формы вещества:

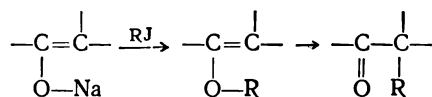


Лишь немногие реакции ацилирования (например, хлоругольным эфиром) приводят к замещению по кислороду:



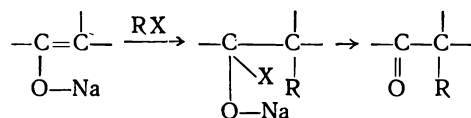
Следовательно, в этом случае имеет место двойственная реакционная способность, которую трудно объяснить тем, что кетонные производные образуются из кетонных форм, а енольные производные — из енольных форм.

Для сохранения этого положения в разное время делались разнообразные произвольные допущения о механизме реакции. Предположение Кляйзена [45] основывалось на допущении первоначального О-замещения с последующей перегруппировкой:



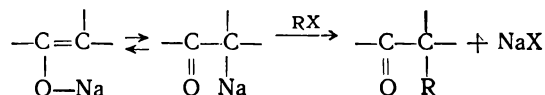
Однако это предположение было опровергнуто неспособностью простых эфиров енолов к такой перегруппировке [46].

Предположение Михаэля [47] заключалось в допущении первоначального присоединения галоидного алкила к кратной связи енолята с последующим отщеплением NaX:



Однако это предположение было опровергнуто неспособностью галоидных алкилов в условиях реакции алкилирования кето-енолов (эфирная или спиртовая среда, присутствие алкоголята и т. д.), присоединяться к кратным связям [48].

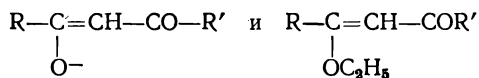
Хюккель допускает псевдомерию щелочных енолятов:



Однако и это предположение не обосновано: оно включает допущение существования металлоорганических производных кетонных форм, единственным свидетельством в пользу которого служит явление С-алкилирования, которое оно призвано объяснить. Налицо, следовательно, порочный круг.

Наконец, Арндтом и Эйстертом [49] было развито представление о ионном реагировании солей таутомерных веществ. Согласно этому представлению, в реакцию алкилирования или ацилирования вступает не недиссоциированная соль кето-енола, а его анион, заряд которого распределен между атомами кислорода и углерода («мезомерный» ион). Соответственно этому электрофильные реагенты могут атаковать не только атом кислорода, но и атом углерода, и в зависимости от природы реагента и условий реакции могут образоваться и С- и О-производные.

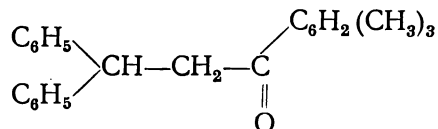
Следует прежде всего отметить то обстоятельство, что анионы β -дикарбонильных соединений имеют, по-видимому, не «мезомерное», а енолятное строение (возможно, с некоторой повышенной электронной плотностью на атоме углерода). Так, их спектральные свойства характеризуются большим сходством с соответствующими О-алкильными производными енолов:



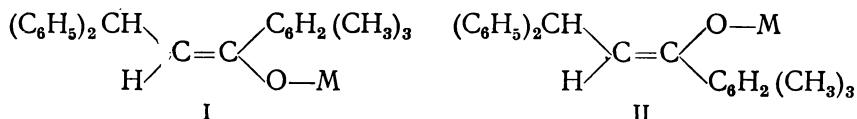
Следовательно, и О- и С-производные должны образоваться из аниона енолятного строения. Наконец, нужно иметь в виду, что металлические производные кето-енольных систем, как это будет показано далее, способны проявлять двойственную реакционную способность в таких условиях, когда образование их анионов вообще исключено.

Таким образом, в рамках положения о том, что каждая таутомерная форма образует производные, соответствующие ей по строению, и, следовательно, более общего положения о полном совпадении явлений двойственного реагирования и таутомерии, невозможно найти свободное от противоречий объяснение многочисленным фактам двойственного реагирования металлических производных кето-енолов.

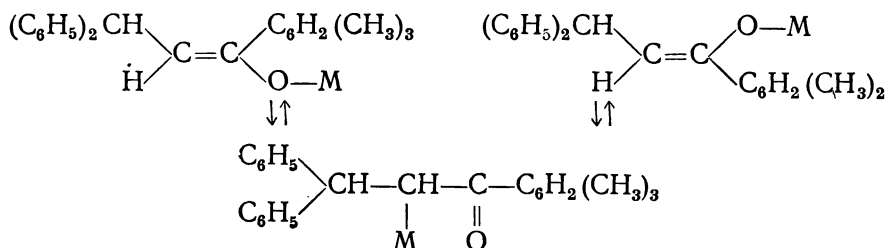
А. Н. Несмеянов, В. А. Сазонова с сотр. [50] исследовали двойственную реакционную способность металлических (литиевых, натриевых и магниевых) производных дифенилпропиомезитилена:



Было строго доказано, что эти металлические производные дифенилпропиомезитилена имеют енолятное строение, так как они существуют в двух стереоизомерных I и II (*цис*- и *транс*-) формах:



Было показано далее, что в определенных изученных условиях эти стереоизомеры не способны превращаться друг в друга, и, следовательно, кето-енольная таутомерия не имеет места. Если бы существовала кето-енольная таутомерия металлических производных дифенилпропиомезитилена (как это предполагалось Хюккелем для натрийацетоксусного эфира), то оба стереоизомерных енолята могли бы переходить друг в друга через кетонную форму:



Наконец, было показано, что в енолятах связь между кислородом и металлом не ионная $=\text{C}-\text{O}^- \text{Me}^+$, а ковалентная $=\text{C}-\text{O}-\text{Me}$. В тех

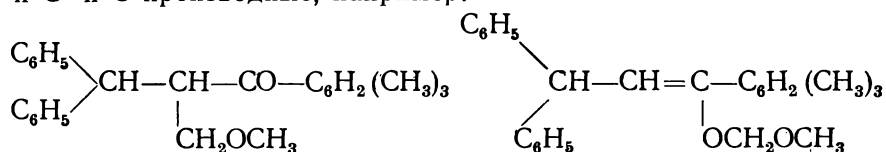
случаях, когда эта связь становится ионной, *цис-транс*-изомерия исчезает.

Так, например, если Li, Na или Mg заместить на тетраметиламмоний, связь последнего с кислородом, естественно, будет ионной

$\text{=C—O}^-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$; *цис-транс*-изомеры после этого выделить уже невозможно.

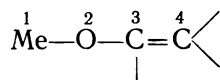
Таким образом, причины двойственной реакционной способности металлических производных кето-енолов следует искать не в свойствах «мезомерного» аниона, как это предполагали Арндт и Эйстерт, а в свойствах ковалентно построенных енолятов*.

Для стереоизомерных енолятов дифенилпропиомезитилена характерна двойственная реакционная способность: они способны в соответствующих условиях образовывать при алкилировании и ацилировании и С- и О-производные, например:

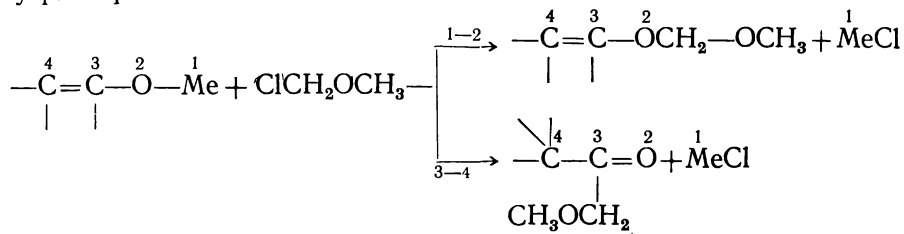


При этом О-производные образуются в двух стереоизомерных формах, соответствующих по пространственной конфигурации исходным енолятам. Так, например, при бензоилировании натриевого енолята I образуется одно бензоильное производное, а из енолята II — другое, стереоизомерное бензоильное производное. Каждый стереоизомер получается в чистом виде без примеси другого. Оба бензоильных производных при омылении образуют, естественно, исходный дифенилпропиомезитилен. Кетонные производные образуются всегда в одной форме, вне зависимости от того, какой стереоизомер енолята брался в реакцию.

Эти работы А. Н. Несмеянова с сотрудниками показывают, что для появления двойственной реакционной способности (способность приведенных енолятов к образованию С- и О-производных) наличие равновесной изомерии не обязательно. Двойственная реакционная способность в этих и многих других случаях имеет иную причину. Согласно взглядам А. Н. Несмеянова, она появляется вследствие наличия в их молекулах сопряженной системы связей (кратных или простых). В рассматриваемом случае

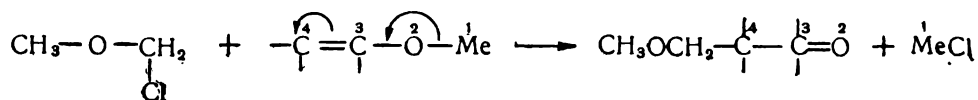


наличие сопряжения связей обуславливает способность к двойственному реагированию по связям 1—2 или 3—4:

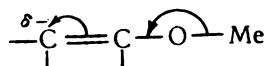


* См., однако, примечание на стр. 92.

В первом случае реакция замещения протекает у того атома в молекуле, от которого уходит заместитель (атом металла). Во втором случае новый заместитель вступает к атому углерода, находящемуся на другом конце сопряженной системы. Реакции последнего типа А. Н. Несмеянов обозначает как реакции с *перенесением реакционного центра*:



Ацил- или алкил-катион (новый заместитель) атакует атом углерода, которому в момент реакции передается необходимая для новой связи электронная пара, освобождающаяся при разрыве связи кислород—металл. Действие сопряженной системы состоит, таким образом, в легко вызываемом смещении двух электронных пар 1—2 и 3—4 связей. Если даже допустить наличие некоторого частичного отрицательного заряда на 4-м атоме углерода нереагирующей системы (этот заряд может быть только незначительным)



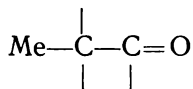
то и в этом случае в момент реакции необходимо совершается рассмотренное выше дополнительное смещение электронов.

Таким образом, на примере металлических производных дифенилпропиомезитилена было найдено экспериментальное доказательство возможности образования двух рядов производных без динамической изомерии.

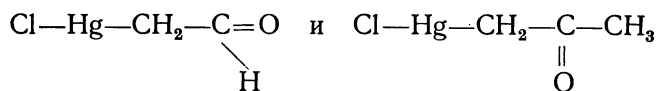
Из этих же экспериментальных данных следует, что правило, согласно которому кетонные производные получают из кетонной формы, а енольные из енольной, не всегда соблюдаются. И кетонные и енольные производные дифенилпропиомезитилена получены из енольных форм.

Весьма вероятно, что аналогичные отношения имеют место в случае металлических производных других таутомерных систем, например лактим-лактамных. В них металлические производные, очевидно, имеют лактимную форму, но способны в различных реакциях образовывать как лактимные, так и лактамные производные.

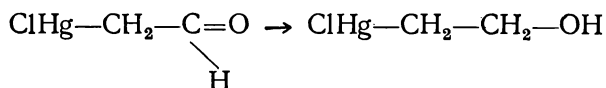
Двойственная реакционная способность металлических производных, имеющих в известной степени обратную систему атомов



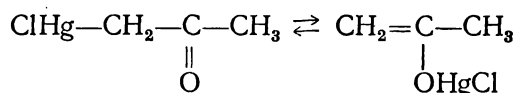
изучена А. Н. Несмеяновым, И. Ф. Луценко, Э. Г. Переваловой [51] на примере ртутноорганических соединений альдегидов и кетонов. α -Меркурированные оксоединения, например хлормеркурацетальдегид и хлормеркурацетон:



несомненно, являются истинными ртутноорганическими соединениями. Это доказывается, например, тем, что при действии щелочи они не выделяют окиси ртути, а при восстановлении дают соответствующие меркурированные спирты, например:

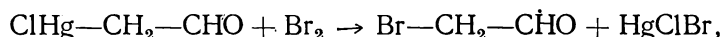


Таутомерия у этих соединений

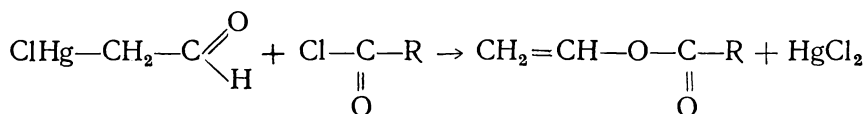


не имеет места, что подтверждается устойчивостью α -меркурированных кетонов по отношению к холодному раствору перманганата. Ясно, что эти соединения не находятся в равновесии с изомерными ртутными енолятами, так как последние непременно окислялись бы.

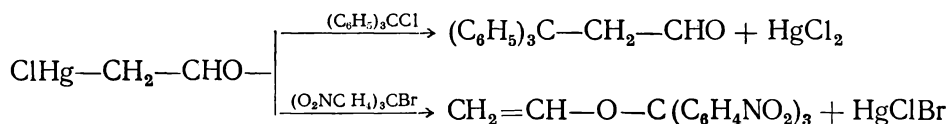
Имея кетонное строение, α -меркурированные оксосоединения обладают вместе с тем специфичной для кето-енолов двойственной реакционной способностью. В то время как при реакции с бромом атом ртути замещается на бром с образованием C-производного



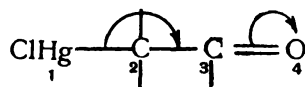
со многими галоидными ацилами эти вещества образуют производные по кислороду (виниловые эфиры)



Интересно их отношение к трифенилгалоидметанам, реакция с которыми может протекать с образованием и C-производных и O-производных, в зависимости от природы галоидного соединения:



Так как атом ртути в этих веществах соединен с углеродом, то ясно, что при образовании O-производных реакция протекает в приведенных примерах с перенесением реакционного центра, и причиной двойственного реагирования является не таутомерное равновесие, но наличие σ , π -сопряжения связей 1—2 и 3—4:



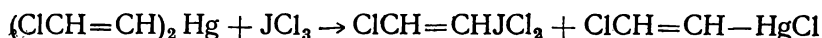
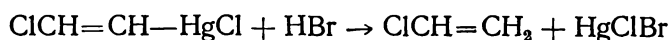
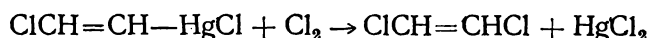
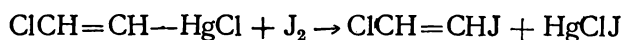
Этот случай отличается от случая металлических производных дифенилпропиомезитилена тем, что здесь и кетонные и енольные производные возникают из кетонных форм.

Хорошо изученным классом веществ, проявляющих двойственную реакционную способность при отсутствии таутомерии, являются соединения солей тяжелых металлов с непредельными соединениями (ацетиленовыми углеводородами, олефинами, окисью углерода).

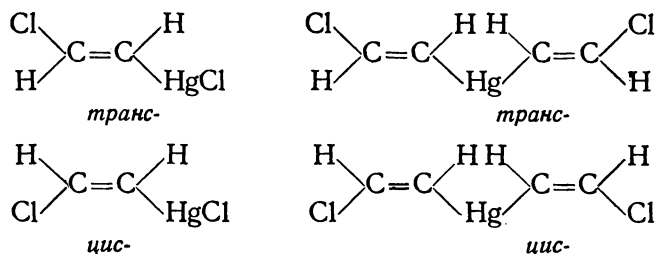
β -Хлорвинилмеркурхлорид (I), получаемый присоединением сулемы к ацетилену [52], и ди- β -хлорвинилртуть (II), образующаяся при действии аммиака на β -хлорвинилмеркурхлорид [53]:



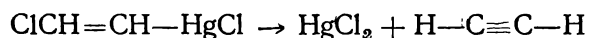
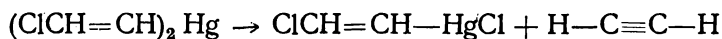
несомненно, являются настоящими β -хлорвинильными металлоорганическими соединениями, так как во многих обменных реакциях происходит замена группы HgCl:



Как для хлорвинилмеркурхлорида, так и для дихлорвинилртути получены устойчивые *цис-транс*-изомеры:



Вместе с тем в ряде реакций все эти соединения чрезвычайно легко элиминируют ацетилен, отщепляя элементы сулемы. Это происходит, например, при нагревании веществ выше температуры плавления:



Еще легче, уже при комнатной температуре происходит элиминирование ацетилена при действии на все четыре вещества многих реагентов, способных тем или иным способом связать сулему (йодистый калий, цианистый калий и др.).

В этих случаях хлорвинилмеркурхлорид и дихлорвинилртуть ведут себя как сулема, комплексно связанная с ацетиленом.

Таким образом, хлорвинильные ртутьорганические соединения проявляют двойственную реакционную способность. В зависимости от характера реагента и условий реакций они ведут себя то как истинные металлоорганические, то как комплексные соединения.

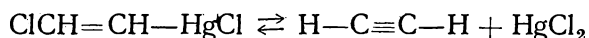
Аналогичная двойственная реакционная способность наблюдается у хлорвинильных соединений сурьмы [54], олова [55], свинца [56], таллия [57], а также у продуктов присоединения солей ртути к олефинам [58] и к окиси углерода [59].

Реакционная способность многих продуктов присоединения солей металлов к ацетилену и к олефинам (названных Несмеяновым «квази-комплексными соединениями») настолько сходна, что причины их особых свойств, обуславливающие их сходство с комплексными соединениями, должны быть общими.

Ясно, что эти причины не могут заключаться в новом виде таутомерии — обратимой изомеризации истинного хлорвинильного металлоорганического соединения в истинное комплексное, например:

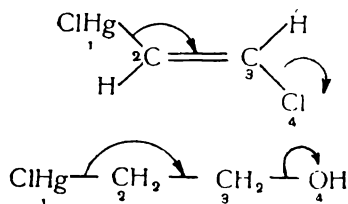


так в этом случае существование устойчивых *цис-транс*-изомеров хлорвинильных металлоорганических соединений было бы невозможным. По этой же причине невозможно предположить существование подвижного равновесия аддуктов с продуктами их диссоциации, например:



Следовательно, в случае квазикомплексных соединений мы вновь встречаемся с двойственной реакционной способностью, обусловленной не таутомерией, а другими причинами.

Эти причины заключаются в способности связей 1, 2 и 3, 4 легко поляризоваться под действием атакующего реагента. Смещение электронов при этом происходит в направлениях, указанных изогнутыми стрелками:



Необычные для металлоорганических соединений реакции с элиминацией углеводорода (ацетилена, этилена) обусловлены именно этого рода легкой поляризуемостью* сопряженных связей 1, 2 и 3, 4.

Таким образом, из всего изложенного вытекает, что двойственная реакционная способность не всегда связана с наличием таутомерии. Явление двойственной реакционной способности шире и распространенней, чем явление таутомерии. Следовательно, гораздо правильней относить к таутомерии только область явлений, предвиденных Бутлеровым, — область равновесных обратимых изомеризаций.

ТАУТОМЕРНОЕ РАВНОВЕСИЕ

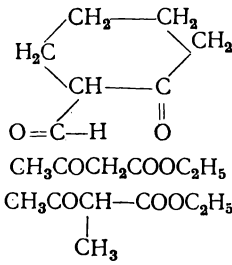
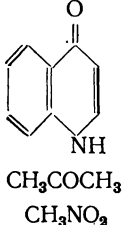
Таутомерное равновесие характеризуется положением и скоростью его установления в различных средах. И положение, и скорость установления таутомерного равновесия весьма различны, как это видно из табл. 1 и 2 для разных веществ.

* Этот эффект является, по-видимому, почти исключительно динамическим, он проявляется в момент реакции, так как изучение раман-спектров показывает, что в молекулах β-хлорвинильных металлоорганических соединений имеется двойная связь без оттенка тройной связи [60].

На положение и скорость установления таутомерного равновесия сильное влияние оказывает характер растворителя (см., например, табл. 3), а также катализаторы.

Опытным путем установлены закономерности таутомерного равновесия в разбавленных растворах. На большом экспериментальном материале Мейер [61] установил, что константа таутомерного равновесия пропорциональна константе енолизации данного вещества и кон-

Таблица 1

Константы таутомерного равновесия	
Вещество	Константа таутомерного равновесия в водном растворе * $K_{т, H_2O} = \frac{C_e}{C_k}$
	<p>0,94</p> <p>$4 \cdot 10^{-3}$</p> <p>$9 \cdot 10^{-4}$</p>
	<p>$7,8 \cdot 10^{-5}$</p> <p>$2,5 \cdot 10^{-6}$</p> <p>$4 \cdot 10^{-8}$</p>

* C_e и C_k — концентрации енольной и кетонной формы соответственно.

станте, характеризующей енолизующую способность данного растворителя:

$$K_t = EL \quad (\text{формула Мейера}),$$

где K_t — константа таутомерного равновесия, E — «константа енолизации», характерная для каждого таутомерного вещества, и L — константа, характеризующая «енолизующую способность» растворителя. Ацетоуксусный эфир принят К. Мейером за стандартное вещество во всех растворителях; для него $E=1$.

Значения E для различных таутомерных веществ приведены в табл. 4*.

Второе важное соотношение, характеризующее таутомерное равновесие в разбавленных растворах, найдено Димротом [63]. В формуле

* Цифровые данные табл. 1, 2, 4 взяты из работы М. И. Кабачника [62].

Таблица 2

Легкость взаимного превращения таутомерных форм

Вещество	Время взаимного превращения таутомерных форм
 $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3$ 	<p>Равновесие устанавливается практически мгновенно. Разделить изомеры не удастся ни при каких условиях</p> <p>Равновесие устанавливается через 20—30 мин при комнатной температуре. Изомеры могут быть разделены при -70°</p> <p>Равновесие устанавливается в течение нескольких недель. Изомеры устойчивы при обыкновенных условиях</p>

Таблица 3

**Содержание енольной формы в растворах ацетоуксусного эфира
в различных растворителях (при 18°)**

Растворитель	% енола	Растворитель	% енола
Вода	0,40	Ацетон	7,3
25%-ный метиловый спирт	0,83	Хлороформ	8,2
50%-ный метиловый спирт	1,52	Нитробензол	10,1
50%-ный этиловый спирт	2,18	Уксусноэтиловый эфир	12,9
Метиловый спирт	6,87	Бензол	16,2
Этиловый спирт	10,52	Диэтиловый эфир	27,1
Пропиловый спирт	12,45	Сероуглерод	32,4
Амиловый спирт	15,33	Гексан	46,4

Таблица 4

Константа енолизации различных соединений

Вещество	E	Вещество	E
Метилдипензилметан	0,02	Ацетилкамфора	7,0
Этилацетоуксусный эфир	0,23	Трибензилметан	10
Метилбензоилацетон	0,6	Бензилкамфора	12
Ацетоуксусный эфир	1,00	3-Бромацетилацетон	22,5
Бензоилуксусный эфир	2,3	Ацетилацетон	33
2-Метилиндандион	2,75	Бензоилацетон	120
Индандион-1,3	3,75	Дипензилметан	350
		Димедон	5075

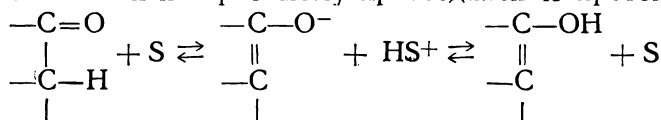
Димрота положение равновесия связано с растворимостью таутомерных форм:

$$K_T = G \frac{L_e}{L_k},$$

где K_T — константа таутомерного равновесия, L_k и L_e — растворимости кетонной и енольной форм в данном растворителе, G — константа, характерная для растворителя. Формула Димрота применима не только к таутомерному, но и к любому химическому равновесию [64].

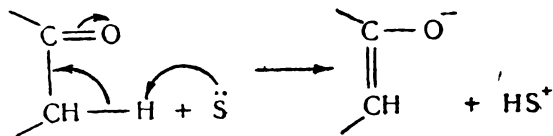
Современные представления о механизме установления кето-енольного равновесия заключаются в следующем.

