

Органическая химия

1

ADVANCED ORGANIC
CHEMISTRY

Reactions, Mechanisms,
and Structure

Third edition

Jerry March

Professor of Chemistry Adelphi University

A Wiley-Interscience Publication

John Wiley and Sons

New York • Chichester • Brisbane • Toronto • Singapore

Дж.Марч

Органическая ХИМИЯ

РЕАКЦИИ, МЕХАНИЗМЫ
И СТРУКТУРА

УГЛУБЛЕННЫЙ КУРС
ДЛЯ УНИВЕРСИТЕТОВ
И ХИМИЧЕСКИХ ВУЗОВ

В 4-х томах

1

Перевод с английского
канд. хим. наук З. Е. Самойловой
под редакцией
чл.-корр. АН СССР И. П. Белецкой



Москва «Мир» 1987

ББК 24.2

М 30

УДК 547

Марч Дж.

М30 Органическая химия. Реакции, механизмы и структура. Углубленный курс для университетов и химических вузов: В 4-х т. Т. 1. Пер. с англ.— М.: Мир, 1987.— 381 с., ил.

Современное учебное пособие для университетов и химических вузов, написанное известным американским химиком Дж. Марчем, отражает новейшие достижения химии в развитии теории и механизмов органических реакций. Широта охвата всех вопросов и литературы позволит рассматривать эту книгу как энциклопедическое издание по теоретической органической химии.

В т. 1 рассматривается строение органических соединений, включая стереохимию, а также даются общие представления о механизмах реакций — обычных и фотохимических.

Предназначена для научных работников, аспирантов и студентов химических специальностей.

М 1803000000-282 подписное издание
041(01)-87

ББК 24.2

Редакция литературы по химии

© 1985 by John Wiley & Sons, Inc.
All Rights Reserved.
Authorized translation from English language edition published by John Wiley & Sons, Inc.

© перевод на русский язык, «Мир», 1987

Предисловие редактора перевода

Органическая химия и особенно органический синтез развиваются на современном этапе столь бурно, что следить за развитием областей, не имеющих непосредственного отношения к собственным исследованиям, становится невозможным или чрезвычайно трудным. Любой активно работающий химик-органик вынужден затрачивать огромное количество времени и труда для того, чтобы быть в курсе событий. На него непрерывно обрушивается большой объем информации, касающейся новых концепций, новых данных по разного рода нестабильным частицам и интермедиатам, по кинетике, стереохимии и механизму самых разнообразных реакций, наконец, по новым реагентам, методам и приемам органического синтеза; синтезируется великое множество новых соединений, а среди них немало принципиально новых структур или сложных природных молекул, знакомство с которыми открывает новые горизонты. Даже только что написанные монографии существенно устаревают, прежде чем успевают увидеть свет; естественно, что в таких условиях учебники «стареют» также очень быстро. Конечно, существуют основы, изложение которых дается в каждом учебнике, но даже простое рассмотрение этого «классического» материала показывает, что многое неузнаваемо изменилось за последние десятилетия. Те реакции, которые еще недавно казались основными, отступают на задний план, а другие, еще недавно составлявшие предмет журнальной публикации, стали промышленно важными процессами или вошли в арсенал наиболее часто используемых методов синтеза. Происходит своеобразная переоценка ценностей. Отсюда возникают многие проблемы в преподавании и новые требования к учебным пособиям, чрезвычайно ощущается отсутствие учебника по органической химии повышенного типа, который можно рекомендовать не только студентам и аспирантам, но также исследователям, давно работающим в органических лабораториях, который поможет им в короткий срок ознакомиться с достижениями в различных областях органической химии, связать разнородный материал в одно целое, составить общую картину и даже представить «иерархию» проблем в органической химии. Именно такой книгой — учебником по органической химии повышенного

типа — является книга Дж. Марча, вышедшая в США третьим изданием, которое и переведено на русский язык.

Большинство учебников по органической химии можно разделить на два типа. К первому, «классическому» типу относятся такие, в которых материал излагается по классам органических соединений и лишь попутно поясняются механизмы рассматриваемых реакций. В некоторых из них изложению конкретного материала предшествует рассмотрение теоретических вопросов, касающихся природы химической связи, структуры органических соединений и некоторых проблем реакционной способности.

В других учебниках, где предполагается более углубленное изучение органической химии, материал обычно дается по типам органических реакций, и в них более детально освещаются вопросы, связанные с изучением структуры органических соединений, связи между строением и реакционной способностью, механизмы органических реакций. К числу таких учебников относится книга К. Ингольда «Структура и механизм в органической химии», издававшаяся дважды*. Книга К. Ингольда вобрала все достижения физической органической химии, накопленные к тому времени; она как нельзя лучше отвечала духу времени, необычно сильно интересу химиков-органиков к проблемам реакционной способности и механизмов органических реакций. Поэтому не удивительно, что на этой книге воспитывались несколько поколений химиков-органиков. Естественно, что за истекший период в органической химии произошли большие изменения. Они касаются не только накопления огромного экспериментального материала в различных областях, но и изменения отношения к отдельным областям химии, что, естественно, имеет объективные причины. Несомненно, что в настоящее время в центре внимания химиков-органиков находятся органический синтез и связанные с ним проблемы. Поэтому к учебнику для углубленного изучения органической химии на современном этапе предъявляются особые требования: он должен не только осветить фундаментальные вопросы, но и увязать их с современным органическим синтезом. Такого учебника на русском языке до настоящего времени, к сожалению, не было. Этот пробел, как мы надеемся, будет заполнен книгой Дж. Марча.

Книга состоит из двух частей: в первой рассматриваются вопросы химической связи, стереохимии, а также общие вопросы, касающиеся строения и свойств реакционноспособных

* На русский язык переведены оба издания: *Ингольд К.* Механизмы реакций и строение органических соединений. Пер. с англ. — М.: ИЛ, 1959; *Ингольд К.* Теоретические основы органической химии. Пер. с англ. — М.: Мир, 1973.

частиц (таких, как карбониевые ионы и карбанионы, свободные радикалы и карбены), проблемы кислот и оснований, структуры и реакционной способности и т. д.; во второй рассмотрены механизмы реакций замещения, присоединения, элиминирования, молекулярные перегруппировки и окислительно-восстановительные процессы. Чем же эта книга отличается от учебников подобного типа и что ее выделяет, ставит в особое положение? Это отличие состоит в самом современном уровне изложения материала, точном его выборе и большой широте охвата. Такого результата удалось достичь благодаря двум обстоятельствам. Во-первых, автор «пропустил через себя» необычайно большую информацию, касающуюся как общих вопросов органической химии, так и различных вопросов физической органической химии и органического синтеза, причем взял эту информацию непосредственно из первоисточников. Блестящая квалификация и прирожденный преподавательский дар позволили автору провести точную и четкую классификацию огромного материала и выбрать из него наиболее важные проблемы и наиболее современные и убедительные примеры. Удивительно точной, на наш взгляд, является также последовательность в изложении материала, пропорция между различными проблемами и вопросами, расстановка акцентов. Во-вторых, огромный охват материала оказался возможным благодаря найденному способу его изложения. Ведь автору удалось в сравнительно ограниченной по объему книге процитировать работы 15 000 ученых! Этот способ заключается в том, что после рассмотрения теории вопроса и всего, что касается определенного типа реакции, следуют хорошо классифицированные по типам нуклеофилов или электрофилов, уходящих или входящих групп конкретные примеры, хорошо демонстрирующие синтетическую значимость данной реакции и могущие в существенной мере служить справочным материалом по множеству вопросов. Примеров столь удачного сочетания богатства экспериментального материала и материала чисто учебного нельзя найти ни в одном другом учебнике. Приведем в качестве примера гл. 12 «Реакции электрофильного алифатического замещения»: здесь после рассмотрения механизмов S_E2 , S_Ei , S_E1 в общем виде, а также на примере реакций металлоорганических соединений и изотопного обмена в углеводородах, после рассмотрения влияния структуры и природы уходящей группы на скорость и механизм, приведенные со ссылками на основополагающие работы, даны конкретные реакции, классифицированные по типу электрофильного агента (протон, галоген, сера, углерод, металл в качестве электрофильного центра) и уходящей группы (металл, галоген и т. д.) и все это в различных сочетаниях.

Это позволило автору достаточно полно охватить материал

синтетической химии наряду с изложением учебного материала. Данный аспект хочется отметить особенно, поскольку часто реакции, выбранные в качестве модельных для изучения механизма, и условия их проведения, весьма далеки от тех, которые используются в реальной практике. В данном же случае удастся проследить за основными закономерностями определенного типа реакций и при этом сохранить все индивидуальные особенности конкретной реакции.

Для того чтобы проиллюстрировать глубину подачи материала и его уровень, достаточно сказать, что небольшой раздел по химии карбокатионов содержит данные о получении этих частиц в суперкислых средах, количественное описание их стабильности и проблемы неклассических карбокатионов.

Соотношение между теоретическим рассмотрением основных закономерностей реакций и конкретными их примерами хорошо иллюстрируется на примере реакций нуклеофильного замещения. Поскольку изучение именно реакций нуклеофильного замещения послужило основной моделью для выяснения влияния структуры на реакционную способность, не удивительно, что теории нуклеофильного замещения уделено в книге большое внимание, между тем как соотношение между «теорией» и «практикой» таково: 70 страниц занимает первая часть и 120 страниц — вторая, в которой даны примеры реакций с O, N, S, Hal, H и C в качестве нуклеофилов.

К достоинствам книги относится также и то, что автор последовательно использует номенклатуру ИЮПАК не только в названиях химических соединений, но и в названиях органических реакций. Имеются два приложения (о пользовании химической литературой и классификация реакций по типам синтезированных соединений) и прекрасная библиография, в которой достойное место занимают работы русских и советских ученых. Отметим, что русские работы, не переведенные на английский язык, автор старался прочесть в подлиннике, хотя, по его словам, это отнимало немало времени.

Итак, перед нами учебник современного типа, отражающий новейшие достижения органической химии во всех ее областях. Исключительно высокий научный уровень и широта охвата материала делают его полезным и как справочное пособие. Несомненно, что появление этой книги является событием в органической химии и может оказать существенное влияние на преподавание в химических вузах; она позволит резко сократить время для ознакомления с определенной областью или проблемой органической или физической органической химии, сделает сам процесс изучения органической химии увлекательным и интересным.

И. Белецкая

Предисловие автора к русскому изданию

Я с огромной радостью узнал о переводе моей книги «Органическая химия» на русский язык. Это для меня большая честь. С первых дней развития органической химии русские ученые вносили и вносят по сей день важный вклад в эту область знания. И хотя многие химики на Западе могут читать по-русски, большинство важнейших русских журналов переводится на английский язык и эти переводные издания легко доступны. Кроме того, советские химики периодически публикуют свои работы в зарубежных журналах на английском, немецком и других языках. Поэтому мы знакомы с замечательными работами советских химиков-органиков. В списке литературы, цитируемой в настоящей книге, читатель найдет много ссылок на работы советских авторов.

Я хочу выразить благодарность И. П. Белецкой и издательству «Мир», которые сделали возможным издание моей книги на русском языке, а также творчески работавшим переводчикам — З. Е. Самойловой и М. А. Родкину.

Гарден-Сити, Нью-Йорк
июль, 1986 г.

Дж. Марч

Джерри Марч — в настоящее время профессор Университета Адельфи в Гарден-Сити, Нью-Йорк, где работает с 1956 г. Диссертационные исследования были выполнены в Пенсильванском университете, где в 1957 г. получил степень доктора философии в области органической химии. В 1956 г. стал ассистентом профессора в Университете Адельфи, в 1960 г. получил должность адъюнкт-профессора, а в 1968 г. — профессора. В 1967—1968 гг. он работал приглашенным профессором в Страсбургском университете во Франции (ныне Университет Луи Пастера), в 1978 г. — в Королевском колледже в Лондоне, а в 1985 г. был командирован в Парижский университет. Ему принадлежит целый ряд работ по механизмам органических реакций. Помимо настоящей монографии написал еще три книги: «Проблемы органической химии» (1970 г.), «Общая химия» (1976 г. в соавторстве со Стейнли Уиндвером) и «Введение в общую, органическую химию и биохимию» (1984 г., в соавторстве с Фредериком Беттельхеймом). С 1977 г. является ассоциированным членом комиссии по физической органической химии Международного союза теоретической и прикладной химии (ИЮПАК); участвовал во всех ежегодных заседаниях этой комиссии, усилиями которой при участии Дж. Марча, помимо прочего, разработаны словарь терминов физической органической химии, систематическая номенклатура органических реакций и два типа систематических обозначений для механизмов реакций.

*Эта книга посвящается более чем
15 000 ученых, чьи имена упомянуты
в ссылках на литературу, а также
моей жене Беверли и нашим детям —
Гейл, Дэвиду и Джун*

Предисловие

Настоящее, третье издание книги отражает тот рост знаний в области органической химии, который продолжался с неослабевающей скоростью со времени опубликования второго издания. Все разделы дополнены появившимися в последнее время сведениями, практически на каждую страницу внесены те или иные изменения, от незначительных до существенных; добавлено более 5000 новых ссылок. В отличие от предыдущих изданий в третьем издании для описания химических превращений используются номенклатуры ИЮПАК (см. т. 2, ч. 2). Однако в целом структура книги не претерпела изменений, и третье издание построено по существу так же, как и второе. Подобно первым двум изданиям, настоящая книга является учебным пособием для углубленного изучения органической химии и может быть рекомендована студентам, уже получившим необходимую подготовку по органической и физической химии. В книге предпринята попытка равномерно осветить три основных аспекта в изучении органической химии: реакции, механизмы и строение. Студент, овладевший материалом, изложенным в данной книге, должен приобрести прочные знания современных основ органической химии и умение работать с оригинальной литературой. В книге не рассматриваются или лишь затрагиваются главные специальные разделы органической химии: терпены, стероиды, углеводы, белки, полимеризация, электрохимические реакции и т. п. По моему убеждению, к этим темам лучше обращаться либо сразу после первого года обучения, когда заложены необходимые основы, либо в ходе углубленного курса, но с помощью многих известных книг и обзоров, прекрасно написанных по каждому из упомянутых разделов.

Изложение материала построено в соответствии с типами реакций, с тем чтобы показать студенту, что несмотря на огромное число органических реакций, почти все их можно объяснить на основе сравнительно небольшого числа общих принци-

пов. Поэтому часть 2, посвященная реакциям и механизмам, подразделяется на десять глав, каждая из которых посвящена определенному типу реакций. В начале каждой главы рассматриваются основные механизмы, реакционная способность и ориентация, а затем следуют разделы, в которых обсуждаются конкретные реакции, их механизм и область применения. При описании реакций материал подразделяется на многочисленные разделы и подразделы, что, как известно, способствует лучшему усвоению материала студентами (см. т. 2, начало части 2). Методы получения соединений определенных классов (например, кетонов, нитрилов и т. д.) не рассматриваются все вместе в одном разделе, но с помощью специального указателя (приложение Б) можно найти все методы получения соединения любого типа. Для каждой реакции даются ссылки на периодический сборник «Органические синтезы» (Organic Syntheses), где студент может ознакомиться с конкретными примерами для большинства реакций.

В части 1, гл. 1—5, рассматривается строение органических соединений. Эти главы не только дают необходимую основу для понимания механизмов реакций, но и представляют самостоятельную ценность. Рассмотрение начинается с природы химической связи и включает главу о стереохимии. Затем следуют две главы (гл. 6 и 7), посвященные общим представлениям о механизмах реакций, обычных и фотохимических. Главы 8 и 9 части 1 дают дальнейшую основу для изучения механизмов реакций.

Помимо изучения реакций, механизмов и структуры органических соединений студенту следует ознакомиться с литературой по органической химии. Этому вопросу посвящено приложение А в т. 4, однако, по усмотрению преподавателя, этот материал можно пройти и в начале курса.

Очевидно, что, рассматривая предмет органической химии во всей его широте, включая строение, реакции и механизмы, невозможно разработать каждую тему достаточно глубоко. Но даже если бы это было возможно, вряд ли есть такая необходимость. Тем не менее студенты часто хотят продолжить углубленное изучение отдельных направлений. С этой целью читатель может обратиться к списку литературы, включающему соответствующие обзорные статьи и монографии, опубликованные начиная с 1960 г. В этом отношении данную книгу можно расценивать как руководство по специальной литературе, охватывающей все рассматриваемые области. Более того, поскольку в ходе обучения следует приучать студентов пользоваться первоисточниками, в книгу включено свыше 10 000 ссылок на оригинальные публикации.

Книгу можно использовать как основу одногодичного курса

для аспирантов или углубленных курсов для студентов, уже знакомых с основами органической и физической химии. Опуская отдельные разделы, можно также использовать ее для курса, рассчитанного на один семестр. Действительно, даже для одногодичного курса материала более чем достаточно, и поэтому ряд разделов можно пропустить, не нарушая целостности изложения.

Значительная часть включенного в книгу материала повторяет то, что содержится в начальных курсах органической и физической химии, но в большинстве случаев каждый вопрос рассматривается более глубоко и даются ссылки на оригинальную литературу, которых, конечно, нет в обычных учебниках. Мой опыт преподавания показал, что после первого года обучения студенты зачастую имеют весьма смутное представление о предмете, и повторение материала, систематизированного иным способом, очень полезно. Я надеюсь, что систематизация сведений по реакциям и механизмам, принятая в данной книге, послужит и хорошему запоминанию и пониманию предмета. Преподаватель по своему усмотрению может исключить те или иные главы, если материал, изложенный в этих главах, уже знаком студентам или содержится в других курсах, более глубоко рассматривающих данную область. К числу таких глав можно, в частности, отнести гл. 1, 4 и 7.

Хотя данная книга является учебным пособием, она представляет ценность и как источник ссылок на литературу. В части 2 содержатся сведения о механизмах около 590 реакций, сгруппированных и упорядоченных в зависимости от типа и от того, какие связи разрываются и образуются в ходе реакции. Представляет ценность также уже упоминавшийся перечень реакций, классифицированных по типу получаемого соединения (приложение Б), и ссылки для каждой реакции на сборник «Органические синтезы». Все это одинаково полезно и аспирантам, готовящимся к экзаменам, и химикам-органикам, ведущим исследования.

Я рад случаю выразить признательность за помощь многим химикам, которые были так добры, что прочли отдельные главы этой рукописи и прислали мне свои исключительно полезные отзывы и замечания. Я хочу поблагодарить профессоров Дж. Баннета, А. Бергшталера, Д. Крама, П. де Майо, Э. Илиела, Р. Гриффина, мл., Дж. Хэммонда, М. Кривой, Дж. Ландесберга, С. Муна, Дж. Ола, Дж. Пиментела, У. Сондерса, мл., К. Свейна, Р. Тафта, мл., У. Трахановски, Н. Турро, К. Уоллинга и Р. Уистара, прочитавших те или иные главы в первом или втором изданиях; Б. Джарвиса и К. Бантона, прочитавших всю рукопись второго издания; М. Дойля, читавшего рукопись третьего издания, и К. Уиберга, оказавшего

огромную помощь в подготовке третьего издания. Кроме того, хотелось бы выразить благодарность многим коллегам из Университета Адельфи, так или иначе мне помогавшим, среди которых Ф. Беттельхейм, Д. Дэвис, С. Гольдберг, Р. Халлидэй, Дж. Ландесберг, С. Милстейн, С. Мун, Д. Опалецки, Р. Рудман, А. Систи и С. Уиндвер. Исключительно ценной была помощь д-ра Гольдберга при подготовке указателей с использованием компьютеров. Особой благодарности заслуживает д-р Т. Гоффман и другие редакторы издательства «John Wiley & Sons» за их искусную работу по превращению сырой рукописи в законченную книгу. Я также очень признателен всем читателям, которые прислали мне свои замечания или сообщили о допущенных в предыдущих изданиях ошибках. Подобные письма всегда можно только приветствовать.

Гарден-Сити, Нью-Йорк
сентябрь 1984 г.

Джерри Марч

Часть 1

Книга состоит из 19 глав: гл. 10—19 составляют часть 2, непосредственно посвященную органическим реакциям и их механизмам, а гл. 1—9 можно рассматривать как введение к части 2. Первые пять глав касаются строения органических соединений, в них обсуждаются типы химических связей, важные для органической химии, трехмерная структура органических молекул, строение частиц, в которых валентность углерода меньше четырех. В гл. 6—9 рассматриваются вопросы, которые помогают составить основу для понимания материала, излагаемого в части 2: кислоты и основания, фотохимия, соотношение между структурой и реакционной способностью; здесь обсуждаются в общем виде механизмы реакций и способы их установления.

Локализованная химическая связь

Локализованную химическую связь можно определить как связь, в которой электроны поделены между двумя и только двумя ядрами. В гл. 2 будет рассмотрена *делокализованная связь*, в которой электроны поделены между более чем двумя ядрами.

1.1. Ковалентная связь [1]

Волновая механика базируется на фундаментальном принципе, согласно которому электроны ведут себя как волны (например, известна дифракция электронов), и, следовательно, для них можно записать волновое уравнение, точно так же как волновыми уравнениями можно описать световые, звуковые и другие волны. Уравнение, которое служит математической моделью электронов, известно как *уравнение Шрёдингера*; для одноэлектронной системы оно имеет вид

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - V) \psi = 0$$

где m — масса электрона, E — его полная энергия, V — его потенциальная энергия, h — постоянная Планка. В физическом смысле функция ψ — есть корень квадратный от вероятности нахождения электрона в некотором положении, определяемом координатами x , y и z , с началом координат в ядре атома. Для систем, содержащих более одного электрона, уравнение аналогично, но имеет более сложный вид.

Уравнение Шрёдингера — это дифференциальное уравнение, и его решения сами представляют собой уравнения, но уже не дифференциальные, а простые, и для них можно построить графики. Эти графики служат трехмерным изображением электронной плотности и называются *орбиталями* или электронными облаками. Большинству студентов известны формы s - и p -атомных орбиталей (рис. 1.1). Каждая p -орбиталь имеет *узловую*

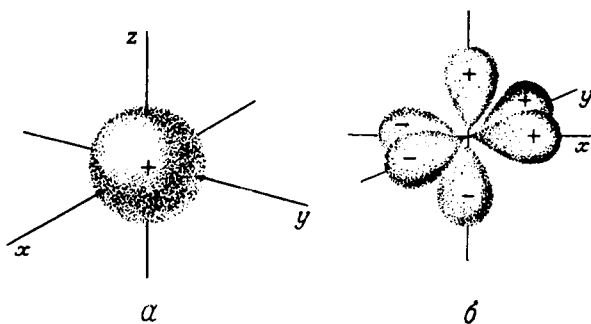


Рис. 1.1. а — 1s-орбиталь; б — три 2p-орбитали.

область, вероятность нахождения электрона в которой ничтожно мала [2]. Как видно из рис. 1.1, некоторые доли орбиталей помечены знаком «+», а другие — знаком «-». Эти знаки означают не положительный или отрицательный *заряд*, так как обе доли электронного облака должны быть заряжены отрицательно, а являются знаками волновой функции ψ . Если две части какой-либо орбитали разделены узлом, функция ψ всегда имеет противоположные знаки по обе стороны от узла. Согласно принципу запрета Паули, на одной орбитали не может находиться более двух электронов, и эти электроны должны иметь противоположные спины.

К сожалению, точно решить уравнение Шрёдингера можно только для одноэлектронных систем, таких, как атом водорода. Если бы его можно было точно решить для молекул, содержащих два или несколько электронов [3], мы имели бы точную картину формы орбиталей каждого электрона (особенно это важно для основного состояния) и энергии каждой орбитали. Поскольку точное решение невозможно, приходится делать грубые приближения. Существуют два главных общих метода приближения: *метод молекулярных орбиталей* и *метод валентных схем*.

В методе молекулярных орбиталей исходят из допущения, что связь возникает за счет перекрывания атомных орбиталей. Если любое число атомных орбиталей перекрывается, то вместо них появляется равное число новых орбиталей, называемых *молекулярными орбиталями*. Они отличаются от атомных орбиталей тем, что электронные облака окружают уже не ядро одного атома, а ядра двух или нескольких атомов. В локализованной связи число перекрывающихся атомных орбиталей равно двум

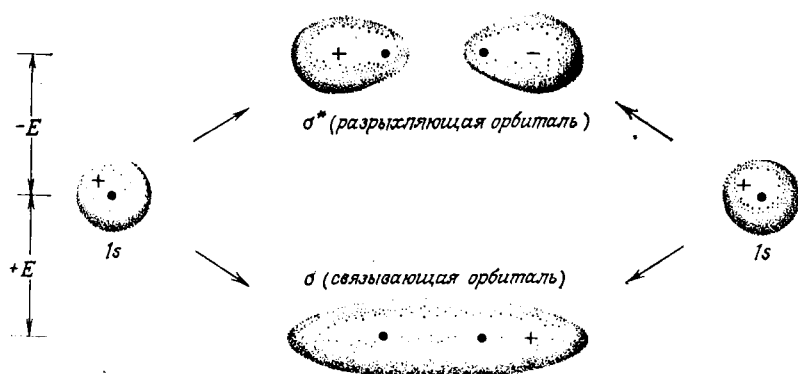


Рис. 1.2. Перекрывание двух $1s$ -орбиталей, дающее σ - и σ^* -орбитали.

(каждая из них содержит один электрон), поэтому возникают две молекулярные орбитали. Одна из них, называемая *связывающей орбиталью*, имеет более низкую энергию, чем исходные атомные орбитали (иначе связь не образовалась бы), другая, называемая *разрыхляющей (антисвязывающей) орбиталью*, имеет более высокую энергию. Первыми заполняются орбитали с более низкой энергией. Поскольку каждая из двух исходных атомных орбиталей имела один электрон, оба эти электрона теперь могут заполнить одну новую *связывающую* молекулярную орбиталь, так как любая орбиталь может содержать два электрона. В основном состоянии разрыхляющая орбиталь остается незаполненной. Чем больше перекрывание, тем сильнее связь, однако полному перекрыванию препятствует отталкивание между ядрами. На рис. 1.2 показаны связывающая и разрыхляющая орбитали, которые возникают за счет перекрывания двух $1s$ -электронов. Поскольку разрыхляющая орбиталь имеет узел между ядрами, в этой области электронная плотность практически нулевая, поэтому такая орбиталь не может образовать прочную связь. Если при перекрывании двух атомных орбиталей центры электронной плотности находятся на оси, соединяющей два ядра, то возникающую молекулярную орбиталь называют σ (*сигма*)-орбиталью, а образующуюся связь — σ -связью. Соответствующую разрыхляющую орбиталь обозначают σ^* . σ -Орбитали образуются при перекрывании не только двух s -орбиталей, но любого вида атомных орбиталей (s , p , d или f), как одинаковых, так и разных, но при этом две перекрывающиеся доли должны иметь одинаковый знак: так, положительная s -орбиталь может образовать связь только при перекрывании с другой положительной s -орбиталью или с положи-

тельной долей p -, d - или f -орбитали. Любую σ -орбиталь независимо от того, из какого вида атомных орбиталей она возникла, можно представить в виде эллипса.

Часто орбитали обозначают по их свойствам симметрии. Так, σ -орбиталь водорода записывают как Ψ_g , где g означает *четный* (от лат. *gerade*). Четной является орбиталь, знак которой не меняется при отражении через центр симметрии. σ^* -Орбиталь *нечетная*, ее обозначают ψ_u (от лат. *ungerade*). Нечетные орбитали меняют знак при отражении через центр симметрии.

В расчетах по методу молекулярных орбиталей волновую функцию представляют линейной комбинацией перекрывающихся атомных орбиталей (такой метод часто называют *линейной комбинацией атомных орбиталей*, или ЛКАО):

$$\Psi = c_A \psi_A + c_B \psi_B \quad (1)$$

Функции ψ_A и ψ_B являются волновыми функциями атомных орбиталей атомов А и В соответственно, а c_A и c_B представляют их весовые коэффициенты.

В методе валентных схем волновое уравнение записывают для каждой из возможных электронных структур молекулы (каждую из них называют *канонической формой*), и полную функцию Ψ получают суммированием всех мыслимых функций с соответствующими весовыми коэффициентами:

$$\Psi = c_A \psi_A + c_B \psi_B + \dots \quad (2)$$

Это напоминает уравнение (1), но здесь каждое ψ представляет волновую функцию для воображаемой канонической формы, а каждый коэффициент c выражает количественный вклад такой формы в общую сумму. Например, можно записать волновую функцию для каждой из представленных ниже канонических форм молекулы водорода [4]:



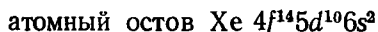
Величину c в каждом методе получают, решая уравнение для различных значений c и выбирая решение, дающее наименьшую энергию. Практически оба метода дают аналогичные решения для молекул, содержащих только локализованные электроны, и эти решения согласуются со структурами Льюиса, хорошо известными химикам-органикам. Делокализованные системы рассматриваются в гл. 2.

1.2. Многовалентные атомы

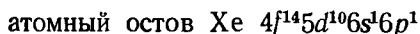
Одновалентный атом имеет только одну орбиталь, которая может участвовать в образовании связи, но атомы с валентностью 2 и более должны образовывать связи, используя по крайней мере две орбитали. Так, атом кислорода имеет две наполовину заселенные орбитали, определяющие его валентность, равную двум. Кислород образует простые связи за счет перекрывания этих орбиталей с орбиталями двух других атомов. Согласно принципу максимального перекрывания, ядра этих двух атомов должны образовывать с ядром кислорода угол 90° , так как в образовании связи участвуют p -орбитали кислорода, расположенные взаимно перпендикулярно. Аналогичным образом следовало бы ожидать, что при образовании трех простых связей у атома азота, имеющего три взаимно перпендикулярные p -орбитали, углы между связями должны составлять 90° . Однако в действительности наблюдаемые величины валентных углов отличаются; так, в молекуле воды они составляют $104^\circ 27'$, в молекуле аммиака — $106^\circ 46'$ [5], а в спиртах и простых эфирах углы еще больше (табл. 1.5). Этот вопрос будет обсуждаться в разд. 1.11; здесь же важно отметить, что ковалентные соединения действительно имеют определенные углы между связями, и хотя атомы постоянно колеблются, средние положения для каждой молекулы данного соединения остаются неизменными.

1.3. Гибридизация

Рассмотрим, к примеру, атом ртути. Его электронная структура имеет вид



Хотя атом ртути не имеет наполовину заселенных орбиталей, его валентность равна двум и он образует две ковалентные связи. Это можно объяснить, если представить, что один из $6s$ -электронов переходит на вакантную $6p$ -орбиталь, что приводит к конфигурации



В таком состоянии атом имеет две наполовину заселенные орбитали, но эти орбитали неэквивалентны. Поэтому две связи, которые могли бы образоваться за счет перекрывания этих орбиталей с орбиталями внешних атомов, не были бы эквивалентными. При образовании связи $6p$ -орбиталью достигается

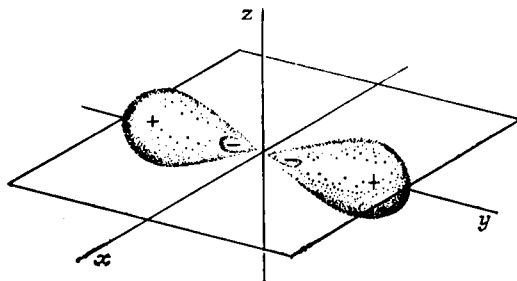


Рис. 1.3. Две sp -орбитали атома ртути.

большее перекрывание, поэтому такая связь должна быть более устойчивой, чем связь, образуемая bs -орбиталью. Большая устойчивость достигается, когда в ходе образования связи bs - и br -орбитали объединяются, давая две новые, теперь уже эквивалентные орбитали (рис. 1.3).

Поскольку эти новые орбитали представляют собой смесь двух исходных орбиталей, их называют *гибридными*. Так как для образования гибридной орбитали необходимо слияние s - и p -орбиталей, ее называют sp -орбиталью. Каждая sp -орбиталь состоит из двух долей: большей и очень маленькой. Все sp -орбитали являются атомными орбиталями, хотя они возникают только в процессе образования связи и не отражают возможную структуру свободного атома. Атом ртути образует две связи за счет перекрывания двух больших долей, показанных на рис. 1.3, с орбиталью внешнего атома. Это может быть s -, p -, d - или f -орбиталь или же другая гибридная атомная орбиталь, но перекрываться могут только доли одного знака. В любом из этих случаев возникающая молекулярная орбиталь будет называться σ -орбиталью, так как она удовлетворяет данному выше определению σ -орбитали.

Как правило, из-за взаимного отталкивания эквивалентные орбитали располагаются как можно дальше друг от друга; так, две sp -орбитали образуют угол 180° . Это означает, что молекула HgCl_2 , например, должна быть линейной (в отличие от H_2O); так и есть на самом деле. Такого вида гибридизацию называют *дигональной*. sp -Гибридная орбиталь образует более прочную ковалентную связь по сравнению как с s -, так и с p -орбиталью, поскольку она дальше, чем эти орбитали, вытянута в пространстве в направлении орбитали другого атома и потому обеспечивает большее перекрывание. Хотя переход bs -электрона в состояние br требует затраты энергии, выигрыш в энергии связи более чем компенсирует эту затрату.

Возможны многие другие виды гибридизации. Рассмотрим атом бора, имеющий электронную конфигурацию $1s^2 2s^2 2p^1$ и

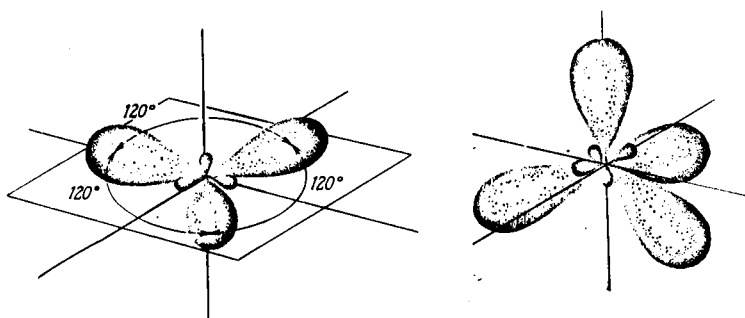
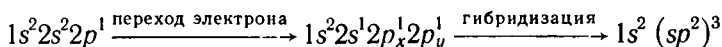


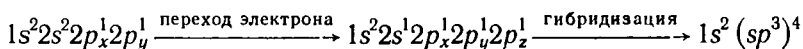
Рис. 1.4. Три sp^2 -орбитали и четыре sp^3 -орбитали.

валентность, равную 3. Так же как и в случае ртути, можно представить, что происходят переход электрона и гибридизация:



В этом случае образуются три эквивалентные гибридные орбитали, каждая из которых называется sp^2 -орбиталью (*тригональная гибридизация*). Такой способ обозначения гибридных орбиталей, возможно, не самый лучший, так как негибридные орбитали обозначают одной буквой, но следует помнить, что *каждую* из трех орбиталей называют sp^2 . Эти орбитали показаны на рис. 1.4. Все три оси лежат в одной плоскости и направлены к углам равностороннего треугольника, что согласуется с известной структурой BF_3 , плоской молекулы с углами 120° .

В случае углерода, образующего четыре простые связи, процесс можно представить следующим образом:



Образуются четыре эквивалентные орбитали, каждая из которых называется sp^3 -орбиталью и которые направлены к углам правильного тетраэдра (рис. 1.4). Таким образом, следует ожидать, что валентные углы в метане будут равны $109^\circ 28'$, т. е. углам правильного тетраэдра.

Такое представление о гибридных орбиталях удовлетворительно объясняет физические и химические свойства молекул, однако необходимо отметить, что sp^3 -орбитали, например, соответствуют только одному возможному приближенному решению уравнения Шрёдингера. В принципе существует много разных равноценных способов комбинации одной s - и трех p -атомных орбиталей. Как будет показано в разд. 1.5, четыре связи C—H в метане не всегда ведут себя так, как если бы они были эквивалентными.

1.4. Кратные связи

С точки зрения приведенного выше представления о молекулярных орбиталях в молекуле этилена каждый атом углерода должен использовать sp^2 -орбитали для образования связей с тремя атомами. Эти sp^2 -орбитали возникают в результате гибридизации $2s$ -, $2p_x$ - и $2p_y$ -электронов после перехода одного s -электрона на p -орбиту, как было показано в разд. 1.3. Можно полагать, что любой атом углерода, связанный с тремя разными атомами, использует для этих связей sp^2 -орбитали. Таким образом, каждый атом углерода этилена участвует в образовании трех σ -связей: по одной с каждым из двух атомов водорода и одной с другим атомом углерода. Поэтому каждый атом углерода имеет еще один электрон на орбитали $2p_z$, которая в соответствии с принципом максимального отталкивания перпендикулярна плоскости sp^2 -орбиталей. Две параллельные $2p_z$ -орбитали могут перекрываться, образуя две новые орбитали, связывающую и разрыхляющую (рис. 1.5). В основном состоянии оба электрона находятся на связывающей орбитали, а разрыхляющая орбиталь остается вакантной. Молекулярные орбитали, образованные при перекрывании атомных орбиталей, оси которых параллельны, называют π -орбиталями, если они являются связывающими орбиталями, и π^* -орбиталями, если они являются разрыхляющими орбиталями.