Многочисленные данные исследований таутомерного кето-енольного равновесия в растворах свидетельствуют о том, что оно представляет собой кислотно-основное равновесие двух кислот: кетона и енола, — образующих при ионизации одни и те же, общие им обеим, анионы енолят-ного строения [65, 66]. Переход протона от кетона к енолу и обратно осуществляется при участии третьих молекул — переносчиков протона S , способных к обратимому присоединению протона:

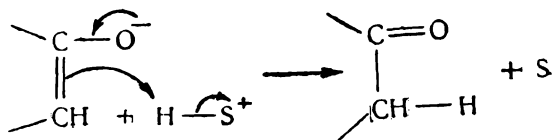


Роль переносчиков протона (S) могут играть любые частицы, обладающие сродством к протону. Это могут быть молекулы растворителя, если они обладают основными свойствами (вода, спирты, эфиры), анионы растворителей (гидроксил-анионы) в воде, ацетат-анионы в уксусной кислоте, обладающие, как известно, сильными основными свойствами); это могут быть также молекулы любых оснований, присутствующих в растворе (пиридин, амины и т. п.). Наконец, в апротных растворителях, таких, как бензол, сероуглерод, углеводороды, роль переносчиков протона S могут играть сами молекулы кето-енола в соответствии с их способностью присоединять протон. Во всех случаях роль частиц S одна и та же — отнятие протона от одного из атомов органической молекулы (например, от метиленовой группы кетона) и затем присоединение протона к другому атому образовавшегося аниона (например, к кислороду енолят-аниона), и обратно.

В одной из стадий таутомерного превращения процесс протекает с перенесением реакционного центра. Именно при отнятии протона от кетонной формы анионный заряд возникает не на атоме углерода



от которого отходит протон, а на атоме кислорода, находящемся на другом конце сопряженной системы H—C—C=O . При рекомбинации ионов в сторону образования кетонной формы

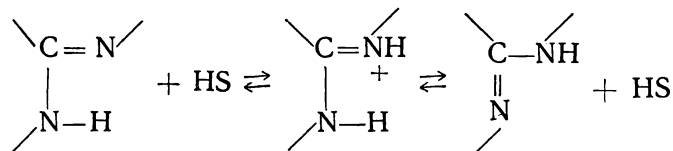


протон аналогичным образом присоединяется не к атому кислорода, на котором сосредоточен (или почти сосредоточен) анионный заряд, но к атому углерода, находящемуся на другом конце сопряженной системы $^-\text{O}-\text{C}=\text{C}$.

Ионизация енольной формы и обратная рекомбинация ионов в сторону енольной формы протекают без перенесения реакционного центра: ионный заряд возникает и затем погашается на том же атоме молекулы, от которого отходит, и затем вновь присоединяется протон. Отщепление протона от енольной формы протекает быстро; от кетонной формы — медленно (псевдокислота).

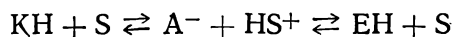
С физико-химической стороны таутомерное кето-енольное равновесие является сложным случаем кислотно-основного протолитического равновесия в растворе; оно отличается от обычного кислотно-основного равновесия, во-первых, тем, что одному роду анионов соответствует не одна кислота, как обычно, но две кислоты, и, следовательно, анион обладает двумя различными константами основности (при присоединении протона к двум различным атомам аниона), и, во-вторых, тем, что одна из кислот, участвующих в равновесии (именно кетонная форма), является псевдокислотой, ионизация которой протекает медленно. В остальном таутомерное кето-енольное равновесие подчиняется тем же закономерностям, что и ионизационное равновесие обычных слабых кислот.

Приведенное представление о таутомерном кето-енольном равновесии, несомненно, применимо и к другим видам прототропного равновесия веществ кислого характера. Отметим, что псевдокислотность не является обязательным признаком таутомерного равновесия кислот: в лактим-лактамной таутомерии, например, обе формы являются истинными кислотами. Отметим также, что подобного рода представления должны быть применимы и к прототропной таутомерии веществ основного характера. В этом случае переход протона сопровождается образованием не общего аниона, но общего катиона, который возникает из обеих таутомерных форм в результате присоединения протона к каждой из них по разным концам сопряженной системы атомов. Это имеет место, например, в амидинной таутомерии:



Можно думать, что по подобному механизму протекает и таутомерное кето-енольное превращение в кислых средах (например, в серной кислоте [67] или вообще при кислотном катализе кето-енольного превращения).

Механизм установления кето-енольного равновесия может быть выражен следующей схемой:



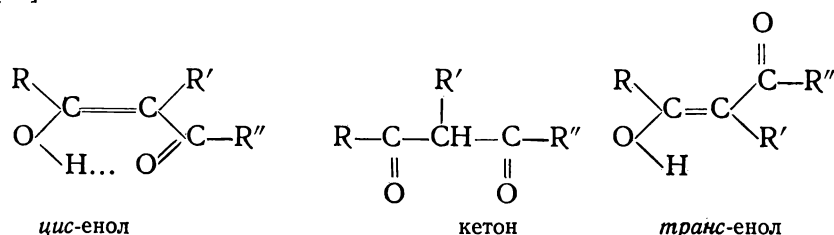
Здесь KH — кетон, EH — енол, A^- — анион, общий для кетона и енола, S — основание.

М. И. Кабачник [68, 69] применил к расчету таутомерного равновесия теорию кислотно-основного равновесия, развитую Бренстедом

[70], и в последнее время Н. А. Измайловым [71]. Он подтвердил приведенную выше схему механизма установления таутомерного равновесия и вывел некоторые основные количественные соотношения, характеризующие таутомерное равновесие (и, в частности, формулу К. Мейера).

Таким образом, было показано, что к кетонам и енолам как к кислотам полностью применимы известные закономерности кислотно-основного равновесия, выведенные для обычных кислот и оснований. Введенные этим путем закономерности имеют важное значение, так как создается возможность количественной характеристики таутомерных превращений кето-енолов.

Следует отметить, наконец, что в общем случае в растворах β -дикарбонильных соединений с открытой цепью находятся в равновесии по меньшей мере три формы: кетонная, *цис*-енольная и *транс*-енольная [72]:



Равновесие этих трех форм определяется отношением их констант ионизации в данном растворителе, которые в свою очередь зависят от «собственных кислотностей» форм и их сольватации [66, 73, 74].

КОЛЬЧАТО-ЦЕПНАЯ ТАУТОМЕРИЯ

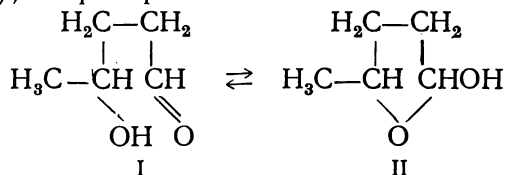
С формальной точки зрения примеры кольчато-цепной таутомерии могли бы быть рассмотрены как особые случаи прототропии или аниотропии, так как таутомерные формы отличаются либо положением протона, либо положением электроотрицательного атома или анионной группы атомов.

Однако отношения пар кольчато-цепных таутомеров не совсем аналогичны отношениям пар таутомеров в прототропии или аниотропии, обсужденных выше.

Поэтому целесообразно выделить кольчато-цепную таутомерию в особый класс.

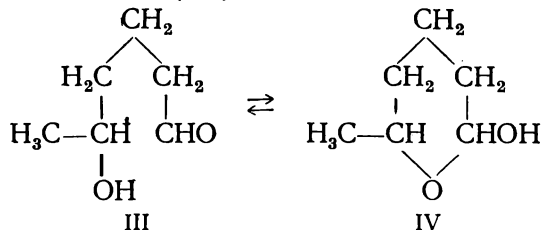
КОЛЬЧАТО-ЦЕПНАЯ ТАУТОМЕРИЯ АЛЬДЕГИДОСПИРТОВ И КЕТОНОСПИРТОВ

Из всех разновидностей кольчато-цепной таутомерии наиболее важна и лучше всего изучена таутомерия, сущность которой заключается в обратимом присоединении гидроксила к карбонильной группе (оксиклотаутомерия), например:

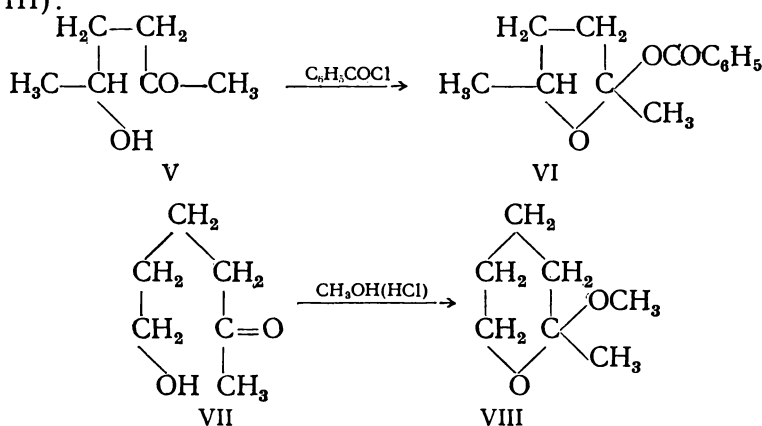


Этот случай кольчато-цепной таутомерии ближе к прототропии, чем к анионотропии, так как образование циклического полуацетала II (2-окси-5-метилтетрагидрофурана) происходит за счет перехода протона от гидроксильной группы γ -оксивалеральдегида к кислороду его карбонильной группы.

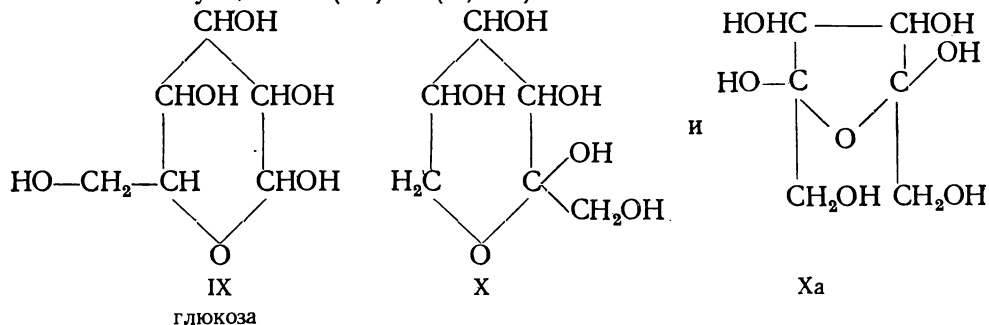
Аналогичные таутомерные отношения существуют между δ -оксикапроновым альдегидом (III) и 2-окси-6-метилтетрагидропираном (IV):



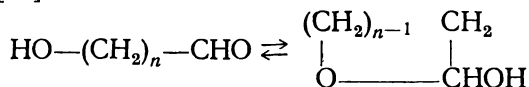
К таутомерии такого рода способны не только оксиальдегиды, но также многие оксикетоны. По-видимому, кольчато-цепная таутомерия имеет место у 5-оксигексанона-2 (V) и 6-оксигексанона-2 (VII), так как при действии на первое вещество хлористого бензоила образуется циклический бензоат (VI), а при действии на второе соединение метаноля образуется циклический ацеталь (VIII):



Наиболее хорошо изучена кольчато-цепная таутомерия в ряду углеводов. Так, например, глюкоза и фруктоза в растворах преимущественно, а в твердом виде исключительно представляют собой циклические полуацеталы (IX) и (X, Xa):



Зависимость положения таутомерного равновесия ω -оксиальдегидов от числа звеньев в цикле была изучена методом ультрафиолетовой спектроскопии [75]



При этом было найдено, что циклическая форма преобладает в тех случаях, когда кольцо состоит из пяти или шести атомов.

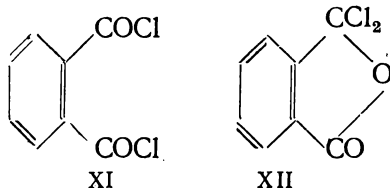
Таблица 5

Таутомерия ω -оксиальдегидов
(в 75 %-ном водном диоксane при 25° C)

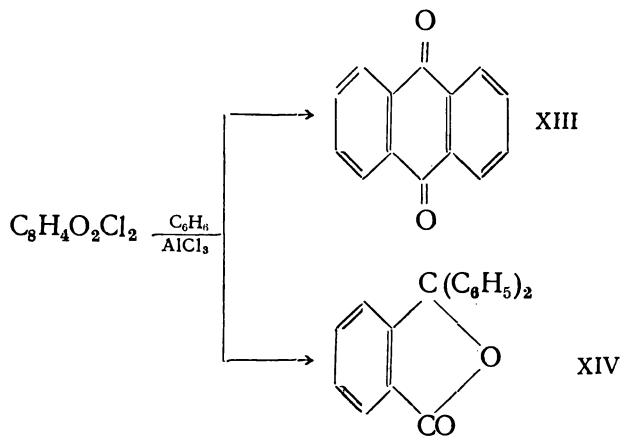
n	% циклической формы
3	89,6
4	93,9
5	15
7	20
8	9

КОЛЬЧАТО-ЦЕПНАЯ ТАУТОМЕРИЯ ДРУГИХ СОЕДИНЕНИЙ

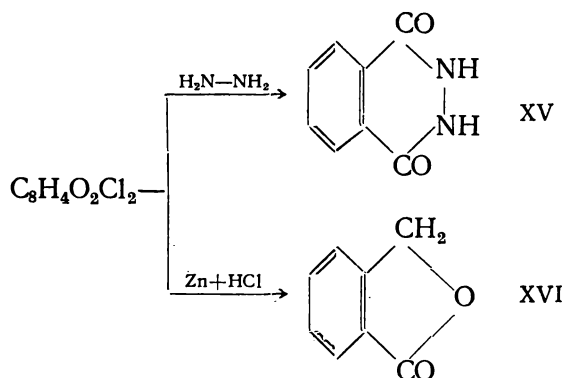
К другому типу кольчато-цепной таутомерии относится таутомерия галоидангидридов и двухосновных ароматических кислот. Хлорангидрид фталевой кислоты, например, реагирует так, как будто он существует в двух формах (XI) и (XII):



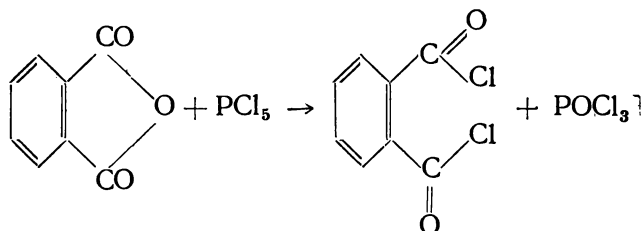
Так, при реакции с бензолом в присутствии AlCl_3 хлорангидрид фталевой кислоты дает не только антрахинон XIII, но и дифенилфталид XIV:



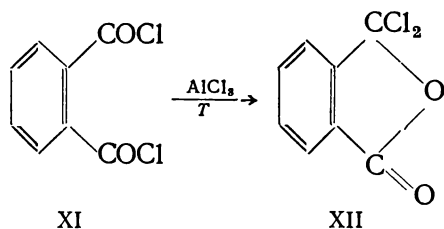
При реакции с гидразином образуется соединение XV, а при действии цинка и соляной кислоты фталид XVI:



Обе таутомерные формы хлорангидрида фталевой кислоты были получены в индивидуальном виде. Симметричная форма XI получена при действии PCl_5 на фталевый ангидрид:

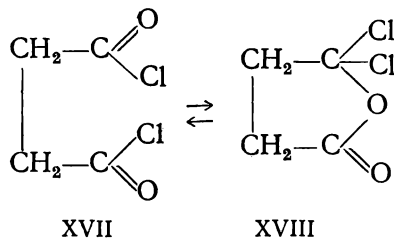


Несимметричная форма XII может быть получена при нагревании симметричного изомера XI с $AlCl_3$:



При температуре плавления ($87-89^\circ$) форма XII частично превращается в форму XI.

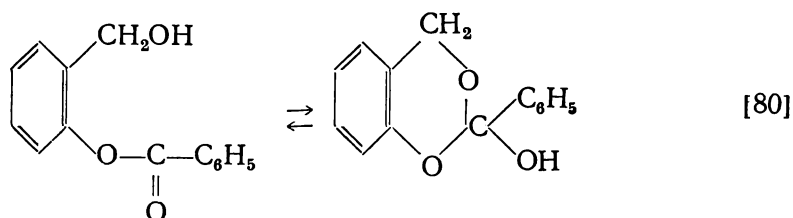
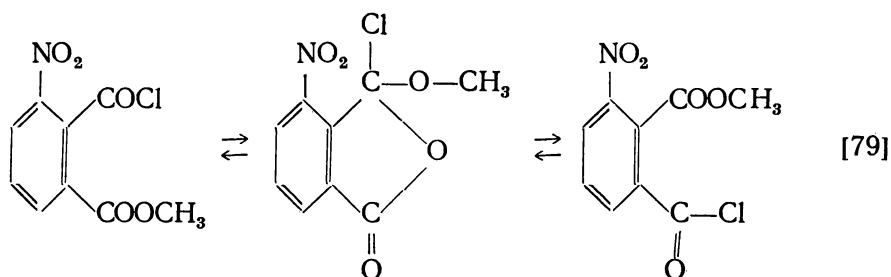
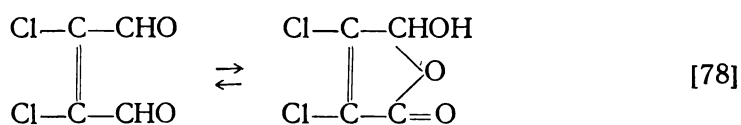
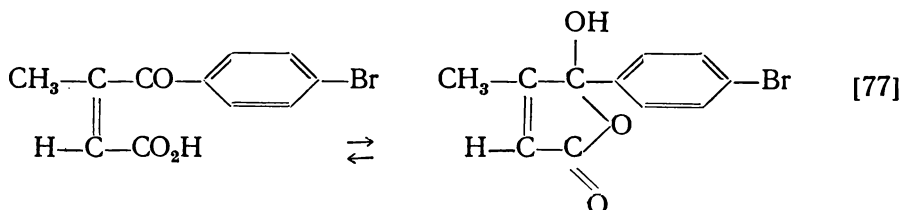
В случае хлорангидрида янтарной кислоты имеет место аналогичная таутомерия:



Хотя оба предполагаемых таутомера и не были получены в чистом виде, однако имеются спектроскопические доказательства [76], что вещество главным образом (если не исключительно) состоит из открытой таутомерной формы XVII.

Таутомерия рассматриваемого типа является *анионотропной*.

Ниже приведены некоторые примеры, где предполагается наличие анионотропной кольчато-цепной таутомерии [77—80]:



Следует, однако, отметить, что эти вещества значительно менее изучены, чем хлорангидрид фталевой кислоты.

ДВОЙСТВЕННАЯ РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ТАУТОМЕРНЫХ ВЕЩЕСТВ С СИЛЬНО СМЕЩЕННЫМ РАВНОВЕСИЕМ

Как было показано, в металлических производных кето-енолов двойственная реакционная способность не связана с наличием таутомерии. Металлическое производное имеет определенное строение (например, енолятное в случае дифенилпропиомезитилена), но реагирует двояко (без переноса и с переносом реакционного центра), образуя производные, обладающие как енольным, так и кетонным строением.

Если вещество таутомерно, то наиболее простое предположение заключается в том, что кетонная форма должна давать кетонные про-

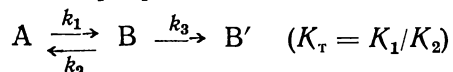
изводные, а енольная форма — енольные производные (см. стр. 620).

Действительные соотношения, однако, как показал М. И. Кабачник [62], гораздо сложнее.

Рассмотрим вначале случаи сильно смещенных таутомерных равновесий. Для объяснения двойственной реакционной способности веществ, для которых никакими способами не удавалось констатировать таутомерное равновесие, было предложено понятие *псевдомерии*.

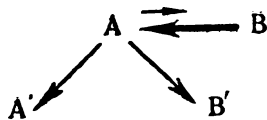
Согласно Кнорру [81], в случае псевдомерии существует предельно смещенное таутомерное равновесие, при котором концентрация одной из таутомерных форм «исчезающе» мала, но молекулы этой формы отличаются чрезвычайно высокой реакционной способностью. При быстро устанавливаемом равновесии в таком случае должно иметь место двойственное реагирование вещества, причем каждая из таутомерных форм образует свои производные. Представления о псевдомерии развиты Ингольдом и Торпом [82] в 20-е годы; в настоящее время они разделяются В. Хьюккелем [83].

Если равновесие $A \rightleftharpoons B$ смещено в сторону А (константа равновесия $K_T \ll 1$), то образование A' из А вполне вероятно. Образование же B' из В при очень сильно смещенных в сторону А равновесиях не всегда возможно, так как превращение равновесной смеси $A \rightleftharpoons B$ в B' по схеме псевдомерного превращения

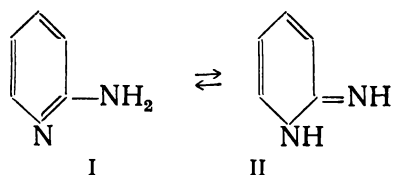


всегда идет медленнее, чем протекало бы прямое превращение $A \rightarrow B'$ при той же начальной концентрации. Если K_T весьма мало (ниже 10^{-10}), то скорость образования B' по схеме $B \rightarrow B'$ весьма мала (вследствие малой концентрации В). Для того чтобы образование B' из В протекало с реально наблюдаемой скоростью, нужно, чтобы константа скорости K_3 реакции $B \rightarrow B'$ была необычайно велика и имела бы порядок $10^{10} - 10^{12} \text{ сек}^{-1}$ для мономолекулярных и $10^{10} - 10^{11} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$ для бимолекулярных превращений. Однако столь большие константы скорости не свойственны для реакций органических молекул, а могут быть только в случае реакций ионов или радикалов (а также атомов). Таким образом, из вышеизложенного следует, что при таутомерных равновесиях $A \rightleftharpoons B$, сильно смещенных в сторону А ($K_T \ll 10^{-10}$), B' из В практически не получается, а следовательно, B' образуется непосредственно из А. Из этого вытекает, что гипотеза о псевдомерии неприменима к сильно смещенным равновесиям. Если же равновесие $A \rightleftharpoons B$ не сильно смещено, то оно является обыкновенным таутомерным равновесием (нижний предел K_T порядка $10^{-6} - 10^{-8}$). В этих случаях присутствие формы В может быть доказано, концентрация ее измерена. Следовательно, для гипотезы о псевдомерии нет места и это понятие должно быть оставлено.

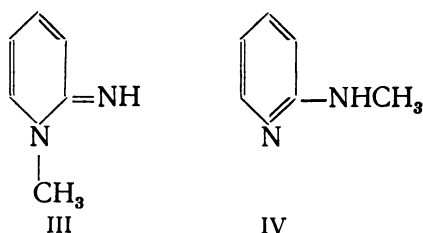
Двойственное реагирование таутомерных веществ с сильно смещенным равновесием обусловлено течением реакций по двум возможным путям: без переноса реакционного центра и с переносом реакционного центра. Оба ряда производных А и В возникают из А, а не из В:



Известно большое число реакций подобного рода. Так, например, для α -аминопиридина характерна двойственная реакционная способность, которая была истолкована А. Е. Чичибабиным [84] как проявление таутомерии:

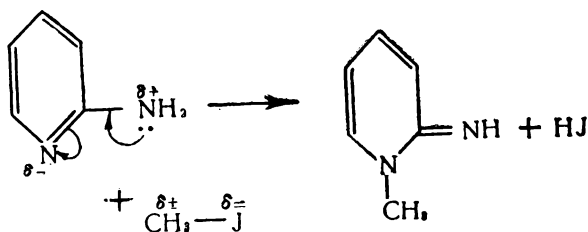


Метилирование аминопиридина галондными алкилами, например, приводит к образованию N-метилпиридонимина (III), а метилирование его натриевой соли — к образованию метиламинопиридина (IV):



Я. Л. Гольдфарб и В. Н. Сеткина [85] показали, однако, исследуя спектры поглощения α -аминопиридина, что если форма (II) и присутствует в смеси, то лишь в таких ничтожных количествах, которые спектрально не обнаруживаются.

Из этого следует, что пиридониминные производные образуются не из таутомерной формы (II), а из формы (I) с переносом реакционного центра:

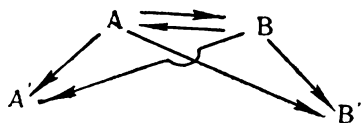


Можно привести и другие примеры подобного рода: двойственная реакционная способность альдоксимов и кетоксимов, изатина, α - и γ -пиридонов, α -оксихинолина, амидов карбоновых кислот и др.

В этих случаях, по-видимому, двойственная реакционная способность не является следствием таутомерии, хотя сами вещества и таутомерны. Таутомерное равновесие сильно смещено в сторону одной из форм, которая и образует оба ряда производных.

В тех случаях, когда таутомерное равновесие не смещено в сильной степени в одну сторону (β -дикарбонильные соединения, жирные нитросоединения, нитрозофенолы и т. п.), реагировать может каждая из форм. Однако так как реакция может идти с перенесением и без перенесения реакционного центра, то и здесь в общем случае производные

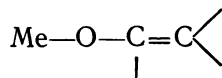
В' могут образоваться как из В, так и из А; производные А' также могут возникать и из А и из В согласно схеме



Из какой формы образуется то или иное производное таутомерного вещества, можно выяснить только в результате специального исследования в каждом конкретном случае.

ФАКТОРЫ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ ПРОТЕКАНИЕ РЕАКЦИИ С ПЕРЕНОСОМ ИЛИ БЕЗ ПЕРЕНОСА РЕАКЦИОННОГО ЦЕНТРА

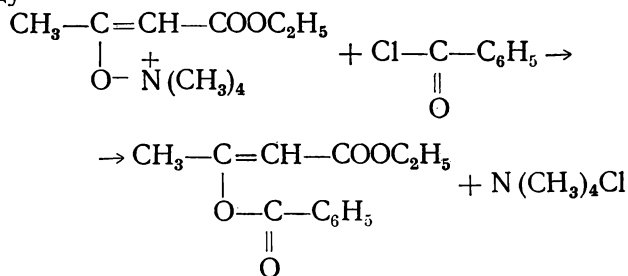
Факторы, определяющие течение реакций с переносом или без переноса реакционного центра, изучены еще совершенно недостаточно. В этой области имеются только отдельные наблюдения и частные обобщения. Для случаев двойственного реагирования енолятов, в молекуле которых имеется система



их можно суммировать следующим образом [44]:

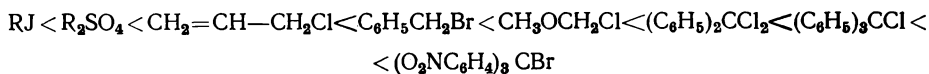
1. Если связь кислород—металл сильно ионизирована, а действующий на енолят реагент является катионом или сильно электрофильной молекулой*, то протекает быстрая реакция по кислороду.

Так, например, тетраметиламмониевый енолят ацетоуксусного эфира ацилируется хлористым бензоилом (в смеси эфира и спирта) только по кислороду

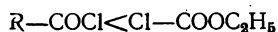


в то время как натриевый енолят ацетоуксусного эфира (связь кислород—натрий менее ионизирована) бензоилируется в различных растворителях только по углероду.

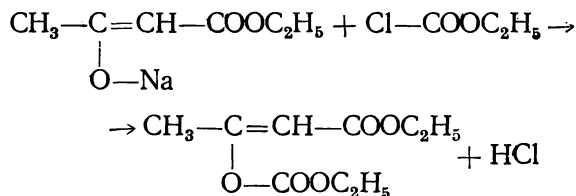
* Электрофильность алкилирующих реагентов возрастает приблизительно в следующей последовательности:



для ацилирующих — в последовательности

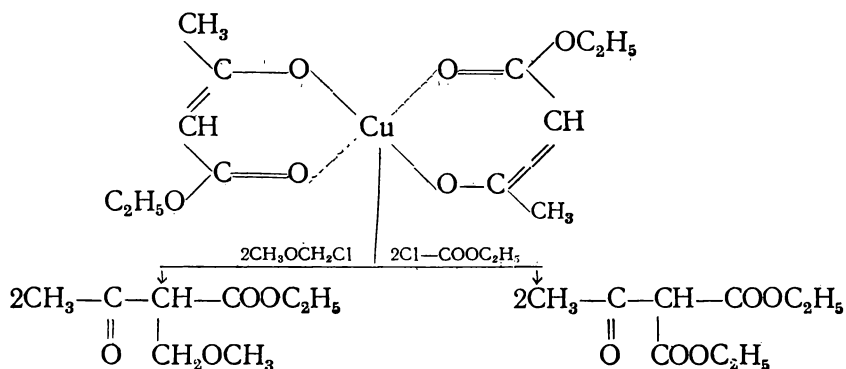


Более сильный электрофильный реагент — хлоругольный эфир — реагирует по кислороду и с натрийацетоуксусным эфиром:



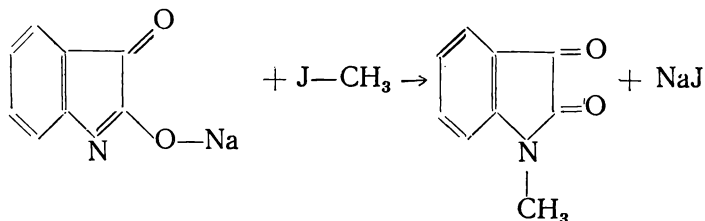
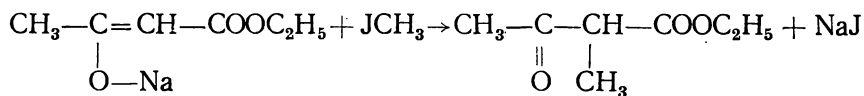
2. Если действующий реагент сильно электрофилен, но связь кислород—металл в еноляте не ионизирована или ионизирована слабо, то реакция по кислороду протекает медленно. Преобладает реакция по углероду с перенесением реакционного центра.

Примером реакций такого рода может служить реакция медной соли ацетоуксусного эфира с хлорметилowym эфиром или хлоругольным эфиром:



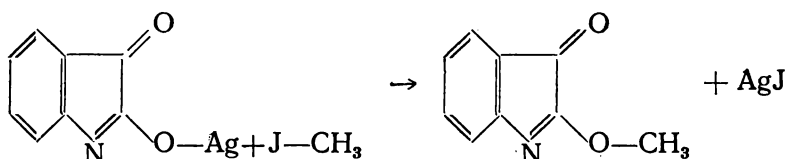
3. Преобладание реакции по углероду наблюдается также и в том случае, если реагент слабо электрофилен, но связь кислород—металл сильно ионизирована.

Так, например, галоидные алкилы реагируют с натриевыми солями кето-енолов по углероду и с натриевыми солями лактим-лактамов по азоту:

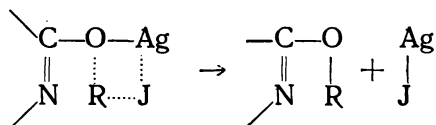


4. В случае слабо электрофильного реагента и неионизированной связи кислород—металл реакция протекает преимущественно по кислороду, процесс идет медленно.

Таким образом реагируют галоидные алкилы с серебряными солями кето-енолов и лактим-лактамов, например:



Возможно, что в таких случаях снижение энергии активации реакции по кислороду обуславливается также наличием дополнительного взаимодействия металла и галоида:



О МЕТОДАХ, ПОЗВОЛЯЮЩИХ ОТЛИЧИТЬ ТАУТОМЕРИЮ ОТ ДВОЙСТВЕННОЙ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ

Ранее уже было показано, что явление двойственной (множественной) реакционной способности может быть вызвано не только таутомерными превращениями, но и процессами, связанными с перенесением реакционного центра во время реакции. Такой взгляд представляется в настоящее время достаточно обоснованным и его дополнительное обсуждение является излишним. Однако дело обстоит гораздо сложнее, когда речь заходит о применении этих представлений к каждому конкретному случаю, поскольку в настоящее время трудно теоретически предсказывать, какие типы соединений и в каких условиях способны к таутомерным превращениям, а у каких соединений может иметь место перенесение реакционного центра. Поэтому каждый раз необходимо решать вопрос о причине двойственной реакционной способности соединений экспериментальным путем, доказывая с должной степенью строгости присутствие или отсутствие второй таутомерной формы. Здесь следует считаться с тем, что не только процессы, связанные с перенесением реакционного центра, но часто и таутомерные превращения возникают лишь в результате воздействия реагентов и реакционной среды. Следовательно, если под действием определенных реагентов в определенных условиях наблюдается образование производных или продуктов превращений, отвечающих двум формам, то в этих же или близких к ним условиях следует доказывать наличие или отсутствие второй таутомерной формы (если эта форма не была уже доказана в более мягких условиях).

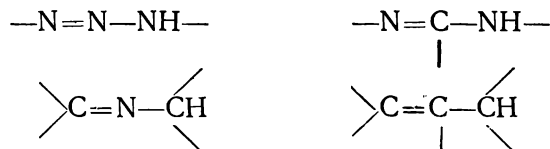
С другой стороны, по изложенным выше причинам при решении такого рода вопросов далеко не всегда можно пользоваться химическими приемами доказательства, и им следует предпочитать физические методы исследования. На это, однако, иногда не обращают должного внимания, объясняя двойственную реакционную способность соединений перенесением реакционного центра во время реакции без предварительного строгого доказательства отсутствия второй таутомерной формы. Особенно сложное положение в случае сильно смещен-

ных таутомерных равновесий, когда должны применяться чрезвычайно чувствительные аналитические приемы, так как здесь бывает необходимо показать отсутствие или присутствие одной из таутомерных форм при ее концентрации порядка $10^{-6} - 10^{-8}$ моль \cdot л $^{-1}$. При таких условиях многие приемы и методы требуют специального контроля или становятся вообще ненадежными (например, спектроскопические). Поэтому пока лишь в очень немногих случаях (см., например, гл. I) можно считать безупречно доказанным, что двойственная реакционная способность действительно была обусловлена перенесением реакционного центра, а не таутомерными превращениями.

До последнего времени химики располагали немногими частными методами, позволяющими отвечать на вопрос, обусловлена ли двойственная реакционная способность таутомерией или перенесением реакционного центра.

Однако недавно М. М. Шемякиным с сотр. [86] предложен эффективный способ, основанный на применении меченых атомов.

Этот метод применим для изучения симметрично построенных молекул, содержащих системы типа $A=B-AX$ (где В равно или не равно А), например:



Сущность метода заключается в следующем. Один из крайних атомов А изучаемого соединения метится соответствующим изотопом, затем это соединение вводят в самые разнообразные реакции (не менее 3—4), при которых могла бы проявиться двойственная способность соединения, и, наконец, для каждого из крайних атомов А, содержащихся в полученных производных или продуктах превращений, определяется изотопный состав. В случае таутомерии после проведения любых реакций изотопный состав крайних атомов А должен быть всегда одинаковым, так как ионотропные превращения совершенно симметричной системы всегда будут полностью нивелировать оба атома А. В случае же перенесения реакционного центра (или непосредственного замещения атома Х по бимолекулярному механизму) изотопный состав крайних атомов А после осуществленных превращений будет всегда различным и будет изменяться в зависимости от характера действующего реагента и условий реакции, поскольку в этом случае неравновесными будут как действующие реагенты, так и взаимодействующие с ними атомы А, из которых один связан, а другой не связан с атомом Х.

Существенно, что метод Шемякина может быть использован не только для решения вопроса о причине двойственной реакционной способности многих типов соединений, но и для изучения таутомерных превращений. Этот метод позволяет легко определить у ряда систем, склонных к таутомерии, их подвижность, а также и наиболее мягкие условия, при которых у них возможно возникновение таутомерных превращений. Следует отметить, что этот метод имеет ряд принципиальных преимуществ по сравнению с ранее известными методами (например, с методами симметрии, расщепления и замещения [12]).

Во-первых, этот метод, основанный на определении изотопного со-

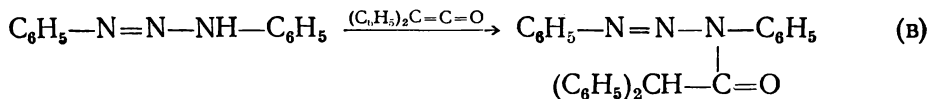
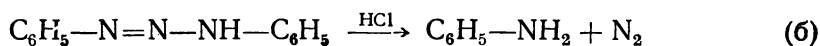
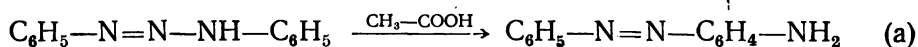
става крайних атомов таутомерной системы, а не на определении концентрации таутомерных форм или продуктов их превращений, значительно более чувствителен, чем все методы, построенные на последнем принципе. Во-вторых, по той же причине новый метод позволяет пользоваться химическими приемами исследования без опасения, что они могут исказить действительную картину (в большинстве прежних методов такую опасность нельзя исключить полностью). В-третьих, этот метод дает возможность выяснить причину двойственной реакционной способности непосредственно в момент реакции, а не в условиях, лишь в той или иной мере сходных с условиями изучаемой реакции, как это имело место в большинстве прежних исследований. Наконец, метод позволяет изучать симметрично замещенные таутомерные системы указанных выше типов, так как необходимая асимметрия создается за счет изотопного различия атомов (как известно, для отличия таутомеров друг от друга до сих пор было необходимо вводить в такого рода молекулы различные заместители, что делало недостаточно строгими выводы о подвижности и положении равновесия этих систем).

Описанный метод был применен [86] для изучения триазеновой (диазоаминой) системы —N=N—NH— . Соединения, содержащие эту систему, могут образовывать два ряда производных и продуктов превращений, но сами они известны только в одной форме, что было установлено на значительном числе несимметрично замещенных триазенов общего типа $\text{R}_1\text{—N=N—NH—R}_2$, подвергавшихся различным превращениям [12, 87, 88, 89].

Однако эти исследования не дали ответа на вопрос о том, каково строение таких триазенов (где находится атом водорода триазеновой группировки) и каковы причины их двойственной реакционной способности — обусловлена ли последняя перенесением реакционного центра или таутомерией.

Для решения этих вопросов М. М. Шемякин с сотр. избрали в качестве основного объекта простейший ароматический триазен-диазоаминобензол, меченный N^{15} по одному из крайних атомов азота (I). Для контроля был взят диазоаминобензол (II), меченный N^{15} по среднему атому азота.

Соединение I было подвергнуто ряду превращений, при которых могла бы проявиться двойственная реакционная способность:



Среди этих реакций были, с одной стороны, такие, которые благоприятствуют таутомерным превращениям; это изомеризация диазоаминобензола в азоаминобензол (а) и разложение диазоаминобензола до анилина и азота (б). С другой стороны, при других реакциях (ацилирование диазоаминобензола дифенилкетеном (в) и пиролиз диазоамино-

бензола (г)) возможность таутомерных превращений практически исключалась.

Исследование изотопного состава образующихся веществ при реакциях (а—г) показало, что во всех случаях у крайних атомов азота диазоаминобензола имеет место как бы выравнивание изотопного состава, крайние атомы азота имели одинаковый изотопный состав.

Это несомненно обуславливалось таутомерными превращениями диазоаминобензола.

Однако эти превращения не всегда могут происходить в процессе осуществления описанных реакций, так как некоторые из них практически полностью исключают возможность возникновения таутомерии (например, термическое разложение твердого диазоаминобензола). Очевидно, триазеновая система обладает настолько высокой подвижностью, что таутомерия возникает еще в момент образования диазоаминобензола из диазосоединения и анилина.

Следовательно, выделенный в кристаллическом состоянии меченый диазоаминобензол фактически представляет собой равномолекулярную смесь двух изотопных изомеров (I) и (II), а не соединения (I), как это можно было бы думать на основании пути его синтеза:



Следует ожидать, что дальнейшее применение рассмотренного на примере триазенов метода даст существенные результаты при изучении вопросов таутомерии и двойственной реакционной способности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бутлеров А. М. ЖРХО, 9, 38, 1877; Бутлеров А. М. Избранные работы по органической химии, стр. 371.
2. Laar C. Ber., 18, 648, 1885.
3. Claisen L. Lieb. Ann., 291, 25, 1896; Wislicenus W. Ibid., 147, 1896; Knorr L. Lieb. Ann., 293, 70, 1896.
4. Knorr L., Rothe O., Auerbeck H. Ber., 44, 1138, 1911.
5. Meyer K., Schoeller V. Ber., 53, 1410, 1920.
6. Moureu H. Trans. Faraday Soc., 24, 562, 1928; Compt. rend., 188, 504, 1929.
7. Fittig R. Ber., 24, 82, 1891; Linstead R. P. J. Chem. Soc., 362, 1927.
8. Фаворский А. Е. ЖРХО, 39, 469, 1907.
9. Hughes E. D. Quart. Rev., 259, 1951.
10. Семенов Н. Н. Усп. химии, 21, 641, 1952; Семенов Н. Н. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. Изд-во. АН СССР, М., 1954, стр. 224—234.
11. Ossorio R., Hughes E. J. Chem. Soc., 426, 1952.
12. Бэкер И. Таутомерия. ОНТИ, 1937.
13. Lapworth A. J. Chem. Soc., 85, 30, 1904.
14. Dawson H. и др. J. Chem. Soc., 95, 1860, 1909; 97, 2048, 1910; 99, 1740, 1911; 101, 1503, 1912; 105, 1275, 1914.
15. Dawson H., Carter J. St. J. Chem. Soc., 2282, 1926.
16. Schwab G. Handbuch der Katalyse, B. 7, т. I. Wien, 1943, S. 45.
17. Watson H. J. Chem. Soc., 127, 2067, 1925; Chem. Reviews, 7, 173, 1930.
18. Hell C., Urech F. Ber., 13, 531, 1880.
19. Watson H., Roberts E. J. Chem. Soc., 2779, 1928.
20. Meyer K. H. Ber., 45, 2864, 1912; West R. J. Chem. Soc., 125, 1277, 1924.
21. Hughes E., Watson H. J. Chem. Soc., 1733, 1930.
22. Acree S., Johnson J. Amer. Chem. J., 37, 410, 1907; 38, 258, 1908; Lapworth A. J. Chem. Soc., 93, 2197, 1908; Goldschmidt H., Thuesen A. Z. physikal. Chem., 70, 627, 1910; 81, 30, 1912; Dawson H., Powis F. J. Chem. Soc., 103, 2135, 1913; Dawson H., Reimans C. Ibid., 107, 1426, 1915.

23. Brönsted J. N., Pedersen K. Z. Phys. Chem., **108**, 185, 1924; Brönsted J. N., Duus H. Ibid., **117**, 299, 1925; Dawson H., Carter J. J. Chem. Soc., 2282, 1926.
24. Brönsted J. N., Guggenheim E. A. J. Amer. Chem. Soc., **49**, 2554, 1927; Dawson H., Key A. J. Chem. Soc., 543, 1928; Hudson C. J. Amer. Chem. Soc., **29**, 1571, 1907.
25. Brönsted J. N. Rec. trav. Chem., **42**, 718, 1923; Chem. Reviews, **5**, 231, 1928; Trans. Faraday Soc., **24**, 630, 1928.
26. Dawson H., Dean N. J. Chem. Soc., 2872, 1926; Dawson H. Trans. Faraday Soc., **24**, 640, 1928.
27. Dawson H., Dean N. J. Chem. Soc., 2875, 1926.
28. Goldschmidt H. и др. Ber., **23**, 257, 1890.
29. Claisen L. Lieb. Ann., **291**, 86, 1896; Brühl J. Ber., **32**, 2326, 1899.
30. Lapworth A., Hann A. O. J. Chem. Soc., **81**, 1512, 1902.
31. Lawry T. J. Chem. Soc., 2557, 1927.
32. Ingold C., Shoppee C., Thorpe J. J. Chem. Soc., 1477, 1926.
33. Pedersen K. J. J. physical. Chem., **37**, 751, 1933; **38**, 581, 601, 1934; Trans. Faraday Soc., **34**, 237, 1938.
34. Wilson C. L. Trans. Faraday Soc., **34**, 237, 1938.
35. Lowry T. J. Chem. Soc., 1371, 1925.
36. Lowry T., Richards E. J. Chem. Soc., **127**, 1385, 1925.
37. Lowry T., Faulkner J. J. Chem. Soc., **127**, 2883, 1925.
38. Watson H. B., Nathan W., Laurie L. J. Chem. Phys., **3**, 170, 1935.
39. Burton H., Ingold C. J. Chem. Soc., **904**, 1650, 1928.
40. Meyer K. H. Lieb. Ann., **398**, 64—65, 1913.
41. Шленк В., Бергман Э. Органическая химия. Руководство для углубленного изучения, т. I. Л., 1936, стр. 4.
42. Шорыгин П. П. Успехи органической химии. ГХТИ, М.—Л., 1932, стр. 71.
43. Несмеянов А. Н. Уч. зап. МГУ, № 132, 1950.
44. Несмеянов А. Н., Кабачник М. И. ЖОХ, **25**, 41, 1955.
45. Claisen L., Haase E. Ber., **33**, 3782, 1900.
46. Claisen L. Lieb. Ann., **422**, 223, 1925.
47. Michael A. J. prakt. Chem., (2), **37**, 486, 1888; **46**, 189, 1892.
48. Hückel W. Theoretische Grundlagen der organischen Chemie. Leipzig, 1949, S. 287.
49. Arndt F., Martius C. Lieb. Ann., **499**, 262, прим. 1; Eistert B. Sammlung chem. und chem.-techn. Vorträge N. F., **40**, 126 и сл., 1938.
50. Несмеянов А. Н., Сазонова В. А., Ландор Е. Б. ДАН СССР, **63**, 395, 1948; Несмеянов А. Н., Сазонова В. А. Изв. АН СССР, ОХН, 1949, 422; Несмеянов А. Н., Сазонова В. А., Васильева Е. И. Изв. АН СССР, ОХН, **78**, 1952.
51. Несмеянов А. Н., Луценко И. Ф. Изв. АН СССР, ОХН, **63**, 1947; ДАН СССР, **59**, 707, 1949; Несмеянов А. Н., Луценко И. Ф., Туманова З. М. Изв. АН СССР, ОХН, **601**, 1949; Уч. зап. МГУ, **132**, 44, 1950; Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г. Изв. АН СССР, ОХН, 1002, 1954.
52. Biginelli P. Zbl., 925, 1898; Chapman D., Jenkins W. J. Chem. Soc., **115**, 849, 1919; Jenkins W. J. Chem. Soc., **119**, 747, 1921; Фрейдлина Р. Х., Несмеянов А. Н. ДАН СССР, **26**, 59, 1940.
53. Несмеянов А. Н., Борисов А. Е. Изв. АН СССР, ОХН, **147**, 1945; Несмеянов А. Н., Фрейдлина Р. Х., Борисов А. Е. Там же, **137**, 1945; Несмеянов А. Н., Борисов А. Е., Гуськова А. Н. Там же, **640**, 1945.
54. Несмеянов А. Н., Борисов А. Е. Изв. АН СССР, ОХН, **251**, 1945.
55. Несмеянов А. Н., Борисов А. Е., Абрамова А. Н. Изв. АН СССР, ОХН, **647**, 1946.
56. Несмеянов А. Н., Фрейдлина Р. Х., Кочетков А. К. Изв. АН СССР, ОХН, **127**, 1948.
57. Несмеянов А. Н., Фрейдлина Р. Х., Кочетков А. К. Изв. АН СССР, ОХН, **445**, 1948.
58. Hoffmann K., Sand J. Ber., **33**, 1340, 1359, 2692, 1900.
59. Schoeller W., Schrauth W., Essers W. Ber., **46**, 2864, 1913.
60. Несмеянов А. Н., Батуев М. И. и Борисов А. Е. Изв. АН СССР, ОХН, **567**, 1949.
61. Meyer K. Ber., **45**, 2846, 1912; **47**, 826, 1914.
62. Кабачник М. И. Таутомерное равновесие и псевдомерия. В сб.: «Проблемы механизма органических реакций». Изд-во АН СССР, 1954, стр. 126.