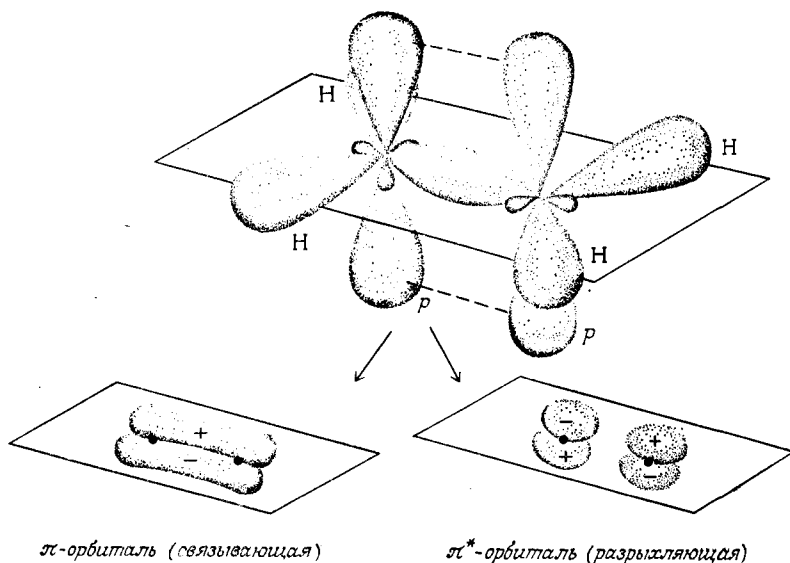
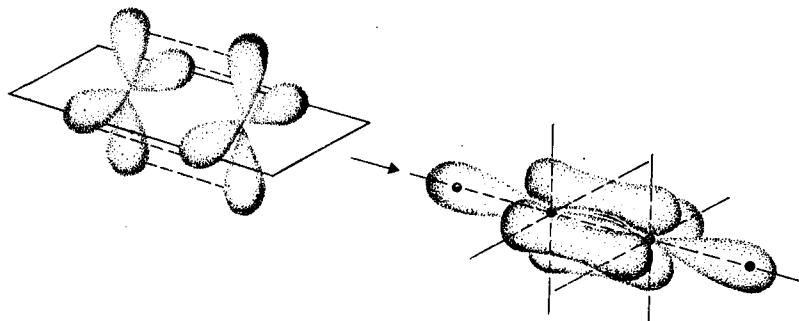


Рис. 1.5. Перекрывающиеся p -орбитали образуют π - и π^* -орбитали. Для удобства σ -орбитали показаны отдельно в верхней части рисунка.

Рис. 1.6. σ -Электроны ацетилена.Рис. 1.7. Перекрывание p -орбиталей тройной связи. Для удобства p -орбитали показаны отдельно в левой части рисунка.

Из схематического изображения молекулы этилена на рис. 1.5 видно, что две орбитали, образующие двойную связь, неэквивалентны. σ -Орбиталь имеет форму эллипса и симметрична относительно оси $C-C$; π -орбиталь имеет форму двух эллипсов, один из которых расположен над плоскостью, а другой — под ней. Сама эта плоскость является узловой областью π -орбитали. Для того чтобы p -орбитали могли максимально перекрываться, они должны быть параллельны; это означает, что свободное вращение вокруг двойной связи невозможно, так как при вращении одной плоскости $H-C-H$ относительно другой перекрывание двух p -орбиталей должно было бы уменьшиться. Поэтому шесть атомов вокруг двойной связи лежат в одной плоскости, и углы между ними должны быть порядка 120° . Двойные связи короче соответствующих простых связей, так как максимальное перекрывание орбиталей обеспечивает и максимальную устойчивость. Двойные связи между углеродом и кислородом или азотом выглядят аналогичным образом: они состоят из одной σ - и одной π -орбиталей.

В соединениях с тройной связью, где атом углерода соединен только с двумя другими атомами, возможна sp -гибридизация; это означает, что все четыре атома расположены на одной прямой (рис. 1.6) [6]. У каждого атома углерода остаются по две p -орбитали с одним электроном на каждой. Эти орбитали перпендикулярны друг другу и оси $C-C$; они перекрываются, как показано на рис. 1.7, образуя две π -орбитали.

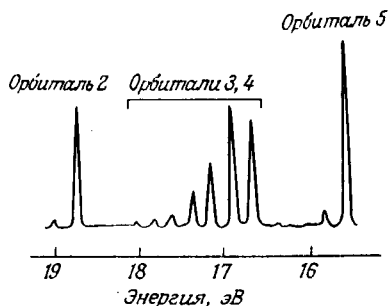
Таким образом, тройная связь состоит из одной σ - и двух π -орбиталей. Аналогичным образом выглядят и тройные связи между углеродом и азотом.

Двойные и тройные связи важны только для элементов второго периода — углерода, азота, кислорода [7]. Кратные связи у элементов третьего периода встречаются редко, и соединения с такими связями обычно неустойчивы [8], так как необходимые для их образования p -орбитали расположены далеко друг от друга, что затрудняет их перекрывание. Исключение составляют двойные связи $C=S$, которые встречаются часто; правда, соединения с такими связями, как правило, намного менее устойчивы, чем соответствующие соединения со связями $C=O$ (см., однако, разд. 2.7). Устойчивые соединения с двойными связями $Si=C$ и $Si=Si$ встречаются редко, хотя некоторые примеры таких соединений известны [9], в том числе *цис*- и *транс*-изомеры по связи $Si=Si$ [9a].

1.5. Фотоэлектронная спектроскопия

Согласно большинству физических и химических методов, четыре связи в молекуле метана эквивалентны (например, ни ЯМР-, ни ИК-спектр метана не содержит пиков, которые можно было бы отнести к разного вида связям $C-H$), однако имеется такой физический метод, который позволяет дифференцировать восемь валентных электронов в молекуле метана. Это метод *фотоэлектронной спектроскопии* [10]. Суть его состоит в том, что молекулу или свободный атом облучают в вакууме ультрафиолетовым светом, вызывая выброс электрона, энергию которого измеряют. Разность между этой энергией и энергией использованного излучения есть *потенциал ионизации* вырванного из молекулы электрона. Молекула, содержащая несколько электронов различной энергии, может терять любой электрон, энергия которого ниже, чем энергия использованного излучения (каждая молекула теряет только один электрон, потеря двух электронов одной молекулой практически никогда не имеет места). Фотоэлектронный спектр состоит из серий полос, каждая из которых соответствует орбитали определенной энергии. Таким образом, спектр дает прямую экспериментальную картину всех орбиталей в зависимости от их энергии, при условии что энергия используемого излучения достаточно высока [11]. Широкие полосы в спектре обычно соответствуют сильно связанным электронам, а узкие полосы — слабо связанным или несвязанным электронам. Типичным примером является спектр молекулярного азота, показанный на рис. 1.8 [12]. Электронная структура молекулы N_2 показана на рис. 1.9. Две $2s$ -орбитали атомов азота комбинируются, давая две орбитали — связываю-

Рис. 1.8. Фотоэлектронный спектр молекулы азота (N_2) [12].



щую (1) и разрыхляющую (2); одновременно комбинация шести $2p$ -орбиталей дает шесть орбиталей, из которых три (3, 4 и 5) являются связывающими. Три разрыхляющие орбитали (не показанные на рис. 1.9) остаются вакантными. В представленном на рис. 1.8 спектре электроны орбитали 1 не зафиксированы, так как их потенциал ионизации превышает энергию использованного излучения (их можно увидеть, если воздействовать излучением более высокой энергии). Широкая полоса в спектре (отдельные пики которой соответствуют различным колебательным уровням, см. гл. 7) относится к четырем электронам вырожденных орбиталей 3 и 4. Таким образом, тройная связь в молекуле N_2 состоит из этих двух орбиталей и орбитали 1. Полосы, соответствующие орбиталям 2 и 5, узкие; это свидетельствует о том, что вклад этих орбиталей в связь очень мал и их можно рассматривать как две неподеленные пары электронов в молекуле $\bar{N} \equiv \bar{N}$. Следует отметить, что этот результат противоречит тому, что можно было бы ожидать из простого рассмотрения перекрывания орбиталей, согласно которому две неподеленные пары должны были бы принадлежать орбиталям 1 и 2, возникающим за счет перекрывания заполненных $2s$ -орбиталей, а тройная связь должна была бы состоять из орбиталей 3, 4 и 5, возникающих за счет перекрывания p -орбиталей. Это один из примеров, наглядно иллюстрирующих ценность метода фотоэлектронной спектроскопии.

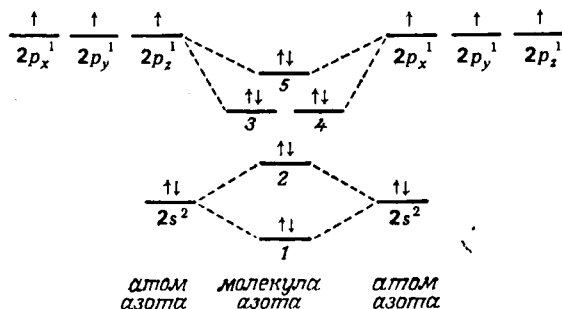


Рис. 1.9. Электронная структура молекулы азота N_2 (электроны внутренней оболочки не показаны) [12].

Фотоэлектронный спектр метана [13] имеет две полосы [14] — при 23 и 14 эВ, а не одну полосу, как можно было бы ожидать, исходя из представления об эквивалентности четырех связей С—Н. Причина этого заключается в том, что обычной sp^3 -гибридизацией нельзя адекватно объяснить процессы, происходящие в ионизованных молекулах (таких, как ион-радикал CH_4^+ , остающийся после выброса электрона из молекулы метана). В этих процессах участвуют иные комбинации атомных орбиталей (разд. 1.3). Полоса при 23 эВ соответствует двум электронам с низкоэнергетического уровня (называемого уровнем a_1); можно считать, что он возникает в результате комбинации $2s$ -орбитали атома углерода с подходящей комбинацией $1s$ -орбиталей атомов водорода. Полоса при 14 эВ соответствует шести электронам трижды вырожденного уровня (называемого уровнем t_2), возникающего в результате комбинации трех $2p$ -орбиталей углерода с другими комбинациями $1s$ -орбиталей водорода. Как уже говорилось, в большинстве физических и химических процессов эти уровни неразличимы, но фотоэлектронная спектроскопия позволяет их различить.

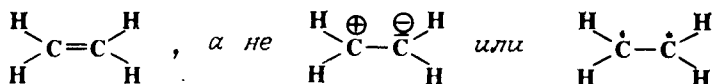
1.6. Электронная структура молекул

Каждую молекулу, ион или свободный радикал, имеющие только локализованные электроны, можно изобразить электронной формулой, называемой *структурой Льюиса*, которая показывает локализацию этих электронов. В формулах Льюиса указывают только валентные электроны; они могут входить в ковалентную связь, соединяющую два атома, или быть неподеленными. Студент должен уметь правильно изображать электронные структуры молекул. Поскольку положение электронов меняется в ходе реакции, необходимо знать, где находятся электроны до смещения и куда они переходят. Существует несколько общих правил, которыми полезно руководствоваться.

1. Общее число валентных электронов в молекуле (а также в ионе или радикале) должно равняться сумме всех электронов внешней оболочки, «отдаваемых» каждым атомом молекуле, плюс отрицательный заряд или минус положительный заряд в случае ионов. Так, число валентных электронов для H_2SO_4 складывается из 2 (по одному от каждого атома водорода), 6 (от атома серы) и 24 (по 6 от каждого атома кислорода), что дает в сумме 32; в то же время для иона SO_4^{2-} число валентных электронов также равно 32, так как каждый атом «отдает» 6 электронов и еще имеются 2 отрицательных заряда.

2. После того как установлено число валентных электронов, необходимо определить, какие из них входят в ковалентную

связь, а какие являются неподеленными. Неподеленные электроны (либо один, либо пара) составляют часть внешней оболочки только одного атома, а электроны, участвующие в образовании ковалентной связи между двумя атомами, являются частью внешней оболочки обоих этих атомов. *Атомы элементов второго периода (В, С, N, О, F) могут максимально иметь восемь валентных электронов*; обычно так и происходит, хотя известны случаи, когда число валентных электронов у элемента второго периода равно шести или семи. В тех случаях, когда возможно построение структур обоих типов, т. е. с шестью или семью электронами вокруг атома второго периода, с одной стороны, и с октетом электронов — с другой, реализуются последние структуры, так как обычно они имеют более низкую энергию. Например, этилен имеет структуру

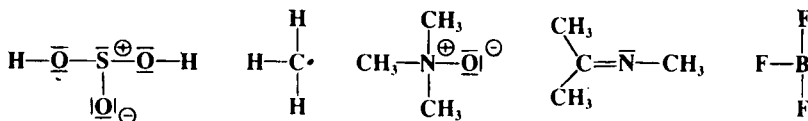


Имеются, однако, и исключения. Так, для молекулы кислорода структура $|\ddot{\text{O}}-\ddot{\text{O}}|$ имеет более низкую энергию, чем $|\text{O}=\text{O}|$. В отличие от атомов элементов второго периода, которые могут иметь на внешней оболочке не более восьми валентных электронов, атомы третьего периода могут удерживать 10 или даже 12 электронов, используя вакантные *d*-орбитали [15]. Например, известны устойчивые соединения PCl_5 и SF_6 . В молекуле SF_6 один *s*- и один *p_x*-электроны из основного состояния $3s^2 3p_x^2 3p_y^1 3p_z^1$ переходят на вакантные *d*-орбитали и шесть орбиталей гибридизуются, давая шесть орбиталей sp^3d^2 , которые направлены к углам правильного октаэдра.

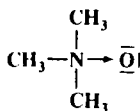
3. Обычно для каждого атома указывают формальный заряд. При этом предполагается, что атом «обладает» всеми неспаренными электронами, но только *половиной электронов, участвующих в образовании ковалентной связи*. Сумма электронов, которые таким образом «принадлежат» атому, сравнима с числом электронов, «отданных» атомом. Избыток принадлежащих атому электронов обуславливает отрицательный заряд, а недостаток — положительный заряд. Сумма формальных зарядов всех атомов равна заряду целой молекулы или иона. Следует отметить, что процедура подсчета неодинакова для определения формального заряда и для определения числа валентных электронов. В обоих случаях считается, что атому принадлежат все неспаренные электроны, но при подсчете электронов внешней оболочки к атому относят оба электрона ковалентной

связи, тогда как при определении формального заряда к нему относят только половину этих электронов.

Ниже приведены примеры электронных структур (в настоящей книге электронная пара независимо от того, является ли она неподеленной или образует связь, обозначается прямой чертой):



Ковалентно-координационная связь, изображаемая стрелкой, — это связь, в которой оба электрона принадлежат одному и тому же атому; можно считать, что такая связь образуется за счет перекрывания орбитали, содержащей два электрона, с незаполненной (вакантной) орбиталью. Так, триметиламин-оксид должен быть представлен формулой



В случае ковалентно-координационной связи в правило определения формального заряда вносится соответствующая поправка: оба электрона принадлежат донору, а не акцептору. Таким образом, атомы азота и кислорода в триметиламинооксиде не несут формального заряда. Однако совершенно очевидно, что вид электронной структуры будет таким же, как указывалось выше, и мы можем выбирать, изобразить ли стрелку или разделенные заряды. Некоторые соединения, например аминоксиды, можно изображать или тем, или иным способом. Проще использовать разделение зарядов, так как это избавляет нас от необходимости рассматривать как некий «другой» метод связывания тот путь, который на самом деле ничем не отличается от обычного ковалентного связывания, как только связь уже образовалась.

1.7. Электроотрицательность

Электронное облако, связывающее два атома, несимметрично (относительно плоскости, перпендикулярной связи и разделяющей ее пополам), за исключением тех случаев, когда оба атома одинаковы и имеют одинаковые заместители. Во всех остальных случаях электронное облако сдвинуто в ту или другую сторону

связи в зависимости от того, к какому из атомов (ядру вместе с электронами) оно притягивается в большей степени. Такого рода притяжение называют *электроотрицательностью* [16]; наибольшая электроотрицательность присуща атомам, расположенным в верхнем правом углу периодической системы, а наименьшая — атомам, расположенным в нижнем левом углу. Связь между фтором и хлором, например, деформирована таким образом, что вероятность нахождения электрона вблизи фтора выше, чем вблизи хлора; это придает фтору частичный отрицательный, а хлору — частичный положительный заряд.

Было предпринято множество попыток составить количественные таблицы электроотрицательности, которые указывали бы направление и степень смещения электронного облака в связях между любой парой атомов. Наиболее известна шкала, составленная Полингом, которая основана на энергиях связи (разд. 1.12) двухатомных молекул. Если в молекуле А—В распределение электронов симметрично, энергия связи должна быть средним арифметическим между энергиями связей в молекулах А—А и В—В, поскольку в этих случаях электронное облако не должно смещаться. Если же в действительности энергия связи А—В выше (что обычно так и есть), то это является результатом возникновения частичных зарядов, так как заряды, притягиваясь друг к другу, делают связь более прочной и для ее разрыва требуется больше энергии. В такой шкале электроотрицательности было необходимо произвольно приписать какому-либо элементу определенную электроотрицательность, и фтору была приписана электроотрицательность, равная 4. Тогда электроотрицательность любого элемента получают из разности между истинной энергией А—В и средним арифметическим энергий А—А и В—В по формуле (разность обозначают Δ)

$$x_A - x_B = \sqrt{\frac{\Delta}{23,06}},$$

где x_A и x_B — электроотрицательности известного и неизвестного атомов соответственно, а 23,06 — произвольная константа. Шкала, полученная в результате такого подхода, частично представлена в табл. 1.1 [17].

Другие подходы [18] привели к шкалам, основанным на иных принципах, например на рассмотрении «компактности» электронного облака атома [19]. В некоторых из этих подходов можно рассчитать электроотрицательности для различных валентных состояний, различных гибридизаций (например, sp -углеродные атомы более электроотрицательны, чем sp^2 , которые в свою очередь более электроотрицательны, чем sp^3) [20], а также по отдельности для первичного, вторичного и третич-

Таблица 1.1. Электроотрицательности некоторых атомов по шкале Полинга [17] и Сандерсона [19]

Элемент	Электроотрицательность		Элемент	Электроотрицательность	
	данные Полинга	данные Сандерсона		данные Полинга	данные Сандерсона
F	4,0	4,000	H	2,1	2,592
O	3,5	3,654	P	2,1	2,515
Cl	3,0	3,475	B	2,0	2,275
N	3,0	3,194	Si	1,8	2,138
Br	2,8	3,219	Mg	1,2	1,318
S	2,5	2,957	Na	0,9	0,560
I	2,5	2,778	Cs	0,7	0,220
C	2,5	2,746			

Таблица 1.2. Электроотрицательности некоторых групп по отношению к электроотрицательности водорода, равной 2,176 [21]

Группа	Электроотрицательность	Группа	Электроотрицательность
CH ₃	2,472	CCl ₃	2,666
CH ₃ CH ₂	2,482	C ₆ H ₅	2,717
CH ₂ Cl	2,538	CF ₃	2,985
CBr ₃	2,561	CN	3,208
CHCl ₂	2,602	NO ₂	3,421

ного углеродных атомов. Кроме того, можно рассчитать электроотрицательности не только для атомов, но и для групп, причем с лучшими результатами (табл. 1.2) [21].

Сведения об электроотрицательности можно получить из спектров ЯМР. В отсутствие магнитно-анизотропной группы [22] химический сдвиг протона приблизительно пропорционален электронной плотности вокруг него и, следовательно, электроотрицательности атома или группы, с которыми он связан. Чем выше электроотрицательность атома или группы, тем ниже электронная плотность вокруг связанного с ними протона и тем в большей степени происходит химический сдвиг в слабое поле. Примером использования этой корреляции является наблюдаемое изменение химического сдвига *кольцевых* протонов в ряду, включающем толуол, этилбензол, изопропилбензол, *трет*-бутилбензол (хотя в этих соединениях присутствует магнитно-анизотропная группа, ее эффект должен быть постоянен для всего ряда). Найдено, что электронная плотность вокруг *кольцевых* протонов уменьшается [23] в указанном порядке [24]. Конечно, такой тип корреляции далек от совершенства, поскольку все

измерения проводятся в мощном поле, которое само по себе может воздействовать на распределение электронной плотности. Было также показано, что константы спин-спинового взаимодействия двух протонов в системе $-\text{CH}-\text{CH}-\text{X}$ зависят

| |

от электроотрицательности заместителя X [25].

Если разность электроотрицательностей двух атомов велика, орбиталь может быть настолько сдвинута в одну сторону, что практически уже не перекрывается с другими ядрами; в этом случае связь между атомами *ионная*. Этот предельный случай выходит за рамки приведенного выше рассмотрения связи в органических молекулах. Большинство связей можно рассматривать как промежуточные между ионной и ковалентной связью, и тогда говорят о проценте ионного характера связи, который указывает на степень смещения электронного облака, или о постепенном переходе от ионной связи к ковалентной.

1.8. Дипольный момент

Одним из свойств молекулы является наличие *дипольного момента*, возникающего при разделении зарядов, о котором упоминалось выше. Однако измерить дипольный момент каждой отдельной связи внутри молекулы невозможно. Можно измерить только суммарный дипольный момент молекулы, который является векторной суммой моментов связей [26]. Грубо говоря, эти индивидуальные моменты одинаковы в разных молекулах, хотя они и не всегда постоянны. Так, на основании дипольных моментов толуола и нитробензола (рис. 1.10) следует ожидать, что дипольный момент *п*-нитротолуола будет около 4,36 Д; эта величина вполне согласуется с действительным значением 4,39 Д. Однако дипольный момент *п*-крезола (1,57 Д) весьма далек от предсказанной величины 1,11 Д. В некоторых случаях моменты связей могут быть значительными, но суммарный дипольный момент молекулы оказывается нулевым, так как

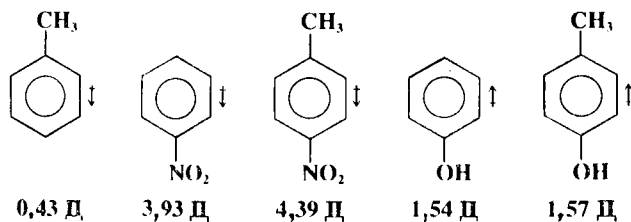


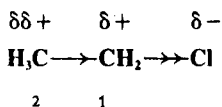
Рис. 1.10. Величины дипольных моментов (Д), измеренные для некоторых производных бензола. Стрелка указывает на более электроотрицательную часть молекулы [29].

индивидуальные моменты взаимно компенсируются благодаря общей симметрии молекулы. Примерами таких соединений служат CCl_4 , *транс*-1,2-дибромометан, *n*-динитробензол.

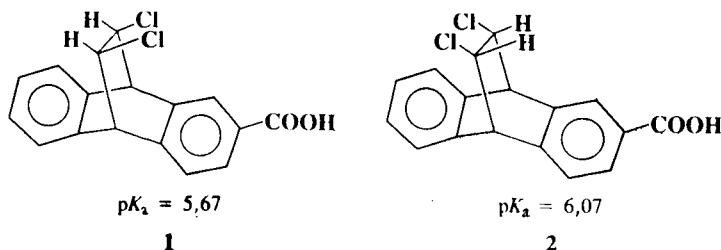
Поскольку разность электроотрицательностей углерода и водорода крайне низка, дипольные моменты столь малы, что их очень трудно измерить. Например, дипольный момент изобутана составляет 0,132 Д [27], а пропана — лишь 0,085 Д [128]. Метан и этан, будучи совершенно симметричными молекулами, не имеют дипольных моментов [30]. Однако дипольные моменты некоторых органических молекул высоки, более 7 Д.

1.9. Индуктивный эффект и эффект поля

Связь C—C в этане неполярна, так как она соединяет два эквивалентных атома, однако в хлорэтане связь C—C поляризована благодаря наличию электроотрицательного атома хлора. В действительности такая поляризация является результатом двух эффектов. Один из них заключается в следующем. Некоторое понижение электронной плотности у атома $\text{C}(1)$, соседнего с более электроотрицательным хлором, частично компенсируется оттягиванием в его сторону электронов C—C -связи, что приводит к ее поляризации и возникновению частичного положительного заряда на атоме $\text{C}(2)$. Таковую поляризацию одной связи, вызываемую поляризацией соседней связи, назы-

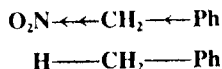


вают *индуктивным эффектом*. В наибольшей мере этот эффект проявляется на соседней связи, но может также сказываться и на удаленных связях. В рассматриваемом примере поляризация связи C—C вызывает также незначительную поляризацию трех связей C—H в метильной группе. Другой эффект действует не через связи, а непосредственно через пространство или молекулы растворителя; его называют *эффектом поля* [31]. Часто очень трудно разделить эти два эффекта, но во многих случаях это было сделано; при этом, как правило, исходили из того факта, что эффект поля зависит от геометрии молекулы, а индуктивный эффект зависит только от природы связей. Например, в показанных ниже изомерах 1 и 2 [32] индуктивные эффекты атомов хлора, влияющие на положение электронов в группе COOH (а следовательно, и на кислотность, см. гл. 8), одинаковы, поскольку между Cl и COOH находятся одни и те же связи, а эффекты поля различны, так как пространствен-



ное расположение в изомере 1 таково, что атомы хлора находятся ближе к группе COOH , чем в изомере 2. Сравнение кислотности изомеров 1 и 2 должно показать, действительно ли имеют место эффекты поля. Полученные экспериментальные данные подтвердили, что во многих случаях эффекты поля гораздо более важны, чем индуктивные эффекты [33]. Чаше всего оба типа эффектов рассматривают вместе; в дальнейшем изложении мы не будем пытаться разделить эти эффекты и будем употреблять название *эффект поля* для обозначения их совместного действия.

Функциональные группы можно классифицировать на электроноакцепторные ($-I$ -группы) и электронодонорные ($+I$ -группы) по отношению к водороду. Это означает, что, например, такая $-I$ -группа, как NO_2 , будет притягивать электроны в большей степени, чем атом водорода в том же положении молекулы.



Так, в α -нитротолуоле электроны связи N—C будут удалены на большее расстояние от атома углерода, чем электроны связи H—C в толуоле. Аналогичным образом электроны связи C—Ph будут больше удалены от кольца в α -нитротолуоле, чем в толуоле. Эффект поля — это всегда сравнительный эффект. Мы сравниваем $-I$ - или $+I$ -эффект одной группы относительно другой (обычно водорода). Принято говорить, что в сравнении с водородом группа NO_2 электроноакцепторная (электронооттягивающая), а группа O^- электронодонорная (электроноотдающая). Эти термины удобно использовать, хотя в действительности ни отдачи, ни притяжения электронов не происходит; имеется в виду просто разница в положении электронов, обусловленная различной электроотрицательностью H и NO_2 или H и O^- .

В табл. 1.3 приведены наиболее типичные $-I$ - и $+I$ -группы [34]. Можно заметить, что в сравнении с водородом большин-

Таблица 1.3. Эффекты поля для различных групп по отношению к водороду (группы расположены в порядке уменьшения $+I$ -или $-I$ -эффектов)

$+I$	$-I$		
O ⁻	NR ₃ ⁺	COOH	OR
COO ⁻	SR ₂ ⁺	F	COR
CR ₃	NH ₃ ⁺	Cl	SH
CHR ₂	NO ₂	Br	SR
CH ₂ R	SO ₂ R	I	OH
CH ₃	CN	OAr	C≡CR
D	SO ₂ Ar	COOR	Ar
			CH=CR ₂

ство из приведенных групп электроноакцепторные. К электронодонорным группам относятся только группы, несущие формальный отрицательный заряд (да и то не все), атомы с низкой электроотрицательностью, такие, как Si, Mg и т. д., а также алкильные группы. Алкильные группы [35] рассматривают обычно как электронодонорные, однако в последние годы было найдено много примеров, интерпретировать которые можно только исходя из допущения, что по сравнению с водородом алкильные группы ведут себя как электроноакцепторные [36]. С этим допущением согласуется величина электроотрицательности группы CH₃, равная 2,472 (соответствующая величина для водорода равна 2,176) (табл. 1.2). Как мы увидим ниже, если алкильная группа соединена с ненасыщенным или трехвалентным атомом углерода (или другим ненасыщенным атомом), ее поведение наилучшим образом объясняется при допущении ее $+I$ -характера (см., например, разд. 5.2, 5.5, 8.6 и т. 2, разд. 11.3), но когда она связана с насыщенным атомом, объяснение не столь очевидно, и в одних случаях она может вести себя как $+I$ -группа, а в других — как $-I$ -группа (см. также разд. 8.6) [37]. Аналогичным образом очевидно, что эффект поля для алкильных групп, связанных с ненасыщенными системами, уменьшается в ряду третичные, вторичные, первичные, CH₃, но этот порядок не всегда соблюдается, если алкильные группы связаны с насыщенными системами. По отношению к водороду дейтерий является электронодонорной группой [38]. При прочих равных условиях sp -гибридизованные атомы обладают большей электроноакцепторной способностью, чем sp^2 -атомы, которые в свою очередь обладают большей электроноакцепторной способностью, чем sp^3 -атомы [39]. Этим объясняется тот факт, что

арильные, винильные и этинильные группы относятся к ряду I -групп. С увеличением расстояния эффекты поля всегда уменьшаются, за исключением случаев с участием очень мощных $+I$ - или $-I$ -групп, и на расстоянии четырех или более связей почти не оказывают никакого влияния.

Влияние эффектов поля на силу кислот и оснований, а также на реакционную способность будет обсуждаться в гл. 8 и 9 соответственно.

1.10. Длины связей [40]

Такое характеристичное свойство молекулы, как расстояния между составляющими ее атомами, может дать ценную информацию при сравнении одних и тех же связей в различных молекулах. Основными методами определения длин связей и углов между ними являются дифракция рентгеновских лучей (пригодная только для твердых тел), дифракция электронов (пригодная только для газообразных соединений) и спектроскопические методы. Расстояния между атомами, соединенными химической связью, непостоянно, так как молекула все время колеблется, поэтому измеряемые расстояния представляют собой средние величины и разные методы дают неодинаковые результаты [41]. Однако это следует принимать во внимание только тогда, когда важны тонкие различия.

Несмотря на то что точность измерений варьируется, связи одного и того же типа имеют практически постоянную длину в разных соединениях, а отклонения не превышают обычно 1 %. Так, для связи между sp^3 -атомами углерода были найдены следующие значения:

Связь С—С в соединениях	Длина связи, Å
Алмаз	1,544 [42]
C_6H_6	$1,5324 \pm 0,0011$ [43]
C_2H_5Cl	$1,5495 \pm 0,0005$ [44]
C_3H_8	$1,532 \pm 0,003$ [45]
Циклогексан	$1,540 \pm 0,015$ [46]
<i>трет</i> -Бутилхлорид	1,532 [47]
<i>н</i> -Бутан — <i>н</i> -гептан	1,531—1,534 [48]
Изобутан	$1,535 \pm 0,001$ [49]

В табл. 1.4 даны длины связей некоторых наиболее важных типов. Как видно из приведенных данных, чем больше s -характер атомов углерода, тем короче связь между ними. Чаше всего это объясняют тем, что с увеличением s -характера орби-

Таблица 1.4. Длины связей в некоторых соединениях (приведенные значения являются средними и необязательно относятся к указанному соединению)

Вид связи	Длина связи, Å	Типичные соединения			
C—C [50]					
sp^3-sp^3	1,54	Ацетальдегид, толуол, пропилен Ацетонитрил, пропин Бутадиен, глиоксаль, дифенил Акрилонитрил, винилацетилен Цианоацетилен, бутадиин			
sp^3-sp^2	1,50				
sp^3-sp	1,46				
sp^2-sp^2	1,48				
sp^2-sp	1,43				
$sp-sp$	1,38				
C=C [51]					
sp^2-sp^2	1,34	Этилен Кетен, аллены Бутатриен, недооксид углерода			
sp^2-sp	1,31				
$sp-sp$	1,28				
C≡C [52]					
$sp-sp$	1,20	Ацетилен			
C—H [53]					
sp^3-H	1,11	Метан Бензол, этилен HCN, ацетилен			
sp^2-H	1,10				
$sp-H$	1,08				
C—O					
sp^3-O	1,41 [54]	Диметилловый эфир, этанол Муравьиная кислота			
sp^2-O	1,34 [55]				
C=O					
sp^2-O	1,20 [55]	Формальдегид, муравьиная кислота Диоксид углерода			
$sp-O$	1,16 [46]				
C—N					
sp^3-N	1,47 [56]	Метиламин Формаимд			
sp^2-N	1,36 [57]				
C=N [58]					
sp^2-N	1,28	Оксимы, имины HCN			
C≡N [59]					
$sp-N$	1,16				
C—S [60]					
sp^3-S	1,81	Метилмеркаптан Дифенилсульфид			
sp^2-S	1,75				
C=S [60]					
$sp-S$	1,56	CS ₂			
C — галоген [61]	F [57]	Cl [62]	Br [62]	I [62]	
sp^3 — галоген	1,38	1,78	1,94	2,14	
sp^2 — галоген	1,35	1,73	1,85	2,03	
sp — галоген	1,27	1,63	1,79	1,99	

тали она сильнее удерживается ядром, однако предлагались и другие объяснения (разд. 2.2), и вопрос окончательно не выяснен.

Имеются указания на то, что связь C—D несколько короче соответствующей связи C—H. Так, по данным измерений дифракции электронов, для C_2H_6 и C_2D_6 длины связей C—H и C—D равны $1,1122 \pm 0,0012$ и $1,1071 \pm 0,0012$ Å соответственно [43].

1.11. Валентные углы

Можно предположить, что углы между связями sp^3 -углеродного атома всегда должны быть углами правильного тетраэдра, т. е. равняться $109^\circ 28'$; однако это справедливо только в тех случаях, когда углерод связан с четырьмя одинаковыми группами, как в метане, неопентане или тетрахлориде углерода. В большинстве же случаев величина валентного угла несколько отличается от значения для правильного тетраэдра; например, в 2-бромпропане угол C—C—Br составляет $114,2^\circ$ [63]. Точно так же у sp^2 - и sp -атомов углерода обычно наблюдается небольшое отклонение от идеальных величин валентных углов 120 и 180° соответственно. Такие отклонения объясняются некоторыми различиями в гибридизации: у sp^3 -углерода, связанного с четырьмя различными атомами, эти четыре гибридные орбитали, как правило, неэквивалентны, т. е. каждая из них не содержит в точности 25 % s - и 75 % p -электронов. Поскольку в большинстве случаев четыре атома или группы имеют разную электроотрицательность, каждый из них предъявляет свои требования к электронам углерода [64]. Чем больше электроотрицательность заместителя, тем больший p -характер проявляет атом углерода; например, в хлорметане связь C—Cl имеет p -характер более чем на 75 %, и за счет этого p -характер остальных трех связей понижен, так как имеются всего три p -орбитали (и одна s), которые должны быть поделены между четырьмя гибридными орбиталями [65]. В напряженных молекулах валентные углы могут очень сильно отклоняться от идеальных значений (разд. 4.23).

Атомы кислорода и азота в состоянии sp^2 -гибридизации должны были бы иметь валентные углы 90° , однако, как уже говорилось в разд. 1.3, в молекулах воды и аммиака, а также и в других соединениях кислорода и азота валентные углы намного больше и скорее ближе по величине к углам тетраэдра, т. е. к $109^\circ 28'$, а не к 90° (табл. 1.5). Эти факты привели к предположению, что в указанных соединениях кислород и азот образуют sp^3 -связи, т. е. вместо перекрывания двух (или трех) p -орбиталей с $1s$ -орбиталью водорода гибридизуются $2s$ - и $2p$ -орбитали, давая четыре sp^3 -орбитали; из них только две (или три) используются для связи с водородом, а остальные заняты *неподеленной парой* электронов. Такое описание

Таблица 1.5. Валентные углы в некоторых соединениях кислорода, серы и азота

Угол	Величина угла	Соединение	Литература
H—O—H	104°27'	Вода	5
C—O—H	107—109°	Метанол	46
C—O—C	111°43'	Диметиловый эфир	54
C—O—C	124±5°	Дифениловый эфир	60
H—S—H	92,1°	Сероводород	60
C—S—H	99,4°	Метилмеркаптан	60
C—S—C	99,1°	Диметилсульфид	66
H—N—H	106°46'	Аммиак	5
H—N—H	106°	Метиламин	67
C—N—H	112°	»	67
C—N—C	108,7°	Триметиламин	68

принято сегодня большинством химиков, и, если оно справедливо, необходимо объяснить, почему в указанных соединениях валентные углы меньше 109°28'. Предлагалось объяснять это пространственными факторами: стерические требования неподеленной пары в действительности превосходят потребности электронной пары, участвующей в образовании связи, поскольку в первом случае электроны не оттягиваются вторым ядром; в результате все связи в молекуле располагаются более тесно. Однако имеются веские доказательства того, что стерические требования неподеленной пары меньше, чем связанных электронов [69]. В настоящее время уменьшение валентных углов в подобных случаях принято объяснять тем, что гибридизация отличается от чистого sp^3 -типа. Как уже говорилось, p -характер связи у любого атома тем выше, чем больше электроотрицательность второго атома, с которым он связан. Неподеленную электронную пару можно рассматривать как «атом» с наименьшей возможной электроотрицательностью, так как у нее полностью отсутствует способность притягивать электроны. Поэтому неподеленные пары имеют больший s -характер, а соответствующие связи — больший p -характер, чем истинные sp^3 -орбитали, т. е. связи приближаются к p^2 -типу, и валентные углы уменьшаются. Как видно из данных табл. 1.5, валентные углы в соединениях кислорода, азота и серы, как правило, увеличиваются с уменьшением электроотрицательности заместителей. Следует отметить, однако, что предлагаемое рассмотрение не может объяснить, почему некоторые валентные углы *превышают* тетраэдрический угол.