63. Dimroth O. Lieb. Ann., **377**, 134, 1910; **399**, 93, 1913.
 64. Бродский А. И. Z. phys. Chem., **121**, I, 26, 1926.
 65. Pedersen K. J. J. phys. Chem., **37**, 751, 1933; **38**, 581, 593, 601, 1934.
 66. Кабачник М. И. Изв. АН СССР, ОХН, **98**, 1955.
 67. Schwarzenbach G., Wittwer Ch. Helv. chim acta, **30**, 659, 1947.
 68. Кабачник М. И. ДАН СССР, **83**, 407, 1962.
 69. Кабачник М. И. ДАН СССР, **86**, 859, 1952.
 70. Brönsted J. N. Z. phys. Chem., A **169**, 32, 1934.
 71. Измайлов Н. А. ЖФХ, **24**, 321, 1950.
 72. Eistert B., Arndt F., Aue E. Ber., **84**, 156, 1951.
 73. Кабачник М. И., Иоффе С. Т., Попов Е. М., Вацуро К. В. ЖОХ, **31**, 2122, 1961.
 74. Кабачник М. И., Иоффе С. Т., Попов Е. М., Вацуро К. В. ЖОХ, **31**, 2682, 1961.
 75. Hurd C. D., Saunders W. H., jr. J. Amer. Chem. Soc., **74**, 5324, 1952.
 76. Cason J., Reist E. J. J. Org. Chem., **23**, 1492, 1958; Cason J., Smith R. D. J. Org. Chem., **18**, 1281, 1953.
 77. Lutz R. E., Winne A. W. J. Amer. Soc., **56**, 445, 1934; Кенyon I., Thaker K. J. Chem. Soc., 2531, 1957.
 78. Wasserman H. H., Precopio F. M. J. Amer. Soc., **74**, 326, 1952.
 79. Chase D. H., Hey D. H. J. Chem. Soc., 553, 1952.
 80. Helferich B., Liesen H. Ber., **83**, 567, 1950.
 81. Knorr L. Lieb. Ann., **306**, 332, 1899.
 82. Ingold C., Thorpe J. Some New Aspects of Tautomerism, 1923, цит. по кн.: Дж. Бекер. Таутомерия. ОНТИ, 1937, стр. 11.
 83. Хюккель В. Теоретические основы органической химии, т. I. ИЛ, М., 1955, стр. 271—288.
 84. Чичибабин А. Е. с сотр. ЖРФХО, **53**, 193, 213, 1921; **58**, 400, 406, 421, 1926; Ber., **54**, 814, 822, 1921; **55**, 998, 1922; **57**, 2092, 1924; **58**, 1704, 1708, 1712, 1925; **59**, 2048, 2055, 1926; **60**, 1607, 1927.
 85. Гольдфарб Я. Л., Сеткина В. Н., Данюшевский Я. Л. ЖОХ, **18**, 124, 132, 1948.
 86. Шемякин М. М., Майминд В. И. и Гомес Э. ЖОХ, **27**, 1842, 1957.
 87. Saunders K. H. The aromatic diazocompounds and their technical applications. London, 1949, p. 157.
 88. Campbell T. W., Day B. F. Chem. Revs., **48**, 299, 1951.
 89. Ершов А. П., Иоффе И. С. ЖОХ, **9**, 2211, 2219, 1939.
-

ПРИЛОЖЕНИЯ

Таблица 1

Теплоты образования органических соединений в газообразном состоянии
из атомов при $T = 298,16^\circ\text{K}$ (25°C)*

№ п/п	Вещество	Теплота образования, ккал
Предельные углеводороды		
1	Метан	—352,61 ± 0,075
2	Этан	—585,49 ± 0,116
3	Пропан	—820,62 ± 0,142
4	<i>n</i> -Бутан	—1056,15 ± 0,179
5	2-Метилпропан	—1057,79 ± 0,164
6	<i>n</i> -Пентан	—1291,88 ± 0,16
7	2-Метилбутан	—1293,80 ± 0,20
8	2,2-Диметилпропан	—1296,55 ± 0,25
9	<i>n</i> -Гексан	—1527,38 ± 0,19
10	2-Метилпентан	—1529,08 ± 0,25
11	3-Метилпентан	—1528,44 ± 0,23
12	2,2-Диметилбутан	—1531,77 ± 0,23
13	2,3-Диметилбутан	—1529,91 ± 0,24
14	<i>n</i> -Гептан	—1762,85 ± 0,19
15	<i>n</i> -Октан	—1998,32 ± 0,20
16	<i>n</i> -Нонан	—2233,78 ± 0,22
17	<i>n</i> -Декан	—2469,25 ± 0,26
18	<i>n</i> -Додекан	—2940,18 ± 0,34
19	Гексадекан	—3882,05 ± 0,53
20	<i>n</i> -Эйкозан	—4823,91 ± 0,74
Этиленовые углеводороды		
1	Пропен	—686,74 ± 0,122
2	Бутен	—922,31 ± 0,19
3	<i>цис</i> -Бутен-2	—923,99 ± 0,30
4	<i>транс</i> -Бутен-2	—924,74 ± 0,24
5	2-Метилпропен	—926,45 ± 0,26
6	<i>цис</i> -Пентен-2	—1159,23 ± 0,26
7	<i>транс</i> -Пентен-2	—1160,29 ± 0,26
8	2-Метилбутен-1	—1161,38 ± 0,23
9	2-Метилбутен-2	—1162,87 ± 0,22
10	3-Метилбутен-1	—1159,62 ± 0,22
11	<i>цис</i> -Гексен-2	—1394,80 ± 0,53
12	<i>транс</i> -Гексен-2	—1395,80 ± 0,53
13	<i>цис</i> -Гексен-3	—1394,80 ± 0,53
14	<i>транс</i> -Гексен-3	—1395,80 ± 0,53
15	Пентен-1	—1157,70 ± 0,43
16	Гексен-1	—1393,20 ± 0,44
17	Октен-1	—1864,14 ± 0,45
18	Нонен-1	—2099,60 ± 0,46
19	Децен-1	—2335,07 ± 0,48
Диеновые углеводороды		
	Бутадиен-1,3	—782,5

* Данные взяты из книги В. М. Татевского «Химическое строение углеводов и закономерности в их физико-химических свойствах». Изд-во МГУ, 1953.

Продолжение табл. 1

№ п/п	Вещество	Теплота образования, ккал
Ацетиленовые углеводороды		
1	Этин	—388
2	Пропин	—543,12±0,21
3	Бутин-1	—778,50±0,21
4	Бутин-2	—783,30±0,24
5	Пентин-1	—1014,02±0,50
6	Пентин-2	—1017,72±0,50
7	Гексин-1	—1249,51
8	Гептин-1	—1484,98
9	Октин-1	—1720,44
10	Нонин-2	—1955,91
11	Децин-1	—2191,37
Алициклические углеводороды		
1	Циклопентан	—1171,16
2	Метилциклопентан	—1409,04
3	Этилциклопентан	—1644,15
4	<i>n</i> -Пропилциклопентан	—1879,71
5	<i>n</i> -Бутилциклопентан	—2115,08
6	1,1-Диметилциклопентан	—1646,83
7	<i>цис</i> -1,2-Диметилциклопентан	—1644,74
8	<i>транс</i> -1,2-Диметилциклопентан	—1646,45
9	<i>цис</i> -1,3-Диметилциклопентан	—1645,71
10	<i>транс</i> -1,3-Диметилциклопентан	—1646,25
11	Циклогексан	—1412,67±0,19
12	Метилциклогексан	—1650,77±0,25
13	Этилциклогексан	—1885,37±0,37
14	<i>n</i> -Пропилциклогексан	—2121,06±0,30
15	<i>n</i> -Бутилциклогексан	—2356,35±0,33
16	1,1-Диметилциклогексан	—1887,58±0,46
17	<i>цис</i> -1,2-Диметилциклогексан	—1885,47±0,45
18	<i>транс</i> -1,2-Диметилциклогексан	—1887,34±0,46
19	<i>цис</i> -1,3-Диметилциклогексан	—1888,48±0,43
20	<i>транс</i> -1,3-Диметилциклогексан	—1886,52±0,43
21	<i>цис</i> -1,4-Диметилциклогексан	—1886,54±0,43
22	<i>транс</i> -1,4-Диметилциклогексан	—1888,44±0,43
Ароматические и жирноароматические углеводороды		
1	Бензол	—1050,89±0,12
2	Толуол	—1289,30±0,15
3	Этилбензол	—1524,67±0,20
4	<i>о</i> -Ксилол	—1527,25±0,26
5	<i>м</i> -Ксилол	—1527,67±0,18
6	<i>п</i> -Ксилол	—1527,50±0,24
7	<i>n</i> -Пропилбензол	—1760,46±0,20
8	<i>изо</i> -Пропилбензол	—1761,39±0,26
9	<i>n</i> -Бутилбензол	—1996,17±0,31
10	<i>n</i> -Амилбензол	—2231,64±0,37
11	<i>n</i> -Гексилбензол	—2467,10±0,39
12	<i>n</i> -Гептилбензол	—2702,57±0,42
13	<i>n</i> -Октилбензол	—2938,03±0,46
14	<i>n</i> -Нонилбензол	—3173,50±0,50
15	<i>n</i> -Децилбензол	—3408,97±0,54
16	Нафталин	—1644,57
17	Антрацен	—2239,03
18	Фенантрен	—2250,19
19	Хризен	—2839,92
20	Пирен	—2490,10
21	Перилен	—3076,75

Таблица 2

Значения энергий ординарных и кратных связей (ккал/моль)* (теплота сублимации алмаза принята равной 124,3 (ккал/моль))

Связь	Энергия связи	Связь	Энергия связи
Ординарные связи			
H—H	103,4	Si—Br	69,3
C—C	79,3	F—F	63,5
Si—Si	42,5	Cl—Cl	57,8
Ge—Ge	42,5	Br—Br	46,1
N—N	20,0	I—I	36,2
P—P	18,9	C—H	98,7
As—As	15,1	Si—H	75,1
O—O	34,9	N—H	83,7
S—S	63,8	P—H	63,0
Se—Se	57,6	As—H	47,3
O—H	110,2	Si—J	51,1
Si—H	87,5	Ge—Cl	104,1
Se—H	73,0	N—F	68,8
H—F	147,5	N—Cl	38,4
H—Cl	102,7	P—Cl	62,8
H—Br	87,3	P—Br	49,2
H—J	71,4	P—J	35,2
C—Si	57,3	As—Cl	60,3
C—N	48,6	As—Br	48,0
C—O	70,0	As—J	33,1
C—S	54,5	O—F	58,6
C—F	107,0	O—Cl	49,3
C—Cl	66,5	S—Cl	66,1
C—Br	54,0	S—Br	57,2
C—J	45,5	Se—Cl	66,3
Si—O	89,3	Cl—F	86,4
Si—S	60,9	Br—Cl	52,7
Si—F	143,0	J—Cl	51,0
Si—Cl	85,8	J—Br	42,9
Кратные связи			
C=C	100	C=N	94
C≡C	123	C≡N	144
C=O	142	(в HCN)	
(в CH ₂ O)		C≡N	150
C=O	149	(в других цианидах)	
(в других альдегидах)		C=S	103
C=O	152	N≡N	170
(в кетонах)		(основное состояние)	

* Л. Паулинг. Природа химической связи. Госхимиздат, 1947, стр. 61.

При составлении вышеприведенной таблицы в качестве теплосодержаний газообразных атомов в основных состояниях (к которым отнесены энергии связей) по сравнению со стандартными состояниями (к которым отнесены теплоты образования) взяты значения, приведенные в табл. 3.

Таблица 3

Теплоты образования элементов в стандартных состояниях из одноатомных газов (ккал/моль)*

H	51,7	C	124,3	N	85,1	O	59,1	F	31,8
Li	39,0	Si	85,0	P	31,6	S	66,3	Cl	28,9
Na	25,9	Ge	85,0	As	30,3	Se	61,0	Br	26,9
K	19,8	Sn	78,0					J	25,6
Rb	18,9								
Cs	18,8								

* Л. Паулинг. Природа химической связи, стр. 62.

Таблица 4

Атомные рефракции, вычисленные Эйзенлором*

Элемент	Атомная рефракция			
	для линии D натрия	для линий водорода		
		H _α	H _β	H _γ
Углерод	2,418	2,413	2,438	2,466
Водород	1,100	1,092	1,115	1,122
Кислород в карбониле	2,211	2,189	2,247	2,267
Кислород в эфире	1,643	1,639	1,649	1,662
Кислород в гидроксиле	1,525	1,522	1,531	1,541
Хлор	5,967	5,933	6,043	6,101
Бром	8,865	8,803	8,999	9,152
Йод	13,900	13,757	14,224	14,521
C=C— двойная связь	1,733	1,686	1,824	1,893
C≡C— тройная связь	2,398(2,336)	2,328	2,506	2,538
Азот (первичн. алифатич.)	2,322	2,309	2,368	2,397
Азот (вторичн. алифатич.)	2,499	2,475	2,561	2,603
Азот (третичн. алифатич.)	2,840	2,807	2,940	3,00
Азот (нитрилы)	3,118	—	—	—
Азот (имиды)	3,776	—	—	—
Фтор	0,997	—	—	—
Сера в RSH	7,69	—	—	—

* F. Eisenlohr. Spek rochemie organischer Verbindungen. Enke, Stuttgart, 1912.

Таблица 5

Энергии диссоциации связей в молекулах производных метана
(ккал/моль, при 25°)*

Связь	Энергия диссоциа- ции	Метод опре- деле- ния	Связь	Энергия диссоциа- ции	Метод определе- ния
CH ₃ —H	102	к	CH ₃ —SH	74,2	эл.
CH ₃ —CH ₃	84,2	т	CH ₃ —SCH ₃	67	к
CH ₃ —OCH ₃	77	т	CH ₃ S—H	73,2	эл.
CH ₃ —NH ₂	75	т	CH ₃ S—SCH ₃	88,8	эл.
CH ₃ —N ₂ —CH ₃	46	к	CH ₃ —Cl	73,2	эл.
CH ₃ —NO ₂	57,3	т	CH ₃ —Br	80,6	т
CH ₃ —ONO	56,2	т	CH ₃ —J	67,2	т
CH ₃ —OH	90	т	CH ₃ —HgHal	52,6	т, эл
CH ₃ O—H	100	т	CH ₃ —HgCH ₃	6	т
CH ₃ O—NO	36,4	к			
CH ₃ O—NO ₂	38,9	т			
	40	к			

* Ч. Уоллинг. Свободные радикалы в растворе. ИЛ, М., 1960, стр. 44. (Условные обозначения методов определения: кинетических измерений — к, термохимических измерений — т, электронного удара — эл.)

Таблица 6

Энергия диссоциации связей в органических молекулах
R — X (ккал/моль)*

R \ X	H	CH ₃	Cl	Br	J
CH ₃ —	102	84,2	80,6	67,2	53
CH ₃ CH ₂ —	98	—	—	—	51,5
(CH ₃) ₂ CH—	94	—	73	59	46
(CH ₃) ₃ C—	90	—	—	—	45
CH ₂ =CH—	104	109	104	—	55
HC≡C—	121	—	—	—	—
CH ₂ =CH—CH ₂ —	77	61,5	—	47,5	36
C ₆ H ₅ CH ₂ —	77,5	63	68	50,5	39
C ₆ H ₅ —	102	88,6	85,6	71	57
CH≡C—CH ₂ —	—	—	—	58	46
—C≡N	115	103	—	—	—
H—C—	78	75	—	—	—
 O					
CH ₃ CO—	—	72	—	—	—
C ₆ H ₅ CO—	—	—	73,2	57	—
—CF ₃	102	117	83	64,5	—
—CH ₂ Cl	—	—	—	61	—
—CHCl ₂	—	—	—	53,5	—
—CCl ₃	90	—	68	49	—
—CH ₂ Br	99	—	—	62,5	—

* Ч. Уоллинг. Свободные радикалы в растворе, стр. 45.

Таблица 7

Значения дипольных моментов различных связей, межатомных расстояний и разниц в электроотрицательностях атомов, образующих данные связи*

Связь	Дипольный момент, D	Межатомные расстояния, Å	Разница в электроотрицательностях
C—H	0,4	1,07	0,4
C—O	0,8	1,43	1,0
C—N	0,45	1,47	0,5
C—F	1,4	1,41	1,5
C—Cl	1,5	1,76	0,5
C—Br	1,4	1,91	0,3
C—J	1,2	2,10	0,0
N—H	1,31	1,00	0,9
O—H	1,51	0,96	1,4

Продолжение табл. 7

Связь	Дипольный момент, D	Межатомные расстояния, \AA	Разница в электроотрицательностях
S—H	0,68	1,34	0,4
H—Cl	1,03	1,27	0,9
H—Br	0,78	1,41	0,7
H—J	0,38	1,61	0,4
As—H	0,10	1,51	0,1
P—H	0,36	1,40	0,0
Cl—O	0,73	1,65	0,5
J—Br	0,4	2,47	0,3
P—Cl	0,81	2,09	0,9
P—Br	0,36	2,24	0,7
P—J	0,0	2,43	0,4
As—F	2,03	1,85	2,0
As—Cl	1,64	2,20	1,0
As—Br	1,27	2,35	0,8
As—J	0,78	2,54	0,5
Sb—Cl	2,6	2,40	1,2
Sb—Br	1,9	2,55	1,0
Sb—J	0,8	2,74	0,7

* Приведенные здесь межъядерные расстояния представляют собой сумму соответствующих ковалентных радиусов Паулинга. (Л. Паулинг. Природа химической связи, стр. 166). Разница в электроотрицательностях вычислена также на основании данных Паулинга (L. Pauling. J. Amer. Chem. Soc., 54, 3570, 1932).

Таблица 8

Дипольные моменты галогеноводородов*

Галогеноводород	Раствор				Газ
	в CCl_4	в $n\text{-C}_7\text{H}_{16}$	в C_6H_6	в диоксане	
HF	2,2	2,3	2,0	2,6	1,91
HCl	1,12	1,23	1,22	2,21	1,08
HBr	0,93	1,00	1,08	3,07	0,78
HJ	—	—	—	—	0,38D

* A. J. Weith, M. E. Hobbs, P. M. Gross. J. Amer. Chem. Soc., 70, 810, 1948.

Дипольные моменты некоторых соединений алифатического ряда

** G. A. Barclay, R. J. W. Lefevre, P. Russell. *Trans. Faraday Soc.*, **43**, 347, 1947.

Продолжение табл. 9

Соединение	Дипольный момент, <i>D</i>	
	раствор	газ
CCl_4	0	0
$\text{CH}_3\text{—CHCl}_2$	—	2,07
$\text{CH}_3\text{—CCl}_2\text{—CH}_3$	—	2,25
$\text{CH}_3\text{—CCl}_3$	—	1,78
CH_2Br_2	—	1,43
CHBr_3	—	0,99
CH_2J_2	—	1,08
CHJ_3	—	0,80
CCl_3Br	—	0
CHF_3	—	1,59
$\text{CH}_3\text{—CF}_3$	—	2,27
CF_3Cl	—	0,47
CFCl_3	—	0,53
CF_2Cl_2	—	0,51
$\text{CH}_2\text{=CH—Cl}$	—	1,44
$\text{CH}_2\text{=CH—Br}$	—	1,41
$\text{CH}_2\text{=CH—J}$	—	1,26
$\text{CH}_2\text{=CCl—CH=CH}_2$	—	1,42
$\text{CH}_2\text{=CH—CH}_2\text{—Cl}$	—	2,08
$\text{CH}\equiv\text{C—Cl}$	—	0,44
$\text{CH}\equiv\text{C—Br}$	—	0
$\text{C}_4\text{H}_9\text{—C}\equiv\text{C—Cl}$	1,23	—
$\text{C}_4\text{H}_9\text{—C}\equiv\text{C—Br}$	1,06	—
$\text{C}_4\text{H}_9\text{—C}\equiv\text{C—J}$	0,75	—
$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{—C}\equiv\text{C—Cl}$	1,27	—
$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{—C}\equiv\text{C—Br}$	1,05	—
$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{—C}\equiv\text{C—J}$	0,80	—

Спирты

$\text{CH}_3\text{—OH}$	1,66	1,69
$\text{C}_2\text{H}_5\text{—OH}$	1,66	1,69
<i>n</i> - $\text{C}_3\text{H}_7\text{—OH}$	1,71	1,64
<i>изо</i> - $\text{C}_3\text{H}_7\text{—OH}$	1,70	1,68
<i>n</i> - $\text{C}_4\text{H}_9\text{—OH}$	1,66	1,63
$(\text{CH}_3)_3\text{C—OH}$	1,66	—
$\text{CH}_2\text{OH—CH}_2\text{OH}$	—	2,28
$\text{CH}_2\text{OH—CH}_2\text{Cl}$	—	1,88

Простые эфиры

$\text{CH}_3\text{—O—CH}_3$	1,28	1,29
$\text{C}_2\text{H}_5\text{—O—C}_2\text{H}_5$	1,18	1,14
$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2\text{—CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2\text{—CH}_2 \end{array} \text{CH—O—CH}_3$	1,29	—

Циклические эфиры

$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{—CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array}$ (окись этилена)	—	1,9
---	---	-----

Продолжение табл. 9

Соединение	Дипольный момент, D	
	раствор	газ
$\text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2$ (окись пропилена)	—	1,9
CH_2-O (окись триметилена)	—	2,0
$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array}$ (тетрагидрофуран)	—	1,71
$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array}$ (тетрагидропиран)	—	1,87
$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array}$ (диоксан)	—	0

Альдегиды и кетоны

CH_3-CHO	—	2,70
$\text{C}_2\text{H}_5-\text{CHO}$	2,54	2,73
$n\text{-C}_3\text{H}_7-\text{CHO}$	2,57	2,72
$\text{изо-C}_3\text{H}_7-\text{CHO}$	2,56	—
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHO}$	2,88	3,04
$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CHO}$	3,67	—
$\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_3$	—	2,71
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}_3$	—	2,79
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}_3$	—	2,72
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}_3$	—	2,73
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}_3$	—	2,70
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}_3$	—	—
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	—	2,69
$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CO}-\text{CH}_3$	—	2,72
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	—	2,79
$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CO}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	—	2,73
$\text{CH}_2=\text{C}=\text{O}$ (кетен)	1,43	2,76
		1,45

Циклокетоны*

$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}$	—	2,86
$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}$	—	3,08
$\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}$	—	3,04
$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}$	—	2,82
$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$	—	2,72
$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}$	—	2,72
$\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{O}$	—	2,73
$\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{O}$	—	2,71
$\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{O}$	—	2,74
$\text{C}_{19}\text{H}_{38}\text{O}$	—	2,70
Камфора	—	2,94
Фенхон	—	2,92
Ментон	—	2,82

* K. L. Wolf. Z. phys. Chem., (B), 2,39, 1929; H. L. Donle, G. Volver. Z. phys. Chem., (B), 8, 60, 1930.

Продолжение табл. 9

Соединение	Дипольный момент, D	
	раствор	газ
Кислоты и их производные*		
$\text{CH}_3\text{—COOH}$	—	1,73
$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—COOH}$	—	1,74
<i>транс</i> - $\text{CH}_3\text{—CH=CH—COOH}$	4,50	—
$\text{CH}_3\text{—COOC}_2\text{H}_5$	1,85	1,76
$\text{CH}_3\text{—COOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	—	1,70
γ -Бутиролактон	—	4,33
$\text{CH}_3\text{—C}\equiv\text{N}$	3,44	3,94
$\text{C}_2\text{H}_5\text{—C}\equiv\text{N}$	3,57	4,03
<i>н</i> - $\text{C}_3\text{H}_7\text{—C}\equiv\text{N}$	3,57	4,05
<i>изо</i> - $\text{C}_3\text{H}_7\text{—C}\equiv\text{N}$	3,61	—
<i>н</i> - $\text{C}_4\text{H}_9\text{—C}\equiv\text{N}$	3,57	4,09
$\text{CH}_2=\text{CH—C}\equiv\text{N}$	—	3,88
$\text{CH}_3\text{—CH=CH—C}\equiv\text{N}$	—	4,50
Нитросоединения и амины		
$\text{CH}_3\text{—NO}_2$	3,02	3,54
$\text{C}_2\text{H}_5\text{—NO}_2$	3,19	3,70
<i>н</i> - $\text{C}_3\text{H}_7\text{—NO}_2$	—	3,72
<i>изо</i> - $\text{C}_3\text{H}_7\text{—NO}_2$	—	3,37
<i>трет</i> - $\text{C}_4\text{H}_9\text{—NO}_2$	—	3,71
$\text{CH}_3\text{—NH}_2$	—	1,32
$\text{CH}_3\text{—NH—CH}_3$	—	1,02
$\text{CH}_3\text{—N(CH}_3)_2$	—	0,65
$\text{C}_2\text{H}_5\text{—NH}_2$	1,38	—
<i>н</i> - $\text{C}_3\text{H}_7\text{—NH}_2$	1,39	—
<i>н</i> - $\text{C}_4\text{H}_9\text{—NH}_2$	1,40	—
<i>трет</i> - $\text{C}_4\text{H}_9\text{—NH}_2$	1,29	—
$\text{H}_2\text{N—CH}_2\text{—CH}_2\text{—NH}_2$	—	1,94
Другие органические соединения жирного ряда		
$(\text{CH}_3)_3\text{NO}$	5,02	—
$(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{BF}_3$	5,76	—
$(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{BCl}_3$	6,23	—
$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2 \cdot \text{AlCl}_3$	6,94	—
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} \cdot \text{BF}_3$	5,29	—
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} \cdot \text{BCl}_3$	5,98	—
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} \cdot \text{AlCl}_3$	6,68	—
$(\text{CH}_3)_3\text{P} \cdot \text{BCl}_3$	7,03	—
$(\text{CH}_3)_2\text{S} \cdot \text{BCl}_3$	6,00	—
$\text{C}_2\text{H}_5\text{—SH}$	—	1,56
$(\text{CH}_3)_2\text{SO}_2$	—	4,44
<i>изо</i> -(C_4H_9) ₂ SO	3,90	—

* O. Fuchs, K. L. Wolf. Dielektrische Polarisation in Hand- und Jahrbuch der chemischen Physik, B. 6.1. Leipzig, 1935, S. 239; C. T. Zahn. Phys. Z. **33**, 730, 1932; E. G. Coweley, J. R. Partington. J. Chem. Soc., 606, 1937.

Продолжение табл. 9

Соединение	Дипольный момент, D	
	раствор	газ
CO ₂	—	0
CO	—	0,1
CS ₂	—	0

Ароматические соединения

C ₆ H ₆	0	0
C ₆ H ₅ CH ₃	0,41	0,37
C ₆ H ₅ CH ₂ CH ₃	—	0,6
C ₆ H ₅ F	1,45	1,57
C ₆ H ₅ Cl	1,56	1,73
C ₆ H ₅ Br	1,53	1,71
C ₆ H ₅ I	1,30	—
C ₆ H ₅ OH	1,61	1,40
C ₆ H ₅ OCH ₃	1,16	1,35
C ₆ H ₅ CHO	2,75	—
C ₆ H ₅ COCH ₃	2,93	3,00
C ₆ H ₅ COOC ₂ H ₅	1,92	1,95
C ₆ H ₅ CN	3,90	4,37
C ₆ H ₅ NC	3,5	—
C ₆ H ₅ NO ₂	3,97	4,24
C ₆ H ₅ NH ₂	1,52	1,48
<i>o</i> -C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂	0,55	—
<i>m</i> -C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂	0,4	—
<i>p</i> -C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂	0	—
<i>n</i> -C ₆ H ₄ (CH ₂ Cl) ₂	2,2	—
<i>n</i> -C ₆ H ₄ (COOCH ₃) ₂	2,2	—
<i>n</i> -C ₆ H ₄ (CHO) ₂	2,35	—
<i>n</i> -C ₆ H ₄ (NH ₂) ₂	1,5	—
<i>n</i> -C ₆ H ₄ [N(CH ₃) ₂] ₂	1,29	—
<i>o</i> -C ₆ H ₄ (OH) ₂	2,16	—
<i>n</i> -C ₆ H ₄ (NO ₂)[N(CH ₃) ₂]	6,87	—
<i>n</i> -C ₆ H ₄ (NO ₂)(OC ₂ H ₅)	4,76	—
<i>n</i> -C ₆ H ₄ (NO ₂)(NH ₂)	6,10	—
<i>n</i> -C ₆ H ₄ (NO ₂)(OH)	5,04	—
<i>n</i> -C ₆ H ₄ (NO ₂)Br	2,65	—
<i>n</i> -O ₂ NC ₆ H ₄ —N=N=N ⁺ —N ⁻	2,96	—
C ₆ H ₅ N(CH ₃) ₂	1,58	1,61
C ₆ H ₅ —N=N=N ⁺ —N ⁻	1,55	—
C ₆ H ₅ CH ₂ Cl	1,82	—
C ₆ H ₅ CCl ₃	—	2,07
<i>o</i> -C ₆ H ₄ (NO ₂) ₂	6,0	—
<i>m</i> -C ₆ H ₄ (NO ₂) ₂	3,79	—
<i>p</i> -C ₆ H ₄ (NO ₂) ₂	0	—
C ₆ H(CH ₃) ₄ OH*	1,68	—
C ₆ H(CH ₃) ₄ Br*	1,55	—
C ₆ H(CH ₃) ₄ NO ₂ *	3,39	—
CH(CH ₃) ₄ NH ₂ *	1,39	—
O ₂ NC ₆ (CH ₃) ₄ N(CH ₃) ₂ *	4,11	—
O ₂ NC ₆ (CH ₃) ₄ OC ₂ H ₅ *	3,69	—

* Производные дуrola.

Продолжение табл. 9

Соединение	Дипольный момент, D	
	раствор	газ
$O_2NC_6(CH_3)_4NH_2^*$	4,98	—
$O_2NC_6(CH_3)_4OH^*$	4,08	—
$O_2NC_6(CH_3)_4Br^*$	2,36	—
$C_6H_2(CH_3)_3NO_2^{**}$	3,64	—
$C_6H_2(CH_3)_3N(CH_3)_2^{**}$	1,03	—
$C_6H_2(CH_3)_3NH_2^{**}$	1,40	—
$C_6H_2(CH_3)_3F^{**}$	1,36	—
$C_6H_2(CH_3)_3Cl^{**}$	1,55	—
$C_6H_2(CH_3)_3Br^{**}$	1,52	—
$C_6H_2(CH_3)_3I^{**}$	1,42	—
$(C_6H_5)_3CH$	0,4	—
$(C_6H_5)_3C-CH_3$	0,4	—
$(C_6H_5)_2C=CH_2$	0,5	—
$C_6H_5-C \equiv C-H$	0,56	—
$C_6H_5-C \equiv C-C_6H_5$	0	—
$C_{10}H_8$	0	—
α -Хлорнафталин	1,51	—
β -Хлорнафталин	1,65	—
1,4-Дихлорнафталин	0,48	—
1,5-Дихлорнафталин	0	—
1,6-Дихлорнафталин	0	—
α -Нафтиламин	1,49	—
β -Нафтиламин	1,77	—
Фенантрен	0	—
Азулен	1,0	—

Гетероциклические соединения

Пиридин	2,25	—
Хинолин	2,19	—
Феназин	0	—
2,5-Диметилпирозин	0	—
Диметил- γ -пирон	4,05	—
Тиантрен $[(C_6H_4)_2S_2]$	1,5	—

* Производные дурола.

** Производные мезитилена.

Таблица 10

Характеристические частоты* в ИК-спектрах колебаний групп атомов**

Группа	Частота, см^{-1}	Длина волны, μ	Группа	Частота, см^{-1}	Длина волны, μ
Простые связи			Двойные связи		
C—C	1000	10	C=C (этиленовая) . . .	1640	6,10
C—N	110	9	C=C (сопряженная) . .	1590	6,30
C—O	1150	8,5	C=C (ароматическая) . .	1595	6,27
C—F	1200	8,3	C=N	1640	6,10
C—S	650	15,4	C=N (изо-)	2150	4,65
C—Cl	750	13,3	C=O (в ангидридах) . .	1775}	5,63
C—H (ацетиленовая)	3350	3,0		1825}	5,48
C—H (этиленовая)	3020	3,30	C=O (в сложн. эфирах)	1745	5,73
C—H (ароматическая)	3080	3,25	C=O (в кислотах)	1710	5,85
C—H (алифатическая)	2890	3,46	C=O (в кетонах)	1695	5,90
N—H (амидная и аминная) .	3400	2,9	C=S	1530	6,54
N—H (иминная)	3375	2,95	Тройные связи		
O—H	3600	2,78	Некоторые другие группы		
Si—H	2260	4,42	C≡C	2220	4,50
P—H	2350	4,26	C≡N	2250	4,45
S—H	2585	3,87	Некоторые другие группы		
Se—H	2230	4,48	CH ₃ —(метил)	1385	7,22
H—F	3959	2,59	C—O—C (эфирная) . . .	565	17,70
H—Cl	2886	3,46	C=CH ₂	985}	10,15
H—Br	2559	3,91		1410}	7,09
H—I	2231	4,48	CF ₃ (трифторметил) . . .	1380	7,25
			—NO ₂ (нитрогруппа) . . .	1565	6,3

* Частоты (в см^{-1}) и длины волн (в μ) указаны приблизительно, так как частоты колебания одних и тех же групп меняются при переходе от одной молекулы к другой.

Если величина частоты оканчивается двумя нулями, то это значит, что частота данной группы может изменяться в пределах $\pm 100 \text{ см}^{-1}$ относительно данной величины. Если частота оканчивается одним нулем, то отклонение может составлять $\pm 50 \text{ см}^{-1}$, а если последней цифрой является 5, то возможное отклонение составляет $\pm 10-20 \text{ см}^{-1}$. Частоты OH и N—H могут уменьшаться по сравнению с указанными величинами на 200 см^{-1} , а соответствующие им линии значительно расширяться (до 200 см^{-1} и более) благодаря наличию в жидкой воде и жидком аммиаке водородных связей.

** A. Foil, Miller. Application of Infrared and Ultraviolet Spectra to Organic Chemistry. В кн.: «Organic Chemistry». Ed. by H. Gilman, Vol. III, Ch. 2. N. Y, 1953.

Таблица 11

Характеристические групповые частоты колебаний атомов в спектрах комбинационного рассеяния света

Частота, см^{-1}	Природа колебания	Тип соединений
4400	валентное H—H	H ₂ , газ
3636—3150	валентное —O—H	гидратированные соли
3374	симметр. валентное $\equiv \text{C}—\text{H}$	ацетилен, газ
3070—3045	валентное $\equiv \text{C}—\text{H}$	моно-, ди- и тризамещенные бензолы
3062, 3047	валентное C—H	бензол
2250	валентное C \equiv N	нитрилы несопряженные
2227	валентное C \equiv C—	диалкилацетилены
2125—2118	валентное C \equiv C—	моноалкилацетилены
1974	валентное C \equiv C—	ацетилен, газ

Продолжение табл. 11

Частота, см ⁻¹	Природа колебания	Тип соединений
1820—1650	валентное >C=O	карбонильные соединения
1640	валентное —O—N=O	алкилнитриты
1610—1590	колебания кольца	ароматические углеводороды
1576	валентное —N=N—	азосоединения
1571	валентное —C=C—	$\text{Cl}_2\text{C=CCl}_2$
1460	асимметр. деформ. —CH_3	алифатические углеводороды
1455	ножничное >CH_2	циклопентан
1452	ножничное >CH_2	циклогексан
1411	асимметр. валентное >S=O	Cl_2SO_2
1390	колебания NO_3^-	ион нитрата
1380	асимметр. валентное >S=O	ROSO_2OR
1348—1177	симметр. валентное —N=N=N^+	метилазид

Таблица 12

Значение ковалентных радиусов* и ван-дер-ваальсовых радиусов** элементов

Элемент	Ковалентный радиус, Å	Ван-дер- ваальсов радиус, Å	Элемент	Ковалентный радиус, Å	Ван-дер- ваальсов радиус, Å
H	0,30	1,17	P≡	0,93	
B—	0,88		S—	0,04	1,85
B=	0,76		S=	0,94	
B≡	0,68		Cl—	0,99	1,80
C—	0,771		Ge—	1,22	
C=	0,665	1,8	Ge=	1,12	
C≡	0,602		As—	1,21	2,0
N—	0,70	1,57	As=	1,11	
N=	0,60		Se—	1,17	2,00
N≡	0,547		Se=	1,07	
O—	0,66	1,38	Br—	1,14	1,95
O=	0,55		Sn—	1,40	
F—	0,64	1,35	Sn=	1,30	
Si—	1,17		Sb—	1,41	
Si=	1,07		Sb=	1,31	
Si≡	1,00		Te—	1,37	
P—	1,10	1,19	Te=	1,27	
P=	1,00		J	1,33	2,10

* Л. Паулинг. Природа химической связи, стр. 166.

** N. V. Sidgwick. Ann. Rep. Chem. Soc., 29, 64, 1933; S. B. Hendricks. Chem. Rev., 7, 427, 1933; Л. Паулинг. Там же, стр. 189.

Таблица 13

**Длины ординарных связей (межатомные расстояния),
определенные экспериментально**

Связь	Длина связи, Å	Соединение	Связь	Длина связи, Å	Соединение
C—C	1,54*	Жирные, насыщенные	C—Cl	1,77*	CHCl ₃
C—C	1,57	CH ₃ CH ₃	C—Cl	1,76	CCl ₃ CHO
C—C	1,47*	CH ₂ =CH—CH=CH ₂	C—Cl	1,69*	CH ₂ =CHCl
C—C	1,462±0,005*	CH ₃ —C≡CH и CH ₃ —C≡C—CH ₃	C—Cl	1,69*	C ₆ H ₅ Cl
C—H	1,09	CH ₄	C—Cl	1,82*	CH≡C—CH ₂ —Cl
C—H	1,06	HC≡CH	C—Cl	1,80*	CH ₂ =CHCH ₂ —Cl**
C—O	1,44	CH ₃ O—CH ₃	C—Cl	1,82*	CH ₃ COCI**
C—O	1,46	диоксан	C—Br	1,91	насыщенные галоидо- производные
C—O	1,27	H—COO Na	C—Br	1,95*	CH≡C—CH ₂ —Br
	1,31	CaCO ₃	C—Br	1,80*	CH≡C—Br
C—S	1,82	CH ₃ —S—CH ₃	C—Br	1,79	N≡C—Br
C—S	1,74	тиофен	C—J	2,12	насыщенные галоидо- производные
C—N	1,47	N(CH ₃) ₃	N—N	1,48	H ₂ N—NH ₂
C—N	1,46*	CH ₃ —NO ₂	N—H	1,01	NH ₃
C—N	1,42	пиррол	N—O	1,37	H ₂ NOCH ₃
C—N	1,37	CO(NH ₂) ₂	N—O	1,41	HONO ₂
C—N	1,15	CH ₃ —CN	O—O	1,48	H ₂ O ₂
C—F	1,42*	CH ₃ F	O—O	1,26	O ₃
C—F	1,32	CH ₂ F ₂	O—H	0,97	H ₂ O
C—F	1,33	CHF ₃	S—H	1,35	H ₂ S
C—F	1,38*	C ₆ H ₅ F	F—H	0,92	HF
C—Cl	1,77*	CH ₃ Cl	Cl—H	1,27	HCl
C—Cl	1,77*	CH ₂ Cl ₂	Br—H	1,42	HBr
			J—H	1,60	HJ

* Звездочкой обозначены величины длин связей, полученные электронографическим путем.

** П. А. Акишин, Л. В. Вилков, Р. М. Татевский. Вестн. Моск. ун-та, № 1, 143, 1957.

Таблица 14

Длины кратных связей (межатомные расстояния), определенные экспериментально

Связь	Длина связи, Å	Соединение
C=C	1,34	CH ₂ =CH ₂
C=C	1,33*	C ₆ H ₅ CH=CHC ₆ H ₅ CH ₂ =CH—CH=CH ₂
C=C	1,32	бензохинон
C≡C	1,20*	CH≡CH, CH≡C—C≡CH CH≡CHal, Br—C≡CBr
C=O	1,21*	CH ₂ O
C=O	1,20*	CH ₃ CHO
C=O	1,13	CO
C=O	1,163	CO ₂
C—O (полуторная)	1,31	Ca ⁺⁺ CO ₃
C=S	1,45*	CS ₂
C=S	1,56	COS
C—N	1,44(1,2)	
C=N	1,18(2,3)	¹ CH ₃ — ² N= ³ C

Продолжение табл. 14

Связь	Длина связи, Å	Соединение
C=N	1,34*	$\text{CH}_2=\text{N}^+=\text{N}^-$
C=N	1,36	пиридин
C=N	1,16*	$(\text{CN})_2$
C=N	1,15	CH_3-CN
N=O	1,11—1,14	$\text{Cl}-\text{N}=\text{O}$
		$\text{Br}-\text{N}=\text{O}$
N^+-O^- (изо-N...O)	1,36*	$(\text{CH}_3)_3\text{N}^+-\text{O}^-$
То же	1,21	$\text{Na}^+ \left[\text{O}=\text{N} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{array} \right]^-$
То же	1,22	$\text{CH}_3-\text{N} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{array}$

* Звездочкой обозначены величины длин связей, полученные электронографическим путем.

Таблица 15

Атомные и структурные величины параксора*

Углерод	4,8	двойная связь	23,2
Водород	17,1	тройная связь	46,6
Азот	12,5	трехчленное кольцо	16,7
Фосфор	37,7	четырёхчленное кольцо	11,6
Кислород	20,0	пятичленное кольцо	8,5
Сера	48,2	шестишленное кольцо	6,1
Фтор	25,7	сложные эфиры	3,2
Хлор	54,3	семиполярная связь	1,6
Бром	68,0	одноэлектронная связь	11,6
Иод	91,0		

* S. Sugden. J. Chem. Soc., 1177, 1924.

Таблица 16

Значения атомных восприимчивостей и инкременты
некоторых простейших связей*

	$\chi_A \cdot 10^6$
Водород	—2,93
Углерод	—6,00
Азот	
в открытых цепях	—5,57
в кольцах	—4,61
в моноамидах	—1,54
в диамидах и имидах	—2,11

Продолжение табл. 16

	$\chi_A \cdot 10^6$
Кислород	-4,61
связанный с атомом углерода	+1,73
в карбоксильной группе	-3,36
Фтор	-11,5
Хлор	-20,1
Бром	-30,6
Йод	-45
Сера	-15,0
Фосфор	-26,3

Инкременты для некоторых простейших связей имеют следующие значения:

	$\lambda \cdot 10^6$		$\lambda \cdot 10^6$
>C=C<	+5,5	C_I^{**}	-0,24
>C=C-C=C< 	+10,6	C_{II}^{**}	-3,1
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-$	+4,5	C_{III}^{**}	-4,0
$-\text{N}=\text{N}-$	+1,8	>C-Cl	+3,1
$-\text{N}=\text{O}$	+1,7	>C-Br	+4,1
$C_{\text{третичн}}$	-1,29	>C-J	+4,1
$C_{\text{четвертичн}}$	-1,54	$\text{>C}\begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \text{Cl} \end{smallmatrix}$	+1,4

* В. Клемм. Магнетохимия, ч. III. ГНТИ, 1939; В. Н. Кондратьев. Структура атомов и молекул. Изд-во АН СССР, М., 1946, стр. 291.

** C_I соответствует положению в ароматическом соединении углеродного атома, принадлежащего к одному кольцу, C_{II} и C_{III} — атомам, входящим одновременно в состав двух и трех колец соответственно. Знак минус указывает на диамагнетизм, знак плюс — на парамагнетизм.

Таблица 17*

Полярные (индукционные) константы σ^* Тафта

Заместитель	σ^*	Заместитель	σ^*
$(\text{CH}_3)_3\text{N}^+$	+5,3	$\text{Cl}_3\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-$	+1,188
NO_2	+3,9	F CH_2-	+1,10
CH_3SO_2	+3,7	$\text{HOOC}-\text{CH}_2-$	+1,05
CN	+3,6	ClCH_2-	+1,05
F	+3,1	$\text{HOOC}-\text{CO}=\text{CH}-$	+1,012

Продолжение табл. 17*

Заместитель	σ^*	Заместитель	σ^*
Cl	$\pm 2,9$	BrCH ₂ —	$\pm 1,000$
COOH	$\pm 2,9$	CF ₃ CH ₂ —	$\pm 0,92$
Br	$\pm 2,8$	Cl—CH=CH—	$\pm 0,900$
CCl ₃	$\pm 2,65$	Cl ₂ CH—CH=CH—	$\pm 0,882$
CF ₃	$\pm 2,6$	C ₆ H ₅ OCH ₂ —	$\pm 0,850$
C ₆ H ₅ O	$\pm 2,38$	JCH ₂ —	$\pm 0,85$
J	$\pm 2,36$	N \equiv C—(CH ₂) ₂ —	$\pm 0,80$
F ₂ CH	$\pm 2,05$	C ₆ H ₅ CH(OH)—	$\pm 0,765$
CH ₃ OOC	$\pm 2,00$	CH ₂ =CH—	$\pm 0,653$ ($\pm 0,40?$)
Cl ₂ CH	$\pm 1,940$	C ₆ H ₅ OCO—N $\begin{matrix} \diagup \text{CH}_2\text{—CH}_2\text{—} \\ \diagdown \text{CH}_2\text{—CH}_2\text{—} \end{matrix}$	$\pm 0,70$
(CH ₃) ₃ N ⁺ CH ₂	$\pm 1,90$	O $\begin{matrix} \diagup \text{CH}_2\text{—CH}_2\text{—} \\ \diagdown \text{CH}_2\text{—CH}_2\text{—} \end{matrix}$	$\pm 0,67$
O ₂ N—CH=CH	$\pm 1,704$	CH ₃ —CO—CH ₂ —	$\pm 0,60$
CH ₃ CO	$\pm 1,65$	C ₆ H ₅ —	$\pm 0,600$
HO	$\pm 1,55$	HOCH ₂ —	$\pm 0,555$
CH ₃ O	$\pm 1,45$	CH ₃ OCH ₂ —	$\pm 0,520$
C ₆ H ₅ —C \equiv C	$\pm 1,35$	O ₂ N(CH ₂) ₂ —	$\pm 0,50$
R—C \equiv C	$\pm 1,30$	C ₂ H ₅ —	$\pm 0,100$
CH ₃ SO ₂ CH ₂	$\pm 1,32$	CH ₃ CH ₂ CH ₂ —	$\pm 0,115$
NCCH ₂	$\pm 1,30$	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ —	$\pm 0,125$
H	$\pm 0,490$	CH ₃ CH ₂ CH(CH ₃)—	$\pm 0,130$
C ₆ H ₅ —CH=CH	$\pm 0,410$	CH ₂ $\begin{matrix} \diagup \text{CH}_2\text{—CH}_2\text{—} \\ \diagdown \text{CH}_2\text{—CH}_2\text{—} \end{matrix}$ CH—	$\pm 0,15$
(C ₆ H ₅) ₂ CH	$\pm 0,405$	(CH ₃) ₃ C—CH ₂ —	$\pm 0,165$
Cl(CH ₂) ₂	$\pm 0,385$	CH ₂ $\begin{matrix} \diagup \text{CH}_2\text{—CH}_2\text{—} \\ \diagdown \text{CH}_2\text{—CH}_2\text{—} \end{matrix}$	$\pm 0,18$
CH ₃ —CH=CH	$\pm 0,360$	CH ₃ $\begin{matrix} \diagup \text{CH}_2\text{—CH}_2\text{—} \\ \diagdown \text{CH}_2\text{—CH}_2\text{—} \end{matrix}$	$\pm 0,190$
CF ₃ —(CH ₂) ₂	$\pm 0,32$	CH ₂ —CH ₂ $\begin{matrix} \diagup \text{CH}_2\text{—CH}_2\text{—} \\ \diagdown \text{CH}_2\text{—CH}_2\text{—} \end{matrix}$ CH—	$\pm 0,200$
N \equiv C—(CH ₂) ₂	$\pm 0,30$	C ₂ H ₅ $\begin{matrix} \diagup \text{CH}_2\text{—CH}_2\text{—} \\ \diagdown \text{CH}_2\text{—CH}_2\text{—} \end{matrix}$ CH—	$\pm 0,210$
C ₆ H ₅ —CH ₂	$\pm 0,215$	CH ₃ $\begin{matrix} \diagup \text{CH}_2\text{—CH}_2\text{—} \\ \diagdown \text{CH}_2\text{—CH}_2\text{—} \end{matrix}$	$\pm 0,225$
CH ₃ —CH=CH—CH ₂	$\pm 0,13$	(C ₂ H ₅) ₂ CH—	$\pm 0,24$
CF ₃ —(CH ₂) ₂	$\pm 0,12$	CH ₂ $\begin{matrix} \diagup \text{CH}_2\text{—CH}_2\text{—} \\ \diagdown \text{CH}_2\text{—CH}_2\text{—} \end{matrix}$	$\pm 0,26$
C ₆ H ₅ —CH(CH ₃)	$\pm 0,11$	CH ₂ —CH ₂ —	$\pm 0,26$
$\begin{matrix} \text{CH}_2 \\ \diagdown \\ \text{CH} \\ \diagup \\ \text{CH}_2 \end{matrix}$	$\pm 0,11$	(CH ₃) ₃ SiCH ₂ —	$\pm 0,26$
C ₆ H ₅ —(CH ₂) ₂	$\pm 0,080$	(CH ₃) ₃ C—CH(CH ₃)—	$\pm 0,28$
N \equiv C—(CH ₂) ₄	$\pm 0,06$	(CH ₃) ₃ C—	$\pm 0,300$
C ₆ H ₅ —CH(C ₂ H ₅)	$\pm 0,04$		
C ₆ H ₅ —(CH ₂) ₃	$\pm 0,02$		
CH ₃	0,000		
CH ₂ $\begin{matrix} \diagup \text{CH}_2\text{—CH}_2\text{—} \\ \diagdown \text{CH}_2\text{—CH}_2\text{—} \end{matrix}$ CH—CH ₂	$\pm 0,06$		
CN(CH ₂) ₅	$\pm 0,06$		