1.12. Энергия связи [70]

Существуют два вида энергии связи. Энергию, необходимую для расщепления молекулы на составляющие радикалы, называют *энергией диссоциации* и обозначают D . Например, величина D для процесса $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HO} + \text{H}$ составляет 118 ккал/моль. Однако эту величину нельзя принять за энергию связи $\text{O}-\text{H}$ в молекуле воды, поскольку для процесса $\text{H}-\text{O} \rightarrow \text{H} + \text{O}$ $D = 100$ ккал/моль. *Энергия связи* (E) рассчитывается как среднее этих двух величин и равна 109 ккал/моль. Естественно, для двухатомных молекул $D = E$.

Величины D иногда трудно измерить, но вопроса о том, что они означают, не возникает. С величинами E дело обстоит сложнее. Так, для метана полная энергия превращения $\text{CH}_4 \rightarrow \text{C} + 4\text{H}$ составляет при 0 К 393 ккал/моль [71]. Следовательно, энергия связи $\text{C}-\text{H}$ в молекуле метана равна 98 ккал/моль при 0 К. Однако обычно теплоту атомизации (т. е. энергию, необходимую для превращения молекулы в атомы) не измеряют непосредственно, а рассчитывают по теплоте сгорания. Пример такого расчета показан на рис. 1.11.

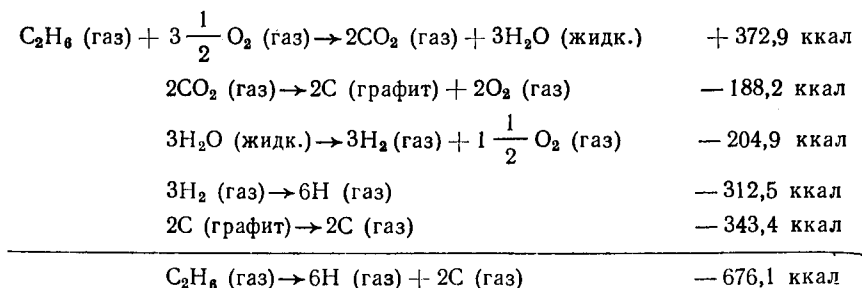


Рис. 1.11. Расчет теплоты атомизации этана при 25 °С.

Для углеводородов теплоты сгорания измерены очень точно [72]. Для метана эта величина составляет 212,8 ккал/моль при 25 °С, отсюда рассчитанная теплота атомизации равна 398,0 ккал/моль (при 25 °С), а величина E для связи $\text{C}-\text{H}$ равна 99,5 ккал/моль (при 25 °С). Рассматриваемый метод идеально подходит для молекул, подобных метану, в которых все связи эквивалентны, но в случае более сложных молекул приходится вводить допущения. Так, для этана теплота атомизации при 25 °С составляет 676,1 ккал/моль (рис. 1.11), и нужно решить, каков вклад в эту энергию связи $\text{C}-\text{C}$, а каков вклад шести связей $\text{C}-\text{H}$. Поскольку никаким способом нельзя получить такого рода информацию, любое допущение неизбежно будет искусственным, и в действительности этот вопрос не имеет

физического смысла. Если допустить, что для каждой связи $C-H$ величина E такая же, как для связи $C-H$ в метане, т. е. 99,5 ккал/моль, то на долю связи $C-C$ в этане останется $676,1 - 99,5 \cdot 6 = 79,1$ ккал/моль. Однако аналогичный расчет энергии связи $C-C$ для пропана дает величину 80,3 ккал/моль, а для изобутана — 81,6 ккал/моль. Возникают также трудности при рассмотрении теплот атомизации изомерных соединений. Так, аналогичный расчет энергии связи $C-C$ в пентане, изопентане и неопентане дает разные величины: 81,1, 81,8 и 82,4 ккал/моль соответственно (при 25 °C), хотя все эти соединения имеют по двенадцать связей $C-H$ и по четыре связи $C-C$.

Подобные различия объясняются влиянием ряда факторов, связанных со структурными особенностями. Так, связь $C-H$ при третичном атоме углерода в изопентане количественно отличается по s -характеру от связи $C-H$ при вторичном атоме углерода в пентане, которая в свою очередь отличается от связи $C-H$ в метане, имеющем первичный атом углерода. Как известно, величины D , которые *можно* измерить, неодинаковы для первичных, вторичных и третичных связей $C-H$ (см. табл. 5.2). Кроме того, имеет значение и стерический фактор, поэтому было бы некорректно использовать величину энергии связи $C-H$ в метане (99,5 ккал/моль) в качестве величины E для всех связей $C-H$ в любых соединениях. Для учета различных факторов, влияющих на энергию связи, были выведены некоторые эмпирические уравнения [73]; полную энергию можно вычислить, если ввести подходящий набор параметров для каждой структурной особенности. Такие параметры сначала рассчитывают по известным полным энергиям некоторых молекул соответствующего строения.

В табл. 1.6 приведены величины E для различных типов связи. Средние значения выведены для большого ряда соединений с данной связью, по ним вычислены значения E для индивидуальных соединений. В литературе имеются сведения по энергиям связи, учитывающие различную гибридизацию, например отличие энергий связей sp^3-C-H и sp^2-C-H [74].

На основании приведенных в табл. 1.6 данных можно сделать некоторые обобщения.

1. Имеется корреляция между прочностью связи и ее длиной. Сравнение данных табл. 1.4 и 1.6 показывает, что, как правило, *чем связь короче, тем она прочнее*. В разд. 1.10 уже указывалось, что с увеличением s -характера связи ее длина уменьшается; отсюда следует, что с увеличением s -характера возрастает и прочность связи.

2. Если проследить за элементами каждой группы периодической системы, то видно, что при движении сверху вниз

Таблица 1.6 Энергии связей некоторых наиболее важных типов. Внутри каждой группы величины E расположены в порядке уменьшения прочности связи. Средние значения выведены для большого ряда соединений с данной связью, по ним вычислены значения E для индивидуальных соединений.

Тип связи	Среднее значение E [75] при 25 °С, ккал/моль	E , ккал/моль	Соединение
O—H	110—111	110,6	H ₂ O
C—H	96—99	99,5	CH ₄
N—H	93	93,4	NH ₃
S—H	82	83	H ₂ S
C—F		116	CF ₄
C—H	96—99	99,5	CH ₄
C—O	85—91	76,8	CH ₃ OH
		84,2	C ₂ H ₅ OH
C—C	83—85	79,1	C ₂ H ₆
C—Cl	79	78,3	CCl ₄
C—N	69—75 [76]	66,5	CH ₃ NH ₂
C—Br	66	69	CBr ₄
		65	CHBr ₃
C—S	66	64	C ₂ H ₅ SH
C—I	52	50,1	CH ₃ I
C≡C	199—200	194,4	C ₂ H ₂
C=C	146—151	141,3	C ₂ H ₄
C—C	83—85	79,1	C ₂ H ₆
C≡N	204	206,1	HCN
C=O	173—181	164	HCHO
		192	CO ₂
C=N	143 [76]		

прочность связи уменьшается. Достаточно для примера сравнить связи C—O и C—S или четыре связи углерод — галоген. Такое ослабление связи является следствием первого обобщения: при движении сверху вниз в группе периодической системы у элементов увеличивается число внутренних электронов, поэтому длина связи должна возрастать.

3. Двойные связи короче и прочнее, чем соответствующие одинарные связи, но прочность их не вдвое больше, так как перекрывание π -орбиталей меньше, чем перекрывание σ -орбиталей. Это означает, что σ -связь прочнее π -связи. Разность между энергиями простой связи, скажем связи C—C, и соответствующей двойной связи равна количеству энергии, необходимой для вращения вокруг двойной связи [77].

ЛИТЕРАТУРА И ПРИМЕЧАНИЯ

1. Здесь дается упрощенное представление об орбиталях. Более полное рассмотрение теории молекулярных орбиталей применительно к органической химии см. в работах: *McWeeny*, *Coulson's Valence*, Oxford University Press, Oxford, 1980; *Murrell, Kettle, Tedder*, *The Chemical Bond*, Wiley, New York, 1978 (есть русский перевод более ранней работы этих же авторов: *Маррелл Дж., Кеттл С., Теддер Дж.* Теория валентности. Пер. с англ.— М.: Мир, 1968); *Dewar, Dougherty*, *The PMO Theory of Organic Chemistry*, Plenum, New York, 1975 (есть русский перевод: *Дьюар М., Догерти Р.* Теория возмущения молекулярных орбиталей в органической химии. Пер. с англ.— М.: Мир, 1977); *Borden*, *Modern Molecular Orbital Theory for Organic Chemists*, Prentice-Hall, New York, 1975; *Liberles*, *Introduction to Molecular Orbital Theory*, Holt, Rinehart and Winston, New York, 1966; *Dewar*, *The Molecular Orbital Theory of Organic Chemistry*, McGraw-Hill, New York, 1969 (есть русский перевод: *Дьюар М.* Теория молекулярных орбиталей в органической химии. Пер. с англ.— М.: Мир, 1972); *Streitwieser*, *Molecular Orbital Theory for Organic Chemists*, Wiley, New York, 1961 (есть русский перевод: *Стрейтвизер Э.* Теория молекулярных орбит. Для химиков-органиков. Пер. с англ.— М.: Мир, 1965).
2. При расчетах по волновому уравнению Шрёдингера вероятность нахождения электрона в узловой области равна нулю, хотя такое представление игнорирует релятивистские рассуждения. Дирак показал, что при учете релятивистских эффектов узловые области имеют очень низкую электронную плотность, см.: *Powell*, *J. Chem. Ed.*, **45**, 558 (1968); *Ellison*, *Hollingsworth*, *J. Chem. Ed.*, **53**, 767 (1976); *McKelvey*, *J. Chem. Ed.*, **60**, 112 (1983).
3. Приближенные решения уравнения Шрёдингера для многих простых систем, содержащих два или несколько электронов, например для молекулы H_2 или атома He, настолько точны, что в практических целях они так же пригодны, как точные решения, см., например, работы: *Root-haan*, *Weiss*, *Rev. Mod. Phys.*, **32**, 194 (1960); *Kolos*, *Root-haan*, *Rev. Mod. Phys.*, **32**, 219 (1960); см. также обзор: *Clark*, *Stewart*, *Quart. Rev., Chem. Soc.*, **24**, 95—118 (1970).
4. В настоящей книге пара электронов независимо от того, включена ли она в связь или является неподеленной, изображается прямой чертой.
5. *Bent*, *Chem. Rev.*, **61**, 275—311 (1961), p. 277.
6. Обзор по тройным связям см.: *Simonetta*, *Gavezzotti*, in: *Patai*, *The Chemistry of the Carbon—Carbon Triple Bond*, pp. 1—56, Wiley, New York, 1978; *Dale*, in: *Viehe*, *Acetylenes*, pp. 3—96, Marcel Dekker, New York, 1969.
7. Это утверждение относится к типичным распространенным элементам, однако кратные связи также важны и для некоторых переходных металлов. Обзор по кратным связям металл—металл см.: *Cotton*, *J. Chem. Ed.*, **60**, 713—720 (1983).
8. Обзор по двойным связям между углеродом и элементами, отличными от C, N, S и O, см.: *Jutzi*, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **14**, 232—245 (1975) [*Angew. Chem.*, **87**, 269—283]. Обзор кратных связей кремния и германия см.: *Gusel'nikov*, *Namethkin*, *Chem. Rev.*, **79**, 529—577 (1979); Обзор по двойным связям C=P см.: *Appel*, *Knoll*, *Ruppert*, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **20**, 731—744 (1981) [*Angew. Chem.*, **93**, 771—784]. Обзор соединений, [содержащих связи S=S, см.: *Kutney*, *Turnbull*, *Chem. Rev.*, **82**, 333—357 (1982).
9. Связи Si=C рассматриваются в работах: *Brook*, *Nyburg*, *Abdesaken*, *Gutekunst*, *Gutekunst*, *Kallury*, *Poon*, *Chang*, *Wong-Ng*, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 5667 (1982); *Schaefer*, *Acc. Chem. Res.*, **15**, 283 (1982). Связи Si=Si

- рассматриваются в работах: *Zilm, Grant, Michl, Fink, West, Organometallics*, 2, 193 (1983); *Fink, De Young, West, Michl, J. Am. Chem. Soc.*, 105, 1070 (1983); *Fink, Michalczyk, Haller, West, Michl, J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1983, 1010; *West, Pure Appl. Chem.*, 56, 163—173 (1984); *Masamune, Murakami, Snow, Williams, Organometallics*, 3, 333 (1984).
- 9а. *Michalczyk, West, Michl, J. Am. Chem. Soc.*, 106, 821 (1984).
10. Здесь дается лишь очень краткое описание метода. См. монографии: *Ballard, Photoelectron Spectroscopy and Molecular Orbital Theory*, Wiley, New York, 1978; *Rabalais, Principles of Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy*, Wiley, New York, 1977; *Baker, Betteridge, Photoelectron Spectroscopy*, Pergamon, Elmsford, N. Y., 1972 (есть русский перевод: Бейкер А., Беттеридж Д. Фотоэлектронная спектроскопия. Пер. с англ.—М.: Мир, 1975); *Turner, Baker, Baker, Brundle, High Resolution Molecular Photoelectron Spectroscopy*, Wiley, New York, 1970. См. также обзоры: *Carlson, Ann. Rev. Phys. Chem.*, 26, 211—233 (1975); *Baker, Brundle, Thompson, Chem. Soc. Rev.*, 1, 355—380 (1972); *Bock, Mollère, J. Chem. Ed.*, 51, 506—514 (1974); *Bock, Ramsey, Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 12, 734—752 (1973) [*Angew. Chem.*, 85, 773—792]; *Turner, Adv. Phys. Org. Chem.*, 4, 31—71 (1966).
11. Хотя корреляция несовершенна, имеющиеся ограничения не снижают достоинств этого метода. Техника метода не ограничивается ультрафиолетовым светом, в вакууме можно использовать также излучение более высокой энергии.
12. Данные взяты из работы: *Brundle, Robin*, in: *Nachod, Zuckerman, Determination of Organic Structures by Physical Methods*, Vol. 3, p. 18, Academic Press, New York, 1971.
13. *Brundle, Robin, Basch, J. Chem. Phys.*, 53, 2196 (1970); *Baker, Betteridge, Kemp, Kirby, J. Mol. Struct.*, 8, 75 (1971); *Potts, Price, Proc. R. Soc. (London)*, Ser. A, 326, 165 (1972).
14. При использовании излучения достаточно высокой энергии можно также наблюдать третью полосу (при 290 эВ), соответствующую 1s-электронам углерода.
15. Обзоры по соединениям серы, содержащим валентную оболочку с более чем восемью электронами, см.: *Cilento, Chem. Rev.*, 60, 147—167 (1960); *Salmond, Q. Rev., Chem. Soc.*, 22, 253—275 (1968).
16. Обзоры по этому вопросу см.: *Батсанов*.—Усп. хим., 1968, 37, с. 778—815; *Сыркин*.—Усп. хим., 1962, 31, с. 397—416; *Pauling, The Nature of the Chemical Bond*, 3rd ed., Cornell University Press, Ithaca, N. Y., 1960 (есть русский перевод первого издания книги: *Паулинг Л.* Природа химической связи. Пер. с англ.—М.—Л.: Госхимиздат, 1947).
17. Данные взяты из книги: *Pauling* [16, 93].
18. Некоторые ряды значений электроотрицательности см.: *Huheey, Inorganic Chemistry*, 3d ed., pp. 146—148, Harper and Row, New York, 1983.
19. *Sanderson, J. Am. Chem. Soc.*, 105, 2259 (1983).
20. *Walsh, Disc. Faraday Soc.*, 2, 18 (1947).
21. *Inamoto, Masuda, Chem. Lett.*, 1982, 1003. Обзор по электроотрицательности групп см.: *Wells, Progr. Phys. Org. Chem.*, 6, 111—145 (1968).
22. Магнитно-анизотропной является группа, магнитные моменты которой вдоль всех трех осей неодинаковы. Типичными представителями таких групп являются бензольные кольца (см. гл. 2, разд. «Ароматичность»).
23. Такой порядок противоположен порядку, ожидаемому на основании эффекта поля (разд. 1.9) и служит примером порядка Бейкера—Натана (см. гл. 2, разд. «Гиперконъюгация»).
24. *Moodie, Connor, Stewart, Can. J. Chem.*, 38, 626 (1960).
25. *Williamson, J. Am. Chem. Soc.*, 85, 516 (1963); *Laszlo, Schleyer, J. Am. Chem. Soc.*, 85, 2709 (1963); *Niwa, Bull. Chem. Soc. Japan*, 40, 2192 (1967); *Williamson, Mosser, Stedman, J. Am. Chem. Soc.*, 93, 7208 (1971).

26. Методы определения дипольных моментов, а также их применение рассмотрены в работе: *Exner*, Dipole Moments in Organic Chemistry, Georg Thieme Publishers, Stuttgart, 1975. Таблицы дипольных моментов см.: *McClellan*, Tables of Experimental Dipole Moments, Vol. 1, W. H. Freeman, San Francisco, 1963; Vol. 2, Rahara Enterprises, El Cerrito, California, 1974.
27. *Maryott, Birnbaum*, J. Chem. Phys., 24, 1022 (1956); *Lide, Mann*, J. Chem. Phys., 29, 914 (1958).
28. *Muenter, Laurie*, J. Chem. Phys., 45, 855 (1966).
29. Величины дипольных моментов толуола, нитробензола и *n*-нитротолуола взяты из работы: *McClellan* [26]; фенола и *n*-крезола — из работы: *Goode, Ibbitson*, J. Chem. Soc., 1960, 4265.
30. В действительности симметричные тетраэдрические молекулы, подобные метану, имеют незначительные дипольные моменты, вызванные эффектами центробежного искажения; но такие моменты настолько малы, что для всех практических целей ими можно пренебречь. Так, дипольный момент метана составляет около $5,4 \cdot 10^{-6}$ Д; *Ozier*, Phys. Rev. Lett., 27, 1329 (1971); *Rosenberg, Ozier, Kudian*, J. Chem. Phys., 57, 568 (1972).
31. *Roberts, Moreland*, J. Am. Chem. Soc., 75, 2167 (1953).
32. Пример взят из работы: *Grubbs, Fitzgerald, Phillips, Petty*, Tetrahedron, 27, 935 (1971).
33. См., например: *Dewar, Grisdale*, J. Am. Chem. Soc., 84, 3548 (1962); *Stock*, J. Chem. Ed., 49, 400 (1972); *Golden, Stock*, J. Am. Chem. Soc., 94, 3080 (1972); *Cole, Mayers, Stock*, J. Am. Chem. Soc., 96, 4555 (1974); *Modro, Ridd*, J. Chem. Soc. (B), 1968, 528; *Liotta, Fisher, Greene, Joyner*, J. Am. Chem. Soc., 94, 4891 (1972); *Wilcox, Leung*, J. Am. Chem. Soc., 90, 336 (1968); *Butler*, J. Chem. Soc. (B), 1970, 867; *Adcock, Bettess, Rizvi*, Austr. J. Chem., 23, 1921 (1970); *Rees, Ridd, Ricci*, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 1976, 294; *Topsom*, Progr. Phys. Org. Chem., 12, 1—20 (1976); *J. Am. Chem. Soc.*, 103, 39 (1981); *Grob, Kaiser, Schweizer*, Helv. Chim. Acta, 60, 391 (1977); *Reynolds*, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 1980, 985; *Progr. Phys. Org. Chem.*, 14, 165—203 (1983); *Bowden, Hojatti*, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1982, 273. Другая точка зрения изложена в работе: *Exner, Fiedler*, Collect. Czech. Chem. Commun., 45, 1251 (1980).
34. См. также: *Ceppi, Eckhardt, Grob*, Tetrahedron Lett., 1973, 3627.
35. Обзор по эффектам поля алкильных групп см.: *Levitt, Widing*, Progr. Phys. Org. Chem., 12, 119—157 (1976).
36. *Sebastian*, J. Chem. Ed., 48, 97 (1971).
37. См., например: *Schleyer, Woodworth*, J. Am. Chem. Soc., 90, 6528 (1968); *Wahl, Peterson*, J. Am. Chem. Soc., 92, 7238 (1970). Ситуация может быть еще более сложной, см., например: *Minot, Eisenstein, Hiberty, Anh*, Bull. Soc. Chim. France, 1980, 11-119.
38. *Streitwieser, Klein*, J. Am. Chem. Soc., 85, 2759 (1963).
39. *Bent*, Chem. Rev., 61, 275—311 (1961), p. 281.
40. Длины связей и валентные углы рассматриваются в обзоре [39]. Таблицы межатомных расстояний и углов см.: Tables of Interatomic Distances and Configurations in Molecules and Ions, Chem. Soc. Spec. Publ. No 11 (1958); Interatomic Distances Supplement, Chem. Soc. Spec. Publ., No 18 (1965); *Harmony, Laurie, Kuczkowski, Schwendeman, Ramsay, Lovas, Lafferty, Maki*, J. Phys. Chem. Ref. Data, 8, 619—721 (1979); *Rogowski*, Fortsch. Chem. Forsch., 4, 1—50 (1963), pp. 22—31. Конфигурации и энергии многих малых органических молекул, радикалов, катионов, рассчитанные по методу молекулярных орбиталей, приведены в обзоре: *Lathan, Curtiss, Hehre, Lisle, Pople*, Progr. Phys. Org. Chem., 11, 175—261 (1974).
41. *Whiffen*, Chem. Brit., 7, 57—61 (1971); *Stals*, Rev. Pure Appl. Chem., 20, 1—22 (1970), pp. 2—5; *Lide*, Tetrahedron, 17, 125 (1962).

42. *Lonsdale*, Phil. Trans. R. Soc. London, *A240*, 219 (1947).
43. *Bartell, Higginbotham*, J. Chem. Phys., *42*, 851 (1965).
44. *Wagner, Dailey*, J. Chem. Phys., *26*, 1588 (1957).
45. *Iijima*, Bull. Chem. Soc. Japan, *45*, 1291 (1972).
46. Tables of Interatomic Distances, [40].
47. *Motany, Bonham, Druelinger*, J. Am. Chem. Soc., *85*, 3075 (1963); см. также: *Lide, Jen*, J. Chem. Phys., *38*, 1504 (1963).
48. *Bonham, Bartell, Kohl*, J. Am. Chem. Soc., *81*, 4765 (1959).
49. *Hilderbrandt, Wieser*, J. Mol. Struct., *15*, 27 (1973).
50. *Somayajulu*, J. Chem. Phys., *31*, 919 (1959). Изменение расстояний sp^2-sp^2 в зависимости от структуры молекулы обсуждается в работе: *Kuchitsu, Fukuyama, Morino*, J. Mol. Struct., *1*, 463 (1968).
51. *Costain, Stoicheff*, J. Chem. Phys., *30*, 777 (1959).
52. Подробное рассмотрение длин связей в алкинах см.: *Simonetta, Gavez-zotti*, [6].
53. *Bartell, Roth, Hollowell, Kuchitsu, Young*, J. Chem. Phys., *42*, 2683 (1965).
54. *Blukis, Kasai, Myers*, J. Chem. Phys., *38*, 2753 (1963).
55. *Kwei, Curl*, J. Chem. Phys., *32*, 1592 (1960).
56. *Higginbotham, Bartell*, J. Chem. Phys., *42*, 1131 (1965).
57. *Lide*; [41].
58. *Levine*, J. Chem. Phys., *38*, 2326 (1963).
59. *Karakida, Fukuyama, Kuchitsu*, Bull. Chem. Soc. Japan, *47*, 299 (1974).
60. *Abrahams*, Q. Rev., Chem. Soc., *10*, 407—436 (1956).
61. Связи углерод — галоген рассматриваются в обзорах: *Trotter*, in: *Patai, The Chemistry of the Carbon—Halogen Bond*, part 1, pp. 49—62, Wiley, New York, 1973; *Мухайлов*.— Усп. хим., 1971, *40*, с. 2121—2144.
62. *Rajput, Chandra*, Bull. Chem. Soc. Japan, *39*, 1854 (1966).
63. *Schwendeman, Tobiasson*, J. Chem. Phys., *43*, 201 (1965).
64. Эта концепция обсуждается в обзоре: *Bingel, Lüttke*, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., *20*, 899—910 (1981) [Angew. Chem., *93*, 944—956].
65. Такое допущение подвергалось сомнению, см.: *Pomerantz, Liebman*, Tetrahedron Lett., *1975*, 2385.
66. *Iijima, Tsuchiya, Kimura*, Bull. Chem. Soc. Japan, *50*, 2564 (1977).
67. *Lide*, J. Chem. Phys., *27*, 343 (1957).
68. *Lide, Mann*, J. Chem. Phys., *28*, 572 (1958).
69. См., например: *Pumphrey, Robinson*, Chem. Ind. (London), *1963*, 1903; *Allinger, Carpenter, Karkowski*, Tetrahedron Lett., *1964*, 3345; *Eliel, Knoeber*, J. Am. Chem. Soc., *88*, 5347 (1966); *90*, 3444 (1968); *Jones, Katritzky, Richards, Wyatt, Bishop, Sutton*, J. Chem. Soc. (B), *1970*, 127; *Blackburne, Katritzky, Takeuchi*, J. Am. Chem. Soc., *96*, 682 (1974); *Acc. Chem. Res.*, *8*, 300—306 (1975); *Aaron, Ferguson*, J. Am. Chem. Soc., *98*, 7013 (1976); *Anet, Yavari*, J. Am. Chem. Soc., *99*, 2794 (1977); *Vierhapper, Eliel*, J. Org. Chem., *44*, 1081 (1979); *Gust, Fagan*, J. Org. Chem., *45*, 2511 (1980). Другая точка зрения изложена в работах: *Lambert, Featherman*, Chem. Rev., *75*, 611—626 (1975); *Crowley, Morris, Robinson*, Tetrahedron Lett., *1976*, 3575; *Breuker, Kos, van der Plas, van Veldhuizen*, J. Org. Chem., *47*, 963 (1982).
70. Методы определения энергии связей рассмотрены в обзорах: *Kerr*, Chem. Rev., *66*, 465—500 (1966); *Кнох, Palmer*, Chem. Rev., *61*, 247—255 (1961); *Benson*, J. Chem. Ed., *42*, 502—518 (1965); *Cottrell*, The Strengths of Chemical Bonds, 2nd ed., Academic Press, New York, 1958 (есть русский перевод первого издания книги: *Компелл Т.* Прочность химических связей. Пер. с англ.— М.: ИЛ, 1956); *Wiberg*, in: *Nachod, Zuckerman*, Determination of Organic Structures by Physical Methods, Vol. 3, pp. 207—245, Academic Press, New York, 1971.

71. Величина D для четырех стадий составляет 101—102, 88, 124 и 80 ккал/моль соответственно, однако средние значения намного менее надежны двух остальных. *Knox, Palmer, Chem. Rev., 61, 247—255 (1961); Brewer, Kester, J. Chem. Phys., 40, 812 (1964); Linevsky, J. Chem. Phys., 47, 3485 (1967).*
72. Величины теплот сгорания для большого числа органических соединений, в том числе углеводов, можно найти в работах: *Cox, Pilcher, Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds, Academic Press, New York, 1970; Domalski, J. Phys. Chem. Rev. Data, 1, 221—277 (1972).* Множество величин теплот образования (по которым легко вычислить теплоты сгорания) имеется в работе: *Stull, Westrum, Sinke, The Chemical Thermodynamics of Organic Compounds, Wiley, New York, 1969.*
73. См. обзоры: *Cox, Pilcher [72], pp. 531—597; Skinner, Pilcher, Q. Rev., Chem. Soc., 17, 264—288 (1963); см. также: Gasteiger, Jacob, Strauss, Tetrahedron, 35, 139 (1979).*
74. *Cox, Tetrahedron, 18, 1337 (1962); см. также [73].*
75. Эти данные, если не оговорено особо, взяты из работы: *Lovering, Laidler, Can. J. Chem., 38, 2367 (1960); Леви, Баландин. — Изв. АН СССР, сер. хим., 1960, с. 157.*
76. *Bedford, Edmondson, Mortimer, J. Chem. Soc., 1962, 2927.*
77. Различия в энергии связей, составляющих двойную связь, обсуждаются в работе: *Miller, J. Chem. Ed., 55, 778 (1978).*

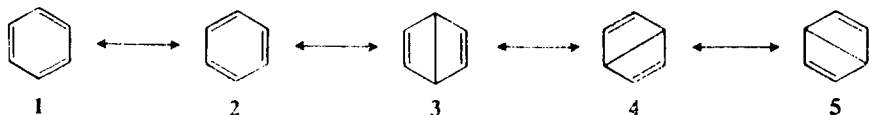
Делокализованная химическая связь

Многие соединения можно адекватно описать одной структурной формулой Льюиса (разд. 1.6), однако для целого ряда других соединений этого недостаточно. Речь идет о соединениях, в которых одна или более связывающих орбиталей принадлежат не только паре атомов, но охватывают три ядра или даже большее число ядер. Такого рода связь называют *делокализованной* [1]. В настоящей главе будут рассмотрены типы соединений, которые можно представить с помощью таких связей.

Для соединений с делокализованными связями используются те же два главных общих метода приближенного решения уравнения Шрёдингера, которые рассматривались в гл. 1 [2]. В методе валентных схем молекулу изображают несколькими возможными структурами Льюиса (называемыми *каноническими формами*) и считают, что она представляет собой среднее между «весами», или вкладами, этих структур, каждой из которых отвечает своя волновая функция ψ в уравнении (2) (см. гл. 1):

$$\Psi = c_A \psi_A + c_B \psi_B + \dots$$

Такое представление реальной структуры как средневзвешенного нескольких канонических форм называется *резонансом*. Молекулу бензола можно представить каноническими формами



1 и 2, стрелка с двумя острями между которыми указывает на наличие резонанса. Решение волнового уравнения показывает, что, если допустить, что вклад структур 1 и 2 одинаков, получаемая величина энергии меньше, чем при рассмотрении каждой из этих структур по отдельности. Величина энергии

становится еще меньше, если допустить вклад еще трех структур: 3, 4 и 5 (называемых *структурами Дьюара*). Согласно этому методу, вклады структур 1 и 2 составляют 39 %, а вклады остальных структур — по 7,3 %. [3]; порядок связи C—C равен 1,463, а не 1,5 (как должно было бы быть в случае вклада только двух структур, 1 и 2). В методе валентных схем *порядок связи* определяется как сумма вкладов тех канонических форм, в которых связь двойная, плюс единица для простой связи, присутствующей во всех формах [4]. Так, в молекуле бензола длина каждой связи углерод—углерод несколько меньше, чем среднее арифметическое между простой связью C—C и двойной связью C=C. Очевидно, что энергия реальной молекулы меньше, чем энергия любой из структур Льюиса, так как в противном случае молекула должна была бы иметь одну из этих структур. Разность энергий реальной молекулы и самой низкоэнергетической структуры Льюиса [5] называют *энергией резонанса*.

Представление о резонансе часто используют для качественного описания строения молекул, но по мере усложнения структуры (скажем, при переходе от бензола к нафталину, пиридину и т. п.) количественные расчеты валентных схем становятся все более затруднительными. Поэтому для решения волновых уравнений чаще применяют другой метод, метод молекулярных орбиталей. Если с точки зрения этого метода качественно рассмотреть молекулу бензола, то можно видеть, что каждый атом углерода, связанный с тремя другими атомами, использует sp^2 -орбитали для образования σ -связей, так что все 12 атомов лежат в одной плоскости. Кроме того, каждый атом углерода имеет еще p -орбиталь, которая может в равной мере перекрываться с двумя соседними p -орбиталями. Перекрывание шести таких орбиталей (рис. 2.1) дает шесть новых орбиталей, три из которых, связывающие (они показаны на рис. 2.1), называются π -орбиталями. Все три π -орбитали занимают примерно одинаковое пространство, одна из них имеет самую низкую энергию, а две другие являются вырожденными. Каждая орбиталь имеет узловую область, которая является плоскостью кольца, и разделяется на две части, расположенные над плоскостью и под ней. Две высокоэнергетические орбитали (рис. 1, б и в) имеют еще другую узловую область. Шесть электронов, образующих тороидальное облако, называют *ароматическим секстетом*. Порядок связи углерод—углерод, вычисленный по методу молекулярных орбиталей, составляет 1,667 [6].

Для плоских молекул, ненасыщенных и ароматических, было проведено множество расчетов молекулярных орбиталей с рассмотрением по отдельности σ - и π -электронов. Считается,

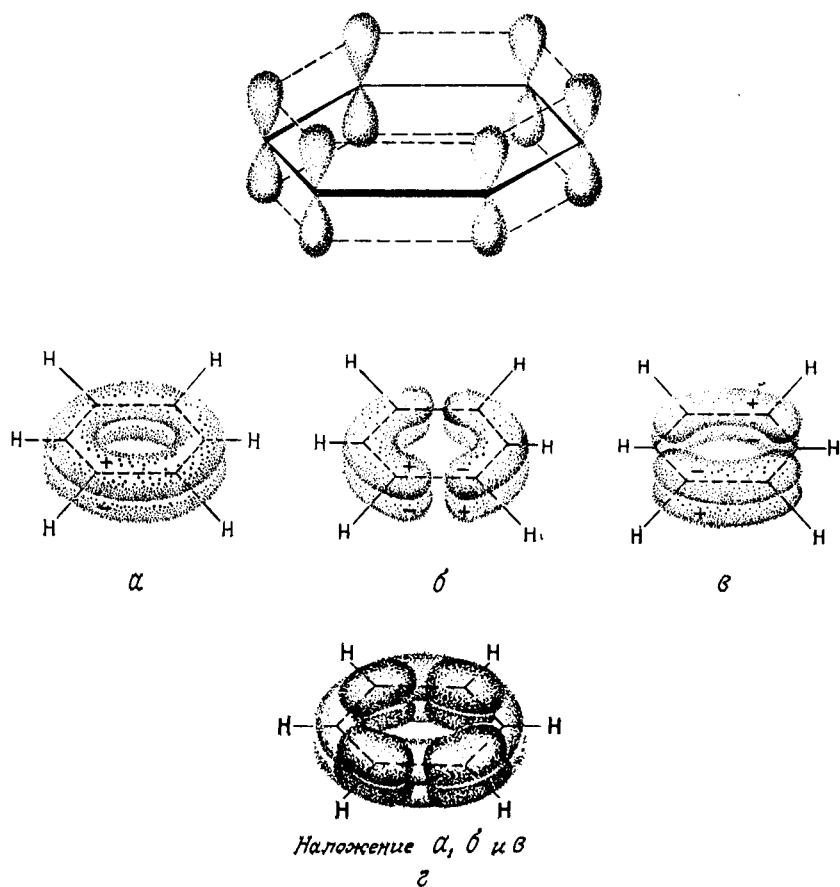


Рис. 2.1. Шесть p -орбиталей бензола перекрываются, образуя три связывающие орбитали (α , β и γ). Наложение этих трех орбиталей показано структурой δ .

что σ -орбитали можно рассматривать как локализованные связи и проводить расчет только для π -электронов. Первые такие расчеты были выполнены Хюккелем, и их часто называют *расчетами молекулярных орбиталей по методу Хюккеля (МОХ)* [7]. В этом методе взаимным отталкиванием электронов пренебрегают или его усредняют. Был разработан и другой метод, называемый *методом самосогласованного поля (ССП)*, или *методом Хартри—Фока* [8]. Оба метода дают удовлетворительные результаты для плоских молекул, ненасыщенных и ароматических, но для множества других соединений они часто оказываются непригодными. Очевидно, что было бы лучше вклю-

чать в расчеты и σ - и π -электроны; с развитием современной вычислительной техники это становится возможным [9]. Проведено множество расчетов для различных соединений [10] с использованием разнообразных методов, в том числе расширенного метода Хюккеля [11] и метода ССП применительно ко всем валентным электронам [12].

Хотя методы валентных схем и молекулярных орбиталей дают несколько различающиеся результаты, и тот и другой метод указывает на наличие делокализации в молекуле бензола. Например, оба метода предсказывают, что все шесть углерод-углеродных связей должны иметь равную длину, и это соответствует действительности. Поскольку каждый метод удобен для определенных целей, в дальнейшем будет использоваться или один, или другой метод как наиболее подходящий для данного случая.

2.1. Длины и энергии связей в соединениях с делокализованными связями

Если суммировать энергии всех связей в бензоле, взяв значения, приведенные, например, в табл. 1.6, то величина теплоты атомизации окажется меньше, чем экспериментально найденная для бензола величина, равная 1323 ккал/моль (рис. 2.2). Если использовать значения E для связи $C=C$ в циклогексене (148,8), для связи $C-C$ в циклогексане (81,8) и для связи $C-H$ в метане (99,5), то суммарная энергия для структуры 1 или 2 получится равной 1289 ккал/моль. По этим расчетам энергия резонанса должна составлять 34 ккал/моль. Конечно, такой расчет произволен, так как помимо того, что мы рассчитываем теплоту атомизации несуществующей структуры (1), мы вынуждены использовать значения E , которые сами по себе не имеют реальной основы. Мы можем измерить теплоту атомизации реальной молекулы, но насчет того, какая из структур Льюиса обладает наинизшей энергией, можно лишь строить догадки, поэтому энергию резонанса можно

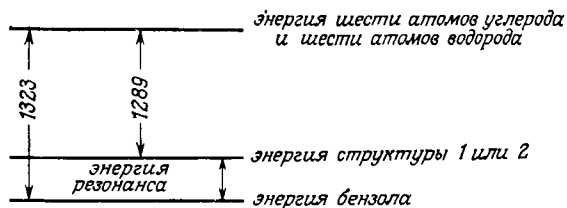


Рис. 2.2. Энергия резонанса бензола (ккал/моль).

только установить, но никогда нельзя измерить. Другой, часто используемый метод установления энергии резонанса основан на измерении теплот гидрирования [13]. Так, исходя из того, что теплота гидрирования циклогексена составляет 28,6 ккал/моль, можно предположить, что гипотетические структуры 1 и 2 с тремя двойными связями должны иметь теплоту гидрирования около 85,8 ккал/моль. Теплота гидрирования реальной молекулы бензола равна 49,8 ккал/моль, отсюда энергия резонанса составляет 36 ккал/моль. При любых расчетах реальная молекула более устойчива, чем гипотетические структуры 1 или 2.

Энергии шести орбиталей бензола можно рассчитать по методу Хюккеля с помощью двух величин, α и β . Величина α соответствует количеству энергии, которой обладает изолированная $2p$ -орбиталь до перекрывания, а величина β (называемая *резонансным интегралом*) является единицей энергии, выражающей степень стабилизации за счет π -орбитального перекрывания. Отрицательная величина β соответствует наличию стабилизации, и энергии шести орбиталей (от низшей к высшей) выражаются следующим образом: $\alpha+2\beta$, $\alpha+\beta$, $\alpha+\beta$, $\alpha-\beta$, $\alpha-\beta$ и $\alpha-2\beta$ [14]. Полная энергия трех заселенных орбиталей выражается как $6\alpha+8\beta$, так как на каждой орбитали имеются по два электрона. Энергия обычной двойной связи соответствует величине $\alpha+\beta$, так что структуры 1 или 2 имеют энергию $6\alpha+6\beta$. Отсюда энергия резонанса молекулы бензола выражается величиной 2β . К сожалению, не существует удобного способа расчета величины β по методу молекулярных орбиталей. Часто для бензола приводится величина около 18 ккал/моль, что составляет половину энергии резонанса, вычисленной по теплотам сгорания или гидрирования.

Следует ожидать, что в соединениях, обнаруживающих делокализацию, длины связей будут промежуточными между значениями, данными в табл. 1.4. В случае бензола это так и есть: межатомное расстояние углерод—углерод в этой молекуле составляет 1,40 Å [15], т. е. оно меньше длины простой связи sp^2-sp^2 C—C, равной 1,48 Å, и больше длины двойной связи sp^2-sp^2 C=C, равной 1,38 Å.

2.2. Типы молекул с делокализованными связями

Все структуры, обнаруживающие делокализацию, можно разделить на три главных типа.

1. *Сопряженные двойные (или тройные) связи* [16]. Примером такой структуры служит, конечно, бензол, но простейшим соединением такого типа является бутадиен, молекулярные орбитали которого изображены на рис. 2.3. Перекрывание четы-

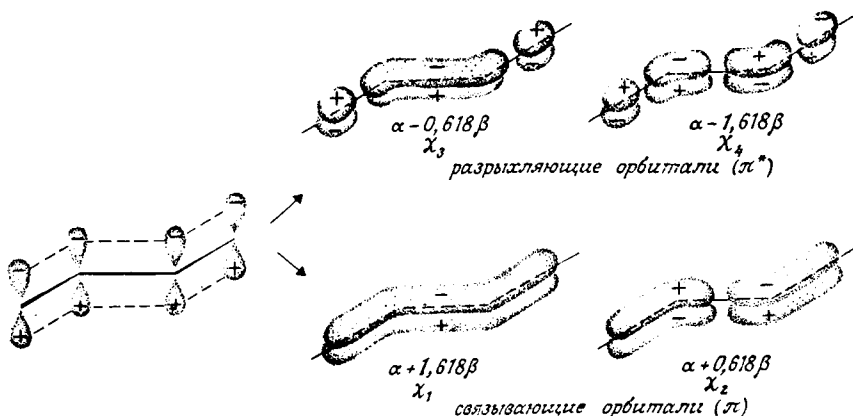
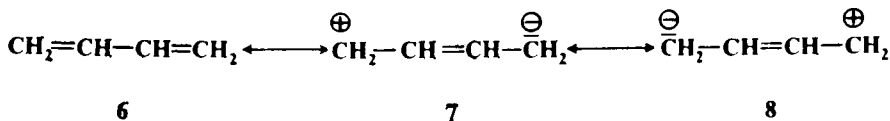


Рис. 2.3. Четыре π -орбитали бутадиена, образованные перекрыванием четырех p -орбиталей.

рех орбиталей дает две связывающие орбитали, содержащие четыре электрона, и две вакантные разрыхляющие орбитали. Каждая орбиталь имеет на одну узловую область больше, чем следующая за ней орбиталь с более низкой энергией. Энергии четырех орбиталей (от низшей к высшей) выражаются величинами: $\alpha + 1,618\beta$; $\alpha + 0,618\beta$; $\alpha - 0,618\beta$; $\alpha - 0,618\beta$. Отсюда полная энергия двух занятых орбиталей выражается величиной $4\alpha + 4,472\beta$. Поскольку энергия двух изолированных двойных связей составляет $4\alpha + 4\beta$, вычисленная энергия резонанса равна $0,472\beta$.

Считается, что в резонанс вносят вклад структуры 7 и 8:



Для любой из этих структур порядок связи между двумя центральными атомами углерода должен быть больше 1, а между двумя другими атомами углерода — меньше 2, хотя ни по одной из рассматриваемых структур нельзя предсказать, что три связи имеют одинаковую электронную плотность. Вычисленные по методу молекулярных орбиталей порядки связей равны 1,894 и 1,447 [17].

В 1959 г. были высказаны сомнения относительно реальности делокализации в бутадиене и сходных молекулах. Так, длина связи $\text{C}=\text{C}$ в бутадиене составляет 1,34 Å, а длина связи

C—C — 1,48 Å [18]. Поскольку для простой связи C—C, не соседствующей с ненасыщенной группой, типичное межатомное расстояние равно 1,54 Å (разд. 1.10), укорочение простой связи в бутadiене может служить доказательством резонанса. Однако подобное укорочение связи можно также объяснить изменениями в гибридизации (разд. 1.11). Предлагались и другие объяснения этого явления [19]. Энергия резонанса бутadiена, вычисленная по теплотам сгорания или гидрирования, составляет лишь около 4 ккал/моль; такая величина вряд ли обусловлена только резонансом. Расчет по теплотам атомизации дает величины энергии резонанса 4,6 ккал/моль для *цис*-1,3-пентадиена и —0,2 ккал/моль для 1,4-пентадиена. Каждое из этих соединений имеет две двойные связи C=C, две простые связи C—C и восемь связей C—H и, казалось бы, позволяет сравнить сопряженную и несопряженную системы; тем не менее в строгом смысле эти соединения мало сравнимы. В *цис*-1,3-пентадиене имеются три связи sp^3 -C—H и пять связей sp^2 -C—H, а в 1,4-пентадиене — две и шесть соответствующих связей. Кроме того, в 1,4-диене обе простые связи C—C относятся к sp^2 — sp^3 -типу, а в 1,3-диене только одна такая связь, а другая связь C—C принадлежит к sp^2 — sp^2 -типу. Поэтому вполне возможно, что некоторая доля и без того небольшой величины 4 ккал/моль является не энергией резонанса, а разностью энергий связей, имеющих различную гибридизацию [20].

Несмотря на низкую энергию резонанса, а также на то, что по межатомным расстояниям в бутadiене нельзя судить о делокализации, тот факт, что молекула бутadiена плоская [21], свидетельствует о наличии некоторой делокализации, хотя и не в такой степени, как предполагалось ранее. Аналогичная делокализация найдена и в других сопряженных системах (например, C=C—C=O и C≡C—C=N), в протяженных системах с тремя и более сопряженными кратными связями, а также в соединениях, где двойная или тройная связь сопряжена с ароматическим кольцом.

2. *Двойные (или тройные) связи, сопряженные с p-орбиталью соседнего атома.* Если атом, соседний с двойной связью, имеет *p*-орбиталь, возникает система из трех параллельных *p*-орбиталей, которые перекрываются. Как говорилось выше, существует общее правило, что при перекрывании *n* атомных орбиталей возникает *n* молекулярных орбиталей; согласно этому правилу, перекрывание *p*-орбитали с соседней двойной связью дает три новые орбитали (они показаны на рис. 2.4). Средняя орбиталь — *несвязывающая*, с нулевой энергией связи; центральный атом углерода в ее образовании не участвует.

Различают три случая: исходная *p*-орбиталь может содержать два электрона, один или ни одного электрона. Так как

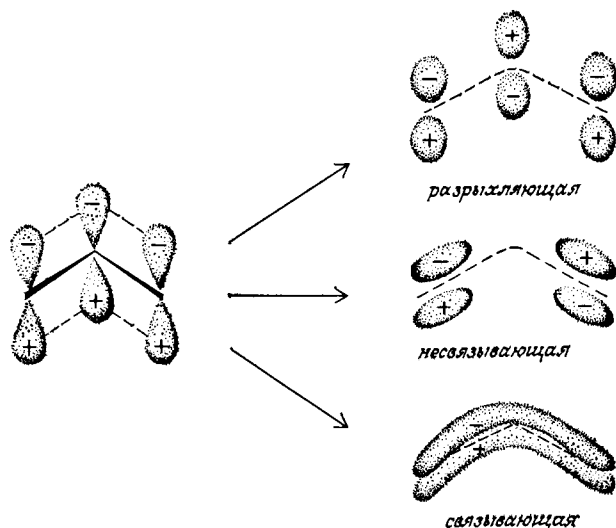
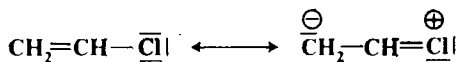
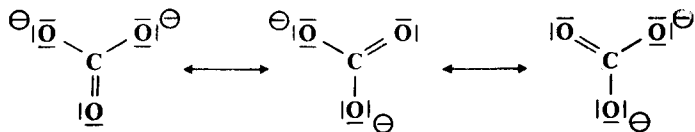


Рис. 2.4. Три орбитали аллильной системы, образованные перекрыванием трех p -орбиталей.

двойная связь имеет два электрона, то общее число электронов, заселяющих вновь образующиеся орбитали, будет равно четырем, трем или двум. Типичным примером первого случая является винилхлорид $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Cl}$. p -Орбиталь хлора, хотя и заполнена, еще способна перекрываться с двойной связью. Четыре электрона заселяют две молекулярные орбитали наименьшей энергии. Это первый из рассматриваемых нами примеров резонанса, включающего перекрывание незаполненной и *заполненной* орбиталей. Канонические формы для винилхлорида имеют вид



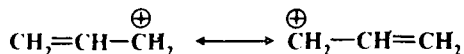
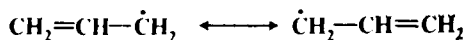
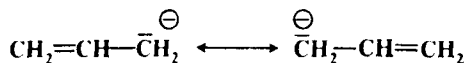
Любая система, которая содержит атом с неподеленной электронной парой, непосредственно связанный с атомом при кратной связи, может обнаружить такого типа делокализацию. Еще одним примером служит карбонат-ион:



Аналогичный тип связи имеется в аллильных карбанионах, например $\text{CH}_2=\text{CH}-\bar{\text{C}}\text{H}_2^\ominus$.

Другие два случая, когда исходная p -орбиталь содержит только один электрон или совсем не содержит электронов, как правило, характерны только для свободных радикалов и катионов соответственно. В аллильных свободных радикалах имеется один электрон на несвязывающей орбитали, причем эта орбиталь вакантна, а заселена только связывающая орбиталь. Таким образом, структура орбиталей аллильных карбанионов, свободных радикалов и катионов отличается только тем, является ли несвязывающая орбиталь заполненной, наполовину заполненной или вакантной. Поскольку это орбиталь с нулевой энергией связи, то, следовательно, в трех рассматриваемых системах энергии π -связей относительно электронов на $2p$ -орбиталях свободных атомов одинаковы. Электроны несвязывающей орбитали не дают никакого вклада в энергию связи, ни положительного, ни отрицательного.

С точки зрения резонанса три рассматриваемые структуры можно описать как имеющие сопряжение между двойной связью и неподеленной парой, неспаренным электроном и вакантной орбиталью соответственно (см. гл. 5):

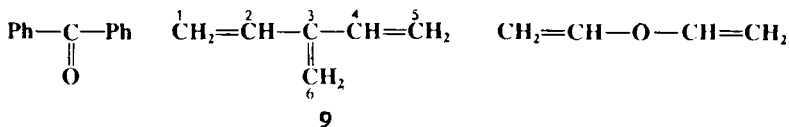


3. *Сверхсопряжение, или гиперконъюгация.* Третий тип делокализации, называемой сверхсопряжением (*гиперконъюгацией*), будет рассмотрен ниже в этой главе (см. разд. «Гиперконъюгация»).

Будут также обсуждаться примеры делокализации, которые нельзя отнести к тому или иному типу.

2.3. Кросс-сопряжение [22]

В кросс-сопряженных соединениях имеются три группы, две из которых не сопряжены друг с другом, но каждая из них сопряжена с третьей группой, например:



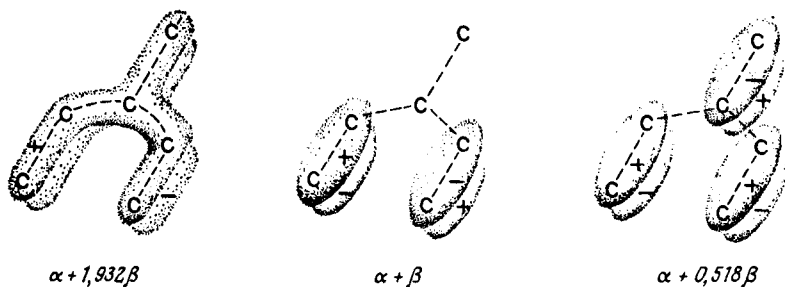
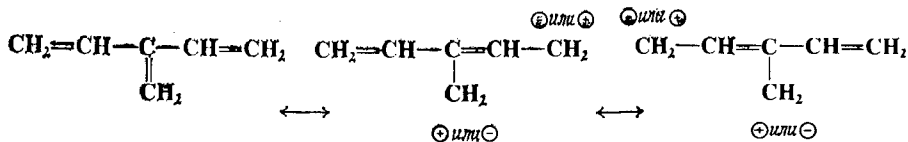


Рис. 2.5. Три связывающие орбитали 3-метилена-1,4-пентадиена (9).

Используя метод молекулярных орбиталей, можно найти, что при перекрывании шести p -орбиталей в соединении 9 образуется шесть молекулярных орбиталей, из которых три являются связывающими (они показаны на рис. 2.5, где указаны также их энергии). Отметим, что два углеродных атома не участвуют в орбитали $\alpha + \beta$. Полная энергия всех заселенных орбиталей выражается величиной $6\alpha + 6,900\beta$, так что энергия резонанса равна $0,900\beta$. Порядки связей, определенные по методу молекулярных орбиталей, составляют: 1,930 для связи $C(1)-C(2)$; 1,859 для связи $C(3)-C(6)$ и 1,363 для связи $C(2)-C(3)$ [22]. Сравнивая эти величины с приведенными ранее значениями для бутадиена (разд. 2.2), можно видеть, что связь $C(1)-C(2)$ имеет более, а связь $C(3)-C(6)$ менее выраженный характер двойной связи. Этот вывод согласуется с представлением о резонансе рассматриваемого соединения: связь $C(1)-C(2)$ двойная в трех из пяти канонических форм, тогда как связь $C(3)-C(6)$ — только в одной форме. В большинстве случаев кросс-сопряженные молекулы легче рассматривать посредством метода молекулярных орбиталей, а не метода валентных схем.



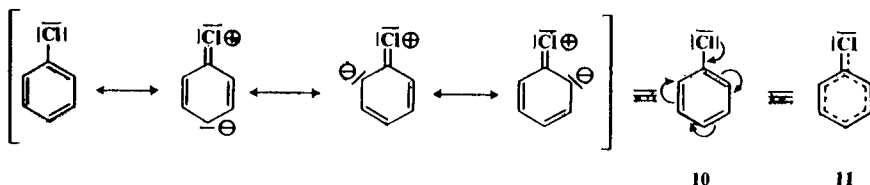
2.4. Правила резонанса

Как было показано, одним из способов выражения истинной структуры молекулы с делокализованными связями является написание нескольких возможных структур и представление об истинной молекуле как об их гибриде. Конечно, изобра-

жаемые канонические структуры существуют только в нашем воображении. На самом деле молекула *не* переходит из одного состояния в другое; *нельзя* также сказать, что часть молекул существует в одной канонической форме, а часть — в другой. Все молекулы данного вещества имеют одинаковую структуру. Эта структура одинакова в любую единицу времени и представляет собой средневзвешенное всех канонических форм. При написании канонических структур и выводе истинной структуры молекулы руководствуются следующими правилами:

1. Все канонические формы обязательно должны быть структурами Льюиса (разд. 1.6). Например, углерод никогда не может быть пятивалентным.

2. Во всех структурах положение ядер должно быть одинаковым. Это означает, что при написании канонических форм можно менять только распределение *электронов*. Поэтому для удобства используют краткую форму представления резонанса, например:



Резонансное взаимодействие хлора с бензольным кольцом можно показать с помощью изогнутых стрелок (как в формуле 10) или пунктира (как в формуле 11); оба этих способа часто используются для экономии места. Однако в дальнейшем изогнутые стрелки не будут использоваться, так как в настоящей книге такими стрелками будет обозначаться действительное смещение электронов в реакциях. Мы будем пользоваться либо записью всех канонических форм, либо краткой записью резонанса с помощью пунктира, как в формуле 11. При этом следуют принятому соглашению: связи, имеющиеся во всех канонических формах, изображают сплошной чертой, а связи, присутствующие не во всех канонических формах, — пунктиром. Как правило, в резонансной картине σ -связи не фигурируют, и в канонических формах отмечают только различное расположение π -электронов и неподеленных электронных пар. Это означает, что, записав одну каноническую форму для какой-либо молекулы, можно затем записать остальные, только перемещая π -электроны или неподеленные пары.

3. Все атомы, участвующие в резонансе, т. е. окруженные делокализованными электронами, должны лежать практически в одной плоскости (разд. 2.6). Это, конечно, не относится к ато-

мам, связи которых во всех канонических формах не меняются. Условие копланарности связано с необходимостью максимального перекрывания p -орбиталей.

4. Все канонические формы должны иметь одинаковое число неспаренных электронов. Например, формула $\dot{\text{C}}\text{H}_2-\dot{\text{C}}\text{H}=\text{C}\text{H}-\dot{\text{C}}\text{H}_2$ не может быть канонической формой для молекулы бутадиена.

5. Очевидно, что энергия истинной молекулы меньше энергии любой из канонических структур; поэтому делокализацию следует рассматривать как стабилизирующий фактор.

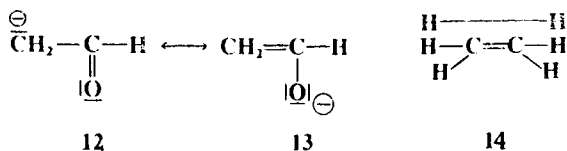
6. Вклад отдельных канонических форм в истинную структуру молекулы неодинаков; он пропорционален их устойчивости; наиболее устойчивая форма дает наибольший вклад. Например, структура этилена $\overset{\ominus}{\text{C}}\text{H}_2-\overset{\oplus}{\text{C}}\text{H}_2$ имеет настолько высокую энергию по сравнению со структурой $\text{CH}_2=\text{CH}_2$, что практически не дает никакого вклада в резонанс. Выше уже говорилось, что подобного типа структуры не дают вклада даже в случае бутадиена [20]. Вклады таких эквивалентных канонических форм, как 1 и 2, равные. Чем больше число эффективных структур и чем ближе по величине их вклады, тем больше энергия резонанса при прочих равных условиях.

Далеко не всегда можно оценить относительную устойчивость воображаемых структур; часто химик вынужден руководствоваться интуицией, однако весьма полезны и следующие простые правила:

а. Чем больше ковалентных связей содержит структура, тем она устойчивее (сравните, например, структуры 6 и 7).

б. Чем в большей степени разделены заряды, тем меньше устойчивость структуры. Структуры, несущие формальные заряды, менее устойчивы, чем незаряженные структуры. Структуры, имеющие больше двух формальных зарядов, обычно дают очень незначительный вклад в резонанс. Особенно неэффективны в этом отношении структуры, имеющие одноименные заряды на соседних атомах.

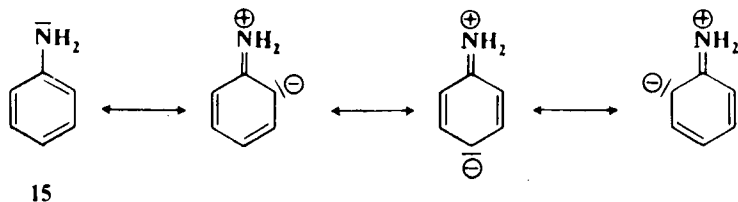
в. Чем больше электроотрицательность атома, несущего отрицательный заряд, тем более устойчива структура в целом. Например, структура 13 устойчивее структуры 12. То же самое относится к структурам, имеющим положительные заряды на атомах с низкой электроотрицательностью.



г. Нарушение длин связей или валентных углов приводит к снижению устойчивости структуры (см., например, структуру 14 для этана).

2.5. Резонансный эффект

При резонансе всегда имеет место перераспределение электронной плотности. Например, если истинной структурой анилина является 15, то неподеленная пара электронов должна оставаться на атоме азота. Поскольку реальной молекуле соответствует не структура 15, а гибридная структура, включающая вклады остальных канонических форм, показанных ниже,

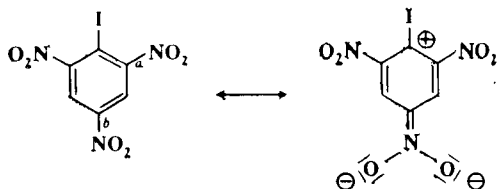


то электронная плотность неподеленной пары не остается целиком на атоме азота, а оказывается распределенной по ароматическому кольцу. Подобное уменьшение электронной плотности в одном положении (и соответствующее увеличение ее в других положениях) называют *резонансным* или *мезомерным эффектом*. Хотя говорят, что группа NH_2 отдает электроны ароматическому кольцу за счет резонансного эффекта, в действительности такой отдачи не происходит, а «эффект» заключается в том, что электроны находятся в другом месте, отличном от того, которое было бы в отсутствие резонанса. В молекуле аммиака, где резонанс отсутствует, неподеленная пара локализована на атоме азота. Как и в случае эффекта поля (разд. 1.9), мы рассматриваем определенную молекулу (в данном случае аммиак) как субстрат, а затем смотрим, что происходит с электронной плотностью при замещении. Если один из атомов водорода аммиака замещается бензольным кольцом, электроны «оттягиваются» за счет резонансного эффекта, точно так же как при замещении водорода в бензоле метильной группой электроны «отдаются» метильной группой за счет эффекта поля. Идея отдачи или оттягивания электронов возникает просто при сравнении соединения с родственной структурой или реального соединения с канонической формой.

2.6. Стерическое затруднение резонанса

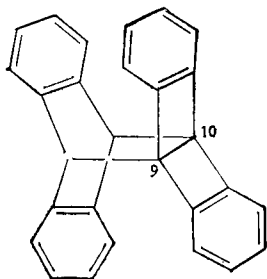
Согласно приведенному в разд. 2.4 правилу 3, все атомы, окруженные делокализованными электронами, должны лежать в одной плоскости или близко к ней. Известно много примеров,

когда резонанс невозможен или степень его снижена из-за того, что по стерическим причинам атомы располагаются вне плоскости.

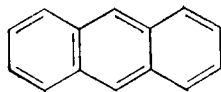


Так, в пикрилиодиде длины связей C—N для *o*- и *p*-нитрогрупп заметно отличаются друг от друга [23]. Межатомное расстояние *a* составляет 1,45 Å, тогда как расстояние *b* равно 1,35 Å. Такое различие можно объяснить тем, что атомы кислорода *p*-нитрогруппы располагаются в плоскости бензольного кольца и находятся с ним в состоянии резонанса, поэтому связь *b* имеет частично двойной характер, тогда как атомы кислорода *o*-нитрогруппы из-за соседства с объемным атомом иода вынуждены располагаться вне плоскости.

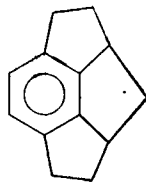
Центральное кольцо в антраценовой системе соединения 16 имеет структуру типа Дьюара, что возможно только благодаря тому, что заместители в положениях 9 и 10 препятствуют плоскому расположению системы [24]. Формула 16 отражает истинную структуру молекулы; такая структура не участвует в резонансе с формами, подобными 17, хотя в сам антрацен вносят вклад оба типа структур: и структуры Дьюара и структуры типа 17. Это является следствием приведенного в разд. 2.4 правила 2: для того чтобы структуры, подобные 17, вносили вклад в резонансный гибрид 16, ядра должны занимать одинаковое положение в обеих формах.



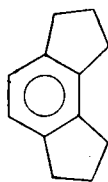
16



17



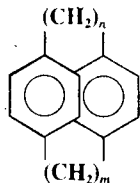
18



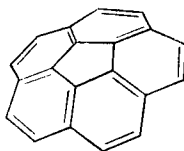
19

Даже бензольное кольцо можно вывести из плоского состояния [25]. Так, соединение 18 поглощает кислород при стоя-

нии и легко гидрируется, в то время как соединение 19 мало реакционноспособно [26]. Аналогично в $[n.m]$ парациклофанах (20), где n и $m \leq 3$ (наименьшим из полученных соединений такого типа является [2.2]парациклофан), бензольные кольца изогнуты и принимают форму ванны, а свойства их существенно отличаются от свойств обычных бензольных соединений [27]. Другой молекулой, в которой бензольные кольца выведены из плоскости, является кораннулен (21) [28].



20



21

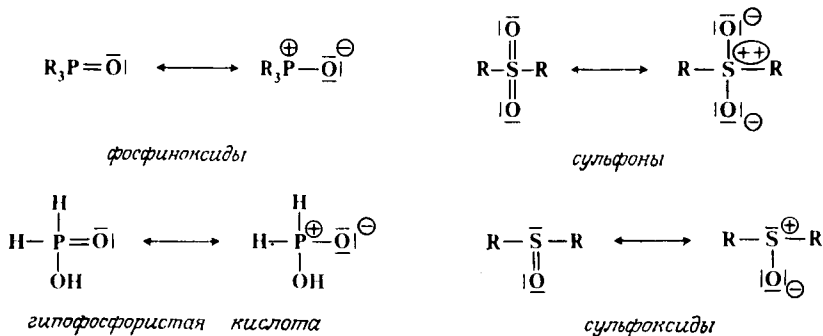
2.7. $p\pi-d\pi$ -Связь. Илиды

Как уже говорилось в разд. 1.4, элементы третьего периода периодической системы, как правило, не образуют устойчивых двойных связей, поскольку параллельные p -орбитали расположены слишком далеко друг от друга, для того чтобы эффективно перекрываться. Однако для элементов этого периода, в частности для серы и фосфора, характерен другой тип двойных связей. Такая двойная связь наблюдается, например, в соединении H_2SO_3 , представленном ниже формулой слева. По-



добно обычной двойной связи, такая двойная связь содержит одну σ -орбиталь, но вместо π -орбитали, образованной перекрыванием наполовину заполненных p -орбиталей, имеется так называемая $p\pi-d\pi$ -орбиталь, образованная перекрыванием заполненной p -орбитали кислорода и вакантной d -орбитали серы [29]. Следует отметить, что хотя молекулу можно представить двумя каноническими формами, связь в ней локализована несмотря на резонанс. Ниже приведены примеры соединений с $p\pi-d\pi$ -связью.

Для некоторых из этих соединений фосфора имеются азот-содержащие аналоги, но они менее устойчивы из-за отсутствия резонанса. Например, для аминоксидов, аналогов фосфинокси-

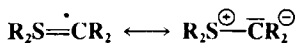


дов, можно записать только одну форму $R_3N^{\oplus}-\bar{O}^{\ominus}$, а каноническая форма со связью $p\pi-d\pi$ невозможна, так как атом азота не может иметь на внешней оболочке больше восьми электронов.

Во всех приведенных выше примерах атомом, отдающим электронную пару, является кислород, который часто служит подобным донором. Другим важным классом соединений являются *илиды*, в которых таким донором служит атом углерода [30]. Существует три главных типа илидов — илиды фосфора [31], азота [32] и серы [33], однако известны также илиды мышьяка [33а], селена и др. Илиды можно определить как со-



илиды фосфора



илиды серы



илиды азота

единения, в которых положительно заряженный атом V или VI группы периодической системы связан с атомом углерода, несущим неподеленную пару электронов. Вследствие наличия $p\pi-d\pi$ -связи для илидов фосфора и серы можно записать две канонические формы, но для илидов азота, в которых такая связь отсутствует, можно записать только одну каноническую форму. Опять же вследствие резонанса илиды фосфора намного устойчивее илидов азота (см. т. 3, реакция 16-47). Однако, несмотря на резонанс, илиды серы менее устойчивы.

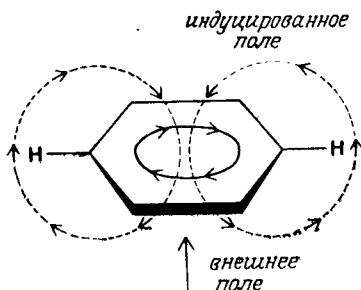
Почти во всех соединениях со связями $p\pi-d\pi$ центральный атом связан либо с четырьмя другими атомами, либо с тремя атомами и неподеленной парой и имеет приблизительно тетраэдрическую конфигурацию. Поэтому $p\pi-d\pi$ -связь не слишком

изменяет геометрию молекулы в противоположность обычной π -связи, которая переводит атом из тетраэдрического в тригональное состояние.

АРОМАТИЧНОСТЬ

Еще в XIX столетии было признано, что ароматические соединения [34] сильно отличаются от ненасыщенных алифатических соединений [35], но в течение многих лет химикам не удалось прийти к взаимно приемлемому удовлетворительному определению ароматического характера [36]. В качественном отношении серьезных разногласий никогда не существовало, и определение сводилось к следующей форме: ароматические соединения характеризуются особой устойчивостью и легче вступают в реакции замещения, а не в реакции присоединения. Трудность состояла в том, что такое определение было не слишком ясным и не подходило для пограничных случаев [37]. В 1925 г. Армит и Робинсон [38] установили, что ароматические свойства бензольного ядра связаны с наличием замкнутого кольца электронов, *ароматического секстета* (ароматические соединения, таким образом, являются своеобразными примерами делокализованной связи), но в то время еще нельзя было определить, обладают ли другие циклы, отличные от бензола, таким электронным кольцом. С развитием магнитных методов исследования, главным образом ядерного магнитного резонанса, появилась возможность экспериментально определять наличие или отсутствие в молекуле замкнутого электронного кольца, и теперь ароматичность можно охарактеризовать как *способность удерживать индуцированный кольцевой ток*. Соединения, обладающие такой способностью, называют *диатропными*. Сегодня это определение является общепринятым, хотя оно не лишено недостатков [39]. Существует несколько методов, позволяющих установить, способно ли соединение удерживать кольцевой ток, но наиболее важный из этих методов основан на химических сдвигах в спектрах ЯМР [40]. Чтобы это понять, необходимо вспомнить следующее: как правило, величина химического сдвига протона в ЯМР-спектре зависит от электронной плотности его связи, и чем выше плотность электронного облака, окружающего или частично окружающего протон, тем в более сильное поле смещается его химический сдвиг (т. е. тем меньше величина δ). Однако из этого правила имеется несколько исключений, и одно из них касается протонов, расположенных вблизи ароматического цикла. При наложении внешнего магнитного поля (как в спектрометре ЯМР) в ароматических молекулах возникают кольцевые токи π -электронов, которые (при расположении плоскости ароматического

кольца перпендикулярно полю) индуцируют вторичное поле. Как видно из приведенной ниже диаграммы, это индуцированное поле принимает форму окружности, и в области протона оно параллельно внешнему полю, так что поле, суммарно действующее на ароматический протон, оказывается больше, чем оно было бы в отсутствие диамагнитного кольцевого тока. В результате сигналы от ароматических протонов сдвигаются в слабое поле (т. е. в сторону более высоких значений δ). Так, химические сдвиги обычных олефиновых протонов лежат в об-



ласти от 5 до 6 δ , тогда как протоны бензольного цикла дают сигнал при 7—8 δ . Однако если в соединении имеются протоны, расположенные над циклом или внутри него, на них должно действовать *меньшее* поле, и сигнал должен появляться при более низких значениях δ по сравнению с сигналами обычных CH_2 -групп, химические сдвиги которых лежат в области от 1 до 2 δ . Это подтверждает ЯМР-спектр [10] парациклофана (22) [41], в котором химические сдвиги CH_2 -групп тем меньше, чем ближе к середине цепи расположена эта группа.



22

Отсюда следует, что наличие ароматичности в соединении можно установить по его ЯМР-спектру. Если сигналы от связанных с кольцом протонов сдвинуты в слабое поле по сравнению с сигналами от обычных олефиновых протонов, молекула диатропна и, значит, ароматична. Кроме того, если в соединении имеются протоны, расположенные над циклом или внутри него (такой пример будет рассмотрен в разд. 2.16), и такое соединение диатропно, сигналы этих протонов должны быть сдвинуты в сильное поле. Недостатком метода является

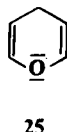
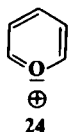
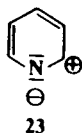
то, что он неприменим к соединениям, в которых не имеется протонов, относящихся к одной из упомянутых категорий, например к дианиону квадратной кислоты (разд. 2.19). К сожалению, не могут помочь здесь и спектры ^{13}C -ЯМР, так как они не показывают кольцевые токи [42].

Следует подчеркнуть, что необязательно существует параллель между старым и новым определением ароматичности. Если соединение диатропно и потому ароматично, в соответствии с новым определением оно более устойчиво, чем каноническая форма наименьшей энергии, но это не означает, что оно будет устойчиво к действию воздуха, света или обычных реагентов, поскольку *такая* устойчивость определяется не энергией резонанса, а разностью свободных энергий между реальной молекулой и переходным состоянием соответствующей реакции; эта разность может быть очень мала даже при большой энергии резонанса. Развита единая теория, связывающая кольцевые токи, энергии резонанса и ароматический характер [43].

Подавляющее большинство ароматических соединений имеют в цикле замкнутое кольцо из шести электронов (ароматический секстет), и мы рассмотрим их в первую очередь [44].

2.8. Шестичленные циклы

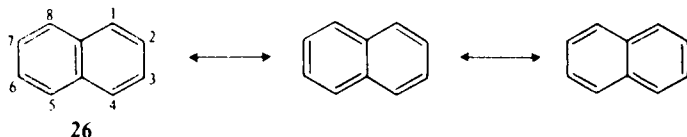
Не только бензольный цикл является ароматическим; ароматическими могут быть также многие гетероциклические аналоги, содержащие в цикле один или несколько гетероатомов [45]. Если гетероатомом является азот, его неподеленная электронная пара не участвует в ароматической системе, и ароматический секстет практически не нарушается. Поэтому такие производные, как N-оксиды или пиридиновые ионы, обладают свойствами ароматических соединений. Однако для азотсодержащих гетероциклов канонические формы, например 23, имеют гораздо большее значение, чем для бензола. Если гетероато-



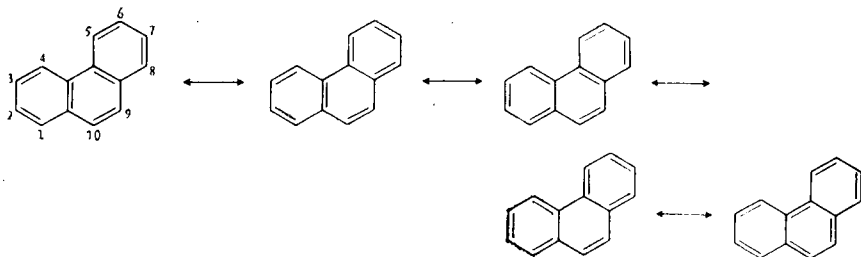
мом служит кислород или сера, чтобы удовлетворить требованиям ароматической системы, соединение нужно представить в ионной форме с трехвалентным гетероатомом (см., например, 24). Так, пиран (25) не является ароматическим соединением, тогда как пирилиевый ион (24) ароматический [46].