* В. А. Пальм, Усп. химии, 30, 1075, 1961.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Азиды карбоновых кислот
 перегруппировки 568—570
 сохранение оптической актив-
 ности 569, 570
 разложение 574
- Азокомпонент 503
- Азосочетание 502—504
 азуленов 532
 относительные скорости 504
- Азулен 107, 532
 нитрование 532
 основность 533
 присоединение металлоорганических
 соединений 533
 распределение электронной плот-
 ности 531
 свойства 531—533
 спектры УФ 532, 533
 строение 631
 сульфирование 532
- Азулены 465, 529—533
 замещение
 нуклеофильное 532, 533
 радикальное 532
 электрофильное 533
 получение 529—531
 реакция азосочетания 532
 ацилирования 532
- Акриловая кислота 443
 нитрил, см. Акрилонитрил
 присоединение
 брома 237
 бромистого водорода 246, 247,
 285
- Акрилонитрил 294
 в реакциях
 диенового синтеза 522
 цианэтилирования 276
 присоединение
 бромистого водорода 246
 свободных радикалов 382, 383
- Акролен, распределение электронной
 плотности 106, 107
- Активный комплекс 127, 129, 160, 205,
 394, 396, 402, 471
- Акцептор 57
- Алициклические
 системы, реакции отщепления
 213—217, 219
 углеводороды, теплоты образова-
 ния 663
- Алкиланилины, перегруппировка 585,
 586
- Алкилариловые эфиры, перегруппировка
 586—590
- Алкилбензилбромиды, влияние замести-
 телей 90
- Алкилбензолы
 теплоты образования 663
 электрофильное замещение 482, 489,
 490
- Алкилгалогениды 142
 алкоголиз 130, 131, 135, 136
 в перегруппировке Арбузова 579—
 582
 в реакциях Фриделя—Крафтса 504,
 505
 гидролиз 130—136, 139, 202, 205, 206
 механизм 131—136
 скорости 132, 133
 дипольные моменты 668
 длины связей 676
 отщепление НХ 205—209, 211, 212
 реакции с металлами 363—367
 с щелочами 197, 200
- Алкилирование
 ароматических соединений 504, 505
 парафинов олефинами 312—317
- Алкилирующие реагенты
 электрофильность 654
- Алкилйодиды
 реакции с металлами 363, 365—367
 реакционная способность 79
- Алкил-кислородное расщепление слож-
 ных эфиров 418, 421, 422
- Алкилфениловые эфиры, перегруппиров-
 ка 589, 590
- Алкильные радикалы
 изомеризация 605
- Алкины, см. Ацетиленовые углеводоро-
 ды
- Алкоголи, см. Спирты
- Алкоголиз 268, 269
 алкилгалогенидов 130, 131, 135, 136
 трифенилгалондметанов 154—159
- Аллил
 бромид 282, 287, 288
 таутомерные превращения 623
 галогенид, в реакциях нуклеофиль-
 ного замещения 137
 йодид, реакционная способность 364
 катон 137

- β -нафтиловый эфир, перегруппировка 587
фениловые эфиры 586—590
перегруппировка 495, 587, 588
фенол
получение 587, 588
производные 495
хлорид 272, 282
гидролиз 137, 139
хлорзамещенные 138
Аллильное положение 167, 238
Альдегидо-кетонная перегруппировка 547
Альдегидоспирты, кольчато-цепная таутомерия 647, 648
Альдегиды
декарбонилирование 607—610
конденсации 84, 328—334
 α , β -ненасыщенные, нуклеофильное присоединение 274
перегруппировка Шмидта 571—575
реакционная способность 83, 84, 320—322, 336, 571, 574
фотохимическое разложение 367, 368
Альдиольная конденсация 328—330
Амидины 577
Амидо-имидольная система 577
Амиды карбоновых кислот
водородные связи 63
перегруппировки 568—571
получение 423, 563—568, 574
Амилгалогениды, скорость гидролиза 202
Аминогруппа, основные свойства 82, 83
 α -Аминопиридин 653
Аминосульфокислоты 601
Амины
алициклические 549—552
ароматические
нитрование 598, 599
основность 82, 481
сульфирование 600, 601
водородные связи 63
дипольные моменты 561, 674
окиси 59, 60
получение при перегруппировках 568, 570, 576
Ангидриды карбоновых кислот
ацилирующие агенты 424—426, 506
реакции со спиртами 417
Анетол 443
Анизол
ацилирование 506
хлорирование 499
Анилин, бромистоводородная соль 55
гомологи, синтез 586
диэлектрическая постоянная 116
йодирование, механизм 499
константы ионизации 113
основные свойства 481
получение из хлорбензола 515
распределение электронной плотности 102—104, 480, 481
реакции электрофильного замещения 472, 473, 482, 494, 601
солянокислая соль 585
строение 82
сульфирование 494, 601
ядерный магнитный резонанс 46, 47
Анионоидные реагенты, см. нуклеофильные реагенты
Анионотропные перегруппировки 591—593
Анионотропные превращения 623, 624, 647, 651
влияние радикалов 633
механизм 633, 634
Антиоксиданты 285, 287
Антиподы оптические 17—20, 26
Антрахинон
сульфирование 493
Антрацен 108, 462
кратности связей 457
межатомные расстояния 455, 456
строение 108
Арилазокарбоновокислые соли для синтеза металлоорганических соединений 384
Арилазотриарилметаны
разложение 380
Арилдиазоацетаты
разложение 380, 381, 474, 475
Арилдиазогидрат 442, 474
Арилдiazония
борфторид, разложение 389, 390
хлорид
азосочетание 532, 585
относительные скорости распада 515
разложение 381—384, 386, 389, 391, 396, 443
реакция с ферроценом 534
Арилгалогенамины, перегруппировка 582, 583
Арилгидроксилламины, перегруппировка 592, 593
Арилнитроамины, перегруппировка 598—600
Арилнитрозамины, перегруппировка 583, 584
Арилсульфаминовые кислоты, перегруппировка 600, 601
Ароматические системы
гетероциклические 458—462
конденсированные 456, 457
небензойные 520—535
Ароматические соединения 454—535
азосочетание 502—504
относительные скорости 504
алкилирование 504—506
ацилирование 506
валентное состояние углерода 73
галоидирование 499—501
механизм 500, 501
соотношение изомеров 486, 490, 492, 493
дипольные моменты 672, 673
замещение, см. Замещение в ароматическом ряду
меркурирование 506, 507
нитрование 482—489, 495—499
влияние пространственных препятствий 490
механизм 495—499

- относительные скорости 487
- соотношение изомеров 488—491
- пространственные факторы и копланарность молекул 517—520
- распределение электронной плотности 105, 106, 480, 481
- рентгенографический анализ 42
- сравнение реакционной способности 533
- сульфирование 494, 501, 502
 - соотношение изомеров 486, 490
- теплоты образования 663
- Ароматические углеводороды
 - дипольные моменты 672
 - конденсированные
 - межатомные расстояния 455, 456
 - кратность связей 456, 457
 - основные свойства 120
 - реакции алкилирования 122
 - теплоты образования 663
 - характеристические частоты в спектрах комбинационного рассеяния света 674
- Ароматичность
 - гетероциклов 458—462
 - понятие 457, 458
 - трехчленных соединений 466, 467
 - условия 462—466
- Асимметрический атом углерода 17, 19, 20
 - нуклеофильное замещение 139—149, 151—153, 541
 - радикальное замещение 169, 170
 - электрофильное замещение 178—182, 184—188, 190—192
- Атомная восприимчивость 43, 677, 678
- Атомность, или связанность 75, 76
- Атомные рефракции 30, 665
- Атропизомерия 27
- Ацетали, гидролиз 423, 424
- Ацетальдегид 83, 84, 321
- Ацетамид 83, 85, 106
- Ацетилацетон
 - водородная связь 65
 - константа енолизации 644
- Ацетилен
 - дипольный момент 668
 - длины связей 457, 676
 - кратность связей 457
 - присоединение 250, 271
 - строение 73, 76
 - теплоты образования 663
- Ацетилендикарбоновая кислота 236, 248, 281
 - диметиловый эфир 251—253, 272, 279—281
 - соли 280
- Ацетиленовая (тройная углерод-углеродная) связь 665
 - длина 676
 - парахор 677
 - характеристические частоты
 - в ИК спектрах 674
 - в спектрах комбинационного рассеяния света 684
 - электронное строение 73
 - энергия 73, 664
- Ацетиленовые соединения
 - дипольные моменты 669, 673
 - присоединение
 - водорода 249—251
 - галоидоводородов 225, 229, 236, 248, 249, 251—253
 - солей тяжелых металлов 270—272
- Ацетиленовые углеводороды
 - дипольные моменты 668
 - теплоты образования 663
- Ацил-кислородное расщепление сложных эфиров 418—421
- Ацетон
 - бромирование 625—627, 632
 - дипольный момент 670
 - йодирование 629, 630
 - константа таутомерного равновесия 643
 - прототропия 626, 627
- Ацетоуксусный эфир
 - водородная связь 65
 - выделение изомеров 621
 - константа таутомерного равновесия 643
 - строение 619, 621
 - таутомерия 621, 622, 644
 - реакции 526, 620, 621, 654, 655
- Ацилирование
 - азуленов 532
 - ароматических соединений 506
 - спиртов 424—427
- Ацилирующие агенты 424—427
 - электроотрицательность 425, 426, 654
- Ацилоиновая перегруппировка 548
- Байеровское напряжение 151
- Бекмановская перегруппировка 563—568
- Бензальдегид 465
 - в реакциях
 - Виттига 325
 - Кювенегеля — Кляйзена 330, 331
 - Перкина 331, 332
 - присоединения 323
 - нитрование 486
 - перегруппировка Шмидта 574, 575
 - получение 598
- Бензидиновая перегруппировка 593—598
- Бензил, превращения 548
- Бензилариловый эфир, перегруппировка 590
- Бензил
 - галогениды
 - нуклеофильное замещение 132, 137—139
 - электрофильное замещение 486—488, 490
 - хлорид 486—488, 490, 505
 - гидролиз 132, 139
- Бензиловый спирт
 - реакция с азобензолом 598
 - этерификация 415

- Бензилтриалкилсульфониевые соединения
 перегруппировка Соммеле 601—603
 Бензильная перегруппировка 548, 549
 Бензоиновая конденсация 333, 334
 Бензойная кислота 416, 525, 563
 дизамещенные, амиды 577, 578
 замещенные
 гидролиз и этерификация 419—421, 427—429
 иминоэфиры 577
 меркурирование 507
 нитрование 486, 489
 реакция Шмидта 572, 573
 уравнение Гаммета для замещенных и незамещенных 430—432, 434
 Бензойное кольцо
 термодинамическая устойчивость 458
 Бензойный альдегид, см. бензальдегид
 Бензол 487, 488, 501, 533
 аддукт с AgClO_4 120
 ароматичность 457
 восстановление HJ 552, 553
 дипольный момент 33, 672
 длины связей 454, 455
 замещенные
 дипольные моменты 33—35, 672
 распределение электронной плотности 480—484
 комплексы с HCl 121
 основные свойства 115, 116
 предельные структуры 94
 распределение электронной плотности 106—108
 реакция с карбенами 403
 строение 454—457
 теплота образования 663
 факторы парциальных скоростей при реакции фенилирования 476
 формула Кекуле 11, 94, 454, 455
 Лешмида 10
 Чичибабина 75
 фотохимическое присоединение хлора 282
 характеристические групповые частоты в спектрах комбинационного рассеяния света 674
 экзальтация молекулярной рефракции 30
 эффективные заряды 103, 104
 Бензотрифторид 481
 арилирование 478
 дипольный момент 33, 672
 нитрование 486
 ориентация 481
 Бензофенон 465
 оксим 567
 производные
 получение 590, 591
 Бирадикалы 298, 340, 349, 350
 метилен 356, 403
 промежуточные 562
 Борнеол
 перегруппировка Вагнера 553
 получение 553, 554
 Борфторид арилдиазония, см. Арилдиазония борфторид
 присоединение, см. Галогены, присоединение
 1-Бромадамантан
 гидролиз 150, 151
 Бромбензол 475, 476, 478, 486—488, 490—493, 501
 замещенные
 относительные скорости замещения 512
 Бромирование
 ароматических соединений 486, 490, 493, 500
 ацетона 625—627, 632
 N-бромсукцинимидом 442, 443
 Бромистый водород
 присоединение
 радикальное 285—289
 электрофильное
 к ацетиленовым соединениям 251—253
 к хлористому винилу 241—243
 к этиленовым соединениям 240—243, 245—247
 1-Бромнорборан
 гидролиз 150, 151
 Бромониевые соединения 235
 α -Бромпиридин 492
 N-Бромсукцинимид
 бромирующий агент 442
 1-Бромтриптицен
 гидролиз 150
 Бутадиен
 в диеновом синтезе 263—265
 индексы свободных валентностей 105
 моноокись 259
 полимеризация 305, 306
 порядок связей 105
 присоединение 259—263, 442
 распределение электронной плотности 107
 реакции с галоидоводородными кислотами 84
 теплота образования 662
 Бутан
 изомеризация 559
 парахор 35
 теплота образования 662
 Бутил
 бромиды 559
 гидролиз 134, 136, 150, 151, 157
 изомеризация 559
 хлорирование 612
 галогениды
 дипольные моменты 668
 скорости гидролиза 200, 202, 203
 хлориды, гидролиз 133—135, 202
 Бутилены
 дипольные моменты 668
 полимеризация 298—300
 теплоты образования 662
 Бутиловые спирты

- дипольные моменты 669
в реакциях этерификации 415
Вагнера — Мейервейна перегруппировка 553, 554
Валентность 11, 70
металлов 5
парциальная (остаточная) 260
углерода 6, 11, 75
Вальденовское обращение 139—149, 153
Ван-дер-ваальсовы радиусы элементов 675
Взаимное влияние атомов 13—15, 76—85, 93
в бензольном кольце 87, 88
Ветивазулен 529, 530
Винил
бромистый 237, 272
галоидный, в реакциях присоединения 484
хлористый 77, 483
присоединение бромистого водорода 241—243
структурно-электронная формула 244
Винилология 85
Винилсульфоны
нуклеофильное присоединение 273, 274
Винная кислота 17, 19
Виноградная кислота 18
Виттига перегруппировка 578, 579
Водородная связь, см. Связь
Вольфа перегруппировка 561—563
Галоид, присоединение
к ацетиленовым соединениям 225, 229, 236, 249, 272
к сопряженным системам 259—263
к этиленовым соединениям 224—239, 272, 273, 282—285.
Галоидангидриды, ацилирующие агенты 426, 427, 506
Галоидбензолы, электрофильное замещение 483, 486, 487, 488, 490, 493, 499—501
Галоидзамещенные кислоты, константы ионизации 80, 81
Галоидирование
ароматических соединений 486, 490, 492, 493, 499—501
предельных углеводов 163, 168
этиленовых соединений 440
Галоидные алкилы, см. Алкилгалогениды
Галоидводороды 559—561
отщепление 205—209, 211, 212
присоединение
к ацетиленовым соединениям 248, 249, 251—253
к галоидным винилам 484
к диенам 84
к этиленовым соединениям 15, 89, 228, 240—249
Реакции со спиртами 152
Гексаарилэтаны
диссоциация на радикалы 341—343, 347
Гексазамещенные этаны 344, 347
степень диссоциации 342, 343
Гексафенилтетразан 351
Гексафенилэтан
константы диссоциации 343, 347
степень диссоциации 342, 343
теплоты диссоциации 341, 343, 346
энергия диссоциации 346
Гетерополярная связь, см. Связь
Гетероциклические соединения 533
ароматичность 458—462
длины связей 676
Гибридизация электронных облаков 71—75
Гидразобензол 596—598
монозамещенные 594, 597
образование 597, 598
парадейтерированный 595
перегруппировка 593
1, 3-Гидридное перемещение 556—558
Гидроксамовые кислоты
перегруппировка 568, 570
производные
перегруппировка 568, 569
Гидроксилamines, перегруппировка 591—593
Гидролиз
алкилгалогенидов, см. Алкилгалогениды
ароматических эфиров
сложных эфиров
кислотный 417—423
константы σ 434
пространственное влияние заместителей 433, 436—438
скорость 434
щелочной 422—424
хлористого бензила 132
Гиперконъюгация (сверхсопряжение) 90
Гипотеза Тиле 260
Гомеополярная (ковалентная) связь, см. Связь
Гомолитическое замещение, см. Замещение гомолитическое
Двойственная реакционная способность 91—93, 635—642, 651—654
отличие от таутомерии 656—659
таутомерных веществ 651—654
факторы, влияющие на нее 654—656
Двуххлористый арилодоний, перегруппировка 583
Дегидрирующее действие хлористого алюминия 446
Дегидробензол (циклогексадиенин, или «арин») 515—517
Демьяновская перегруппировка 549—553
Диазоамино-аминоазоперегруппировка 584, 585
Диазоаминобензол 584, 585
строение 658, 659
Диазоацетаты
разложение 380, 381, 390, 395, 396
Диазогидраты 502, 503
Диазогруппа 512, 513
Диазокетоны, свойства 562, 563
Диазокомпонент 503, 504

- Диазометилкетоны 563
 превращения 561—563
- Диазометод Несмеянова (метод двойных диазониевых солей) 384—389
- Диазосоединения
 алифатические 380, 404—406
 ароматические 380—390
- 4, 4'-Диаминобифенил, см. Бензидин
- Диарилгалогенониевые соли, разложение 390—393
- Диастереомеры 19
- Дибензолванадий 535
- Дибензолмолибден 535
- Дибензолхром 534, 535
- Дибромкарбен 466
- Дибромстильбен 225, 249
- Дибромантарная кислота 225, 231, 232, 234, 285
- Дивинил, см. Бутадиен
- Дигалоидкарбены 407—409, 466
- Диены 263, 265
- Диеновый синтез 263—265
- Диенофилы 263, 265
- α -Дикетоны, таутомерия 621, 622
- Дильса — Альдера реакция 263—265
- Диметиланилин 503
 копланарность 517, 518
 сульфирование 601
- Диметилмалеиновая кислота, Na-соль
 присоединение галоида 226
- Диметилловый эфир 32, 33, 57
 дипольный момент 669
 оксониевые соединения 57
- Динамическая изомерия, см. Изомерия
- Динамический эффект сопряжения 83, 95, 106, 508, 509
- Динитробензолы 6
 дипольные моменты 34, 35, 672
 замещенные 513
 нуклеофильное замещение 509, 510
- Дипольные моменты 31—33, 54, 89
- Алкилбензолов 81
- Альдегидов 35, 74, 670, 671
- Аминов
 алифатических 671
 ароматических 35, 672, 673
- Ароматических соединений 672, 673
- Галогеноводородов 667
- Галоидных соединений
 ароматических 33, 34, 672, 673
 ацетиленовых 669
 диеновых 669
 предельных 668, 669
 этиленовых 33, 669
- Гетеролитических соединений 673
- Кетонов 74, 670, 672
- Кислот 671, 672
- Нитросоединений
 алифатических 671
 ароматических 34, 35, 672, 673
- Производных кислот 671
- Простых эфиров 32, 33, 669
- Различных соединений алифатического ряда 671, 672
- Связей 667, 669
- Сложных эфиров 34, 671, 672
- Спиртов 669
- Углеводородов
 алифатического ряда 668
 ароматического ряда 33, 34, 672, 673
- Фенолов 672, 673
- Циклических эфиров 669, 670
- Циклокетонов 670
- Дисперсия оптического вращения 47, 48
- Дифенил 462, 476
 производные 470, 474, 475, 593
 оптические изомеры 25—27
- Дифенилазота окись 352, 353
- Дифенилбромония соли 389, 390, 393
- Дифенилйодония
 борфторид 390, 391
 йодид 390
 соли с хлоридами тяжелых металлов 393
 хлорид 390, 391
- Дифенилпропиомезитилен
 енолаты 637—640
 цис-транс-изомерия 637, 638
- Дифенилхлорония соли 389, 390, 393
- 1, 2-Дифенилэтан
 энергия разрыва связи C—C 345
- α , α -Дифенилэтилен 296, 297, 303, 493
 в реакции Виттига 324
- Дифенилэтилен, см. Стильбен
- Дихлорэтилен (цис-транс-) 20, 33, 67, 68, 282
- Дициклопентадиенилжелезо, см. Ферроцен
- Дициклопентадиенил
 получение 533
- Дициклопентадиенильные производные
 электронная структура 534
- Диэлектрические постоянные 31, 32
- Растворителей 116
- Диэтиловый эфир 9
 дипольный момент 669
 оксониевые соединения 58, 459
- Длина связи 42, 61, 67, 676, 677
 ацетиленовой 676
 в ароматических соединениях 454, 455
 водородной 62
 простой углерод-углеродной 42, 67, 679
 углерод — фтор 42, 676
 этиленовой 454
- Донор 57
- Енолы, устойчивость 627, 628
- Зависимость между длинами связей и их кратностью 456
- Зайцева правило отщепления 206
- Заместители (или ориентанты)
 классификация 467
 I рода 467—469, 480—482, 484—486, 489, 491
 II рода 467—469, 481, 483, 486—489
- Замещение
 в бензольном кольце 454—520
 правила ориентации 467—469
 теория 469—471
 типы 471
 в небензольных ароматических системах 520—533

- в α , β -ненасыщенных карбоновых соединениях 443
 гидроксила на галонд 151—153
 правила 151, 152
 гомолитическое, см. Замещение гомолитическое
 классификация 129, 130
 нуклеофильное, см. Замещение нуклеофильное
 понятие о переходном состоянии 126—129
 при асимметрическом атоме углерода 139—149
 правила 143, 148, 149
 у насыщенного атома углерода 126—193
 у ненасыщенного атома углерода 440—452
 электрофильное, см. Замещение электрофильное
 Замещение гомолитическое 29, 130, 471
 в бензольном кольце 471—478, 500, 507
 влияние пространственных препятствий 477
 роль полярных факторов 478
 соотношение изомеров 475—477
 понятие 163
 у насыщенного атома углерода 163—170
 стереохимия 168—170
 у ненасыщенного атома углерода 442—444, 449
 Замещение нуклеофильное 129, 471
 в алифатическом ряду 130—163, 197, 199, 200, 444
 бимолекулярный механизм 130—137, 142, 143, 149, 153, 155, 162
 влияние заместителей 183
 влияние растворителей на механизм 132, 134
 влияние стерических факторов 132, 133
 зависимость механизма
 от структуры реагента 131, 132
 от электроотрицательности реагента 133, 134
 индукционный эффект 132
 карбониевый механизм 156, 157
 механизм прямого замещения 157
 мономолекулярный механизм 130—137, 142, 143, 146, 148, 149, 153, 154, 159—161, 163
 новые данные о механизме 153—163
 отношение между оптической активностью и механизмом 144, 145
 при асимметрическом атоме углерода 139—149
 правила 143, 148, 149
 пространственные затруднения 138, 149—151
 пространственное протекание 139—149, 151, 152
 в зависимости от механизма 143—145, 148, 149
 эффект сольватации 158, 159
 в азуленах 532, 533
 в аллилгалогенидах 137, 138
 в бензилгалогенидах 137
 в бензольном кольце 471, 508—517
 бимолекулярный механизм 511—514
 характерные особенности 514
 введение гидроксила 509—512
 водорода 508—511, 515
 галогена 511—516
 идущее через стадию дегидробензола 515—517
 мономолекулярный механизм 514, 515
 нитрогруппы 518, 519
 роль пространственных факторов 517
 в тропилиевом ядре 527, 528
 в циклоалканах, механизм 149—151
 обозначение механизмов 130
 роль пространственных факторов 149—151
 стереохимия 139—149, 151, 152
 у этиленового атома углерода 440—452
 Замещение электрофильное 129, 130
 в алифатическом ряду 170—193
 бимолекулярный механизм 181, 183, 185, 187—192
 влияние заместителей на механизм 189
 влияние структурных факторов 182—184
 кинетика 181, 182, 192
 мономолекулярный механизм 188, 189, 192
 стереохимия 180—182, 185—188, 190—192
 в азуленах 532, 533
 в бензольном кольце 469—471, 479—507
 азосочетание 495, 502—504
 алкилирование 495, 504—506
 ацилирование 506
 влияние заместителей на соотношение изомеров 482—493
 влияние условий реакции 492, 493
 галогенирование 479, 485, 486, 492, 494, 499—501
 механизм 499—501
 индукционный эффект 487—489
 кинетический изотопный эффект 479, 480
 копланарность молекул 517
 меркурирование 506, 507
 механизм 479, 480, 485, 493—495
 нитрование 482—485, 488, 490, 492—499
 механизм 493—499
 скорость 485, 487, 488, 496
 ориентация 467—469
 роль динамических факторов