В системах с конденсированными шестичленными ароматическими циклами [47] главные канонические формы обычно

неэквивалентны. Так, структура 26 содержит центральную двойную связь и тем самым отличается от двух других канонических форм нафталина, эквивалентных друг другу. Для нафталина можно записать только эти три канонические



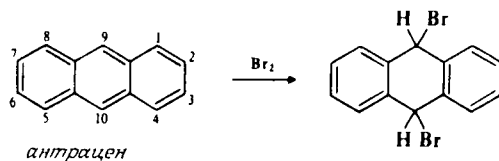
формы, если не рассматривать еще структуры Дьюара или структуры с разделением зарядов [48]. Если допустить, что все три структуры вносят равный вклад в резонанс, то 1,2-связь должна иметь более выраженный двойной характер, чем 2,3-связь. Расчеты по методу молекулярных орбиталей показывают, что порядки этих связей составляют 1,724 и 1,603 соответственно (ср. с порядком связи в бензоле, равным 1,667). С этими результатами согласуются и длины 1,2- и 2,3-связей, составляющие 1,36 и 1,415 Å соответственно [49], а также тот факт, что озон преимущественно атакует 1,2-связь [50]. Подобная неэквивалентность связей, называемая *частичной фиксацией связи* [51], наблюдается почти во всех конденсированных ароматических системах. В фенантрене, где 9,10-связь двойная в четырех из пяти канонических форм, степень фиксации связи очень высока, и именно эта связь легко атакуется многими реагентами:



Как правило, для конденсированных ароматических соединений наблюдается хорошая корреляция между длинами связей и их порядками. Другой экспериментальной величиной, которая хорошо коррелирует с порядком связи в ароматической системе, является константа спин-спинового взаимодействия протонов, связанных с двумя углеродными атомами данной связи, в спектрах ЯМР [52].

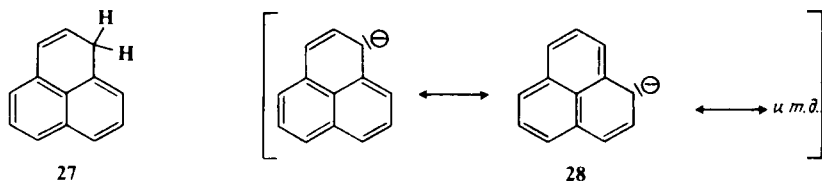
Энергия резонанса конденсированных систем возрастает с увеличением числа главных канонических форм, что соответ-

стствует приведенному в разд. 2.4 правилу 6 [53]. Так, для бензола, нафталина, антрацена и фенантрена можно записать соответственно две, три, четыре и пять канонических форм, и энергия резонанса, вычисленная по теплотам сгорания, составляет соответственно 36, 61, 84 и 92 ккал/моль [54]. При атаке 9,10-связи в фенантрене такими реагентами, как озон или бром, в молекуле остаются незатронутыми два бензольных кольца, каждое из которых обладает энергией резонанса 36 ккал/моль, так что молекула фенантрена, суммарная энергия резонанса которой равна 92 ккал/моль, теряет только 20 ккал/моль, что намного меньше, чем потеряла бы молекула бензола в аналогичной реакции. Таким же образом можно



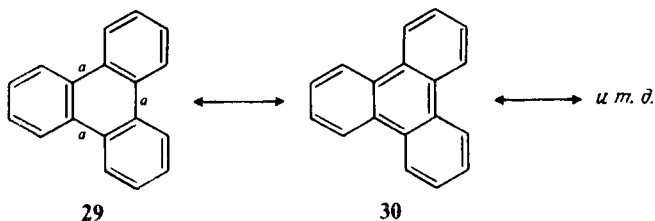
объяснить тот факт, что антрацен легко вступает во многие реакции по положению 9,10. Энергии резонанса конденсированных систем можно установить путем подсчета канонических форм [55].

Не все конденсированные системы бывают целиком ароматическими. Так, в феналене (27) невозможно распределить двойные связи таким образом, чтобы каждый атом углерода имел одну простую и одну двойную связи [56]. Однако фенален проявляет кислые свойства и при взаимодействии с метоксидом калия дает полностью ароматический анион 28. Известны также соответствующие свободный радикал и катион с такими же энергиями резонанса (разд. 2.11) [57].



В конденсированной системе на каждое кольцо не может приходиться секстет электронов. Так, в нафталине если одно кольцо имеет шесть электронов, то на долю второго остается только четыре. Большую реакционную способность циклической системы нафталина по сравнению с бензолом можно объяснить, если одно из нафталиновых колец рассматривать как ароматическое, а второе — как бутадиеновую систему [58]. Та-

кой эффект максимально выражен, например, в трифенилене [59]. Для этого соединения можно записать восемь канонических форм, подобных 29, в которых ни одна из трех связей *a* не является двойной, и только одну форму 30, в которой по крайней мере одна из этих связей двойная. Таким образом,

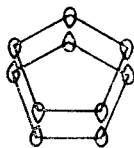


молекула ведет себя так, как будто 18 электронов распределены между тремя наружными кольцами, образуя в каждом из них секстет, а среднее кольцо остается «пустым». Поскольку ни одному из внешних колец не нужно делить электроны с соседним кольцом, они так же устойчивы, как бензольное кольцо; в отличие от большинства конденсированных ароматических углеводородов трифенилен не растворяется в концентрированной серной кислоте и реакционная способность его очень низка [60]. Такое явление, при котором некоторые кольца в конденсированных системах отдают часть своей ароматичности соседним кольцам, называется *аннелированием*; об этом явлении можно судить по реакционной способности соединения, а также по его УФ-спектрам [47].

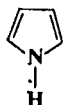
В настоящей книге одиночные ароматические кольца будут изображаться в виде шестиугольника с вписанной в него окружностью (как, например, в 22), но для изображения конденсированных циклических соединений будет использоваться одна из канонических форм (как, например, в 26). Изображать, например, нафталин с помощью двух шестиугольников с вписанными в них окружностями было бы ошибочно, так как такое изображение подразумевало бы наличие 12 электронов, а у нафталина их только 10 [60a].

2.9. Пяти-, семи- и восьмичленные циклы

Пяти- и семичленные циклы также могут иметь ароматический секстет. Если пятичленный цикл содержит две двойные связи и все пять атомов имеют неподеленные электронные пары, то в цикле будет пять *p*-орбиталей, которые при перекрывании могут образовать пять новых орбиталей: три связывающие и две разрыхляющие. На этих орбиталях располагаются шесть электронов: по одному электрону от четырех *p*-орби-



талей двойных связей и два электрона от заселенной орбитали. Эти шесть электронов занимают связывающие орбитали и составляют ароматический секстет. Типичными примерами такого рода ароматических соединений являются пиррол, тиофен и фуран, хотя в последнем степень ароматичности ниже, чем в двух других гетероциклических соединениях [61]. Энергии резонанса этих молекул составляют 21, 29 и 16 ккал/моль соот-



пиррол

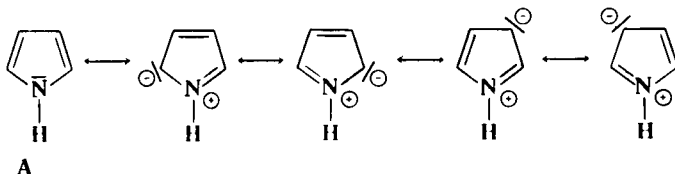


тиофен



фуран

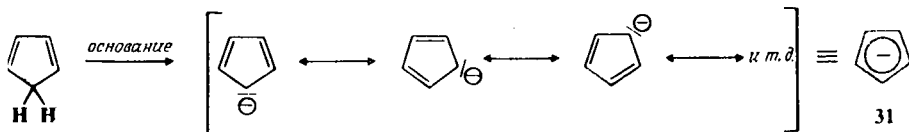
ветственно [62]. Ароматичность таких соединений можно также показать с помощью канонических формул; например, для пиррола:



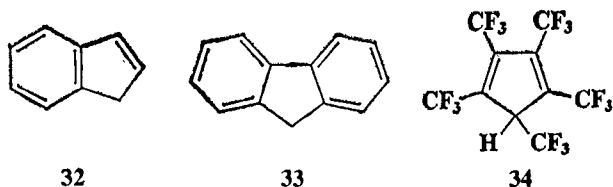
А

В отличие от пиридина в канонической структуре пиррола (А) неподеленная электронная пара азота нужна для построения ароматического секстета, поэтому пиррол гораздо более слабое основание, чем пиридин.

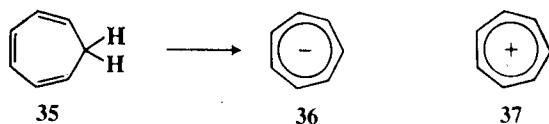
В подобных системах пятым атомом может быть и углерод, если он имеет неподеленную пару электронов. Циклопентадиен проявляет неожиданные кислотные свойства ($pK_a \approx 16$), так как образующийся при потере протона карбанион сильно стабилизирован резонансом, хотя он довольно реакционноспособен. Циклопентадиенильный ион представляют структурой 31.



В этом ионе резонанс сильнее, чем в пирроле, тиофене и фуране, так как все пять канонических форм эквивалентны; энергия резонанса иона **31** оценивается величиной 24—27 ккал/моль [63]. Все пять атомов углерода в этом ионе эквивалентны; для того чтобы это показать, исходное соединение метили ^{14}C и после регенерации циклопентадиена установили, что все его положения были в равной мере мечены ^{14}C [64]. Как и ожидалось для ароматической системы, циклопентадиенил-ион диатропен [65], и с ним успешно были проведены реакции ароматического замещения [66]. Инден (**32**) и флуорен (**33**) также обладают свойствами кислот ($\text{p}K_{\text{a}} \approx 20$ и 23 соответственно), но в меньшей степени, чем циклопентадиен, так как в результате аннелирования пятичленный цикл обеднен электронами. В то же время кислотность 1,2,3,4,5-пентакис(трифторометил)циклопентадиена (**34**) выше, чем кислотность азотной кислоты [67], благодаря электроноакцепторному эффекту трифторометильной группы (см. разд. 8.5).

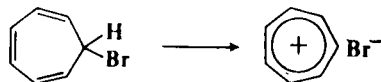


Полной противоположностью циклопентадиена является циклопептатриен (**35**), совершенно не обладающий необычными кислотными свойствами. Без теории ароматического секстета это явление было бы трудно объяснить; если судить по резонансным формам или простому рассмотрению орбитального перекрывания, соединение **36** должно быть так же устойчиво, как циклопентадиенил-анион (**31**). Поскольку **36** получен только в растворе [68], он менее устойчив, чем **31**, и намного менее устойчив, чем катион **37**, являющийся продуктом отрыва от **35** не протона, а гидрид-иона. Шесть электронов двойных связей в **37** перекрываются с вакантной орбиталью седь-



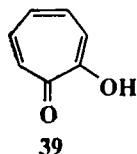
мого атома углерода, в результате получается секстет электронов, окружающий семь углеродных атомов. Соединение **37**, известное как тропилий-катион, вполне устойчиво [69]. Если бы в тропилийбромиде электроны брома могли притягиваться яд-

ром в достаточной степени, это было бы ковалентное соединение, но в действительности реализуется ионная структура [70]:

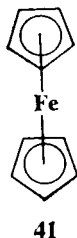
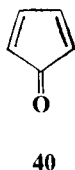


Как и в случае 31, эквивалентность всех атомов углерода в соединении 37 была подтверждена с помощью изотопной метки [71].

Еще одним примером семичленного цикла с некоторой степенью ароматического характера является тропон (38). В этой молекуле было бы возможно существование ароматического секстета, если бы два электрона связи $C=O$ были бы смещены от кольца в сторону электроотрицательного атома кислорода. Действительно, тропоны — устойчивые соединения, а трополы (39) найдены в природе [72]. Однако измерения дипольных моментов, ЯМР-спектров и дифракции рентгеновских лучей показывают, что тропоны и трополы представляют собой



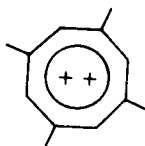
структуры с альтернирующими связями [73]. Их нельзя считать полностью ароматическими, хотя они обладают ароматическим характером в некоторой степени. Трополы легко вступают в реакции ароматического замещения; этот факт еще раз подчеркивает, что старое и новое определения ароматичности не всегда совпадают. Подобный тропону (38) циклопентадиенон (40) до сих пор не удалось синтезировать, несмотря на многочисленные попытки. Здесь, как и в 38, электроотрицательный атом кислорода должен оттягивать на себя электроны, но тогда в кольце остается только четыре электрона, и такая молекула неустойчива. Получены некоторые производные циклопентадиенона [74].



Другой тип пятичленных ароматических соединений составляют *металлоцены*, называемые также *сэндвичевыми соединениями*; в них два циклопентадиенильных кольца расположены над и под ионом металла. Из соединений такого типа наиболее известен ферроцен (41); получены также аналогичные соединения кобальта, никеля, хрома, титана, ванадия и многих других металлов [75]. Ферроцен — устойчивое соединение, сублимируется при 100 °С и выдерживает нагревание до 400 °С. Два циклопентадиенильных кольца свободно вращаются [76]. С металлоценами проведены многие реакции ароматического замещения [77]. Получены металлоцены, содержащие два атома металла и три циклопентадиенильных кольца, известные как *трехслойные сэндвичи* [78]. Сообщалось о синтезе четырех- и даже пятислойных сэндвичей [79].

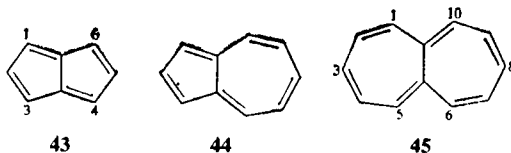
Связь в ферроцене можно рассмотреть с позиций упрощенной теории молекулярных орбиталей [80]. Каждое циклопентадиенильное кольцо имеет пять молекулярных орбиталей: три заполненные связывающие орбитали и две вакантные разрыхляющие орбитали (разд. 2.9). Внешняя электронная оболочка атома железа состоит из девяти атомных орбиталей: одной 4s-, трех 4p- и пяти 3d-орбиталей. Шесть заселенных орбиталей двух циклопентадиенильных колец перекрываются с одной s-, тремя p- и двумя d-орбиталями атома железа, давая двенадцать новых орбиталей, из которых шесть являются связывающими и образуют две тройные связи кольцо—металл. Дополнительное связывание возникает в результате перекрывания вакантных разрыхляющих орбиталей колец с остальными заселенными d-орбиталями железа. Таким образом, на девяти орбиталях расположено 18 электронов (можно считать, что 10 электронов дают два кольца, а 8 — атом железа в нулевом окислительном состоянии); шесть орбиталей — сильно связывающие, а три — слабо связывающие или несвязывающие.

Как уже говорилось, в ионе тропилия ароматический секстет окружает семь атомов углерода. Известен аналогичный ион, в котором секстет электронов принадлежит восьми углеродным атомам, — 1,3,5,7-тетраметилциклооктатетраен-дикатион (42). Этот почти плоский ион обладает диатропными свойствами; он устойчив в растворе при —50 °С, а при температурах выше —30 °С неустойчив [81].



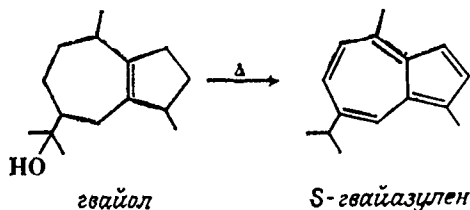
2.10. Прочие системы, содержащие ароматический секстет

Согласно теории резонанса, такие соединения, как пентален (43), азулен (44) и гептален (45), должны быть ароматическими, хотя для них нельзя записать ни одной неионной канонической формулы, в которой имела бы двойная связь в месте сопряжения циклов. Расчеты по методу молекулярных орбиталей показывают, что из этих трех соединений устойчивым может быть только азулен, что и подтверждается экспериментальными данными. Так, удалось выделить гептален [82], но он



быстро реагирует с кислородом, кислотами и бромом, легко гидрируется и полимеризуется при стоянии. Анализ его спектров ЯМР показывает, что молекула гепталена не плоская [83]. 3,8-Дибромо- и 3,8-дикарбометоксипроизводные 45 устойчивы на воздухе при комнатной температуре, но не обладают диатропными свойствами [84]. Пентален не был получен [85], но известны его гексафенил- [86] и 1,3,5-три-*трет*-бутилпроизводные [87]. Первое чувствительно к действию воздуха даже в растворе, второе устойчиво, но, по данным дифракции рентгеновских лучей и фотоэлектронных спектров, представляет собой структуру с альтернирующими связями [88]. Пентален, его метильное и диметильное производные были получены в растворе, но выделить их не удалось из-за быстрой димеризации [89]. Многочисленные попытки получить эти две системы не увенчались успехом.

В противоположность соединениям 43 и 45 азулен (44), представляющий собой твердое вещество голубого цвета, вполне устойчив, и известны его производные [90]. Многие природные сесквитерпены легко превращаются в производные азулена; например, при нагревании гвайола образуется *S*-гвайазулен (т. 4, реакция 19-1). Азулен легко вступает в реакции ароматического замещения. Азулен можно рассматривать как комбинацию соединений 31 и 37; действительно, он обладает дипольным мо-

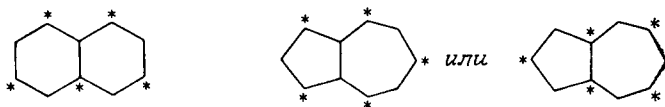


ментом, равным 0,8Д [91]. Интересно, что если добавить к пенталену два электрона, образуется устойчивый дианион **46** [92]. Можно сделать вывод, что два конденсированных кольца будут составлять ароматическую систему только при наличии 10 электронов, но не 8 или 12 электронов.



2.11. Альтернантные и неальтернантные углеводороды [93]

Ароматические углеводороды можно разделить на два типа. В альтернантных углеводородах атомы углерода при сопряженных связях можно отнести к двум наборам, так что ни один атом одного набора непосредственно не связан с каким-либо другим атомом того же самого набора. Для удобства атомы одного набора можно отметить звездочкой. Нафталин относится к альтернантным, а азулен — к неальтернантным углеводородам:



В альтернантных углеводородах связывающие и разрыхляющие орбитали образуют пары, например для каждой связывающей орбитали с энергией $-E$ имеется разрыхляющая орбиталь с энергией $+E$ (рис. 2.6). Четно альтернантными называют углеводороды с четным числом сопряженных атомов, они имеют равное число отмеченных звездочкой и неотмеченных атомов. В четно альтернантных углеводородах все связывающие орбитали заполненные, а π -электроны одинаково распределены между атомами с ненасыщенными связями.

Нечетно альтернантные углеводороды, как и аллильные системы, помимо равного количества противоположных по энергии связывающих и разрыхляющих орбиталей имеют еще несвязывающую орбиталь с нулевой энергией; к подобным системам относятся карбокатионы, карбанионы, свободные радикалы. При перекрывании нечетного числа орбиталей образуется нечетное число новых орбиталей. Поскольку в альтернантных углеводородах орбитали существуют парами, с $+E$ - и $-E$ -энер-

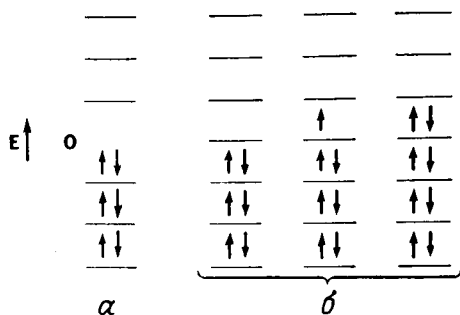
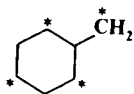


Рис. 2.6. Энергетические уровни четно альтернантных (а) и нечетно альтернантных (б) углеводородов [94].

Стрелки обозначают электроны. Показаны орбитали с различной энергией, но некоторые могут быть вырожденными.

гией, у одной орбитали, не имеющей партнера, должна быть нулевая энергия связывания. Например, в бензильной системе



у катиона несвязывающая орбиталь незаселенная, у свободного радикала на этой орбитали имеется один электрон, а у карбаниона — два (рис. 2.7). Как и в случае аллильной системы,

Энергия

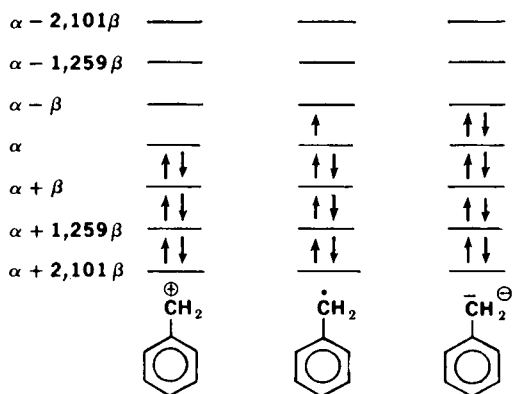


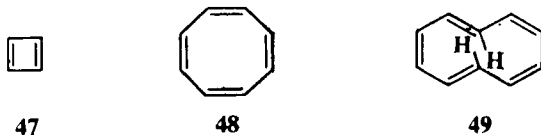
Рис. 2.7. Энергетические уровни бензильного катиона, свободного радикала и карбаниона. Так как α — энергия p -орбитали (разд. 2.2), несвязывающая орбиталь имеет нулевую энергию.

у всех трех перечисленных молекул энергия связывания одинакова; точно так же одинаково распределение заряда или неспаренного электрона, которое можно вычислить довольно простым способом [93].

У неальтернантных углеводов энергии связывающей и разрыхляющей орбиталей противоположны по знаку, но не равны, а распределение заряда в катионах, анионах и свободных радикалах неодинаковое. Рассчитать его намного сложнее, но тем не менее такие расчеты были выполнены [95]. Различить альтернантные и неальтернантные соединения (в случаях, когда точная структура неизвестна или не окончательно установлена) можно с помощью комбинированного метода, основанного на фотоэлектронной и УФ-спектроскопии [96].

2.12. Ароматические системы с числом электронов, отличным от шести

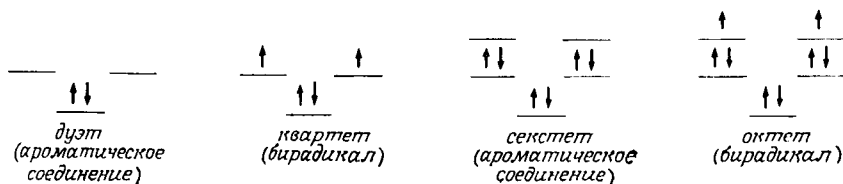
С тех пор как была установлена особая устойчивость бензола, химики продолжали искать ответ на вопрос об устойчивости его гомологов и аналогичных соединений с другими размерами циклов, таких, как циклобутadiен (47), циклооктатетраен (48), циклодекапентаен (49) [97] и т. п. Общее название этих соединений — *аннулены*; бензол — это [6]аннулен, а соединения 47, 48 и 49 — соответственно [4]-, [8]- и [10]аннулены. С точки зрения примитивного рассмотрения резонансных форм эти и высшие аннулены должны были бы быть такими же ароматическими соединениями, как бензол. Однако они оказались практически неуловимыми. В отличие от бензола, который встречается в тысячах природных продуктов, в том числе в угле и



нефти, и который можно получить из разных нециклических соединений, ни одна из приведенных аннуленовых систем не была найдена в природе, и синтезировать такие соединения, за исключением циклооктатетраена, очень непросто. Совершенно очевидно, что есть какой-то особый смысл в наличии электронного секстета в циклической системе.

Согласно *правилу Хюккеля*, основанному на расчетах по методу молекулярных орбиталей [98], электронное кольцо будет составлять ароматическую систему только в том случае, если число электронов в кольце равно $4n+2$, где n равно нулю или

любому целому положительному числу. Системы, содержащие $4n$ электронов, не должны быть ароматическими. Таким образом, кольца, содержащие 2, 6, 10, 14 и т. д. электронов, будут ароматическими, а кольца с 4, 8, 12 и т. д. электронами — неароматическими. Такая закономерность является следствием правила Гунда. Первая пара электронов в аннулене занимает π -орбиталь с наинизшей энергией, после чего связывающие орбитали вырождаются и образуют пары с равной энергией. Если общее число электронов в системе равно четырем, то, согласно правилу Гунда, два электрона займут самую низшую орбиталь, а два другие будут неспаренными, и система будет существовать в виде бирадикала. Вырождение орбиталей невозможно,



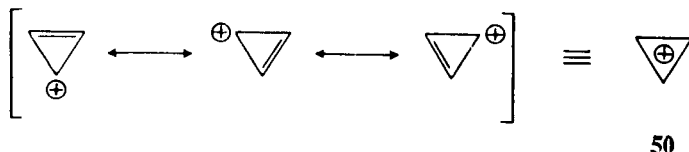
если максимальная молекулярная симметрия будет нарушена и образуется менее симметричная структура. Например, если молекула 47 может принимать прямоугольную, а не квадратную форму, энергия одной из ранее вырожденных орбиталей будет ниже, чем другой, и она будет занята двумя электронами. В этом случае двойные связи будут, конечно, сильно разделены, и молекула не будет ароматической. Нарушение симметрии может также происходить при замене одного или нескольких атомов углерода гетероатомами или вследствие других причин [99].

В следующих разделах будут рассмотрены системы с различным числом электронов. Для того чтобы отнести систему к ароматической нужно соблюдение следующих факторов: 1) наличие диамагнитного кольцевого тока, 2) равенство или приблизительное равенство межатомных расстояний, за исключением тех случаев, когда симметрия системы нарушена присутствием гетероатома или по другой причине, 3) копланарность, 4) химическую устойчивость, 5) способность вступать в реакции ароматического замещения.

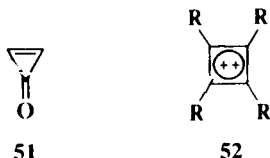
2.13. Двухэлектронные системы [100]

Очевидно, что два атома углерода не могут образовать кольцо, хотя двойную связь можно рассматривать как соответствующий вырожденный случай. Но уже трехчленный цикл с двойной связью и положительным зарядом на третьем атоме углерода (циклопропенил-катион) аналогично иону тропилия

представляет собой систему с числом электронов $4n+2$ и потому должен обладать ароматическими свойствами. Был получен как незамещенный циклопропенил-катион (50) [101], так и некоторые его производные, например трихлоро-, дифенил- и дипропилпроизводные. Все они устойчивы, несмотря на то, что углы в цикле составляют лишь 60° . Действительно, трипропилциклопропенил- [102] и трициклопропилциклопропенил-катионы



[103] относятся к наиболее устойчивым из известных карбокатионов, они устойчивы даже в водных растворах. Очень устойчив также три-*трет*-бутилциклопропенил-катион [104]. Циклопропенон (51) и некоторые его производные [105] проявляют такую же устойчивость, как и тропоны [106]. Циклическая система



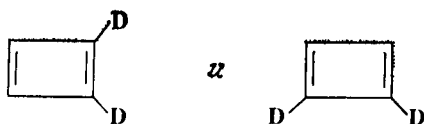
в 50 неальтернативна, и в соответствующих радикале и анионе (не имеющих ароматического дуэта) электроны занимают разрыхляющие орбитали с более высокой энергией. Как и в случае соединений 31 и 37, эквивалентность трех атомов углерода в трифенилциклопропенил-катионе была продемонстрирована с помощью изотопной метки ^{14}C [107]. Получены также интересные дикатионы 52 ($\text{R}=\text{Me}$ или Ph) [108], которые также должны быть отнесены к двухэлектронным ароматическим системам [109].

2.14. Четырехэлектронные системы. Антиароматичность

Самым подходящим соединением, в котором можно искать замкнутое кольцо из четырех электронов, является циклобутadiен (47) [110]. Согласно правилу Хюккеля, это соединение не должно быть ароматическим, так как число электронов не отвечает формуле $4n+2$. В течение длительного времени предпринимались попытки получить циклобутadiен и его простые производные; как мы увидим далее, основанный на правиле

Хюккеля прогноз полностью подтвердился — молекула не обнаруживает никаких свойств, позволяющих отнести ее к ароматическим соединениям. Более того, оказалось, что замкнутое кольцо из четырех электронов является в действительности *антиароматическим* [111]. Если бы подобные соединения просто не обладали бы ароматичностью, то можно было бы ожидать, что они будут так же устойчивы, как аналогичные неароматические соединения, однако и теория, и экспериментальные данные показывают, что они *намного менее устойчивы* [112]. Антиароматические соединения можно определить как соединения, дестабилизованные замкнутым кольцом электронов.

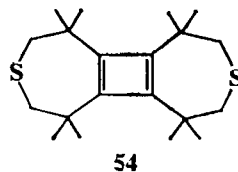
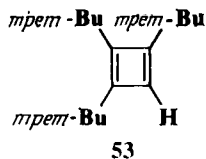
После многолетних попыток получить циклобутadiен эта цель была, наконец, достигнута Петтитом и сотр. [113]. Было показано, что **47** и его простые производные крайне неустойчивы; если они не стабилизированы в матрицах, где молекулы вынужденно располагаются по отдельности друг от друга, при очень низких температурах (обычно не превышающих 35 К), то времена жизни их очень малы и они димеризуются по реакции Дильса — Альдера (т. 3, реакция **15-47**). Строение циклобутadiена и его производных неоднократно изучалось с помощью низкотемпературных матричных методов [114]. Несмотря на возникавшие противоречия [115], в конце концов было найдено, что в основном состоянии структура **47** соответствует прямоугольному диену, а не бирадикалу; это подтверждено данными ИК-спектров в матрицах, измеренных для диена **47** и его дейтерированного аналога [116]. С этими данными согласуются и расчеты по методу молекулярных орбиталей [117]. К тому же выводу привел и изящный эксперимент, в ходе которого генерировался 1,2-дидейтероциклобутadiен. В то время как **47** представляет собой прямоугольный диен, дидейтеро-аналог должен существовать в виде двух изомеров:



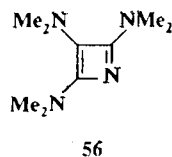
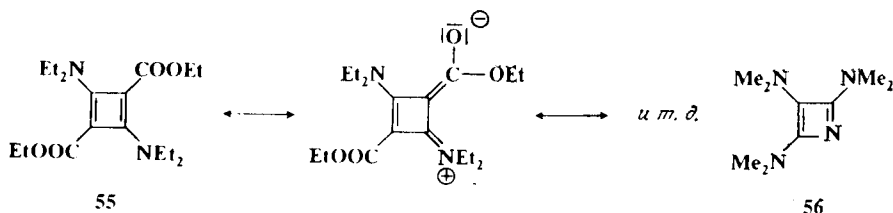
Оба изомера были зафиксированы в процессе образования этого соединения в качестве интермедната (который не был выделен) [118].

Известно несколько простых производных циклобутadiена, которые устойчивы при комнатной температуре то или иное время. Все они содержат либо объемные группы, либо какие-то другие стабилизирующие заместители. Примерами производных первого типа служат три-*трет*-бутилциклобутadiен (**53**) [119] и дитиасоединение **54** [120]. Они относительно устойчивы благо-

даря тому, что димеризация стерически затруднена. Изучение спектра ЯМР соединения **53** показывает, что сигнал от кольцевого протона смещен в *сильное поле* ($\delta=5,38$) по сравнению с положением, ожидаемым для неароматического протона, например, в цикlopentadiене. Как будет показано в разд. 2.18, такое смещение указывает на то, что соединение антиароматическое. Для соединения **54** аналогичное исследование провести не удастся, так как оно не имеет кольцевых протонов, но, по данным рентгеноструктурного анализа, центральный цикл в **54** представляет собой прямоугольный диен, в котором длина простой связи равна 1,600 Å, а длина двойной связи — 1,344 Å [121]. Необычно большая длина простой связи может объясняться отталкиванием между метильными группами. По данным фотоэлектронной спектроскопии, соединение **54** не является бирадикалом [122].



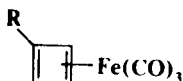
Примером устойчивого циклобутadiена другого типа является соединение **55**, содержащее две электронодонорные и две электроноакцепторные группы; оно устойчиво в отсутствие воды [123]. Устойчивость таких соединений связывают обычно с вкладом резонансной структуры, показанной ниже. Резонансную стабилизацию такого типа называют *пуш-пушным эффектом* [124], однако, по данным фотоэлектронной спектроскопии, большее значение здесь имеет фиксация связи второго порядка [125]. Рентгеноструктурный анализ показал [126], что в соединении **55** цикл представляет собой искаженный квадрат с длинами связей 1,46 Å и углами 87 и 93°. Азациклобутadiен (**56**) также устойчив по аналогичным причинам [127].



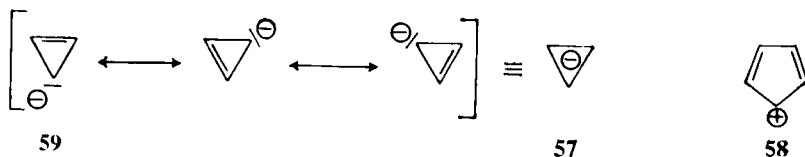
Ясно, что простые циклобутadiены, которые легко могли бы принять форму плоского квадрата, что привело бы к аромати-

ческой стабилизации, в действительности не имеют такой формы и не являются ароматическими. Высокая реакционная способность этих соединений объясняется не просто стерическим напряжением, поскольку оно не превышает напряжения в простых циклопропенах, которые хорошо известны, а связана, по-видимому, с антиароматичностью [128].

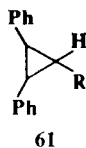
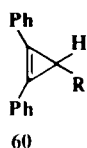
Неконденсированная циклобутadiеновая система устойчива в комплексах с металлами [129] (см. гл. 3), но в этих случаях электронная плотность оттянута с кольца на металл, и электронный ароматический квартет нарушен. По существу, комплексы циклобутadiен — металл можно рассматривать как системы, содержащие ароматический дуэт: цикл представляет собой плоский квадрат [130], они подвергаются ароматическому замещению [131] и ЯМР-спектры монозамещенных производных показывают, что протоны в положениях C-1 и C-2 эквивалентны [131].



Ароматические или антиароматические свойства четырех-электронных систем изучались также на примере соединений 57 и 58 [132]; было показано, что они носят антиароматический характер. Теория молекулярных орбиталей Хюккеля (МОХ) предсказывает, что несопряженный ион 59 (единственная катионическая форма) устойчивее, чем сопряженный ион 57 [133],



т. е. при образовании замкнутого кольца из четырех электронов устойчивость должна понижаться. Это подтверждается экспериментальными данными. В частности, было показано, что соединение 60 ($R = \text{COPh}$) в реакциях обмена отдает свой протон примерно в 6000 раз медленнее, чем соединение 61 ($R = \text{COPh}$) [134]. При $R = \text{CN}$ это соотношение достигает 10 000 [135]. Это свидетельствует о том, что 60 намного труднее образует карба-



нионы (которые в этом случае должны быть циклопропенил-карбанионами), чем **61**, дающий обычные карбанионы. Таким образом, циклопропенил-карбанионы значительно менее устойчивы соответствующих обычных карбанионов. Производные циклопропенил-аниона были получены в виде короткоживущих интермедиатов (как в упомянутых выше реакциях обмена), однако все попытки получить сам ион или относительно устойчивую форму одного из его производных до сих пор не увенчались успехом [136].

Что касается иона **58**, то он был получен и было показано, что в основном состоянии он представляет собой бирадикал [137], как это прогнозировалось на основе правила Гунда (разд. 2.12) [138]. Доказательство того, что цикlopентадиенил-катион (**58**) является не просто неароматической, а антиароматической системой, было получено на основании исследования соединений **62** и **64** [139]. При обработке **62** перхлоратом серебра в пропионовой кислоте происходит быстрый сольволиз, а в качестве промежуточного соединения образуется ион **63** (см. гл. 5). В тех же условиях **64** не подвергается сольволизу, и образования катиона **58** не наблюдается. Если бы катион **58** был просто неароматическим, он должен был бы быть почти таким же устойчивым, как катион **63** (который, конечно, не имеет никакой резонансной стабилизации). Тот факт, что **58** не образуется в приведенной реакции, свидетельствует о его гораздо меньшей устойчивости по сравнению с **63**.



То обстоятельство, что ионы **57** и **58** не являются ароматическими, тогда как циклопропенил-катион (**50**) и цикlopентадиенил-анион (**31**) представляют собой ароматические системы, служит убедительным подтверждением справедливости правила Хюккеля, поскольку, согласно теории резонанса, между соединениями **57** и **50** или **58** и **31** не должно быть никакой разницы, так как для каждой пары можно записать одинаковое число эквивалентных канонических форм.

В соединениях, где перекрывающиеся параллельные *p*-орбитали образуют замкнутое кольцо с числом электронов $4n+2$, молекула стабилизирована вследствие резонанса и цикл ароматический. Как было показано выше (и будет показано далее), если замкнутое кольцо состоит из $4n$ электронов, молекула дестабилизирована резонансом, поэтому соединения **47**, **57** и **58**, а также их простые производные не являются ароматическими, а, по всей вероятности, антиароматическими молекулами.

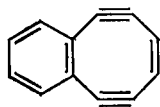
2.15. Восьмиэлектронные системы

Молекула циклооктатетраена (48) [140] не плоская, а имеет форму ванны [141]. Поэтому следует ожидать, что она не будет ни ароматической, ни антиароматической, так как и в том и в другом случае требуется перекрывание параллельных *p*-орбиталей. Причина отсутствия планарности заключается в том, что

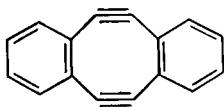


48

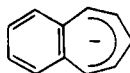
sp^2 -гибридизованные связи образуют углы 120° , а углы правильного восьмиугольника составляют 135° . Чтобы избежать напряжения, молекула принимает неплоскую форму, при которой орбитальное перекрывание сведено к минимуму [142]. Как и можно ожидать для соединения с изолированными двойными связями, длины простых связей в 48 составляют 1,46 Å, а длины двойных связей — 1,33 Å [141]. Реакционная способность циклооктатетраена также типична для линейного полиена. Однако циклооктадиендиины (65 и 66) представляют собой плоские сопряженные восьмиэлектронные системы (четыре дополнительных электрона тройных связей в систему не входят), которые, по данным ЯМР-спектров, антиароматичны [143]. Имеется доказательство в пользу того, что отсутствие планарности в циклооктатетраене (48) частично обусловлено тем, что плоская молекула должна была быть антиароматичной [144]. Циклогептатриенил-анион (67) также имеет восемь электронов, но не ведет себя подобно ароматической системе [69]. ЯМР-спектр бензоцик-



65



66



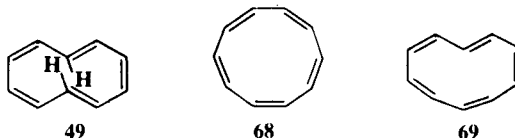
67

логептатриенил-аниона (67) показывает, что, подобно соединениям 53, 65 и 66, он является антиароматическим соединением [145].

2.16. Десятиэлектронные системы [146]

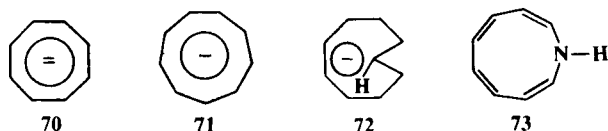
Для [10]аннулена возможны три геометрических изомера: полностью *цис*-изомер 68, моно-*транс*-изомер 69 и *цис-транс-цис-цис-транс*-изомер 49. По правилу Хюккеля, все эти моле-

кулы должны быть плоскими, однако далеко не очевидно, что



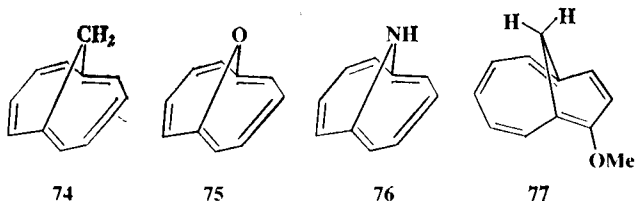
они могут принять плоскую форму, поскольку для этого они должны преодолеть значительное напряжение. В правильном десятиугольнике **68** углы равны 144° , что значительно больше 120° — величины углов, образуемых sp^2 -связями. Частично угловое напряжение сохраняется в структуре **69**, но оно полностью исключено в структуре **49**, где все углы равны 120° . Еще в 1952 г. Мислоу [147] заключил, что атомы водорода в положениях 1 и 6 должны заслонять друг друга и, чтобы избежать этого, молекула вынуждена принимать неплоскую форму.

Соединения **68** и **69** были получены в виде твердых кристаллических веществ при -80°C [148]. Спектры ЯМР показывают, что все атомы водорода этих соединений лежат в олефиновой области и ни одно из них не является ароматическим. По спектрам ^{13}C -ЯМР и ^1H -ЯМР установлено, что оба соединения неплоские. Однако тот факт, что угловое напряжение не является непреодолимым, был продемонстрирован получением нескольких соединений, имеющих большие углы, но при этом определенно представляющих собой плоские десятиэлектронные ароматические системы. Среди этих соединений — дианион **70**, анионы **71** и **72**, а также азонин **73** [149]. Дианион **70** [150] имеет



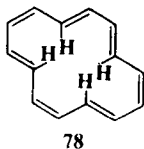
углы около 135° , анионы **71** [151] и **72** [152] — около 140° , что мало отличается от углов правильного десятиугольника, равных 144° . В ЯМР-спектре **72** [153] (который является моно-*транс*-изомером полностью *цис*-соединения **71**) сигнал от внутреннего протона значительно смещен в сильное поле ($-3,5\delta$). В случае соединений **68** и **69** затрата энергии на напряжение при достижении плоского состояния, по-видимому, превосходит выигрыш в устойчивости, возникающий в ароматическом цикле. Чтобы подчеркнуть тонкое равновесие между этими факторами, добавим, что кислородный аналог **73** (оксонин) и N-карбэтоксипроизводное **73** — неароматические и неплоские молекулы, тогда как молекула самого азонина **73** ароматическая и плоская [154].

Несмотря на многочисленные попытки, до сих пор не удалось получить аннулен **49**. Однако известны различные способы, позволяющие избежать перекрывания между двумя внутренними протонами. Наиболее успешный подход основан на построении мостика, связывающего положения 1 и 6 [155]. Были получены 1,6-метано[10]аннулен (**74**) [156], а также его кислородный и азотный аналоги (**75** [157] и **76** [158]); это устойчивые диатропные соединения, вступающие в реакции ароматического замещения [159]. Химические сдвиги периферических протонов в **74** лежат в области от 6,9 до 7,3δ, а мостиковых протонов — при —0,5δ. Исследование кристаллической структуры **74** показало, что периметр молекулы не лежит в одной плоскости, но длины связей составляют от 1,37 до 1,42 Å [160]. Построение мостика между положениями 1 и 5 также приводит к ароматической системе. Например, мостиковые протоны в соединении **77** дают сигналы при —0,34 и —0,20δ [161]. Таким образом, многочисленные данные показывают, что замкнутое кольцо из десяти электронов представляет ароматическую систему, однако в некоторых случаях копланарность молекулы настолько нарушена, что она не может быть ароматической.



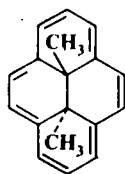
2.17. Системы, содержащие более десяти электронов: $4n+2$ электроны [162]

Экстраполируя данные по [10]аннуленам, можно ожидать, что системы, содержащие большее число $4n+2$ электронов, будут ароматическими при условии плоской конфигурации. Мислоу [147] предсказал, что в [14]аннулене (**78**) должен наблю-

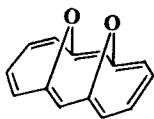


даться тот же тип перекрывания внутренних протонов, что и в [10]аннулене (**49**), правда в меньшей степени. Это подтверждается экспериментальными данными. Аннулен **78** — аромати-

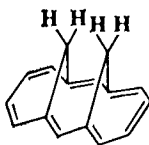
ческая структура, ее диатропные свойства явствуют из ЯМР-спектров: химические сдвиги внутренних протонов расположены при 0,00δ, периферийных протонов — при 7,6δ [163]; однако соединение полностью разрушается под действием света и воздуха в течение суток. Рентгеноструктурный анализ показывает, что хотя молекула не содержит альтернирующих одинарных и двойных связей, она не плоская [164]. Удалось получить множество устойчивых мостиковых [14]аннуленов [165], например *транс*-15,16-диметилдигидропирен (79) [166], *син*-1,6:8,13-бис-оксидо[14]аннулен (80) [167] и *син*- и *анти*-1,6:8,13-бис-метано[14]аннулены (81 и 82) [168]. Дигидропирен 79, а также его ди-



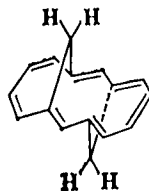
79



80



81

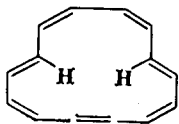


82

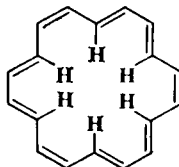
этильный и дипропильный гомологи, несомненно, являются ароматическими структурами: π -периметр соединений почти плоский [169], длины связей составляют от 1,39 до 1,40 Å, они вступают в реакции ароматического замещения [166] и обладают диатропными свойствами [170]; внешние протоны дают сигналы при 8,14—8,67δ, протоны CH_3 -группы — при —4,25δ. Аннулены 81 и 82 также диатропны [171], хотя, по данным рентгеноструктурного анализа, π -периметр, по крайней мере в соединении 80, не совсем плоский [172]. Однако соединение 82, геометрия молекулы которого сильно затрудняет перекрывание p -орбиталей в голове моста с соседними p -орбиталями, определенно не является ароматическим [173]; это следует как из данных ЯМР-спектров [168], так и из рентгеноструктурного анализа, согласно которому длины двойных связей имеют величину от 1,33 до 1,36 Å, а длины простых связей — от 1,44 до 1,49 Å [174]. В противоположность этому длины всех связей в соединении 80 составляют примерно 1,38—1,40 Å [172].

Другой способ исключить перекрывание атомов водорода в [14]аннуленах состоит во введении в систему одной или нескольких тройных связей, как в дегидро[14]аннулене (83) [175]. Известно пять дегидро[14]аннуленов, и все они обладают диатропными свойствами; соединение 83 удастся нитровать и сульфировать [176]. Лишняя пара электронов тройной связи не

участвует в ароматической системе, а существует просто как локализованная π -связь.



83



84

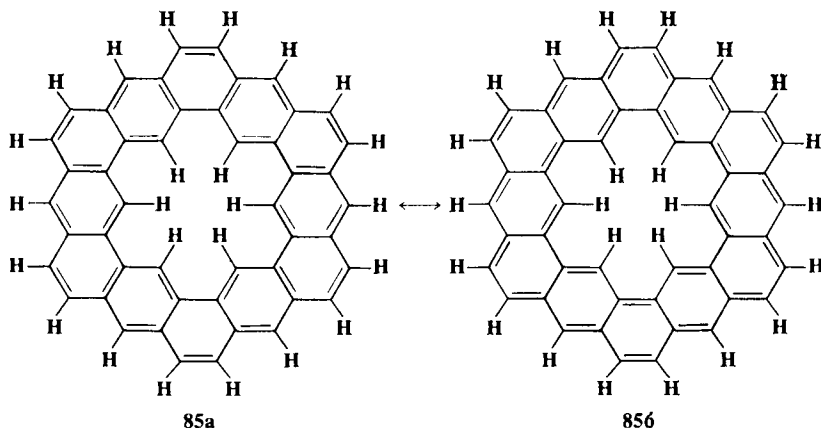
[18]Аннулен (84) также диатропное соединение [177]: 12 внешних протонов дают сигнал при 9 δ , а 6 внутренних протонов — при —3 δ . Рентгеноструктурный анализ показывает, что молекула 84 почти плоская [178], так что в аннуленах с таким большим размером цикла внутренние атомы водорода не заслоняют друг друга. Соединение довольно устойчиво, его можно перегнать при пониженном давлении и ввести в реакции ароматического замещения [179]. Межатомные расстояния С—С неодинаковы, но связи не альтернирующие; длины двенадцати внутренних связей около 1,38 Å, а длины шести наружных связей около 1,42 Å [178]. Установлено, что энергия резонанса аннулена 84 составляет около 37 ккал/моль, что близко к энергии резонанса бензола [180].

Известные мостиковые [18]аннулены тоже диатропны [181], как и большинство известных дегидро[18]аннуленов [182]. Дианионы открытого и мостикового [16]аннулена [183] также содержат 18-электронную ароматическую систему [184]. [22]Аннулен [185] и дегидро[22]аннулен [186] также обладают диатропными свойствами. В последнем соединении 13 внешних протонов дают сигналы при 6,25—8,45 δ , а 7 внутренних протонов — при 0,70—3,45 δ . Известны также некоторые ароматические мостиковые [22]аннулены [187]. [26]Аннулен пока не получен; известно, что тридегидро[26]аннулен не является диатропной структурой [188], тогда как два монодегидро[26]аннулена — ароматические соединения [189]. Более того, дианион 1,3,7,9,13,15,19,21-октадегидро[24]аннулена — пример еще одной 26-электронной ароматической системы [190]. Сообщалось о диатропных свойствах тетра-трет-бутилдидегидро[30]аннулена [191], однако многие из других полученных дегидро- и мостиковых [30]аннуленов не проявляют способности удерживать кольцевой ток [192].

Таким образом, в настоящее время не вызывает сомнений тот факт, что системы, содержащие $4n+2$ электрона, являются ароматическими, если они способны находиться в плоском состоянии, хотя на примерах соединений 68, 82 и других видно, что в действительности не все подобные системы достаточно плоские для того, чтобы быть ароматическими. Примеры соеди-

нений 78 и 80 свидетельствуют о том, что для ароматичности не требуется абсолютной планарности, но чем больше нарушена последняя, тем меньше степень ароматичности.

Спектры ПМР соединения 85 (называемого кекуленом) показывают, что в том случае, когда возможно образование или ароматического секстетта, или системы с большим числом электронов, предпочтительно образуется секстет [193]. Для 48π -электронного соединения 85 теоретически возможны две структуры: 85a с конденсированными бензольными циклами и 85b, представляющая собой [30]аннулен снаружи и [18]аннулен изнутри. В спектре ПМР этого соединения наблюдается три пика (при 7,94, 8,37 и 10,45δ с соотношением интенсивностей 2 : 1 : 1), соответствующие трем группам протонов. Пик при 7,94δ относится



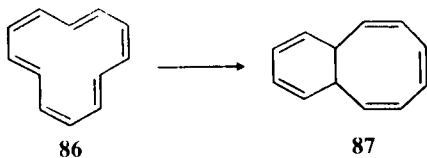
к двенадцати протонам в *орто*-положениях, а пик при 8,37δ — к шести протонам в *пара*-положениях внешнего периметра. Последний пик соответствует шести внутренним протонам. Если бы молекула имела структуру 85b, то этот пик должен был бы находиться в очень сильном поле, возможно, при отрицательных значениях δ, как в случае 84. Тот факт, что этот пик находится в далеком слабом поле, свидетельствует в пользу бензоидной структуры 85a.

2.18. Системы, содержащие более десяти электронов: $4n$ электроны [162]

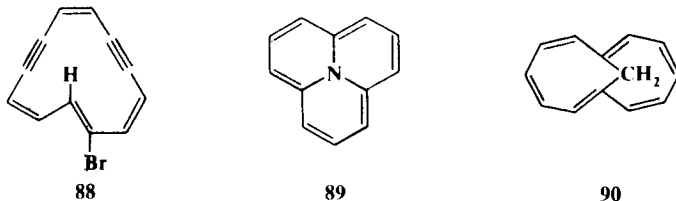
Как уже говорилось в разд. 2.14, системы, содержащие $4n$ электронов, должны быть не просто неароматическими, а действительно антиароматическими. Главным критерием антиароматичности аннуленов является наличие *парамагнитного* кольцевого тока [194], что вызывает смещение сигналов от внешних

протонов *в сильное поле*, а от внутренних протонов — *в слабое поле* в противоположность диамагнитному кольцевому току, вызывающему смещения в противоположных направлениях. Соединения, способные удерживать парамагнитный кольцевой ток, называются *паратропными*; мы уже встречались с подобным поведением в некоторых четырех- и восьмиэлектронных системах. Как и в случае ароматичности, можно ожидать, что антиароматичность будет максимальна, если молекула плоская и имеет связи равной длины.

[12]Аннулен (86) [195] в растворе претерпевает быстрые конформационные превращения (как и многие другие аннулены) [196], поэтому выше определенной температуры, в данном случае при температуре выше -150°C , все его протоны магнитно эквивалентны. Однако при -170°C конформационные переходы сильно замедляются, и сигналы в спектрах ЯМР разделяются:

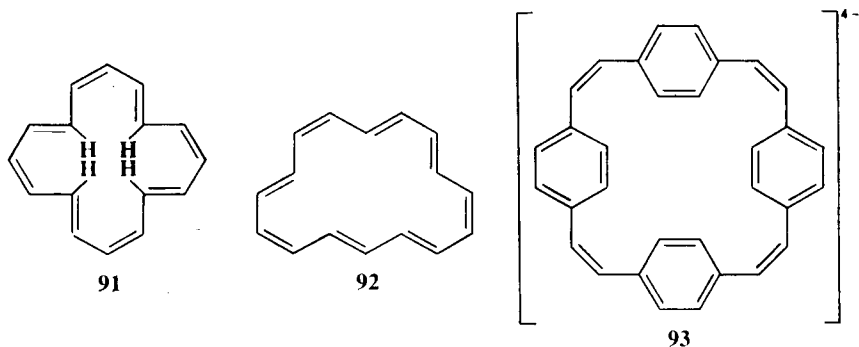


химический сдвиг от трех внутренних протонов лежит при 8δ, а химический сдвиг от девяти внешних протонов — около 6δ. В аннулене 86 внутренние протоны заслоняют друг друга, поэтому молекула неплоская. Соединение очень неустойчиво и при температуре выше -50°C перегруппировывается в 87. Известно несколько мостиковых и дегидро[12]аннуленов, например 5-бромо-1,9-дидегидро[12]аннулен (88) [197], трицикло[3.3.3]азин (89) [198] и 1,7-метано[12]аннулен (90) [199]. Во всех этих соединениях невозможны ни перекрывание внутренних атомов, ни конформационная подвижность. Так, наличие мостиков в соединениях 89 и 90 препятствует изменению конформации, а соединение 88 замещено атомом брома, который слишком объем-



ный для того, чтобы поместиться внутри цикла. ЯМР-спектры показывают, что все три соединения паратропные, сигнал от внутреннего протона 88 находится при 16,4δ [200].

Аналогичные результаты получены для [16]аннулена. Это соединение было синтезировано двумя различными путями [201], которые приводят к одному и тому же продукту **91**; в растворе он находится в равновесии с формой **92**. При температуре выше -50°C соединение конформационно подвижно и протоны магнитно неэквивалентны, но при -130°C соединение явно проявляет паратропные свойства: четыре протона дают сигнал при 10,56 δ и двенадцать протонов — при 5,35 δ . В твердом состоянии соединение существует исключительно в форме **91**; по данным рентгеноструктурного анализа [202], его молекулы непlosкие, с почти полным альтернированием связей: длина простой связи колеблется от 1,44 до 1,47 Å, двойной связи — от 1,31 до 1,35 Å. Известно много мостиковых и дегидро[16]аннуленов, также обладающих паратропными свойствами [203], и среди них [20]аннулен [204], [24]аннулен [205], а также 28-электронная система **93**,



представляющая собой тетраанион [24]парациклофанттетраена [206].

Тот факт, что многие 4*n*-электронные системы оказываются паратропными, даже если они могут быть непlosкими и иметь связи неравной длины, указывает на то, что если добиться плоского состояния молекулы, то кольцевой ток может еще усиливаться. Справедливость этого утверждения прекрасно иллюстрируется ЯМР-спектром дианиона **79** и его диэтильного и дипропилового гомологов [207]. Напомним, что в самом соединении **79** внешние протоны дают сигнал в области от 8,14 до 8,67 δ , а метильные протоны — при 4,25 δ . Однако в дианионе, который вынужден принять почти такую же плоскую геометрию, но имеет уже 16 электронов, сигнал от внешних протонов смещен почти до 3 δ , а сигнал от метильных протонов находится около 21 δ , т. е. смещен почти на 25 δ . Мы уже наблюдали обратное смещение химических сдвигов, когда антиароматические [16]аннулены превращали в ароматические 18-электронные дианионы [183]. Во всех подобных случаях изменения в спектрах

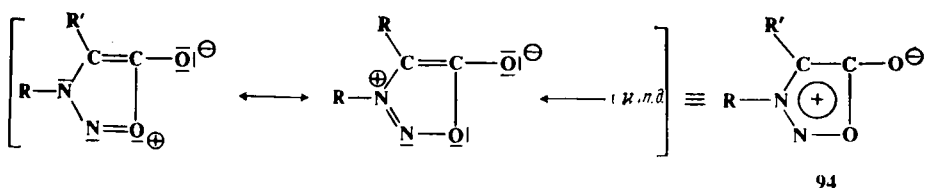
ЯМР очень разительные. Измерение теплоты сгорания также показывает, что [16]аннулен намного менее устойчив, чем соответствующий ему дианион [208].

Можно сделать вывод, что в системах, содержащих $4n$ электронов, антиароматичность будет максимальной, когда молекула вынуждена иметь плоскую геометрию (как в случаях соединения 57 или дианиона соединения 79), но при любой возможности планарность молекулы нарушается и межатомные расстояния становятся неравными, тем самым степень антиароматичности понижается. Иногда, например в случае циклооктатетраена, нарушение копланарности и альтернирование связей достаточно велики для того, чтобы полностью избежать антиароматичности. В других случаях, например в соединениях 86 или 91, видимо, невозможна такая геометрия молекул, которая позволяет полностью избежать p -орбитального перекрывания; такие соединения обнаруживают парамагнитный кольцевой ток и другие признаки антиароматичности, хотя степень ее не так велика, как, скажем, в 57 или дианионе соединения 79.

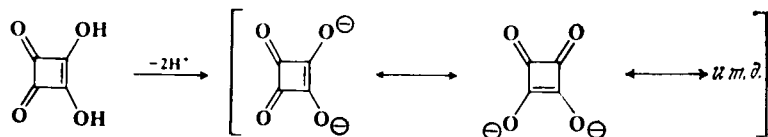
2.19. Прочие ароматические соединения

Здесь мы кратко упомянем три других типа ароматических соединений.

1. *Мезоионные соединения* [209] нельзя удовлетворительно представить формулами Льюиса, не включающими разделение зарядов. Большинство из них содержат пятичленные циклы. Наиболее распространенными являются *сидноны* (94) — устойчивые ароматические соединения, вступающие в реакции ароматического замещения, если $R' = \text{водород}$ [210].

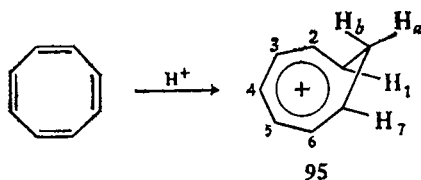


2. *Дианион квадратной кислоты* [211]. Об устойчивости этой системы можно судить по данным pK для квадратной кислоты: величина pK_1 составляет 1,5, а pK_2 — около 3,5 [212]; это означает, что даже второй протон диссоциирует намного легче, чем,



например, протон уксусной кислоты [213]. Известны аналогичные трех-, пяти- и шестичленные циклические соединения [214, 215].

3. *Гомоароматические соединения.* При растворении циклооктатетраена в концентрированной серной кислоте к одной из двойных связей присоединяется протон и образуется гомотропилиевый ион (95) [216]. В этом соединении ароматический секстет принадлежит семи углеродным атомам, как в тропилий-ионе. Восьмой атом углерода имеет sp^3 -гибридизацию и не может участвовать в ароматической системе. Спектры ЯМР указывают на наличие диамагнитного кольцевого тока: сигнал H_b находится при $-0,3\delta$; H_a — при $5,1\delta$; H_1 и H_7 — при $6,4\delta$; H_2 — H_6 — при $8,5\delta$. Ион 95 служит примером *гомоароматического соединения*, которое можно определить как соединение, содержа-

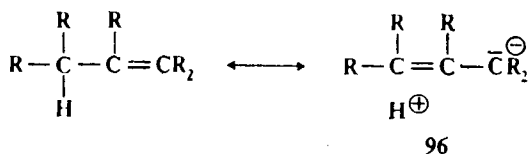


щее в сопряженном цикле один или несколько sp^3 -гибризованных атомов углерода [217], не участвующих в сопряжении [218]. Для максимально эффективного орбитального перекрывания, ведущего к замыканию электронного кольца, sp^3 -атомы должны быть расположены почти вертикально над плоскостью ароматического цикла. В соединении 95 атом H_b находится прямо над ароматическим секстетом, и в ЯМР-спектре его сигнал значительно смещен в сильное поле. Все известные к настоящему времени гомоароматические соединения являются ионами; кажется невероятным, чтобы гомоароматический характер мог проявляться в незаряженных системах [219]. Известны также двух- и десятиэлектронные гомоароматические ионы.

ГИПЕРКОНЪЮГАЦИЯ

До сих пор мы обсуждали делокализацию, связанную с участием π -электронов. Другой тип делокализации, называемой *гиперконъюгацией*, включает участие σ -электронов [220]. Для соединений, в которых атом углерода, несущий по крайней мере один атом водорода, связан с ненасыщенным атомом или с атомом, имеющим неподеленную электронную пару, можно записать канонические формы, подобные 96. В этих формах во-

обще отсутствует связь между углеродом и водородом, и такой тип резонанса называют *несвязывающим*. Поскольку **96** не отра-

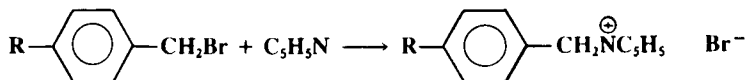


жает истинную структуру, а является только канонической формой, вносящей вклад в реальную структуру молекулы, этот атом водорода в действительности не отщепляется от молекулы. Влияние **96** на реальную молекулу выражается в том, что электроны связи С—Н смещены к углероду в большей степени, чем это было бы при отсутствии вклада этой канонической структуры.

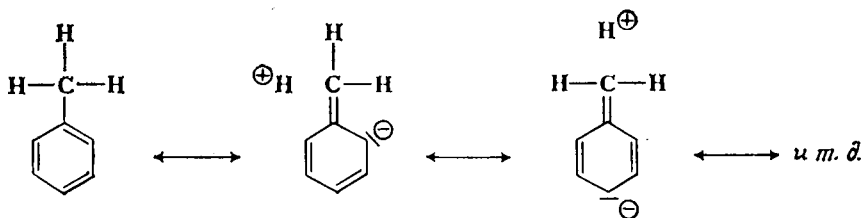
В приведенном примере гиперконъюгацию можно рассматривать как перекрывание σ -орбитали связи С—Н и π -орбитали связи С—С, аналогичное рассмотренному ранее перекрыванию π — π -орбиталей. Надо полагать, что авторы, отвергающие возможность резонанса в бутadiене (разд. 2.2), считают его еще менее вероятным, если он включает несвязанные структуры.

Концепция гиперконъюгации возникла в связи с обнаружением явно аномального электронодонорного характера алкильных групп. Если учитывать только эффект поля, то электронодонорная способность простых алкильных групп, связанных с ненасыщенной системой, должна уменьшаться в ряду *трет*-бутил > изопропил > этил > метил; именно такой порядок наблюдается во многих реакциях. Так, дипольные моменты в газовой фазе для PhCH₃, PhC₂H₅, PhCH(CH₃)₂ и PhC(CH₃)₃ составляют соответственно 0,37, 0,58, 0,65 и 0,70Д [221].

Однако Бейкер и Натан [222] обнаружили, что скорости реакций *пара*-замещенных бензилбромидов с пиридином (т. 2, реакция **10-45**) изменяются в порядке, обратном тому, который можно было бы ожидать исходя из электронодонорной способности заместителей при учете эффекта поля, а именно скорость реакции максимальна для метилзамещенных и минимальна для *трет*-бутилзамещенных соединений.



Обнаруженная закономерность была названа *эффектом Бейкера — Натана* и наблюдалась затем во многих процессах. Авторы объясняли эффект, основываясь на рассмотрении гиперконъюгированных (сверхсопряженных) форм, дающих вклад в реальную структуру толуола:

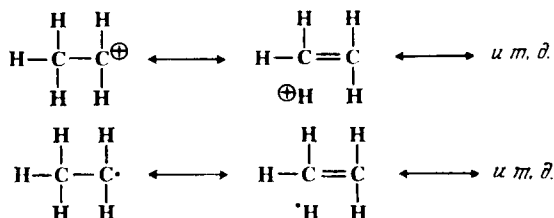


Гиперконъюгация других алкильных групп по сравнению с метильной понижается, так как уменьшается число связей С—Н; так, связанный с сопряженной системой углерод *трет*-бутильной группы не имеет ни одной С—Н-связи, поэтому применительно к эффекту Бейкера — Натана метил оказывается наиболее сильным, а *трет*-бутил — наиболее слабым донором электронов.

Однако позднее было показано, что эффект Бейкера — Натана вызывается не гиперконъюгацией, а дифференцированной сольватацией [223]. Было найдено, что в некоторых случаях, когда эффект применим к растворам, порядок его в газовой фазе оказывается прямо противоположным [224]. Поскольку при переходе от газовой фазы к раствору структура молекул остается неизменной, очевидно, что направление эффекта Бейкера — Натана в этих случаях определяется не структурными особенностями (гиперконъюгацией), а растворителем, который в разной степени сольватирует каждую алкильную группу.

В настоящее время имеются доказательства, что в нейтральных молекулах в основном состоянии гиперконъюгация не проявляется. Одновременно имеются данные, свидетельствующие о важности этого явления в карбокатионах и свободных радикалах [225], а также в молекулах, находящихся в возбужденном состоянии [226]. При гиперконъюгации в основном состоянии нейтральных молекул, которую Мюллер и Маллиken называли «*убыточной*» или *гетеровалентной гиперконъюгацией* [227], канонические формы учитывают не только несвязанный резонанс, но и разделение зарядов, отсутствующее в основной форме. В свободных радикалах и карбокатионах разделение зарядов в канонических формах и в главной структуре одинаково.

Мюллер и Малликен называют это *изовалентной гиперконъюгацией*:



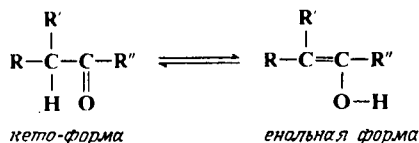
Даже здесь главная структура дает больший вклад в резонансный гибрид, чем остальные формы.

ТАУТОМЕРИЯ

Осталось обсудить еще один вопрос, относящийся к химической связи в органических соединениях. В подавляющем большинстве соединений все молекулы имеют одинаковую структуру независимо от того, можно ли ее удовлетворительно представить формулой Льюиса. Однако многие соединения представляют собой смесь двух или нескольких структурно различных соединений, находящихся в состоянии быстрого равновесия. Когда такое явление, называемое *таутомерией* [228], имеет место, происходит быстрый перенос атома от одной молекулы к другой и обратно. Почти во всех случаях таким подвижным атомом является водород.

2.20. Кето-енольная таутомерия [229]

Широко распространена таутомерия между карбонильными соединениями, содержащими атом водорода в α -положении, и их енольной формой:



В простых случаях ($\text{R}''=\text{H}$, алкил, OR и т. д.) равновесие сильно сминуто влево [230]. Причину этого можно понять, приняв во внимание величины энергий соответствующих связей (см. гл. 1, табл. 1.6). Две таутомерные формы отличаются некоторыми связями: вместо связей C—H, C—C и C=O кетона в еноле имеются связи C=C, C—O и O—H. Суммарная энергия первых

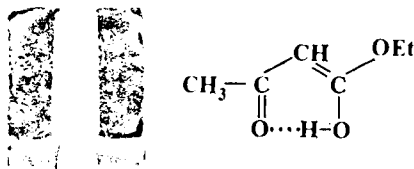
трех связей составляет приблизительно 360 ккал/моль, а других трех связей — 345 ккал/моль; таким образом, keto-форма на 15 ккал/моль устойчивее enольной формы. Если заместитель R содержит кратную связь, которая может находиться в сопряжении с enольной двойной связью, в смеси будет присутствовать большее количество enола, а иногда он может стать преобладающей формой (табл. 2.1) [231]. Как видно из данных табл.

Таблица 2.1. Содержание enольной формы в некоторых карбонильных соединениях [231]

Соединение	Содержание enола, %
Ацетон [232]	$6 \cdot 10^{-7}$
Ацетальдегид [233]	$1 \cdot 10^{-3}$
$(\text{CH}_3)_2\text{CHCHO}$ [234]	$1,3 \cdot 10^{-2}$
CH_3COOEt	Не найден ^a
$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COOEt}$	8,0
$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3$	76,4
$\text{PhCOCH}_2\text{COCH}_3$	89,2
$\text{EtOOCCH}_2\text{COOEt}$	$7,7 \cdot 10^{-3}$
$\text{NCCN}_2\text{COOEt}$	$2,5 \cdot 10^{-1}$

^aМенее $1 \cdot 10^{-7}$.

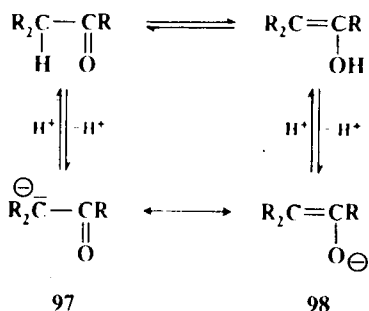
2.1, в сложных эфирах содержание enольной формы намного ниже, чем кетонной. В молекулах, подобных ацетоуксусному эфиру, enольная форма стабилизирована за счет образования внутримолекулярной водородной связи, невозможной в keto-форме:



Если содержание enола в смеси высоко, часто удается выделить обе формы. Чистая keto-форма ацетоуксусного эфира плавится при -39°C , тогда как enол остается жидким даже при -78°C . Каждая форма может сохраняться при комнатной температуре в течение нескольких дней при полном отсутствии кислот или оснований, являющихся катализаторами переноса водорода [235]. Удалось даже получить простейший enол, вилиовый спирт $\text{CH}_2=\text{CHOH}$, в газовой фазе при комнатной температуре; в этих условиях время полупревращения этого соединения составляет примерно 30 мин [236].

На степень енолизации сильно влияют природа растворителя, концентрация и температура. Так, раствор ацетоуксусного эфира в воде содержит 0,4 % енола, а раствор в толуоле — 19,8 % [237]. Концентрация енола в воде понижается в результате образования межмолекулярных водородных связей с карбонильной группой, что делает эту группу менее доступной для внутримолекулярной водородной связи.

В присутствии сильного основания и енол и кетон могут терять протон, при этом в обоих случаях образуется один и тот же анион (*енолят-ион*). Этот ион можно представить двумя структурами: 97 и 98. Поскольку эти структуры отличаются местоположением электронов, они не являются таутомерами, а представляют собой канонические формы, гибрид которых со-

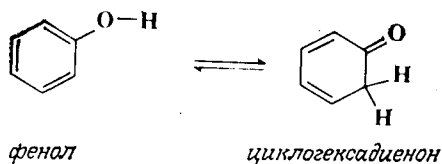


ответствует истинной структуре енолят-иона. Большой вклад в резонансный гибрид вносит форма 98, так как отрицательный заряд в ней расположен на более электроотрицательном атоме.

2.21. Другие виды таутомерии с переносом протона

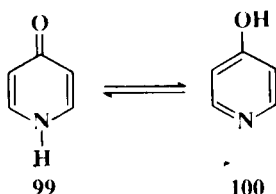
Во всех случаях такой таутомерии анион, образующийся при отрыве протона от любого таутомера, имеет одну и ту же структуру вследствие резонанса. Рассмотрим некоторые примеры [238].

1. Таутомерия фенол — кетон [239].



Для большинства простых фенолов равновесие смещено влево, т. е. в сторону ароматической структуры. Наблюдать присутствие кето-формы в самом феноле практически невозможно [240].

Однако в ряде случаев содержание кето-формы повышается и может преобладать в равновесии: в присутствии некоторых групп, таких, как вторичная OH-группа и группа N=O [241]; в системах с конденсированными ароматическими циклами [242]; в гетероциклических системах. Во многих гетероциклических соединениях в жидкой фазе или в растворах кето-форма оказывается более устойчивой [243], хотя в газовой фазе равновесие сдвинуто в сторону енольной формы [244]. Например, в случае равновесия между 4-пиридоном (99) и 4-гидроксипиридином (100) в спиртовом растворе определяется исключительно кето-форма 99, а в газовой фазе преобладает енольная форма 100 [244].

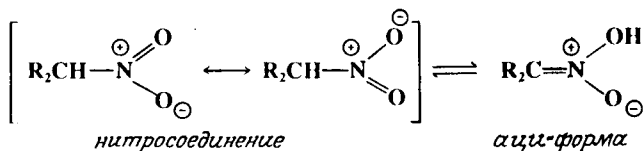


2. Таутомерия нитрозосоединение — оксим.



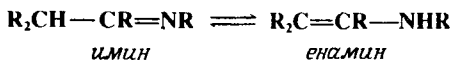
Равновесие в этой системе сильно сдвинуто вправо; как правило, нитрозосоединение устойчиво только при отсутствии водорода в α -положении.

3. Равновесие между алифатическими нитросоединениями и их *аци*-формой.



В противоположность таутомерии нитрозосоединение — оксим нитросоединение намного устойчивее *аци*-формы, что несомненно связано с резонансом, отсутствующим в предыдущем случае.

4. Таутомерия имин — енамин [245].



Как правило, енамины устойчивы только в соединениях с полностью замещенной аминогруппой ($R_2C=CR-NR_2$), если же при азоте имеется атом водорода, преобладает иминная форма [246].

Для циклических аналогов рассмотренных примеров известна кольчато-цепная таутомерия (например, в сахарах). Имеется также множество специальных случаев таутомерии с переносом протона.

2.22. Валентная таутомерия

Этот тип таутомерии будет обсуждаться в т. 4, разд. 18.9.