- 482—484
роль размера вступающего заместителя 490
роль статических факторов 480—484
соотношение орто-параизомеров 489—492
сульфирование 479, 485, 486, 493—495, 501, 502
типы реакций 493
в ряду металлоорганических соединений 179—193
в ферроцене 533, 534
в цикlopентадиенил-анионе 520—523
у ненасыщенного атома углерода 448—452
механизм 446, 450—452, 484, 485
стереохимия 446—452
- Замещение и отщепление**
факторы, влияющие на соотношение реакций 203—206
- Изобутилен** 237, 238, 306, 307, 316, 317, 445
механизм полимеризации 298—300
получение 586
присоединение 493
теплота образования 662
хлорирование 440
- Изомеризация** 506
внутримолекулярная 604
парафиновых углеводородов 559—561
понятие 603, 604
- Изомерия**
геометрическая (*цис*-, *транс*-) 19, 20, 91
динамическая, см. Таутомерия
оптическая 17, 19, 20, 68
- Изомеры** 8
поворотные 21
- Изопрен** 260
- Изопропилбензол**, см. Кумол
- Изомеризация** 560, 561
- Изопропил**
бромид
отщепление бромистого водорода 203, 204
скорость гидролиза 132
хлорирование 612
галогениды
гидролиз 131, 134
хлорид
в реакциях нуклеофильного замещения 133
- Изостильбен**, изомеризация 285
- Изоцианаты**, получение при перегруппировках 569
- Имидоэфиры** 577
- Имидазол** 460
- Ингибиторы** 285, 442
- Индекс свободной валентности** 103, 105
- Инден** 114
- Индукционное влияние** 80, 103
алкильных групп 81, 90
- Индукционные (полярные) константы**
Тафта 678, 679
- Индукционный эффект** 80, 81, 89, 95, 485, 487—489
закон затухания 436
отрицательный 80, 81, 481
положительный 80, 81
- Инкременты простых связей** 678
- Интермолекулярные перегруппировки**
в ароматическом ряду
нуклеофильные 591, 593, 598, 599
электрофильные 583—585, 590, 591
- Интрамолекулярные перегруппировки**
в алифатическом ряду 576, 577, 580
в ароматическом ряду
нуклеофильные 591—603
электрофильные 583, 587, 590
- Интрамолекулярный переход** 570, 571
- Ионизационные потенциалы** 78, 81, 233
хлорзамещенных углеводородов 81
- Камфен**, получение 553, 554, 556
- Камфенгидрат**, получение 553
- Камфеновая перегруппировка** (перегруппировка Наметкина) 554—556
- Камфора**, синтез по Тищенко 554
- Карбены** 403—407, 524
реакции с галогенидами элементов 404—407
- Карбанион** 575, 576, 578
- Карбоний-ион** 416, 420, 538—541, 545, 550, 551, 559, 566, 597
мостиковый 556
неклассический 538—545, 552, 556, 557, 560, 573
- Карбонильная группа**
влияние радикалов на реакционную способность 320—324
дипольный момент 74, 75
дисперсия оптического вращения 48, 49
открытие 49
переход в карбоксильную 563
строение 74, 75
- Карбонильные соединения**
галоидирование 625—627, 630, 631
катодное восстановление 378, 379
нуклеофильное присоединение 317—334
в присутствии катализаторов 327—334
механизм 318—320
радикальное присоединение 334—336
стереохимия реакций присоединения 325—327
- Карбоновые кислоты** 111, 425, 426
азиды, см. Азиды карбоновых кислот
амиды, см. Амиды карбоновых кислот
ангидриды, см. Ангидриды карбоновых кислот
влияние строения на силу 79
водородные связи 63
галоидзамещенные
константы ионизации 80
галоидирование 627
константы диссоциации 79, 80, 324
перегруппировка Шмидта 571, 572

- переход от низших к высшим 561—563
 реакции с меркаптанами 416
 ω-хлорзамещенные
 константы диссоциации 79, 80
 этерификация 414—417
 эфиры, см. Сложные эфиры карбоновых кислот
 Катализ кислотный и основной 121, 122
 Катион арилдиазония 514
 Квантовые числа, 68, 69
 Кекуле, вклад в создание структурной теории 11, 12
 Кетен 562
 Кетилы 334—336
 Кето-енольные системы
 выделение таутомеров 621
 прототропия 625—633
 равновесие 642—647
 Кетоксимы, несимметричные 564
 Кетоны
 дипольные моменты 670
 α, β-ненасыщенные
 нуклеофильное присоединение 274
 перегруппировки 571, 572, 574
 скорости реакций присоединения 323, 324
 фотохимическое разложение 356, 367, 368
 Кетонспирты
 кольчато-цепная таутомерия 647, 648
 Кислотно-основное равновесие, влияние диэлектрической постоянной растворителя 116, 117
 Кислоты 108—110, 117, 118
 влияние растворителя на силу 111, 112
 константы ионизации 112—114
 Льюиса 117—120, 506, 524, 591
 очень слабые 113, 114
 константы ионизации 114
 по Бренстедту 628
 сила 122
 сильные 173
 сопряженные 109, 110, 112, 114, 115, 629
 Кляйзена перегруппировка 586—590
 Кнунянца перегруппировка 571
 Ковалентная связь, см. Связь
 Ковалентные радиусы
 элементов 675
 Кольчато-цепная таутомерия 647—651
 Комбинационное рассеяние 38—40
 π-Комплексы 120, 121, 248, 252, 255, 271, 272, 374, 397
 при присоединении галоидов 228, 229, 235
 Конденсация
 альдольная 328, 329
 бензоиновая 333, 334
 Кляйзена 329—332
 Кновенагеля 330
 Перкина 329, 331
 Константы
 диссоциации, см. Константы диссоциации
 енолизации 643, 644
 полярные Тафта 435
 пространственные Es 438
 этерификации 415
 Константы диссоциации
 галоидуксусных кислот 80
 гексаарилэтанов 342, 343
 динитрофенолов 87
 карбоновых кислот
 влияние заместителей 79, 80
 индукционное влияние 324
 нитрофенолов 87
 оксикислот 64
 фенолов 87
 Конформация молекул 21—23
 Конформационный анализ 21, 22
 Координационная связь, см. Связь
 Копланарность ароматических молекул 462, 517—519
 Коричная кислота 266, 282, 285, 487
 производные 443
 эфир
 нуклеофильное присоединение 274
 реакции со свободными радикалами 383, 384
 Коронен 455, 456
 Крегинг углеводородов
 изомеризация 604
 Кротоновая кислота 237
 реакция со свободными радикалами 382
 Ксантогеновые эфиры
 термическое разложение 220—222
 Ксилолы
 дипольные моменты 34, 672
 теплоты образования 663
 Коттон-эффект
 кривые 48
 Кумол (изопропилбензол) 114, 490
 изомеризация 560, 561
 Курциуса перегруппировка 563, 565, 568—571
 Лиат-ионы 110, 111
 Лионий-ионы 110, 111
 Льюиса кислота 117—120, 506, 524, 591
 Лоссеня перегруппировка 568—571
 Магнийорганические соединения
 в реакциях электрофильного замещения 171, 172
 реакции в присутствии CoCl_2 605, 606
 электролиз 378, 379
 Магнитная восприимчивость 43—45
 атомная 43
 молекулярная 43, 44
 Малеиновая кислота
 в реакциях радикального присоединения 283—285
 модель по Стюарту—Бриглебу 67, 68
 окисление по Вагнеру 254
 присоединение
 брома 225, 231, 232, 234
 галоида 272, 273
 солей ртути 266
 Малоновая кислота
 в реакции с тропоний катионом

- 526
галогидирование 627
этиловый эфир 329, 330
Межатомные расстояния 666, 667
Ментил хлористый
отщепление HCl 219
l-Ментилловые эфиры α -броммеркур-
фенилуксусной кислоты 169, 170, 180,
181, 185
Меркурирование ароматических соедине-
ний 506, 507
Металлкетилы 334—336
парамагнитность 335
Металлоорганические соединения
гомолитические реакции, инициируе-
мые катализаторами 398—401
обменные реакции с металлами 361,
362
разложение
термическое 358—362
фотохимическое 362, 363
реакции электрофильного замеще-
ния 171, 172
синтез с помощью
диазосоединений и двойных ди-
азониевых солей 384—389
карбенов 404, 405, 407, 408
солей галогенония 390—393
электролиз 377—380
Металлоцены 61, 62
Метан 13, 14, 51, 52, 54, 55, 66
модель Стюарта—Бриглеба 66
теплота сгорания 662
формула Лошмидта 10
хлорирование 163
Метил
бромистый 132, 155, 156
йодистый 363, 364, 366
хлористый
ионизационный потенциал 81
Метилкетоны
нуклеофильное присоединение 323,
324
Метилтрифенилфосфоран 324, 325
Метиловый спирт 62, 114
водородная связь 62
дипольный момент 669
Метод
изотопный 416
криоскопический 114
молекулярных орбит 99—105
Несмеянова (двойных диазониевых
солей) 384—389
Уотерса 384, 389
Фриделя—Крафтса
восстановительный 534
электронных пар 93—95
2-Метоксициклогексилмеркурхлориды
цис-, транс-изомеры 187
Миграция
ацетильной группы 557, 558
водорода 556, 557
метоксигрупп 557, 558
Модели Стюарта—Бриглеба 23, 24, 26,
66—68
Молекулярная магнитная восприимчи-
вость 43, 44
Молекулярная поляризация 31
Молекулярные
диаграммы 102, 103
перегруппировки, см. Перегруппи-
ровки
Муравьиная кислота 9, 562
взаимодействие с диазокетонном 562
водородная связь 63
константа диссоциации 80, 81
Муравьиный альдегид (формальдегид)
89, 320—322, 440
гидратная форма 322
нуклеофильное присоединение 321,
322
Мутаротация тетраметилглюкозы 632
Напряжение
Байеровское 151
конформационное 151
Натрийацетоуксусный эфир 92, 93, 620,
621
Нафталин 462, 476
дипольный момент 673
межатомные расстояния 455
порядок связи 104, 456, 457
строение 108
теплота образования 663
Нафтолы 527, 585
перегруппировки 589
Нейтроннография 43
Неофила производные 605—608
Непредельные углеводороды, см. Этиле-
новые углеводороды
Нитрилы карбоновых кислот
дипольные моменты 671
 α , β -ненасыщенных, нуклеофильное
присоединение 274
Нитроамины, перегруппировка 598—600
Нитроанилины 533, 598—600
перегруппировка 598—600
Нитробензол 6, 475, 597
аминирование 510
гидроксילирование 508, 509
дипольный момент 481, 672
замещение
гомолитическое 472, 476—478
нуклеофильное 508—510
электрофильное 481, 483, 486,
487, 501
меркурирование 507
нитрование 486, 487, 501
Нитрование
азуленов 532
ароматических соединений 482—492,
495—499
влияние пространственных пре-
пятствий 490
механизм 495—499
относительные скорости 487
соотношение изомеров 488—491
непредельных углеводородов 443
предельных углеводородов 163—167
Нитрозамины, перегруппировка 583,
584
Нитрозодиметиланилин, сопряжение 87,
88
Нитрозометиланилин, перегруппировка
584

- Нитроний-ион 119
доказательство существования 496
механизм нитрования 496—498
образование 496, 498
- Нитрофенолы 477, 485, 509
водородные связи 64
дипольные моменты 672
кислотность 86
константы диссоциации 87
таутомерия 87
- Нитрохлорбензолы
гидролиз 511, 512
реакционная способность 87
строение 512
- Нитрующие агенты 443, 599, 600
- Нуклеофильное замещение, см. Замещение нуклеофильное
- Нуклеофильное присоединение, см. Присоединение нуклеофильное
- Нуклеофильные (анионотропные) перегруппировки 591—593
- Нуклеофильные реагенты 118, 132, 198, 204, 256, 443, 444, 525—528, 533, 592, 593
сила 122, 123
- Окись
изобутилена 256, 258
мезитила 238
пропилена 256
оптически активная полимеризация 310
циклопропена 258
этилена 256, 258
- Оксальдегиды, перегруппировка 548
- Оксикетоны, перегруппировка 548
- Оксимы, перегруппировка 563—568
- Оксониевые соединения 57, 459, 577
- Оксониевый катион 566, 592
- Олефины, см. Этиленовые соединения
- Ориентанты
классификация 467
I рода 467—475, 480—482, 484, 489, 503, 505, 508, 509, 515, 517
II рода 467—472, 475, 478, 481, 483, 484, 487—489, 503, 508, 512, 515
- Ориентация 467—469
типы 467, 468
- Ориентация и копланарность молекулы 517—520
- Ортосемидин, производные 593, 594
- Основания 108—110, 118
влияние растворителей на силу 111, 113
константы ионизации 113
Льюиса 118—120
очень слабые 114—116
по Бренстедту 628
сила 122
сильные 173
сопряженные 109, 110, 113, 629
- Отщепление
бимолекулярный механизм 197—200, 204—207, 209, 210, 212, 217, 219
в алициклических системах 213—217, 219
влияние концентрации реагента 203
влияние основности реагента 204, 205
влияние полярности растворителя 205, 206
мономолекулярный механизм 200—208
направление 206—213
правило
Гофмана 207, 219
Зайцева 207, 208, 219
роль пространственных факторов 210—212
стереохимия 213—220
хлористого водорода 219
- Отщепление и замещение, факторы, влияющие на соотношение этих реакций 203—206
- Парамагнитный резонанс 44, 45
- Парасемидины, производные 593, 594
- Парафины, см. Предельные углеводороды
- Парахор 35
атомные и структурные величины 680
влияние изомерии 35, 36
- Парциальная (остаточная) валентность 260
- Пауля принцип 68, 69
- Перегруппировки
алкиланилинов 585, 586
алкил-арильных эфиров 586—590
аллил-арильных эфиров 586—590
альдегидо-кетонная 547
амидинов 577, 578
Арбузова 579—582
зависимость механизма от строения радикала 580
ацилоиновая 548, 549
бензидиновая 593—598
Бекмана 563—568
зависимость скорости от строения эфиров 567, 568
механизм 566, 567
особенность 564, 565
бензильная 548, 549
Вагнера (Мейервейна) 553, 554
в алифатическом ряду 538—582
в ароматическом ряду 582—603
Виттига 578, 579
Вольфа 561—563
сохранение конфигурации 563
гидроксиламинов (Бамбергера) 592, 593
Гофмана 563, 565, 568—571
двухлористого арилйодония 583
Демьянова 549—553
диазоаминосоединений 584, 585
иминоэфиров 577, 578
Кляйзена 586—590
Кнунянца 571
Курциуса 563, 565, 568—571
Лоссеня 568—571
Наметкина (камфеновая перегруппировка) 554—556
нитроаминов 598—600
нитрозоаминов 583, 584
пинаколиновая 539—541
механизм 539, 540

- стереохимия 540, 541
ретропинаколиновая 541—547
 неклассический катион
 образование 542, 543, 545
 устойчивость 543, 544
свободных радикалов 603—614
 в газовой фазе 603—605
 в растворе 605—614
 характерные особенности 613, 614
сложных эфиров фенолов 590, 591
Соммеле 601—603
Стивенса 575—577, 603
N-сульфаминовой кислоты 600, 601
Фриса 590, 591
хлораминов 582, 583
Шмидта 563, 565, 569, 571—575
- Перекиси
 ароматические, термическое разложение 371—376
 ацетила 368, 369, 371, 398, 399
 бензоила 285, 373—375, 396, 475, 477, 611
 диацилов
 реакции с циклоолефинами 163
 термическое разложение 368—371, 394, 395, 399, 613
 как катализаторы 286, 288, 290—293, 307
 α-нафтола 376
- Перекисный эффект 286
- Перенос реакционного центра 88
- Переходное состояние 127—130, 133, 142, 143
 в реакциях
 нуклеофильного замещения 508, 509, 511
 электрофильного замещения 434, 436, 472, 473, 479, 482, 483, 491
 понятие 126—129
 энергия 127, 128
- Перкарбонаты, термическое разложение 376, 377
- Перфторолефины 276—279
- Перфторпропилен 294, 295
- Пинаколиновая перегруппировка 539—541
- Пинаколиновые галоидопроизводные 541
- Пинаколиновый спирт 220, 541
 дегидратация 553
- Пинаколины 539, 540
- Пинакона бромгидрин 539, 540
- Пинаконы циклические 541
- Пинен
 изомеризация 554
 перегруппировка 553, 554
- Пиперидин 512, 513
- Пиразол, ароматичность 460
- Пирен
 межатомные расстояния 455, 456
 теплота образования 663
- Пиридин
 ароматичность 459, 460
 дипольный момент 673
 нуклеофильное замещение 510
 реакционная способность 90, 533
 электрофильное замещение 459, 460, 476, 477, 492, 501
 эффективные заряды 102, 103
- Пиридоны, двойственная реакционная способность 653
- Пиррол 458, 460
- Подтипы связей 29
- Показатель преломления 30
- Полимеризация
 изобутилена 298—300
 оптически активная 310
 стереорегулярная 308—310
 стирола 301—306
 этиленовых углеводородов 298—312
 влияние строения на способность к полимеризации 306—308
 радикальный механизм 310, 311
- Полимеры
 атактические 308, 309
 изотактические 308, 309
 синдиотактические 309
 стереорегулярные 308, 309
- Поляризуемость
 молекулы 31
 связей 505
 в хлорвинильных металлоорганических соединениях 642
- Полярная связь, см. Связи
- Полярность
 связи 77, 78
 чередующаяся 469, 470, 488
- Полярные (индукционные) константы
 Тафта 678, 679
- Порфилин 462
- Порядок связи 103, 105, 456, 457
- Потенциал ионизации 78, 233
 хлорзамещенных углеводородов 81
- Правило
 аддитивности 436
 Бельштейна 468
 Бренстеда 433
 Гофмана 207, 210, 211
 Зайцева 206—209, 211, 212, 219, 220
 Крама 327
 Марковникова 14, 15, 88, 240—243, 248, 285, 287, 290
 Несмеянова—Борисова 450
 отщепления 209
 Хюккеля 464
 Эльтекова 441
- Предельные структуры 94, 96, 97, 106
- Предельные углеводороды
 алкилирование 312—317
 галоидирование 163, 164, 168
 изомеризация 559—561
 нитрование 163, 164, 166
 реакция Фриделя—Крафтса 446
 спектры комбинационного рассеяния света 39
 сульфохлорирование 163, 164
 теплоты образования 662
- Присоединение
 бромистого водорода 241—243, 245—247, 251—253
 «аномальное» 246, 247
 водорода
 к ацетиленовым соединениям

- 249—251
 к диеновым соединениям 259
 воды к этиленовым соединениям 241
 галоидов 282—285
 к ацетиленовым соединениям 225, 236, 249
 к диеновым соединениям 259—263
 к этиленовым соединениям 224—231, 233—239, 272—273
 галоидоводородов
 к ацетиленовым соединениям 251—253
 к галоидным винилам 241—243, 484
 к этиленовым соединениям 15, 228, 240—249
 гидрид-иона 597
 йодистого метила 580
 к азуленам 533
 кислорода к этиленовым соединениям 255
 кислот к этиленовым соединениям 241
 к карбонильным соединениям 317—336
 к α -окисям 256—259
 к тропоний-иону 527
 солей тяжелых металлов
 к ацетиленовым соединениям 270—272
 к этиленовым соединениям 241, 265—270
 влияние строения олефина 266
 влияние условий реакции 266
 механизм 266—270
 хлорноватистой кислоты 15
 щелочных металлов 295—298
 Присоединение нуклеофильное
 к ацетиленовым соединениям 272, 279—281
 к карбонильным соединениям 317—334
 в присутствии катализаторов 327—334
 механизм 318—320
 стереохимия 325—327
 к фторзамещенным олефинам 276—279
 к этиленовым соединениям 272—279
 Присоединение радикальное
 альдегидов 292, 293
 бисульфитов и тиолов 289, 290
 бромистого водорода 285—288
 стереохимия 288, 289
 галоидов 282—285
 стереохимия 283—285
 галоидпроизводных углеводов 290—292
 кетонов 292, 293
 к карбонильным соединениям 334—336
 к непредельным соединениям 282—295
 направление реакций 293—295
 спиртов 292, 293
 Присоединение электрофильное 442
 галоидов
 аномальное 238, 239
 к ацетиленовым соединениям 225, 236, 249
 кинетика реакции 229—231
 к олефиновым карбонильным соединениям 225, 226, 231—234
 к этиленовым соединениям 224—231, 233—239
 механизм 224—229
 стереохимия 231—236
 галогеноводородов
 к ацетиленовым соединениям 251—253
 к этиленовым соединениям 228, 240—249
 кинетика и стереохимия 248, 249
 Проекционные формулы
 по Германшену 22
 по Ньюмену 22
 Пропилбромид 203
 изомеризация 622, 623
 хлорирование 612
 Пропилен 51, 89, 102, 103, 237, 241, 285—287, 293, 294, 505
 дипольный момент 89, 240
 получение 605
 теплота образования 662
 Пропиоловая кислота, метиловый эфир 271, 281
 Простая углерод-углеродная связь
 длина 67, 454, 676
 расщепление 172
 характеристические частоты в ИК-спектрах 617
 электронное строение 72
 энергия 74, 664
 Пространственные препятствия 324, 427—429, 517—520
 факторы 432, 517—520
 Пространственный эффект 489, 490
 Прототропные превращения 578, 624—633, 647
 катализ 628—631,
 монокарбонильных соединений 625—628
 механизм 631—633
 Псевдомерия 652
 енолятов 636
 Радикалы
 алифатические, в газовой фазе 355, 356
 алкильные 605
 амила 605
 арилалкильные, перегруппировки 614
 ароматические, в газовой фазе 356
 в растворах, эстафетная передача 397, 398
 димеризация 356, 359, 360, 363, 369, 371, 374, 375, 377—380, 399, 401—403
 диспропорционирование 377—380
 дифенилпикрилгидразила 344, 351,

- 352, 361
дифенилазота 350, 351
изобутила 612
изопропила 612, 613
изомеризация 603
металлкетиллов 334—336, 340
металлоорганические 354
метила 605
одновалентного кислорода 340, 350, 353, 354
перекисные 604
пропила 603, 605
реакционная способность 401
с азотом 340, 350—353
свободные 44, 340—409
 в растворах 356—403
 изомеризация 605—614
 как кинетически независимые частицы 393—397
 «замороженные» 398
 обнаружение 343, 344
 перегруппировки 352, 603—614
 присоединение по кратным связям 382, 383
 строение 169
триарилметильные 341—348
 получение 344, 345
 причины устойчивости 165, 345—348
трифенилгидразила 351
трифенилметила 75, 340, 341, 344—347, 350, 352, 380
фенила 359, 360, 363, 373—376, 379—381, 383, 390, 391, 397, 400, 402
этила 605
Радикальное замещение, см. Замещение радикальное
Радикальное присоединение, см. Присоединение радикальное
Радикальные реагенты 57
Радиусы элементов
 ван-дер-ваальсовы 42, 66, 67, 678
 ковалентные 42, 66, 67, 675
Разложение органических солей тяжелых металлов 376
Распределение электронной плотности
 в ароматических соединениях 105, 106, 480, 481
 в молекулах 75, 105—107
 способы изображения 83
Растворители
 амфитропные 110, 111
 апротные 111
 влияние
 на положение кислотно-основного равновесия 116, 117
 на силу кислот и оснований 111, 112
 диэлектрические постоянные 116
 константы автопротолиза 111
 полярные 567
 протогенные 110
 протофильные 110, 111
 типы 110, 111
Рацемические соединения 18
Реакции
 азосочетания 495, 502—504, 518
 механизм 502—504
 относительные скорости 504
 алкилирования 122, 495, 526, 527, 534
 механизм 504—506
 амидирования 510, 534
 аминирования 510, 534
 арилирования 534
 ацилирования
 ароматических соединений 506
 непредельных соединений 444—446
 Вагнера 253—255
 Виттига 324, 325
 галоидирования
 ароматических соединений 479, 485, 486, 492—494, 499—501
 механизм 499—501
 предельных углеводов 163, 164, 168
 галоидных алкилов с металлами 363—367
 Гаттермана 383
 Гель — Фольгарда — Зелинского 627
 гидрирующего ацелирования, см. Реакция Неницеску
 гидроксирования 509, 510
 гидролиза 414—424
 Гомберга 384, 474
 дезалкилирования 505
 дейтерообмена 172—179
 декарбоксилирования серебряных солей 172
 декарбонилирования альдегидов 356, 367, 368, 607—610
 декарбонилирования кетонов 356, 367, 368
 Дильса — Альдера 263—265
 диспропорционирования радикалов 606
 замещения, см. Замещение
 Зандмейера 383
 Зелинского 458
 катализируемые кислотами и основаниями 121, 122
 кислотно-основные 119
 классификация 471
 Кновенагеля 330
 Кольбе 377
 Мейервейна 443
 меркурирования 506, 507
 металепсии 163
 металлирования 171
 Неницеску 445
 необратимые, понятие 126
 нитрования
 в ароматическом кольце 479, 485—488, 490, 492, 493, 495—499
 механизм 493—499
 предельных углеводов 163, 164, 166
 обмена, см. Замещение
 обратимые, понятие 126
 отщепления, см. Отщепление