ЛИТЕРАТУРА И ПРИМЕЧАНИЯ

1. Классической работой по делокализованным связям является монография: *Wheland, Resonance in Organic Chemistry*, Wiley, New York, 1955.
2. Существуют и другие методы: так, метод свободных электронов обсуждается в монографии: *Streitwieser, Molecular Orbital Theory for Organic Chemists*, pp. 27—29, Wiley, New York, 1961 (есть русский перевод: *Стрейтвизер Э. Теория молекулярных орбит. Для химиков-органиков. Пер. с англ.*— М.: Мир, 1965). Метод распаривания электронов, в котором предполагается, что бензол имеет по три электрона между двумя соседними атомами углерода, обсуждается в работах: *Hirst, Linnett, J. Chem. Soc.*, 1962, 1035; *Firestone, J. Org. Chem.*, 34, 2621 (1969).
3. *Pullman, Pullman, Progr. Org. Chem.*, 4, 31—71 (1958), p. 33.
4. Более точный метод расчета порядков валентных связей изложен в статье: *Clarkson, Coulson, Goodwin, Tetrahedron*, 19, 2153 (1963); см. также: *Herndon, Párkányi, J. Chem. Educ.*, 53, 689 (1976).
5. Структуры Льюиса, конечно, гипотетические, и их энергию можно только рассчитывать.
6. Расчет порядка связи по методу молекулярных орбиталей сложнее, чем по методу валентных схем; см. [3], p. 36, а также статью: *Clarkson, Coulson, Goodwin*, [4].
7. *Yates, Hückel Molecular Orbital Theory*, Academic Press, New York, 1978; *Coulson, O'Leary, Mallion, Hückel Theory for Organic Chemists*, Academic Press, New York, 1978.
8. *Roothaan, Rev. Mod. Phys.*, 23, 69 (1951); *Pariser, Parr, J. Chem. Phys.*, 21, 466, 767 (1952); *Pople, Trans. Faraday Soc.*, 49, 1375 (1953), *J. Phys. Chem.*, 61, 6 (1975); *Dewar, The Molecular Orbital Theory of Organic Chemistry*, McGraw-Hill, New York, 1969 (есть русский перевод: *Дьюар М. Теория молекулярных орбиталей в органической химии. Пер. с англ.*— М.: Мир, 1972); *Dewar, in: Aromaticity, Chem. Soc. Spec. Pub. no. 21*, pp. 177—215, 1967.
9. Прогресс в области квантовохимических расчетов обсуждается в обзорах: *Ramsden, Chem. Brit.*, 14, 396—403 (1978); *Hall, Chem. Soc. Rev.*, 2, 21—28 (1973).
10. Расчеты по методу молекулярных орбиталей применительно к насыщенным органическим соединениям рассматриваются в обзоре: *Herndon, Progr. Phys. Org. Chem.*, 9, 99—177 (1972).
11. *Hoffmann, J. Chem. Phys.*, 39, 1397 (1963); см. *Yates*, [7], pp. 190—201.
12. *Dewar, The Molecular Orbital Theory of Organic Chemistry*, [8]; *Jaffé, Acc. Chem. Res.*, 2, 136—143 (1969); *Kutzelnigg, Del Re, Berthier, Fortschr. Chem. Forsch.*, 22, 1—222 (1971).

13. Теплоты гидрирования и таблицы их величин приведены в обзоре: *Jensen*, Progr. Phys. Org. Chem., 12, 189—228 (1976).
14. Метод обшета этих и других подобных результатов, приведенных в данной главе, см.: *Higasi, Baba, Rembaum*, Quantum Organic Chemistry, Interscience, New York, 1965 (есть русский перевод: *Хизаси К., Баба Х., Рембаум А.* Квантовая органическая химия. Пер. с англ.— М.: Мир, 1967); *Streitwieser*, [2]. Значения вычисленных энергий орбиталей и порядков связей для многих сопряженных молекул см.: *Coulson, Streitwieser*, Dictionary of π -Electron Calculations, Freeman, San Francisco, 1965.
15. *Bastiansen, Fernholt, Seip, Kambara, Kuchitsu*, J. Mol. Struct., 18, 163, (1973); *Tamagawa, Iijima, Kimura*, J. Mol. Struct., 30, 243 (1976).
16. Сопряжениe в углеводородах с открытой цепью рассматривается в обзорах: *Simmons*, Progr. Phys. Org. Chem., 7, 1—50 (1970); *Понов, Коган*.— Усп. хим., 1968, 37, с. 256—295.
17. *Coulson*, Proc. R. Soc. London, Ser. A, 169, 413 (1939).
18. *Marais, Sheppard, Stoicheff*, Tetrahedron, 17, 163 (1962).
19. *Bartell*, J. Am. Chem. Soc., 81, 3497 (1959), Tetrahedron, 17, 177 (1962), 34, 2891 (1978), J. Chem. Educ., 45, 754—767 (1968); *Wilson*, Tetrahedron, 17, 191 (1962); *Hughes*, Tetrahedron, 24, 6423 (1968); *Politzer, Harris*, Tetrahedron, 27, 1567 (1971).
20. Ряд авторов считают, что в бутadiене и сходных молекулах делокализация отсутствует, см.: *Dewar, Gleicher*, J. Am. Chem. Soc., 87, 692 (1965); *Dewar, Schmeising*, Tetrahedron, 5, 166 (1959), 11, 96 (1960); *Brown*, Trans. Faraday Soc., 55, 694 (1959); *Somayajulu*, J. Chem. Phys., 31, 919 (1959); *Михайлов*.— Изв. АН СССР, сер. хим., 1960, с. 1379; ЖОХ, 1966, 36, с. 365. Другие авторы придерживаются противоположной точки зрения, см.: *Miyazaki, Shigetani, Shinoda*, Bull. Chem. Soc. Japan, 44, 1491 (1971); *Berry*, J. Chem. Phys., 30, 936 (1962); *Altmann, Reynolds*, J. Mol. Struct., 36, 149 (1977); *Коган, Попов*.— Изв. АН СССР, сер. хим., 1964, с. 1393. Отрицательные аргументы основаны главным образом на том, что возбужденные структуры типа 7 и 8 практически не дают вклада в резонанс (см. правило 6 в разд. 2.4). Интересное обсуждение имеющихся противоречий дано в работе: *Понов, Коган*, [16].
21. См. [18], а также дискуссию по этому вопросу в работах: *Bastiansen, Traetteberg*, Tetrahedron, 17, 147 (1962); *Fischer-Hjalmar*s, Tetrahedron, 17, 235 (1962), 19, 1805 (1963); *Coulson*, Tetrahedron, 17, 258 (1962).
22. См. обсуждение: *Phelan, Orchin*, J. Chem. Educ., 45, 633—637 (1968).
23. *Wepster*, Progr. Stereochem., 2, 99—156 (1958), p. 125. Другой пример стерического затруднения резонанса подобного типа см.: *Exner, Folli, Marcaccioli, Vivarelli*, J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2, 1983, 757.
24. *Applequist, Searle*, J. Am. Chem. Soc., 86, 1389 (1964).
25. Планарность ароматических систем обсуждается в обзоре: *Ferguson, Robertson*, Adv. Phys. Org. Chem., 1, 203—281 (1963).
26. *Rapoport, Smolinsky*, J. Am. Chem. Soc., 82, 1171 (1960).
27. См. монографию: *Keehn, Rosenfeld*, Cyclophanes, 2 vols., Academic Press, New York, 1983. См. обзоры: *Vögtle, Hohner*, Top. Curr. Chem., 74, 1—29 (1978); *Cram, Cram*, Acc. Chem. Res., 4, 204—213 (1971); *Vögtle, Neumann*, Top. Curr. Chem., 48, 67—129 (1974), а также обзоры: Top. Curr. Chem., 113, 1—185; 115, 1—163 (1983).
28. *Barth, Lawton*, J. Am. Chem. Soc., 93, 1730 (1971).
29. См. монографию: *Kwart, King*, d-Orbitals in the Chemistry of Silicon, Phosphorus and Sulfur, Springer-Verlag, New York, 1977.
30. См. монографию: *Johnson*, Ylid Chemistry, Academic Press, New York, 1966 (есть русский перевод: *Джонсон А.* Химия илидов. Пер. с англ.— М.: Мир, 1969). См. обзоры: *Morris*, Surv. Progr. Chem., 10, 189—257 (1983); *Hudson*, Chem. Brit., 7, 287—294 (1971); *Low*e, Chem. Ind. (London), 1970, 1070—1079.

31. Показанные здесь илиды содержат три группы R при атоме фосфора; однако известны и другие илиды фосфора, в которых одна или несколько групп R замещены другими атомами, например кислородом. Илиды фосфора, в которых все три заместителя являются алкильными или арильными группами, называют также *фосфоранами*.
32. Обзор по илидам азота см.: *Musker*, Fortschr. Chem. Forsch., 14, 295—365 (1970).
33. Илиды серы рассматриваются в работах: *Trost, Melvin*, Sulfur Ylides, Academic Press, New York, 1975. См. обзоры: *Белкин, Полежаева*.— Усп. хим., 1981, 50, с. 909—942; *Block*, in: Stirling, The Chemistry of the Sulfonium Group, part 2, pp. 680—702, Wiley, New York, 1981; *Block*, Reactions of Organosulfur Compounds, pp. 91—127, Academic Press, New York, 1978.
- 33a. См. обзор по илидам мышьяка: *Yäozeng, Yanchang*, Adv. Organomet. Chem., 20, 115—157 (1982).
34. Ароматичность обсуждается в следующих книгах и обзорах: *Badger*, Aromatic Character and Aromaticity, Cambridge University Press, London, 1969; *Snyder*, Nonbenzenoid Aromatics, 2 vols., Academic Press, New York, 1969—1971; *Lloyd*, Carbocyclic Non-Benzenoid Aromatic Compounds, American Elsevier, New York, 1966; *Bergmann, Pullman*, Aromaticity, Pseudo-Aromaticity and Anti-Aromaticity, Israel Academy of Sciences and Humanities, Jerusalem, 1971; Aromaticity, Chem. Soc. Spec. Pub., no 21, 1967; *Sondheimer*, Chimia, 28, 163—172 (1974); *Cresp, Sargent*, Essays Chem., 4, 91—114 (1972); *Figeys*, Top. Carbocyclic Chem., 1, 269—359 (1969); *Garratt, Sargent*, Adv. Org. Chem., 6, 1—108 (1969); *Вольпин*.— Усп. хим., 1960, 29, с. 298—363; *Hafner*, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 3, 165—173 (1964) [Angew. Chem., 75, 1041—1050 (1963)]; см. также статьи, опубликованные в работе: Pure Appl. Chem., 52, 1397—1667 (1980).
35. Историю представлений об ароматичности см.: *Snyder*, in: *Snyder*, [34], vol. 1, pp. 1—31; см. также: *Balaban*, Pure Appl. Chem., 52, 1409 (1980).
36. Критерии для определения ароматического характера соединений рассматриваются в обзоре: *Jones*, Rev. Pure Appl. Chem., 18, 253—280 (1968). Методы установления ароматичности на основании теории Хюккеля см.: *Schaad, Hess*, J. Am. Chem. Soc., 94, 3068 (1972), J. Chem. Educ., 51, 640 (1974).
37. Предлагалось вообще не использовать слово «ароматичность», см. *Lloyd, Marshall*, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 11, 404 (1972) [Angew. Chem., 84, 477]; *Labarre*, in: *Bregmann, Pullman*, [34], p. 55.
38. *Armit, Robinson*, J. Chem. Soc., 127, 1604 (1925).
39. *Jones*, [36], pp. 266—274; *Mallion*, Pure Appl. Chem., 52, 1541 (1980).
40. Спектры ЯМР и другие магнитные свойства ароматических соединений рассматриваются в обзоре: *Haddon, Haddon, Jackman*, Fortschr. Chem. Forsch., 16, 103—220 (1971). Пример магнитных методов, отличных от ЯМР, см.: *Dauben, Wilson, Laity*, in: *Snyder*, [34], vol. 2, pp. 167—206.
41. *Waugh, Fessenden*, J. Am. Chem. Soc., 79, 846 (1957); см. также: *Shapiro, Gattuso, Sullivan*, Tetrahedron Lett., 1971, 223.
42. ¹³C-ЯМР-спектры ароматических соединений обсуждаются в обзоре: *Günther, Schmickler*, Pure Appl. Chem., 44, 807—828 (1975).
43. *Haddon*, J. Am. Chem. Soc., 101, 1722 (1979); *Haddon, Fukunaga*, Tetrahedron Lett., 1980, 1191.
44. Энергии многих ароматических систем, вычисленные по методу молекулярных орбиталей Хюккеля, приведены в работе: *Coulson, Streitwieser*, [14]. Величины энергий, полученные вариацией метода ССП, даны в работе: *Dewar, Trinajstić*, Collect. Czech. Chem. Commun., 35, 3136, 3484 (1970).

45. Ароматические гетероциклические системы рассматриваются в обзоре: *Cook, Katritzky, Linda*, Adv. Heterocycl. Chem., 17, 255—356 (1974).
46. См. обзор по пирилевым солям: *Balaban, Schroth, Fischer*, Adv. Heterocycl. Chem., 10, 241—326 (1969).
47. В качестве специального курса можно рекомендовать книгу: *Clar*, Polycyclic Hydrocarbons, 2 vols., Academic Press, New York, 1964 (есть русский перевод: *Клар Э.* Полициклические углеводороды. В 2-х т. Пер. с англ.— М.: Химия, 1971).
48. По мере увеличения размеров конденсированных циклических систем становится все труднее записать все канонические формы; методы записи обсуждаются в работе: *Herndon*, J. Chem. Educ., 51, 10—15 (1974); *Cyvin*, Monatsh. Chem., 114, 13, 525 (1983).
49. *Cruickshank*, Tetrahedron, 17, 155 (1962).
50. *Kooyman*, Recl. Trav. Chim. Pays-Bas, 66, 201 (1947).
51. См. обзоры: Эфрос.— Усп. хим., 1960, 29, с. 162—186; *Badger*, Q. Rev., Chem. Soc., 5, 147—170 (1951).
52. *Jonathan, Gordon, Dailey*, J. Chem. Phys., 36, 2443 (1962); *Cooper, Mannatt*, J. Am. Chem. Soc., 91, 6325 (1969).
53. *Herndon*, J. Am. Chem. Soc., 95, 2404 (1973); *Herndon, Ellzey*, J. Am. Chem. Soc., 96, 6631 (1974).
54. [1], p. 98.
55. *Swinborne-Sheldrake, Herndon*, Tetrahedron Lett., 1975, 755.
56. Феналены рассматриваются в обзоре: *Murata*, Top. Nonbenzenoid Aromat. Chem., 1, 159—190 (1973); *Reid*, Q. Rev., Chem. Soc., 19, 274—302 (1965).
57. *Pettit*, J. Am. Chem. Soc., 82, 1972 (1960).
58. *Meredith, Wright*, Can. J. Chem., 38, 1177 (1960).
59. Трифенилены рассматриваются в обзоре: *Buess, Lawson*, Chem. Rev., 60, 313—330 (1960).
60. *Clar, Zander*, J. Chem. Soc., 1958, 1861.
- 60a. *Bellofi*, J. Chem. Educ., 60, 190 (1983).
61. Степень ароматичности убывает в ряду бензол > тиофен > селенофен > теллурофен > фуран; см.: *Fringuelli, Marino, Taticchi, Grandolini*, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 1974, 332.
62. [1], p. 99; см. также: *Calderbank, Calvert, Lukins, Ritchie*, Aust. J. Chem., 34, 1835 (1981).
63. *Bordwell, Drucker, Fried*, J. Org. Chem., 46, 632 (1981).
64. *Tkachuk, Lee*, Can. J. Chem., 37, 1644 (1959).
65. *Bradamante, Marchesini, Pagani*, Tetrahedron Lett., 1971, 4621.
66. *Webster*, J. Org. Chem., 32, 39 (1967); *Рубинская, Корнева*.— Усп. хим., 1971, 40, с. 444—461.
67. *Laganis, Lemal*, J. Am. Chem. Soc., 102, 6633 (1980).
68. *Dauben, Rifi*, J. Am. Chem. Soc., 85, 3041 (1963); см. также: *Brestow, Chang*, J. Am. Chem. Soc., 87, 2200 (1965).
69. См. обзоры: *Pietra*, Chem. Rev., 73, 293—364 (1973); *Bertelli*, Top. Nonbenzenoid Aromat. Chem., 1, 29—46 (1973); *Коломникова, Парнес*.— Усп. хим., 1967, 36, с. 1721—1759; *Harmon*, in: Olah, Schleyer, Carbonium Ions, vol. 4, pp. 1579—1641, Wiley, New York, 1973; *Nozoe*, Prog. Org. Chem., 5, 132—163 (1961).
70. *Doering, Knox*, J. Am. Chem. Soc., 76, 3203 (1954).
71. *Вольпин, Курсанов, Шемякин, Майминд, Нейман*.— ЖОХ, 1959, 29, с. 3711.
72. Тропоны и трополоны рассматриваются в обзорах: *Pietra*, Acc. Chem. Res., 12, 132—138 (1979); *Nozoe*, Pure Appl. Chem., 28, 239—280 (1971); *Pauson*, Chem. Rev., 55, 9—136 (1955).
73. *Bertelli, Andrews*, J. Am. Chem. Soc., 91, 5280 (1969); *Bertelli, Andrews, Crews*, J. Am. Chem. Soc., 91, 5286 (1969); *Schaefer, Reed*, J. Am. Chem.

- Soc., 93, 3902 (1971); *Watkin, Hamor*, J. Chem. Soc. (B), 1971, 2167; *Barrow, Mills, Filippini*, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1973, 66.
74. Производные циклопентадиенона, а также попытки получения родоначального соединения рассматриваются в обзоре: *Ogliaruso, Romanelli, Becker*, Chem. Rev., 65, 261—367 (1965); см. также: *Garbisch, Sprecher*, J. Am. Chem. Soc., 91, 6785 (1969).
75. Металлоцены рассматриваются в работах: *Rosenblum*, Chemistry of the Iron Group Metallocenes, Wiley, New York, 1965; *Pauson*, Pure Appl. Chem., 49, 839—855 (1977); *Несмеянов, Кочеткова*.—Усп. хим., 1974, 43, с. 1513—1523; *Шульпин, Рубинская*.—Усп. хим., 1974, 43, с. 1524—1553; *Perevalova, Nikitina*, Organomet. React., 4, 163—419 (1972); *Bublitz, Rinehart*, Org. React., 17, 1—154 (1969); *Леонова, Кочеткова*.—Усп. хим., 1973, 42, с. 615—644; *Rausch*, Pure Appl. Chem., 30, 523—538 (1972); *Can. J. Chem.*, 41, 1289—1314 (1963); *Little*, Surv. Prog. Chem., 1, 133—210 (1963); *Nesmeyanov*, Bull. Soc. Chim. France, 1965, 1229—1239. Библиографию обзоров по металлоценам см.: *Bruce*, Adv. Organomet. Chem., 10, 273—346 (1972), pp. 322—325.
76. Строение ферроцена обсуждается в работе: *Haaland*, Acc. Chem. Res., 12, 415—422 (1979).
77. Ароматическое замещение в ферроценах рассматривается в обзоре: *Plesske*, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 1, 312—327, 394—399 (1962) [Angew. Chem., 74, 301—316, 347—352].
78. См. обзор: *Werner*, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 16, 1—9 (1977) [Angew. Chem., 89, 1—10].
79. *Siebert, Böhle, Krüger*, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 19, 746 (1980) [Angew. Chem., 92, 758]; *Whiteley, Pritzkow, Zenneck, Siebert*, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 21, 453 (1982) [Angew. Chem., 94, 464].
80. *Rosenblum*, [75], pp. 13—28; *Coates, Green, Wade*, Organometallic Compounds, 3d ed., vol. 2, pp. 97—104, Methuen, London, 1968; [76].
81. Получение этих и родственных ионов описано в работе: *Olah, Staral, Liang, Paquette, Melega, Carmody*, J. Am. Chem. Soc., 99, 3349 (1977); см. также: *Radom, Schaefer*, J. Am. Chem. Soc., 99, 7522 (1977); *Olah, Liang*, J. Am. Chem. Soc., 98, 3033 (1976); *Willner, Rabinovitz*, Nouveau J. Chim., 6, 129 (1982).
82. *Dauben, Bertelli*, J. Am. Chem. Soc., 83, 4659 (1961); *Vogel, Königshofen, Wasen, Müllen, Oth*, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 13, 732 (1974) [Angew. Chem., 86, 777]; *Paquette, Browne, Chamot*, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 18, 546 (1979) [Angew. Chem., 91, 581]. Гепталены рассмотрены в обзоре: *Paquette*, Isr. J. Chem., 20, 233—239 (1980).
83. *Bertelli*, in: Bergman, Pullman, [34], p. 326; *Stegemann, Lindner*, Tetrahedron Lett., 1977, 2515.
84. *Vogel, Ippen*, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 13, 734 (1974) [Angew. Chem., 86, 778]; *Vogel, Hogrefe*, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 13, 735 (1974) [Angew. Chem., 86, 779].
85. Получение металлокомплексов пенталена описано в работе: *Knox, Stone*, Acc. Chem. Res., 7, 321—328 (1974).
86. *LeGoff*, J. Am. Chem. Soc., 84, 3975 (1962); см. также: *Hafner, Bangert, Orfanos*, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 6, 451 (1967) [Angew. Chem., 79, 414]; *Hartke, Matusch*, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 11, 50 (1972) [Angew. Chem., 84, 61].
87. *Hafner, Süss*, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 12, 575 (1973) [Angew. Chem., 85, 626]. См. также: *Hafner, Suda*, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 15, 314 (1976) [Angew. Chem., 88, 341].
88. *Kitschke, Lindner*, Tetrahedron Lett., 1977, 2511; *Bischof, Gleiter, Hafner, Knauer, Spanget-Larsen, Suss*, Chem. Ber., 111, 932 (1978).

89. Bloch, Marty, de Mayo, J. Am. Chem. Soc., 93, 3071 (1971); Bull. Soc. Chim. France, 1972, 2031; Hafner, Dönges, Goedecke, Kaiser, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 12, 337 (1973) [Angew. Chem., 85, 362].
90. Азулены рассмотрены в обзоре: Мочалин, Поршнев.— Усп. хим., 1977, 46, с. 1002—1040.
91. Tobler, Bauder, Günthard, J. Mol. Spectrosc., 18, 239 (1965).
92. Katz, Rosenberger, O'Hara, J. Am. Chem. Soc., 86, 249 (1964); см. также: Willner, Becker, Rabinovitz, J. Am. Chem. Soc., 101, 395 (1979).
93. См. обсуждение в книге: Jones, Physical and Mechanistic Organic Chemistry, 2nd ed., pp. 122—129, Cambridge University Press, Cambridge, 1984; Dewar, Prog. Org. Chem., 2, 1—28 (1953).
94. Взято из работы: Dewar, [93], p. 8.
95. Peters, J. Chem. Soc., 1958, 1023, 1028, 1039; Brown, Burden, Williams, Aust. J. Chem., 21, 1939 (1968); см. также обзоры: Zahradnik, in: Snyder, [34], vol. 2, pp. 1—80; Zahradnik, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 4, 1039—1050 (1965) [Angew. Chem., 77, 1097—1109].
96. Clar, Robertson, Schlögl, Schmidt, J. Am. Chem. Soc., 103, 1320 (1981).
97. Показанный здесь циклодекапентаен имеет *цис-транс-цис-цис-транс*-конфигурацию. Другие стереоизомеры см. в разд. 2.16.
98. Расчеты небензоидных циклических сопряжений углеводородов по методу молекулярных орбиталей приведены в обзорах: Nakajima, Pure Appl. Chem., 28, 219—238 (1971); Fortschr. Chem. Forsch., 32, 1—42 (1972).
99. См. обсуждение в работе: Hoffman, Chem. Commun., 1969, 240.
100. См. обзоры: Potts, Baum, Chem. Rev., 74, 189—213 (1974); Yoshida, Top. Curr. Chem., 40, 47—72 (1973); Дьяконов, Костиков.— Усп. хим., 1967, 36, с. 1305—1319; Closs, Adv. Alicyclic Chem., 1, 53—127 (1966), pp. 102—126; Krebs, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 4, 10—22 (1965) [Angew. Chem., 77, 10—22]. См. также обзор по циклопропенам, включающий много материалов, относящихся к данному разделу: Carter, Frampton, Chem. Rev., 64, 497—525 (1964).
101. Breslow, Groves, Ryan, J. Am. Chem. Soc., 89, 5048 (1967); Farnum, Mehta, Silberman, J. Am. Chem. Soc., 89, 5048 (1967); Breslow, Groves, J. Am. Chem. Soc., 92, 984 (1970).
102. Breslow, Höver, Chang, J. Am. Chem. Soc., 84, 3168 (1962).
103. Komatsu, Tomioka, Okamoto, Tetrahedron Lett., 1980, 947; Moss, Munjal, Tetrahedron Lett., 1980, 1221.
104. Ciabattini, Nathan, J. Am. Chem. Soc., 90, 4495 (1968).
105. См., например: Breslow, Oda, J. Am. Chem. Soc., 94, 4787 (1972); Breslow, Ryan, J. Am. Chem. Soc., 89, 3073 (1967); Yoshida, Konishi, Tawara, Ogoshi, J. Am. Chem. Soc., 95, 3043 (1973); Курсанов, Вольпин, Корешков.— ЖОХ, 1960, 30, с. 2877; Breslow, Altman, J. Am. Chem. Soc., 88, 504 (1966); [104].
106. См. обзор по циклопропенонам: Eicher, Weber, Top. Curr. Chem., 57, 1—109 (1975). Структура циклопропенона обсуждается в работах: Schäfer, Schweig, Maier, Sayrac, Grandall, Tetrahedron Lett., 1974, 1213; Tobey, in: Bergmann, Pullman, [34], pp. 351—362; Greenberg, Tomkins, Dobrovoiny, Liebman, J. Am. Chem. Soc., 105, 6855 (1983).
107. Дьяконов, Костиков, Молчанов.— ЖОрХ, 1969, 5, с. 175; 1970, 6, с. 316.
108. Freedman, Young, J. Am. Chem. Soc., 86, 734 (1964); Olah, Bollinger, White, J. Am. Chem. Soc., 91, 3667 (1969); Olah, Mateescu, J. Am. Chem. Soc., 92, 1430 (1970); Olah, Staral, J. Am. Chem. Soc., 98, 6290 (1976). См. также: Lambert, Holcomb, J. Am. Chem. Soc., 93, 2994 (1971); Seitz, Schmiedel, Mann, Synthesis, 1974, 578.
109. Pittman, Kress, Kispert, J. Org. Chem., 39, 378 (1974); см., однако: Krogh-Jespersen, Schleyer, Pople, Cremer, J. Am. Chem. Soc., 100, 4301 (1978).

110. См. монографию: *Cava, Mitchell*, Cyclobutadiene and Related Compounds, Academic Press, New York, 1967; см. обзоры *Bally, Masamune*, Tetrahedron, **36**, 343—370 (1980); *Vollhardt*, Top. Curr. Chem., **59**, 113—136 (1975); *Maier*, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., **13**, 425—438 (1974) [Angew. Chem., **86**, 491—505]; *Criegee*, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., **1**, 519—527 (1962) [Angew. Chem., **74**, 703—712], Bull. Soc. Chim., France, 1965, 1—6.
111. Антиароматичность обсуждается в обзорах: *Breslow*, Pure Appl. Chem., **28**, 111—130 (1971); Acc. Chem. Res., **6**, 393—398 (1973), Chem. Brit., **4**, 100 (1968); Angew. Chem., Int. Ed. Engl., **7**, 565—570 (1968) [Angew. Chem., **80**, 573—578].
112. См. обсуждение в работе: *Bauld, Welsher, Cessac, Holloway*, J. Am. Chem. Soc., **100**, 6920 (1978).
113. *Watts, Fitzpatrick, Pettit*, J. Am. Chem. Soc., **87**, 3253 (1965); **88**, 623 (1966); см. также: *Cookson, Jones*, J. Chem. Soc., 1965, 1881.
114. См., например: *Lin, Krantz*, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1972, 1111; *Chapman, McIntosh, Pacansky*, J. Am. Chem. Soc., **95**, 614 (1973); *Maier, Mayer, Haacke, Askani*, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., **12**, 1016 (1973) [Angew. Chem., **85**, 1057]; *Maier, Mende*, Tetrahedron Lett., 1969, 3155.
115. См. ссылки в работе: *Whitman, Carpenter*, J. Am. Chem. Soc., **102**, 4272 (1980).
116. *Masamune, Souto-Bachiller, Machiguchi, Bertie*, J. Am. Chem. Soc., **100**, 4889 (1978).
117. См., например: *Borden, Davidson, Hart*, J. Am. Chem. Soc., **100**, 388 (1978); *Kollmar, Staemmler*, J. Am. Chem. Soc., **100**, 4304 (1978); *Jafri, Newton*, J. Am. Chem. Soc., **100**, 5012 (1978); *Borden, Davidson*, Ann. Rev. Phys. Chem., **30**, 125—153 (1979), pp. 134—141; *Ermer, Heilbronner*, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., **22**, 402 (1983) [Angew. Chem., **95**, 414].
118. См. [115]. Экспериментальные результаты были даже более убедительными, см. подробности в указанной статье.
119. *Masamune, Nakamura, Suda, Ona*, J. Am. Chem. Soc., **95**, 8481 (1973); *Maier, Alzérreca*, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., **12**, 1015 (1973) [Angew. Chem., **85**, 1056]; см. также обсуждение в статье: *Masamune*, Pure Appl. Chem., **44**, 861—884 (1975).
120. *Krebs, Kimling, Kemper*, Liebigs Ann. Chem., 1978, 431.
121. *Irrgartinger, Rodewald*, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., **13**, 740 (1974) [Angew. Chem., **86**, 783]. Рентгеноструктурный анализ тетра-*тр*-метилциклобутадиена приведен в работе: *Irrgartinger, Nixdorf*, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., **22**, 403 (1983) [Angew. Chem., **95**, 415].
122. *Lauer, Müller, Schweig, Krebs*, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., **13**, 544 (1974) [Angew. Chem., **86**, 597]; см. также: *Brown, Masamune*, Can. J. Chem., **53**, 972 (1975); *Lauer, Müller, Schulte, Schweig, Maier, Alzérreca*, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., **14**, 172 (1975) [Angew. Chem., **87**, 194]; *Irrgartinger, Hase, Schulte, Schweig*, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., **16**, 187 (1977) [Angew. Chem., **89**, 194].
123. *Gompper, Seybold*, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., **7**, 824 (1968) [Angew. Chem., **80**, 804]; *Neuenschwander, Niederhauser*, Chimia, **22**, 491 (1968); Helv. Chim. Acta, **53**, 519 (1970); *Gompper, Mensch, Seybold*, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., **14**, 704 (1975) [Angew. Chem., **87**, 711]; *Gompper, Kroner, Seybold, Wagner*, Tetrahedron, **32**, 629 (1976).
124. *Manatt, Roberts*, J. Org. Chem., **24**, 1336 (1959); *Breslow, Kivelevich, Mitchell, Fabian, Wendel*, J. Am. Chem. Soc., **87**, 5132 (1965); *Hess, Schaad*, J. Org. Chem., **41**, 3058 (1976).
125. *Gompper, Holsboer, Schmidt, Seybold*, J. Am. Chem. Soc., **95**, 8479 (1973).
126. *Lindner, Gross*, Chem. Ber., **107**, 598 (1974).

127. *Seybold, Jersak, Gommper*, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **12**, 847 (1973) [*Angew. Chem.*, **85**, 918]; *Wagner*, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **12**, 848 (1973) [*Angew. Chem.*, **85**, 920].
128. Доказательство см. в работах: *Breslow, Murayama, Murahashi, Grubbs*, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 6688 (1973); *Herr*, *Tetrahedron*, **32**, 2835 (1976).
129. См. обзоры: *Efraty*, *Chem. Rev.*, **77**, 691—744 (1977); *Pettit*, *Pure Appl. Chem.*, **17**, 253—272 (1968); *Maitlis*, *Adv. Organomet. Chem.*, **4**, 95—143 (1966); *Maitlis, Eberius*, in: *Snyder*, [34], vol. 2, pp. 359—409.
130. *Dodge, Schomaker*, *Acta Crystallogr.*, **18**, 614 (1965); *Nature*, **186**, 798 (1960); *Dunitz, Mez, Mills, Shearer*, *Helv. Chim. Acta*, **45**, 647 (1962); *Yannoni, Caesar, Dailey*, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 2833 (1967).
131. *Fitzpatrick, Watts, Emerson, Pettit*, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 3255 (1965); см. также обсуждение в обзоре: *Pettit*, *J. Organomet. Chem.*, **100**, 205—217 (1975).
132. Циклопентадиенил-катионы рассматриваются в обзоре: *Breslow*, *Top. Nonbenzenoid Aromat. Chem.*, **1**, 81—94 (1973).
133. *Clark*, *Chem. Commun.*, **1969**, 637; [111].
134. *Breslow, Brown, Gajewski*, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 4383 (1967).
135. *Breslow, Douek*, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 2698 (1968).
136. См., например: *Breslow, Cortes, Juan, Mitchell*, *Tetrahedron Lett.*, **1982**, 795.
137. *Saunders, Berger, Jaffe, McBride, O'Neil, Breslow, Hoffman, Perchonock, Wasserman, Hutton, Kuck*, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 3017 (1973).
138. Аналогичный характер наблюдается у производных **58**, см.: *Breslow, Chang, Jager*, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 2033 (1963); *Volz*, *Tetrahedron Lett.*, **1964**, 1899; *Breslow, Hill, Wasserman*, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 5349 (1964); *Breslow, Chang, Hill, Wasserman*, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 1112 (1967); *Gommper, Glöckner*, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **23**, 53 (1984) [*Angew. Chem.*, **96**, 48].
139. *Breslow, Mazur*, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 584 (1973); *Breslow, Hoffman*, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 2110 (1972). Дальнейшие подтверждения см. в работе: *Lossing, Traeger*, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 1579 (1975).
140. *Fray, Saxton*, *The Chemistry of Cyclo-octatetraene and its Derivatives*, Cambridge University Press, Cambridge, 1978; см. обзор: *Paquette*, *Tetrahedron*, **31**, 2855—2883 (1975). Гетероциклические 8π-электронные системы рассматриваются в обзоре: *Schmidt*, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **14**, 581—591 (1975) [*Angew. Chem.*, **87**, 603—613].
141. *Bastiansen, Hedberg, Hedberg*, *J. Chem. Phys.*, **27**, 1311 (1975).
142. Найдено, что в перфторотетрациклобутациклооктатетраене циклооктатетраеновое кольцо плоское, а в соответствующем тетрациклопента-аналоге оно неплоское: *Einstein, Willis, Cullen, Soulen*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1981**, 526.
143. См. обзор: *Huang, Sondheimer*, *Acc. Chem. Res.*, **15**, 96—102 (1982); см. также: *Huang, Jia, Wang, Chan, Mak*, *Tetrahedron Lett.*, **23**, 4797 (1982); *Chan, Huang, Sondheimer*, *Tetrahedron*, **39**, 427 (1983); *Dürr, Klauck, Peters, von Schnering*, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **22**, 332 (1983) [*Angew. Chem.*, **95**, 321].
144. *Figey, Dralants*, *Tetrahedron Lett.*, **1971**, 3901; *Buchanan*, *Tetrahedron Lett.*, **1972**, 665.
145. *Staley, Orvedal*, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 3382 (1973).
146. См. обзоры: *Kemp-Jones, Masamune*, *Top. Nonbenzenoid Aromat. Chem.*, **1**, 121—157 (1973); *Masamune, Darby*, *Acc. Chem. Res.*, **5**, 272—281 (1972); *Burkoth, Tamelen*, in: *Snyder*, [34], vol. 1, pp. 63—116; *Vogel*, in: *Aromaticity*, [34], pp. 113—147.
147. *Mislow*, *J. Chem. Phys.*, **20**, 1489 (1952).
148. *Masamune, Hojo, Hojo, Bigam, Rabenstein*, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 4966 (1971). Ранее были получены [10]анулены, но не было установлено,