- перезтерификации 423
 Перкина 329, 331
 Прилежаева 255
 присоединения, см. Присоединение
 расщепления 449
 расширения циклов, см. Перегруппировка
 Демьянова
 Реймера-Тимана 409
 симметризации 449
 с переносом реакционного центра 639, 645, 652, 653—656
 факторы, влияющие на нее 654—656
 сужения циклов, см. Перегруппировка
 Демьянова
 сульфирования 480, 485, 486, 492—495, 501, 502, 534
 механизм 501, 502
 теломеризация 312
 Тищенко 554
 «тропильирования» 525—528
 Фриделя — Крафтса 444—446
 циангидринная 319, 320
 цианирования 510
 цианэтилирования 119, 276
 Чугаева 220—222
 механизм 221
 этерификации 121, 414—417
 этерификации — гидролиза 414—417
 Резонанс «теория» 97, 98
 Резорцин
 гидроксильрование 508, 509
 получение 516
 Рентгенография 40—42
 Ретропинаколиновая перегруппировка 541—547, 553
 механизм 542
 синтетическое ускорение 545
 Рефракции
 атомные 30, 665
 молекулярные 30, 31
 Ряд электроотрицательности органических радикалов (ряд Хараша) 193
 Ряды Голлемана (ряды ориентирующей силы) 469
 Салициловый альдегид, водородная связь 64, 65
 Свободные радикалы, см. Радикалы
 Связи
 аксиальные 25
 ацетиленовые, см. Ацетиленовая связь
 водородные 55, 62—65, 154, 155
 внутримолекулярные 64, 65
 ее роль в реакции Чугаева 221, 222
 гетерополярные (электровалентные) 51, 53, 55, 58
 гомеополярные (ковалентные) 51, 52, 54—58
 длины 676, 677
 ион-дипольные 58
 ионные 52—54, 56
 ковалентные, см. гомеополярные
 координационные 52, 57, 58
 кратности 456, 457
 одноэлектронные 65
 подтипы 29
 поляризуемость 77—79, 83
 полярности 74, 75, 77, 79
 полярные 56
 порядок 103, 105, 456, 457
 простые 51, 52, 676
 семиполярные (полуполярные) 58—61, 74, 465
 сопряженные 82, 89—91, 93, 97
 типы 29, 53—68
 трехэлектронные 65, 66
 углерод — галонд 79
 углерод-углеродные, см. Простая углерод-углеродная связь
 углерод-углеродные двойные, см. Этиленовая связь
 углерод-углеродная тройная, см. Ацетиленовая связь
 характеристические частоты 674
 энергии, см. Энергии связи
 Семихиноны 353, 354
 Сидноны 461
 Синтетическое ускорение 542, 545
 Скорость
 изомеризации 603, 604
 замещения 603, 604
 химических реакций 126, 470, 496
 Сложные эфиры 414—423, 426, 504
 аммонолиз 423
 гидролиз
 кислотный 417—423
 щелочной 423, 424
 оксидов, перегруппировки 567
 фенолов 590, 591
 Соли бромония 389, 393
 йодония 390—393
 хлорония 389, 393
 Соммеле перегруппировка 601—603
 Сопряжение связей 82, 84, 89—93, 174, 175, 638—640
 Сопряженные системы 81, 82, 84
 межатомные расстояния 82
 планарность 85
 поляризуемость 82
 энергия образования 82
 Сопряжения эффект
 динамический 83
 статический 82, 83, 85, 89
 Спектроскопия 36—40
 Спектры
 инфракрасные 36—38, 63, 674
 комбинационного рассеяния света 39, 40, 63, 674
 ультрафиолетовые 36—38
 Спирановый ряд 541
 Спирты 197, 426, 481, 504, 561, 581
 ароматические 542, 543
 взаимное влияние атомов 79
 водородные связи 62
 вторичные, предел этерификации 415
 дипольные моменты 669
 зависимость предела этерификации от строения 415
 первичные, предел этерификации 415

- этерификация 414—417
- Статический эффект сопряжения 82, 83, 85, 89, 508, 509
- Стереоизомерия, см. Изомерия
- Сtereoхимическая теория (Вант-Гоффа и Ле-Беля) 13, 15—17
- Степень диссоциации гексаарилэтанов 341—343, 347, 348
- Стерические факторы 434
- Стильбен 266
- α -меркурированные производные 449
- присоединение
- радикальное 282, 285, 287, 295, 296
- электрофильное 225, 226, 250
- Стирол (фенилэтилен) 198, 237, 282, 289, 301—306, 441
- механизм полимеризации 301—306
- Сульфаминовая кислота, перегруппировка 441
- Сульффиновые кислоты, эфиры 60
- Сульфирование ароматических соединений 470, 494, 501, 502
- механизм 501, 502
- соотношение изомеров 486, 490
- Сульфониевые соединения 576
- Таутомерия 8, 618—640, 642, 645—651, 653
- диазометилкетона 563
- история 618, 619
- кето-енольная 619, 621, 622, 625, 631, 632, 635—637, 640, 645—647
- кольчато-цепная 647—651
- лактим-лактаманная 639
- определение 635
- отличие от двойственной реакционной способности 656—659
- треухглеродная 622, 624, 631
- трифенилпропиленов 624
- фенилированных Шиффовых оснований 624
- Таутомерия и изомерия 622
- Таутомерные превращения
- аллилбромидов 623
- анионотропные 623, 624, 647, 651
- влияние радикалов 633
- механизм 633, 634
- катионотропные 623
- прототропные 624—633, 647
- в монокарбонильных соединениях 625—628
- катализ 628—631
- механизм 631—633
- Таутомерные равновесия 642—647
- влияние растворителей 643, 644
- константы 643, 645
- Теория
- Беркенгейма 50, 51
- Бренстеда 108—117
- Льюиса 117—120
- мезомерии 95
- напряжения 22
- октетная 51—53
- переходного состояния 127, 129
- радикалов 8
- резонанса 95—98
- стереохимическая 13, 15—17
- типов (Жерара) 5, 6, 8, 9
- химического строения (А. М. Бутлерова) 6—9, 12—15, 27, 76, 98
- электронная 51, 52
- Теплоты
- диссоциации гексафенилэтана 341, 343
- образования
- алициклических углеводов 663
- алкилбензолов 663
- ароматических углеводов 663
- ацетиленовых углеводов 663
- диеновых углеводов 662
- предельных углеводов 662
- элементов 664
- этиленовых углеводов 662
- сгорания 28, 29
- Терпены
- в реакциях присоединения — отщепления 219—221
- перегруппировка Вагнера 553, 554
- Тетранитрометан, нитрующий агент 443
- Тетрафенилгидразин 350
- Тетрафторэтилен 276, 277
- Тетрахлорэтилен 55, 282
- Типы химических связей 28, 29
- Толан 249, 250
- Толуол
- гомолитическое замещение 472—476
- дипольный момент 33, 672
- основность 114
- распределение электронной плотности 480
- строение 108
- теплота образования 663
- электрофильное замещение 486—488, 490, 493
- эффективные заряды 102, 103
- Трансанулярные перегруппировки 556—558
- Треоряд 19
- Триазолы, ароматичность 460, 461
- Триптицен 515, 516
- Трифенилметил
- бромид 149, 154—156, 341
- хлорид 132, 154—161
- Тропилиевые соединения 523—529, 598
- перегруппировки 528, 529
- Тропилий-ион 108, 464, 525—529, 532, 533
- Трополон 464
- Тропан 464, 465
- Углеводород Чичибабина 349
- Углеводороды
- ароматические, см. Ароматические углеводороды
- ацетиленовые, см. Ацетиленовые углеводороды
- предельные, см. Предельные углеводороды
- этиленовые, см. Этиленовые углеводороды
- Углерод
- валентность 75

- валентные состояния 71—73
 Уксусная кислота 9, 116, 117
 амид, см. Ацетамид
 дипольный момент 671
 константа диссоциации 80, 81
 соли, скорость дейтерирования 174, 175
 этиловый эфир 84
 Уравнение
 Гаммета 183, 430—432
 Тафта 432—437
 Факторы
 Вант-Гоффа 496
 динамические 242, 482, 483
 парциальных скоростей 476, 487, 488
 статические 242, 243, 282, 283
 Фенантрен 457, 462, 494
 дипольный момент 673
 теплота образования 663
 Фенилалканы, перегруппировка 560, 561
 Фенилдиазоацетат, разложение 395—397
 Фенилдиазогидрат 475, 476
 Фенилирование 476, 477
 Фенил-катион 389—391
 Фенол
 аллиловые эфиры 495, 586—590
 ацилирование 426, 427
 константа диссоциации 86, 87, 96
 причина усиления кислотности 481
 электрофильное замещение 482, 485, 486, 489, 490, 499
 Фенолы
 аллиловые эфиры 495, 586—590
 дипольный момент 672, 673
 Ферроцен (дициклопентадиенилжелезо) 61, 463, 534
 электронная структура 534
 Формальдегид, см. Муравьиный альдегид
 Формулы
 Купера 9, 10
 Лошмидта 10, 11
 Фталонины 50, 462
 Фумаровая кислота 67, 68, 225, 231, 232, 234, 254, 266, 272, 283, 284
 Фуран
 аддукт с дегидробензолом 515, 516
 ароматичность 458, 459
 Характеристические частоты групп атомов 37, 40, 674
 связей 37—39, 674
 Хингидрон 61, 354
 Хинолин 563, 589, 590
 длины связей 104
 Хлораль 119, 322
 Хлоральгидрат 322
 Хлорангидриды 539
 как ацилирующие агенты 425, 426, 506
 Хлорбензол 33, 74
 дипольный момент 672
 нуклеофильное замещение 515, 516
 структурно-электронная формула 245
 электрофильное замещение 475, 476, 478, 486—488, 490, 491, 493, 496, 501
 эффективные заряды 102, 103
 β-Хлорвинилмеркурхлорид 92, 93, 447—452
 α-Хлорэтилбензол, гидролиз 145, 147, 201, 202
 Циангидринная реакция 319, 320
 Цианэтилированная реакция 119, 276
 Циклобутаны, изомерия 20, 23
 Циклогексадиены 458
 присоединение брома 263
 Циклогексан
 строение 23—25
 теплота образования 663
 Циклогексен 228, 254, 267, 270, 445, 458, 468
 Циклопентадиен
 гексахлорзамещенный 522
 дейтерирование 520, 522, 523
 присоединение брома 263
 Циклопентадиенил-анион
 ароматичность 463, 464
 реакционная способность 520—523, 533
 строение 108
 Четвертичные аммониевые основания, разложение 197, 207
 Четвертичные аммониевые соли 575, 576
 Чугаева реакция 220—222
 Шмидта реакция 563
 Экваториальные связи 25
 Экзальтация 30
 Электроноакцепторные реагенты, см. Электрофильные реагенты
 Электронография 42, 43
 Электронодонорные реагенты, см. Нуклеофильные реагенты
 Электроотрицательности атомов
 металлов 175
 разница 666, 667
 галоидов 490, 491
 элементов 77—79
 Электроотрицательные заместители 501, 508, 509, 514—516, 544, 567, 569, 576, 577
 в алифатическом ряду 174
 Электроположительные заместители 501, 508, 509, 544, 574
 Электрофильное замещение, см. Замещение электрофильное
 Электрофильное присоединение, см. Присоединение электрофильное
 Электрофильность
 алкилирующих реагентов 654
 ацилирующих реагентов 654
 Электрофильные (катионотропные) перегруппировки 582—591
 Электрофильные реагенты 57, 118, 443, 533, 539, 567
 сила 122, 123
 Эльтекова правило 441
 Энантиоморфные формы 18
 Энергия
 активации 126, 127, 129, 430, 439, 470, 471, 482, 491, 492
 при реакциях отщепления 215, 217
 диссоциации 126

- связей
 - в производных метана 665
 - в органических молекулах 666
- ионизации 78
- переходного состояния 127, 483, 484
- простой углерод-углеродной связи 168
- свободная 430, 470
 - изменение 126
- свободных радикалов 165, 166
- связей 29, 62, 63, 74, 664
 - кратных 664
 - ординарных 664
- сопряжения 97
- сродства к электрону 78
- сублимации 55
- углерод-водородной связи 168
- Этан 7, 67, 68, 72, 114, 456, 457
- энергия диссоциации 345
- Этерификация 414—417, 427, 428
 - бензойных кислот 427
 - влияние температуры 415
 - зависимость от электроотрицательности радикалов 417
 - константы 415
 - место разрыва связи 416, 417
 - механизм 414—417
 - орто-дизамещенных бензойных кислот 427, 428
 - предел 415
 - зависимость от строения спирта и кислоты 415, 433
 - уравнение равновесия 414
- Этерификация-гидролиз, пространственные препятствия 421, 427—429
- Этилен 55, 75, 292, 307, 310, 455—457
 - аддукт с PtCl_4 120
 - замещенные 441, 442
 - изомеризация 605
 - присоединение азотистой кислоты 493, 494
 - брома 223—225, 227, 235, 236
 - хлора 225
 - свободнорадикальная полимеризация 604
 - строение 72, 73, 455—457
 - формула Лошмидта 10
 - хлорирование, механизм 442
- Этиленовая связь
 - длина 454
 - поляризация 240, 241
 - свойства 119, 120
 - характеристические частоты 37, 38, 674
 - электронное строение 72, 73
 - энергия 74
- Этиленовые соединения
 - азосочетание 442
 - алкилирующие агенты 312—317, 505
 - ацилирование 441
 - галоидирование 440, 442
 - замещение 440—452
 - гомолитическое 449, 452
 - нуклеофильное 444, 452
 - радикально-цепной механизм 442
 - стереохимия 446—452
 - электрофильное 449—451
 - нитрование 442, 443
 - образование 197—222, 540, 551, 586, 589
 - окисление
 - гидроперекисями 255
 - перманганатом 253—255
 - основные свойства 120
 - полимеризация 298—312
 - присоединение
 - бисульфитов 289, 290
 - галоидов 224—231, 233—239, 272, 273
 - галоидоводородов 15, 228, 240—249
 - галоидопроизводных 290—292
 - кислорода 255
 - солей тяжелых металлов 241, 265—270
 - тиолов 289, 290
 - хлорноватистой кислоты 15
 - щелочных металлов 295—298
 - реакции
 - с карбенами 408
 - со свободными радикалами 375
 - Фриделя—Крафтса 444—446
 - спектры комбинационного рассеяния света 39
 - фторзамещенные 276—279
- Этиленовые углеводороды
 - алкилирование парафиновых углеводородов 312—317
 - ацилирование 441
 - галоидирование 440, 442
 - дипольные моменты 668
 - длина связей 676
 - теплота образования 662
- Эфиры
 - алкилфосфиновой кислоты 579, 580
 - аллиловые, гидролиз 421
 - бензойной кислоты 488, 489
 - α -броммеркурилукусусных кислот 182, 183, 188
 - простые 504
 - перегруппировки 564, 578, 579
 - сложные, см. Сложные эфиры
 - фенола 482
 - фосфористой кислоты, изомеризация 579—581
- Эффект
 - индукционный 80, 81, 89, 95, 485, 487—489
 - кинетический водородно-изотопный 502
 - Натана—Бэкера 90
 - Рамана 38
 - сопряжения
 - динамический 83, 95, 106, 508, 509
 - статический 82, 89, 95, 106, 508, 509
- Эффективные заряды 508, 509
- Ядерный магнитный резонанс 45—47
- Янтарная кислота 597
 - галогензамещенные 139
 - галоидирование 627
 - хлорангидрид, таутомерия 650, 651

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	3
ГЛАВА ПЕРВАЯ. ТЕОРИЯ ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ	5
Основные положения структурной теории	5
Возникновение и развитие теории химического строения (5). Проблема взаимного влияния атомов в молекулах (13)	
Стереохимическая теория	15
Понятие о конформации и конформационном анализе (20). Конформации алициклических соединений (22). Оптическая активность без асимметрического атома углерода (25).	
Современное состояние теории химического строения. Физические методы исследования органических соединений	27
Теплоты сгорания (28). Молекулярная рефракция (30). Дипольные моменты (31). Парахор (35). Спектроскопия (36). Комбинационное рассеяние света (38). Рентгенография (40). Электронография (42). Нейтронография (43). Магнитная восприимчивость (43). Парамагнитный резонанс (44). Ядерный магнитный резонанс (45). Дисперсия оптического вращения (47). Наблюдение отдельных молекул с помощью электронного микропроектора (49).	
Электронные представления в органической химии	50
Введение (50). Октетная теория (51). Типы химических связей (53)	
Квантовомеханические представления о строении электронной оболочки атома углерода	68
Электронное строение простых и кратных углерод-углеродных связей (71)	
Современные представления о химическом строении молекул и их реакционной способности	76
Квантовомеханические методы расчета молекул органических соединений (93). Способы изображения распределения электронной плотности в молекулах (106)	
Кислотно-основные свойства органических соединений	108
Теория протолитического кислотно-основного равновесия (теория Бренстеда) (109). Теория обобщенных кислот и оснований (теория Льюиса) (117).	
ГЛАВА ВТОРАЯ. ЗАМЕЩЕНИЕ У НАСЫЩЕННОГО АТОМА УГЛЕРОДА	126
Понятие о переходном состоянии	126
Классификация реакций замещения	129
Нуклеофильное замещение (130). Гомолитическое замещение (163). Электрофильное замещение (170).	
ГЛАВА ТРЕТЬЯ. РЕАКЦИИ ОТЩЕПЛЕНИЯ	197
Бимолекулярный механизм	197

Мономолекулярный механизм	200
Факторы, влияющие на соотношение реакций замещения и отщепления (203). Направление реакций отщепления (206). Стереохимия реакций отщепления (213). Реакция Чугаева (220).	
ГЛАВА ЧЕТВЕРТАЯ. ПРИСОЕДИНЕНИЕ К НЕНАСЫЩЕННЫМ СОЕДИНЕНИЯМ	223
Присоединение по кратным углерод-углеродным связям ($C=C$ и $C\equiv C$)	223
Электрофильное присоединение к ненасыщенным соединениям (224). Кинетика реакций электрофильного присоединения (229). Стереохимия реакций электрофильного присоединения (231). Влияние радикалов, связанных с ненасыщенными атомами углерода, на скорость реакций электрофильного присоединения (236). Присоединение к соединениям с сопряженными двойными углерод-углеродными связями (259). Нуклеофильное присоединение к ненасыщенным соединениям (272). Радикальное присоединение к ненасыщенным соединениям (282). Полимеризация олефинов (298).	
Присоединение по двойной углерод-кислородной связи	317
Механизм присоединения нуклеофильных реагентов (318). Радикальное присоединение по карбонильной группе (334).	
ГЛАВА ПЯТАЯ. СВОБОДНЫЕ РАДИКАЛЫ	340
Краткий исторический обзор (340).	
Триарилметильные радикалы	341
Причины образования и устойчивости свободных триарилметильных радикалов (345). Свободные радикалы с азотом и кислородом (350). О металлоорганических свободных радикалах (354). Свободные алифатические радикалы в газовой фазе (355). Свободные ароматические радикалы в газовой фазе (356).	
Свободные радикалы в жидкой фазе	356
Предположение о возникновении кратковременно существующих радикалов в растворах (356). Разложение металлоорганических соединений (358). Декарбонилирование альдегидов и кетонов (367). Термическое разложение перекисей диацилов (368). Термическое разложение ароматических перекисей (372). Разложение органических солей тяжелых металлов (376). Термическое разложение перкарбонатов (376). Разложение азо- и диазосоединений (380). Разложение ариазотриарилметанов (380). Разложение диазоацетатов (380). Разложение хлоридов арилдазониев (381). Разложение диазосоединений и двойных диазониевых солей, приводящее к образованию металлоорганических соединений (384). Разложение борфторидов арилдазония (389). Разложение диарилгалогениевых солей (390). Некоторые общие вопросы химии свободных радикалов в растворах (393). Реакции передачи идентичных радикалов в растворах [111] (397). «Замороженные» свободные радикалы (398). Гомолитические реакции металлоорганических соединений, инициируемые катализаторами (398). О различной реакционной способности одинаковых радикалов (401). Карбены (403).	
ГЛАВА ШЕСТАЯ. ЭТЕРИФИКАЦИЯ И ГИДРОЛИЗ	414
Механизм реакции этерификации	414
Кислотный гидролиз сложных эфиров	417
Бимолекулярный кислотный гидролиз, протекающий с разрывом связи ацил — кислород (419). Мономолекулярный кислотный гидролиз, протекающий с разрывом связи ацил — кислород (419). Мономолекулярный кислотный гидролиз, протекающий с разрывом связи алкил — кислород (421).	
Щелочной гидролиз сложных эфиров	422
Кислоты и их производные как ацилирующие агенты	424
Пространственные препятствия при реакции этерификации — гидролиза	427
Некоторые количественные закономерности зависимости реакционной способности от строения веществ. Разделение электронных и пространственных факторов	429
Уравнение Хаммета (430). Константы полярности заместителей для групп,	

непосредственно связанных с реакционным центром. Уравнение Тафта [8, 15—19] (432).	
ГЛАВА СЕДЬМАЯ. РЕАКЦИИ ЗАМЕЩЕНИЯ У НЕНАСЫЩЕННОГО АТОМА УГЛЕРОДА	440
Реакция Фриделя — Крафтса (444).	
О стереохимии реакций замещения у этиленового атома углерода	446
ГЛАВА ВОСЬМАЯ. ЗАМЕЩЕНИЕ В АРОМАТИЧЕСКОМ РЯДУ	454
Строение бензола	454
Понятие ароматичности	457
Небензoidные ароматические системы. Ароматические соединения, не содержащие бензольного кольца, но имеющие «бензoidную» электронную систему (458). Условия ароматичности молекул (462).	
Замещение в бензольном кольце	467
Теория замещения в бензольном кольце (469). Гомолитическое замещение в бензольном кольце (471). Электрофильное замещение в бензольном кольце (479). Отдельные реакции электрофильного замещения (493). Нуклеофильное замещение в бензольном кольце (508). Реакции нуклеофильного замещения, протекающие через стадию образования дегидробензола (циклогексадиенина) (515).	
Пространственные факторы. Ориентация в бензольном кольце и копланарность молекул	517
Реакционная способность небензoidных ароматических соединений	520
Циклопентадиенил-анион (520). Тропилий-катион (523). Азулены (529). Дициклопентадиенильные металлоорганические соединения (533). Дибензолхром (534).	
ГЛАВА ДЕВЯТАЯ. МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПЕРЕГРУППИРОВКИ	538
Перегруппировки в алифатическом ряду	538
Нуклеофильные перегруппировки в алифатическом ряду (538). Трансаннулярные перегруппировки (556). Электрофильные перегруппировки в алифатическом ряду (575).	
Перегруппировки в ароматическом ряду	582
Электрофильные перегруппировки в ароматическом ряду (582). Нуклеофильные перегруппировки в ароматическом ряду (591). Ароматические интрамолекулярные перегруппировки (593). Перегруппировки свободных радикалов (603).	
ГЛАВА ДЕСЯТАЯ. ТАУТОМЕРИЯ И ДВОЙСТВЕННАЯ РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ	618
Таутомерия	618
Возникновение и развитие понятия таутомерии (618). О границе между таутомерией и изомерией (622). Механизм и типы таутомерных превращений (623).	
Двойственная реакционная способность и таутомерия	635
Причины двойственной реакционной способности (635). Таутомерное равновесие (642). Кольчато-цепная таутомерия (647). Кольчато-цепная таутомерия альдегидспиртов и кетонспиртов (647). Кольчато-цепная таутомерия других соединений (649). Двойственная реакционная способность таутомерных веществ с сильно смещенным равновесием (651). Факторы, определяющие протекание реакции с переносом или без переноса реакционного центра (654). О методах, позволяющих отличить таутомерию от двойственной реакционной способности (656).	
ПРИЛОЖЕНИЯ	662
ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ	680