- какие именно: *van Tamelen, Burkoth*, J. Am. Chem. Soc., 89, 151 (1976); *van Tamelen, Greely*, Chem. Commun., 1971, 601; *van Tamelen, Burkoth, Greeley*, J. Am. Chem. Soc., 93, 6120 (1971). См. также работы: *Masamune, Seidner*, Chem. Commun., 1969, 542; *van Tamelen, Pappas*, J. Am. Chem. Soc., 93, 6111 (1971).
149. Соединение 73 и другие 9-членные циклы, содержащие 4 другие связи и гетероатом (гетеронины), рассматриваются в обзорах: *Anastassiou*, Acc. Chem. Res., 5, 281—288 (1972); Top. Nonbenzenoid Aromat. Chem., 1, 1—27 (1973); Pure Appl. Chem., 44, 691—749 (1975). Общее рассмотрение гетероаннуленов дается в работе: *Anastassiou, Kasmai*, Adv. Heterocycl. Chem., 29, 55—102 (1978).
150. *Katz*, J. Am. Chem. Soc., 82, 3784, 3785 (1960); *Katz, Yoshida, Siew*, J. Am. Chem. Soc., 87, 4516 (1965); *Noordik, van den Hark, Mooij, Klaassen*, Acta Crystallogr., Sect. B, 30, 833 (1974); *Goldberg, Raymond, Harmon, Templeton*, J. Am. Chem. Soc., 96, 1348 (1974); *Evans, Wink, Wayda, Little*, J. Org. Chem., 46, 3925 (1981).
151. *Katz, Garrant*, J. Am. Chem. Soc., 86, 5194 (1964); *LaLancette, Benson*, J. Am. Chem. Soc., 87, 1941 (1965); *Simmons, Chesnut, LaLancette*, J. Am. Chem. Soc., 87, 982 (1965); *Paquette, Ley, Meisinger, Russell, Oku*, J. Am. Chem. Soc., 96, 5806 (1974); *Radlick, Rosen*, J. Am. Chem. Soc., 88, 3461 (1966).
152. *Anastassiou, Gebrian*, Tetrahedron Lett., 1970, 825.
153. *Boche, Weber, Martens, Bieberbach*, Chem. Ber., 111, 2480 (1978); см. также работы: *Anastassiou, Reichmanis*, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 13, 728 (1974) [Angew. Chem., 86, 784]; *Boche, Bieberbach*, Tetrahedron Lett., 1976, 1021.
154. *Anastassiou, Cellura*, Chem. Commun., 1969, 903; *Anastassiou, Gebrian*, J. Am. Chem. Soc., 91, 4011 (1969); *Anastassiou, Cellura, Gebrian*, Chem. Commun., 1970, 375; *Anastassiou, Yamamoto*, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1972, 286; *Chiang, Anastassiou, Paul, Eachus*, J. Am. Chem. Soc., 96, 1636 (1974).
155. Мостиковые [10]-, [14]- и [18]аннулены рассматриваются в обзорах: *Vogel*, Pure Appl. Chem., 54, 1015—1039 (1982); Isr. J. Chem., 20, 215—224 (1980); Chimia, 22, 21—32 (1968); *Vogel, Günther*, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 6, 385—401 (1967) [Angew. Chem., 79, 429—446].
156. *Vogel, Roth*, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 3, 228 (1964) [Angew. Chem., 76, 145]; *Vogel, Böll*, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 3, 642 (1964) [Angew. Chem., 76, 784]; *Vogel, Böll, Biskup*, Tetrahedron Lett., 1966, 1569.
157. *Vogel, Biskup, Pretzer, Böll*, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 3, 642 (1964) [Angew. Chem., 76, 785]; *Sondheimer, Shani*, J. Am. Chem. Soc., 84, 3168 (1964); *Shani, Sondheimer*, J. Am. Chem. Soc., 89, 6310 (1967); *Bailey, Mason*, Chem. Commun., 1967, 1039.
158. *Vogel, Pretzer, Böll*, Tetrahedron Lett., 1965, 3613; см. также первую статью в [157].
159. Другой тип мостиковых диатропных [10]аннуленов описан в работах: *Lidert, Rees*, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1982, 449; *Gilchrist, Rees, Tuddenham*, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, 1983, 83; *McCague, Moody, Rees*, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, 1984, 165, 175.
160. *Bianchi, Pilati, Simonetta*, Acta Crystallogr., Sect. B, 36, 3146 (1980); см. также: *Dobler, Dunitz*, Helv. Chim. Acta, 48, 1429 (1965).
161. *Masamune, Brooks, Morio, Sobczak*, J. Am. Chem. Soc., 98, 8277 (1976); *Masamune, Brooks*, Tetrahedron Lett., 1977, 3239; *Scott, Brunsvold*, J. Am. Chem. Soc., 100, 4320 (1978); *Scott, Brunsvold, Kirms, Erden*, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 20, 274 (1981) [Angew. Chem., 93, 282].
162. В следующих обзорах рассматриваются аннулены, причем особое внимание уделяется их спектрам ЯМР: *Sondheimer*, Acc. Chem. Res., 5,

- 81—91 (1972); *Pure Appl. Chem.*, **28**, 331—353 (1971); *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, **297**, 173—204 (1967); *Sondheimer, Calder, Elix, Gaoni, Garratt, Grohman, di Maio, Mayer, Sargent, Wolovsky*, in: *Aromaticity*, [34], pp. 75—107; *Haddon, Haddon, Jackman*, [40]. Аннуленоаннулены — соединения с двумя конденсированными аннуленовыми кольцами рассматриваются в работе: *Nakagura*, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **18**, 202—214 (1979) [*Angew. Chem.*, **91**, 215—226].
163. *Gaoni, Melera, Sondheimer, Wolovsky*, *Proc. Chem. Soc.*, 1964, 397.
164. *Bregman*, *Nature*, **194**, 679 (1962); *Chiang, Paul*, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 4741 (1972). Другой 14-электронной системой является дианнион [12]аннулена, который, по-видимому, имеет ароматический характер, не будучи плоским, см.: *Oth, Schröder*, *J. Chem. Soc. (B)*, 1971, 904; *Garratt, Rowland, Sondheimer*, *Tetrahedron*, **27**, 3157 (1971); *Oth, Müllen, Königshofen, Mann, Sakata, Vogel*, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **13**, 284 (1974) [*Angew. Chem.*, **86**, 232]. Некоторые другие 14-электронные ароматические системы описаны в работе: *Anastassiou, Elliott, Reichmanis*, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 7823 (1974); *Wife, Sondheimer*, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 640 (1975); *Ogawa, Kubo, Saikachi*, *Tetrahedron Lett.*, 1971, 4859; *Oth, Müllen, Königshofen, Wassen, Vogel*, *Helv. Chim. Acta*, **57**, 2387 (1974); *Willner, Gutman, Rabinovitz*, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 4167 (1977); *Röttle, Schröder*, *Chem. Ber.*, **115**, 248 (1982).
165. *Vogel*, *Pure Appl. Chem.*, **28**, 355—377 (1971).
166. *Boekelheide, Phillips*, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 1695 (1967); *Phillips, Molyneux, Sturm, Boekelheide*, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 1704 (1967); *Boekelheide, Miyasaka*, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 1709 (1967). Дигидропилены рассматриваются в обзорах: *Boekelheide*, *Top. Nonbenzoid Arom. Chem.*, **1**, 47—79 (1973); *Pure Appl. Chem.*, **44**, 807—828 (1975).
167. *Vogel, Biskup, Günther*, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **5**, 734 (1966) [*Angew. Chem.*, **78**, 755]. Ди-NH-аналог соединения 80 рассматривается в работах: *Vogel, Kuebart, Marco, Andree, Günther, Aydin*, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 6982 (1983).
168. *Vogel, Haberland, Günther*, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **9**, 513 (1970) [*Angew. Chem.*, **82**, 510]; *Vogel, Sombroek, Wagemann*, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **14**, 564 (1975) [*Angew. Chem.*, **87**, 591].
169. *Hanson*, *Acta Crystallogr.*, **18**, 599 (1965), **23**, 476 (1967).
170. Некоторые аннелированные производные 79 менее диатропны, чем можно было бы ожидать по результатам обсуждения в разд. 2.8, см.: *Mitchell, Williams, Mahadevan, Lai, Dingle*, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 2571 (1972), а также более ранние статьи этой серии.
171. То же относится и к некоторым другим аналогичным мостиковым [14]аннуленам, см., например: *Vogel, Reel*, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 4388 (1972); *Batich, Heilbronner, Vogel*, *Helv. Chim. Acta*, **57**, 2288 (1974); *Flitsch, Peeters*, *Chem. Ber.*, **106**, 1731 (1973); *Huber, Lex, Meul, Müllen*, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **20**, 391 (1981) [*Angew. Chem.*, **93**, 401]; *Vogel, Nitsche, Krieg*, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **20**, 811 (1981) [*Angew. Chem.*, **93**, 818]; *Mitchell, Anker*, *Tetrahedron Lett.*, 1981, 5139.
172. *Ganis, Dunitz*, *Helv. Chim. Acta*, **50**, 2369 (1967).
173. См. также: *Vogel, Nitsche, Krieg* [171].
174. *Gramaccioli, Minum, Mugnoli, Simonetta*, *Chem. Commun.*, 1976, 796; *Detso, Simonetta*, *Tetrahedron*, **38**, 1443 (1982).
175. Дегидроаннулены рассматриваются в обзоре: *Nakagawa*, *Top. Nonbenzenoid Aromat. Chem.*, **1**, 191—219 (1973).
176. *Gaoni, Sondheimer*, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 521 (1964).
177. *Jackman, Sondheimer, Amiel, Ben-Efraim, Gaoni, Wolovsky, Botherby*, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 4307 (1962); *Gilles, Oth, Sondheimer, Woo*, *J. Chem. Soc. (B)*, 1971, 2177. Подробное обсуждение см. в работе: *Baumann, Oth*, *Helv. Chim. Acta*, **65**, 1885 (1982).

178. *Bregman, Hirshfeld, Rabinovich, Schmidt*, *Acta Crystallogr.*, **19**, 227 (1965); *Hirshfeld, Rabinovich*, *Acta Crystallogr.*, **19**, 235 (1965).
179. *Calder, Garratt, Loguet-Higgins, Sondheimer, Wolovsky*, *J. Chem. Soc., (C)*, **1967**, 1041; *Woo, Sondheimer*, *Tetrahedron*, **26**, 3933 (1970).
180. *Oth, Bünzli, de Julien de Zélicourt*, *Helv. Chim. Acta*, **57**, 2276 (1974).
181. Недавние примеры см.: *Otsubo, Gray, Boekelheide*, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 2449 (1978); *DuVernet, Wennerström, Lawson, Otsubo, Boekelheide*, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 2457 (1978); *Wagemann, Iyoda, Deger, Sombroek, Vogel*, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **17**, 956 (1978) [*Angew. Chem.*, **90**, 988]; *Ogawa, Sadakari, Imoto, Miyamoto, Kato, Taniguchi*, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **22**, 417 (1983) [*Angew. Chem.*, **95**, 412].
182. *Okamura, Sondheimer*, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 5991 (1967); *Sondheimer*, [162]. Описаны два примера дегидро[18]аннуленов, не являющихся диатропными: *Endo, Sakata, Misumi*, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **44**, 2465 (1971).
183. Полициклические ионы такого типа рассмотрены в обзоре: *Rabinovitz, Willner, Minsky*, *Acc. Chem. Res.*, **16**, 298—304 (1983).
184. *Oth, Anthoine, Gilles*, *Tetrahedron Lett.*, **1968**, 6265; *Mitchell, Boekelheide*, *Chem. Commun.*, **1970**, 1557; *Oth, Baumann, Gilles, Schröder*, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 3498 (1972); *Brown, Sondheimer*, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **13**, 337 (1974) [*Angew. Chem.*, **86**, 346]; *Cresp, Sargent*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1974**, 101; *Schröder, Pinke, Smith, Oth*, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **12**, 325 (1973) [*Angew. Chem.*, **85**, 350]; *Rabinovitz, Minsky*, *Pure Appl. Chem.*, **54**, 1005—1014 (1982).
185. *McQuilkin, Metcalf, Sondheimer*, *Chem. Commun.*, **1971**, 338.
186. *McQuilkin, Sondheimer*, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 6341 (1970); *Iyoda, Nakagawa*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1972**, 1003; *Kabuto, Kitahara, Iyoda, Nakagawa*, *Tetrahedron Lett.*, **1976**, 2787; *Akiyama, Nomoto, Iyoda, Nakagawa*, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **49**, 2579 (1976).
187. См., например: *Broadhurst, Grigg, Johnson*, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1972**, 2111.
188. *Leznoff, Sondheimer*, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 4247 (1967).
189. *Metcalf, Sondheimer*, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 5271 (1971); *Iyoda, Nakagawa*, *Tetrahedron Lett.*, **1972**, 4253.
190. *McQuilkin, Garratt, Sondheimer*, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 6682 (1970); *Huber, Müllen, Wennerström*, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **19**, 624 (1980) [*Angew. Chem.*, **92**, 636].
191. *Iyoda, Nakagawa*, *Tetrahedron Lett.*, **1973**, 4743; *Mitchell, Mahadevan*, *Tetrahedron Lett.*, **1981**, 5131.
192. *Sondheimer, Gaoni*, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 3520 (1962); *Sondheimer, Wolovsky*, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 260 (1962); *Elix*, *Aust. J. Chem.*, **22**, 1951 (1969).
193. *Staab, Diederich*, *Chem. Ber.*, **116**, 3487 (1983); *Staab, Diederich, Krieger, Schweitzer*, *Chem. Ber.*, **116**, 3504 (1983).
194. *Pople, Untch*, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 4811 (1966); *Longuet-Higgins*, in: *Aromaticity*, [34], pp. 109—111.
195. *Oth, Röttle, Schröder*, *Tetrahedron Lett.*, **1970**, 61; *Oth, Gilles, Schröder*, *Tetrahedron Lett.*, **1970**, 67.
196. Конформационная подвижность аннуленов рассмотрена в обзоре: *Oth*, *Pure Appl. Chem.*, **25**, 573—622 (1971).
197. *Untch, Wysocki*, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 6386 (1967).
198. *Farquhar, Leaver*, *Chem. Commun.*, **1969**, 24; *Paudler, Stephan*, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 4468 (1970); *Trost, Bright, Frihart, Brittelli*, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 737 (1971); *Kinson, Trost*, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 3823 (1971); *Atwood, Hrcir, Wong, Paudler*, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 6132 (1974).

199. *Vogel, Königshofen, Müllen, Oth*, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **13**, 281 (1974) [*Angew. Chem.*, **86**, 229]; *Mugnoli, Simonetta*, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1976, 822; *Scott, Kirms, Günther, von Puttkamer*, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 1372 (1983); *Destro, Ortoleva, Simonetta, Todeschini*, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, **2**, 1983, 1227.
200. Другие паратропные 12-электронные системы описаны в работе: *Staley, Orvedal*, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 3384 (1973).
201. *Schröder, Oth*, *Tetrahedron Lett.*, 1966, 4083; *Sondheimer, Gaoni*, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 4863 (1961); *Oth, Gilles*, *Tetrahedron Lett.*, 1968, 6289; *Calder, Gaoni, Sondheimer*, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 4946 (1968). Монозамещенные [16]аннулены описаны в статье: *Schröder, Kirsch, Oth*, *Chem. Ber.*, **107**, 460 (1974).
202. *Johnson, Paul, King*, *J. Chem. Soc. (B)*, 1970, 643.
203. См., например: *Calder, Garratt, Sondheimer*, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 4954 (1968); *Murata, Nakagawa, Okazaki*, *Tetrahedron Lett.*, 1970, 3269; *Murata, Okazaki, Nakagawa*, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **10**, 576 (1971) [*Angew. Chem.*, **83**, 623]; *Ogawa, Kubo, Tabushi*, *Tetrahedron Lett.*, 1973, 361; *Nakatsuji, Morigaki, Akiyama, Nakagawa*, *Tetrahedron Lett.*, 1975, 1233; *Tanner, Wennerström, Vogel*, *Tetrahedron Lett.*, 1982, 1221; *Elix*, [192].
204. *Metcalfe, Sondheimer*, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 6675 (1971); *Oth, Woo, Sondheimer*, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 7337 (1973); *Beeby, Sondheimer*, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **12**, 411 (1973) [*Angew. Chem.*, **85**, 406]; *Nakatsuji, Nakagawa*, *Tetrahedron Lett.*, 1975, 3927.
205. *Calder, Sondheimer*, *Chem. Commun.*, 1966, 904; *Stöckel, Sondheimer*, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1972, 355; *Nakatsuji, Akiyama, Nakagawa*, *Tetrahedron Lett.*, 1976, 2623.
206. *Huber, Müllen, Wennerström*, [190].
207. *Mitchell, Klopfenstein, Boekelheide*, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 4931 (1969). Другие примеры см. в работе: *Deger, Müllen, Vogel*, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **17**, 957 (1978) [*Angew. Chem.*, **90**, 990].
208. *Stevenson, Forch*, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 5985 (1980).
209. См. обзоры: *Newton, Ramsden*, *Tetrahedron*, **38**, 2965—3011 (1982); *Ollis, Ramsden*, *Adv. Heterocycl. Chem.*, **19**, 1—122 (1976); *Ramsden*, *Tetrahedron*, **33**, 3203—3232 (1977); *Яшунский, Холодов*.— Усп. хим., 1980, **49**, с. 54—91; *Ohta, Kato*, in: *Snyder*, [34], vol. 1, pp. 117—248; *Noël*, *Bull. Soc. Chim. France*, 1964, 173—177; *Stewart*, *Chem. Rev.*, **64**, 129—147 (1964).
210. См., например: *Tien, Hunsberger*, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 178 (1961); *Яшунский, Васильева, Шейнкер*.— ЖОХ, 1959, **29**, с. 2712.
211. *West, Powell*, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 2577 (1963); *Ito, West*, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 2580 (1963).
212. *Ireland, Walton*, *J. Phys. Chem.*, **71**, 751 (1967); *MacDonald*, *J. Org. Chem.*, **33**, 4559 (1968).
213. Существуют противоречивые мнения о том, является ли этот дианион действительно ароматическим, см.: *Aihara*, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 1633 (1981).
214. *Eggerding, West*, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 3641 (1976).
215. См. монографию: *West*, *Oxocarbons*, Academic Press, New York, 1980; см. обзоры: *Sarratosa*, *Acc. Chem. Res.*, **16**, 170—176 (1983); *Schmidt*, *Synthesis*, 1980, 961—994; *West*, *Isr. J. Chem.*, **20**, 300—307 (1980); *West, Niu*, in: *Snyder*, [34], vol. 1, pp. 311—345; *Zabicky*, *The Chemistry of the Carbonyl Group*, vol. 2, pp. 241—275, Wiley, New York, 1970; *Maahs, Hegenberg*, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **5**, 888—893 (1966) [*Angew. Chem.*, **78**, 927—931].
216. *Rosenberg, Mahler, Pettit*, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 2842 (1962); *Keller, Pettit*, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 604, 606 (1966); *Winstein, Kaesz, Kreiter*,

- Friedrich*, J. Am. Chem. Soc., **87**, 3267 (1965); *Winstein, Kreiter, Brauman*, J. Am. Chem. Soc., **88**, 2047 (1966); *Childs, Mulholland, Varadarajan, Yeroushalmi*, J. Org. Chem., **48**, 1431 (1983).
217. Соединение, содержащее 2 таких атома, является *бисгомоароматическим*, содержащее 3 атома — *трисгомоароматическим* и т. д. Примеры см. в работе: *Paquette*, [218].
218. См. обзоры: *Paquette*, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **17**, 106—117 (1978) [*Angew. Chem.*, **90**, 114—125]; *Winstein, Q. Rev., Chem. Soc.*, **23**, 141—176 (1969); Aromaticity, [34], pp. 5—45; in: *Olah, Schleyer*, Carbonium Ions, Wiley, vol. 3, 1972; см. обзоры: *Story, Clark*, pp. 1007—1098, (pp. 1073—1093); *Winstein*, pp. 965—1005 (*Q. Rev., Chem. Soc.*).
219. *Houk, Gandour, Strozier, Rondan, Paquette*, J. Am. Chem. Soc., **101**, 6797 (1979); *Paquette, Snow, Muthard, Cynkowski*, J. Am. Chem. Soc., **101**, 6991 (1979).
220. См. обзоры: *Baker*, Hyperconjugation, Oxford University Press, Fair Lawn, N. J., 1952; материалы симпозиума см.: *Tetrahedron*, **5**, 107—274 (1959); **17**, 125—289 (1962); *Dewar*, Hyperconjugation, Ronald Press, New York, 1962 (есть русский перевод: *Дьюар М.* Сверхсопряжение. Пер. с англ.—М.: Мир, 1965).
221. *Baker, Groves*, J. Chem. Soc., **1939**, 1144.
222. *Baker, Nathan*, J. Chem. Soc., **1935**, 1840, 1844.
223. Эта идея впервые была высказана в работе: *Schubert, Sweeney*, J. Org. Chem., **21**, 119 (1956).
224. *Hehre, McIver, Pople, Schleyer*, J. Am. Chem. Soc., **96**, 7162 (1974); *Arnett, Abboud*, J. Am. Chem. Soc., **97**, 3865 (1975); *Glyde, Taylor*, J. Chem. Soc., Perkin Trans. **2**, **1977**, 678.
225. *Symons*, *Tetrahedron*, **18**, 333 (1962).
226. *Rao, Goldman, Balasubramanian*, Can. J. Chem., **38**, 2508 (1960).
227. *Muller, Mulliken*, J. Am. Chem. Soc., **80**, 3489 (1958).
228. См. обзоры: *Кольцов, Хейфец*.—Усп. хим., 1971, **40**, с. 1646—1674; 1972, **41**, с. 877—908; *Forsén, Nilsson*, in: *Zabicky*, The Chemistry of the Carbonyl Group, vol. 2, pp. 157—240, Interscience, New York, 1970; *Wheland*, Advanced Organic Chemistry, 3rd ed., pp. 663—730, Wiley, New York, 1960.
229. Механизм превращения одного таутомера в другой обсуждается в гл. 12 (реакция 12-3).
230. Известны некоторые устойчивые простые енолы, см. обзоры: *Hart*, Chem. Rev., **79**, 515—528 (1979); *Hart, Sasaoka*, J. Chem. Educ., **57**, 685—688 (1980).
231. Если не оговорено особо, данные взяты из работы: *Gero*, J. Org. Chem., **19**, 469, 1960 (1954).
232. *Tapuhi, Jencks*, J. Am. Chem. Soc., **104**, 5758 (1982); *Chiang, Kresge, Tang, Wirz*, J. Am. Chem. Soc., **106**, 460 (1984); *Hine, Arata*, Bull. Chem. Soc. Japan, **49**, 3089 (1976); *Guthrie*, Can. J. Chem., **57**, 1177 (1979); *Dubois, El-Alaoui, Toullec*, J. Am. Chem. Soc., **103**, 5393 (1981); [233].
233. *Guthrie*, Can. J. Chem., **57**, 797 (1979).
234. *Chiang, Kresge, Walsh*, J. Am. Chem. Soc., **104**, 6122 (1982).
235. Известны исключительно устойчивые енольные и кетонные формы, сохраняющиеся в твердом состоянии более года без заметного взаимопревращения; см.: *Schulenberg*, J. Am. Chem. Soc., **90**, 7008 (1968).
236. *Saito*, Chem. Phys. Lett., **42**, 399 (1976); *Capon, Rycroft, Watson, Zucco*, J. Am. Chem. Soc., **103**, 1761 (1981); *Holmes, Lossing*, J. Am. Chem. Soc., **104**, 2648 (1982); *McGarrity, Cretton, Pinkerton, Schwarzenbach, Flack*, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., **22**, 405 (1983) [*Angew. Chem.*, **95**, 426]; *Capon, Siddhanta*, J. Org. Chem., **49**, 255 (1984).
237. *Meyer*, *Liebigs Ann. Chem.*, **380**, 212 (1911).

238. Определение таутомерных форм с помощью рентгеноструктурного анализа см. в обзоре: *Фурманова*.— Усп. хим., 1981, 59, с. 1491—1516.
239. См. обзоры: *Ершов, Нукифоров*.— Усп. хим., 1966, 35, с. 1953—1985; *Forsén, Nilsson*, [228], pp. 168—198.
240. Для фенола и некоторых его простых производных кето-формы были получены в виде интермедиатов с очень коротким временем жизни, достаточным, однако, для того, чтобы измерить их спектры при -196°C , см.: *Lasne, Ripoll, Denis*, *Tetrahedron Lett.*, 1980, 463.
241. *Ершов, Нукифоров*, [239]; *Highet, Chou*, *J. Am. Chem. Soc.*, 99, 3538 (1977).
242. См., например.: *Majerski, Trinaĵstić*, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 43, 2648 (1970).
243. См. монографию по таутомерии гетероциклических соединений: *El-guero, Marzin, Katritzky, Linda*, *The Tautomerism of Heterocycles*, Academic Press, New York, 1976. См. обзоры: *Beak*, *Acc. Chem. Res.*, 10, 186—192 (1977); *Katritzky*, *Chimia*, 24, 134—146 (1970); *Katritzky, Lagowsky*, *Adv. Heterocycl. Chem.*, 1, 311—437 (1963); 2, 1—81 (1963).
244. *Beak, Fry, Lee, Steele*, *J. Am. Chem. Soc.*, 98, 171 (1976).
245. См. обзор: *Шаинян, Мирскова*.— Усп. хим., 1979, 48, с. 201—220.
246. Примеры выделения первичных и вторичных енаминов см. в работе: *Shin, Nasaki, Otha*, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 44 1657 (1971); *de Jeso, Pommier*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1977, 565.
247. См. обзоры: *Вальтер*.— Усп. хим., 1973, 42, с. 1060—1084; *Escale, Verducci*, *Bull. Soc. Chim. France*, 1974, 1203—1206; *Jones*, *Chem. Rev.*, 63, 461—487 (1963).

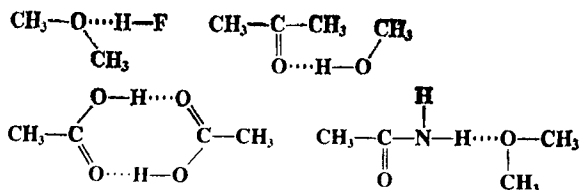
3

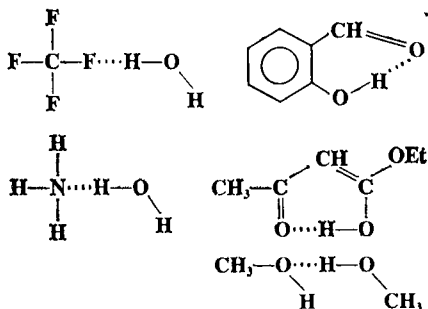
Связи более слабые, чем ковалентные

В первых двух главах рассматривалось строение молекул, представляющих собой совокупность атомов с определенным пространственным расположением, удерживающихся вместе связями, энергии которых составляют от 50 до 100 ккал/моль. *Между* молекулами существуют слабые силы притяжения, порядка нескольких десятых килокалорий на моль. Эти силы, называемые вандерваальсовыми, вызваны электростатическим притяжением, например между диполем и диполем или между индуцированным диполем и индуцированным диполем и т. п.; именно они ответственны за сжижение газов при достаточно низких температурах. В данной главе обсуждаются связи с энергиями приблизительно от 2 до 10 ккал/моль, т. е. промежуточные между двумя названными выше крайними случаями; они характерны для различных ассоциатов молекул. Будут также рассмотрены соединения, в которых отдельные части молекулы удерживаются вместе без каких-либо сил притяжения.

ВОДОРОДНАЯ СВЯЗЬ

Водородная связь — это связь между функциональной группой А—Н и атомом или группой атомов В в той же самой или в другой молекуле [1]. За некоторыми исключениями, о которых речь пойдет ниже, водородные связи образуются только в тех случаях, когда А и В — кислород, азот или фтор. Кислород может быть связан с другим атомом одинарной или двойной связью, а азот — одинарной, двойной или тройной связью. Водородные связи изображают обычно пунктиром, например:





Водородные связи могут существовать в твердом состоянии, в жидкой фазе и в растворах; соединения, образующие особенно прочные водородные связи, могут сохранять их даже в газовой фазе. Например, уксусная кислота в газовой фазе при не слишком низких давлениях существует в виде димера [2]. В растворах и жидкой фазе водородные связи быстро образуются и также быстро рвутся. Так, среднее время жизни связи $\text{NH}_3 \cdots \text{H}_2\text{O}$ составляет $2 \cdot 10^{-12}$ с [3]. За исключением очень сильных водородных связей [4], например $\text{FH} \cdots \text{F}^-$ с энергией почти 50 ккал/моль, энергия сильных водородных связей лежит в пределах 6—8 ккал/моль; к ним относятся связь $\text{FH} \cdots \text{F}$, а также связи между карбоновыми кислотами (в последнем случае указанная величина характеризует каждую связь в отдельности). Энергия таких связей, как $\text{OH} \cdots \text{H}$ и $\text{NH} \cdots \text{H}$, составляет от 3 до 6 ккал/моль. В первом приближении можно сказать, что прочность водородных связей возрастает с увеличением кислотности $\text{A}-\text{H}$ и основности B , но эта закономерность далеко не точна [5]. Для количественной оценки силы водородной связи используют α -шкалу кислотности донора и β -шкалу основности акцептора, участвующих в образовании водородной связи [6].

Геометрию водородной связи очень трудно установить, поскольку водород почти не поддается определению при рентгеноструктурных измерениях, однако имеются указания на то, что водород расположен на прямой, соединяющей атомы A и B , и отклонения не превышают 15° [7]; исключение составляют внутримолекулярные водородные связи, где прямолинейное расположение стерически запрещено. Знаменательно, что подавляющее большинство внутримолекулярных водородных связей встречается в тех случаях, когда возможно образование *шести-членного цикла* (считая водород), в котором линейность водородной связи геометрически выгодна; пятичленные циклы, в которых линейность обычно энергетически невыгодна, встречаются гораздо реже. За исключением особого случая связей $\text{FH} \cdots \text{F}^-$

(см. ниже), водород находится не на равном расстоянии от атомов А и В. Например, в твердом состоянии воды в связи $\text{H}-\text{O}\cdots\text{H}$ межмолекулярное расстояние $\text{O}-\text{H}$ равно 0,97 Å, а расстояние $\text{H}\cdots\text{O}$ составляет 1,79 Å [8].

Установить наличие водородной связи можно различными способами, в том числе измерением дипольных моментов, по особенностям растворимости, понижению температуры замерзания, теплотам смешения, но наиболее важный способ основан на том влиянии, которое оказывает водородная связь на вид инфракрасных [9] и других спектров. Частоты колебаний в ИК-спектре таких групп, как $\text{O}-\text{H}$ и $\text{C}=\text{O}$, значительно сдвигаются, если эти группы участвуют в образовании водородной связи. При этом всегда наблюдается сдвиг полос поглощения в область более низких частот для обеих групп $\text{A}-\text{H}$ и B , причем для первых этот сдвиг более значителен. Например, свободная группа OH в спиртах и фенолах поглощает в области от 3590 до 3650 см^{-1} ; если же эта группа участвует в образовании водородной связи, полоса поглощения смещается на 50—100 см^{-1} и расположена в области от 3500 до 3600 см^{-1} [10]. Во многих случаях в разбавленных растворах только часть OH -групп участвует в образовании водородных связей, а часть находится в свободном состоянии, тогда в спектрах наблюдается два пика. С помощью инфракрасной спектроскопии можно различить меж- и внутримолекулярные водородные связи, поскольку первые дают более интенсивный пик при повышении концентрации. Для определения водородных связей используются и другие виды спектроскопии: КР-, электронная, ЯМР-спектроскопия [11, 12]. Поскольку при образовании водородной связи протон быстро переходит от одного атома к другому, ЯМР-спектрометр записывает усредненный сигнал. Водородную связь определяют обычно по смещению химического сдвига в более слабое поле. Водородная связь меняется в зависимости от температуры и концентрации, поэтому сравнение спектров, записанных в разных условиях, служит для определения наличия водородной связи и измерения ее прочности. Как и в ИК-спектрах, в спектрах ЯМР можно различить меж- и внутримолекулярные водородные связи, так как последняя не зависит от концентрации.

Важность водородной связи обусловлена тем влиянием, которое она оказывает на свойства соединений, а именно:

1. Межмолекулярная водородная связь вызывает повышение температуры кипения, а часто и температуры плавления.

2. Образование водородной связи между растворенным веществом и растворителем (в тех случаях, когда это возможно) сильно повышает растворимость, зачастую до таких величин, которые нельзя было бы и предполагать при отсутствии водородной связи. Интересно представить, как повлияло бы на челове-

ческий род уменьшение растворимости этилового спирта в воде, скажем, до растворимости этана или этилхлорида.

3. Наличие водородной связи в газах и растворах приводит к потере идеальности систем и отклонению их поведения от соответствующих законов.

4. Как уже говорилось, водородная связь меняет положение полос поглощения в спектре.

5. Водородная связь, особенно внутримолекулярная, меняет многие химические свойства. Например, именно водородной связью объясняется повышение концентрации енола в некоторых таутомерных равновесиях (разд. 2.20). Водородная связь влияет на конформацию молекул (см. гл. 4) и часто играет существенную роль в определении скоростей реакций [13]. Эта связь также важна для регулирования трехмерной структуры белков и нуклеиновых кислот.

В системах, не содержащих кислорода, азота или фтора, также могут образовываться водородные связи, но более слабые [14]. Многочисленные поиски водородных связей с атомом углерода [15] привели к установлению трех типов связей C—H, которые, будучи достаточно кислыми, способны образовывать слабые водородные связи; это — терминальные ацетилены $RC\equiv CH$ [16], хлороформ и некоторые другие галогеноалканы, а также HCN. Слабые водородные связи образуют также соединения, содержащие связь S—H [17]. Множество предположений строилось относительно вариаций второго компонента (B). Очевидно, что хлор может образовывать слабые водородные связи [18], но бром и йод если и образуют водородные связи, то слишком слабые [19]. Однако ионы Cl^- , Br^- и I^- образуют гораздо более прочные водородные связи, чем ковалентно связанные атомы [20]. Как отмечалось ранее, особо прочной является связь $FH\cdots F^-$, в которой водород расположен на равном расстоянии от обоих атомов фтора [21]. Аналогичным образом атом серы [17] может быть компонентом B в слабых водородных связях [22], но ионы SH^- образуют намного более прочные водородные связи [23]. Оказалось, что довольно прочны водородные связи

в изонитрильной системе $R-N\equiv\overset{\oplus}{C}$ [24]. Очевидно, роль компонентов B в водородных связях могут играть двойные и тройные связи, ароматические циклы и даже циклопропановые кольца [25], но образуемые ими связи очень слабые.

Способность к образованию водородных связей проявляет также дейтерий, причем иногда эти связи прочнее, а иногда слабее соответствующих связей с участием протия [26].

ПРОДУКТЫ ПРИСОЕДИНЕНИЯ

Если в результате реакции между двумя соединениями образуется новое соединение, объединяющее массы обоих исходных, его называют *продуктом присоединения* [27]. Существует несколько видов продуктов присоединения; два из них в настоящей главе рассматриваться не будут, так как они не содержат связей более слабых, чем ковалентные. Это, во-первых, обычные ковалентные соединения, как, например, продукт реакции этилена и брома. Во-вторых, это соединения, образующиеся при перекрывании орбитали, содержащей неподеленную электронную пару, с вакантной орбиталью, например $\text{H}_3\text{N}^{\oplus}-\text{BF}_3^{\ominus}$ (см. разд. 8.4).

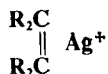
Мы рассмотрим продукты присоединения другого типа, в которых исходные молекулы остаются более или менее незатронутыми, а в результате взаимодействия две или несколько молекул удерживаются вместе слабыми связями. Такого типа соединения можно разделить на четыре широких класса: донорно-акцепторные комплексы, комплексы, образуемые краун-эфирами и аналогичными соединениями, соединения включения и катенаны.

3.1. Донорно-акцепторные комплексы [28]

Как явствует из их названия, *донорно-акцепторные комплексы* [29] всегда состоят из двух молекул: донора и акцептора. Донор может поставлять либо неподеленную пару электронов (*n*-донор), либо пару электронов π -орбитали двойной связи или ароматической системы (π -донор). Присутствие такого комплекса можно установить по электронному спектру, такой спектр (наличие *полосы переноса заряда*) обычно отличается от суммы спектров двух индивидуальных соединений [30]. Поскольку первое возбужденное состояние комплекса относительно близко по энергии основному состоянию, в спектре присутствует пик в видимой или близкой ультрафиолетовой области; донорно-акцепторные комплексы часто бывают окрашены. Многие комплексы неустойчивы и существуют только в растворах в равновесии со своими компонентами; однако известны и устойчивые комплексы, существующие в твердом состоянии. В большинство комплексов молекулы донора и акцептора входят в соотношении 1 : 1 или в других соотношениях целых чисел, но известны некоторые комплексы с нецелочисленным соотношением компонентов. Существует несколько типов акцепторов, и в зависимости от их природы можно классифицировать донорно-акцепторные комплексы на три группы.

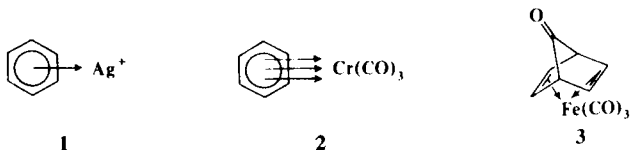
1. *Комплексы, в которых акцептором служит ион металла, а донором олефин или ароматический цикл (n-доноры с нонами*

металлов дают не донорно-акцепторные комплексы, а ковалентные связи) [31]. Многие ионы металлов образуют комплексы с олефинами, диенами (обычно сопряженными, хотя и не всегда), ароматическими соединениями; часто эти комплексы представляют собой устойчивые твердые вещества. Общепринятое представление о характере связи в этих комплексах [32], впервые предложенное Дьюаром [33], можно проиллюстрировать на примере комплекса, в котором ион серебра связан с олефином. Между металлом и олефином возникают две связи: σ -связь,



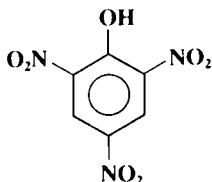
образуемая перекрыванием заполненной π -орбитали олефина с вакантной $5s$ -орбиталью иона серебра, и π -связь, образуемая перекрыванием заполненной $4d$ -орбитали иона серебра с вакантной разрыхляющей π^* -орбиталью олефина. Связь от иона серебра направлена не к одному из атомов, а к центру π -системы, в результате чего электронная плотность частично смещается от олефина к иону металла [34].

Среди соединений, образующих комплексы с серебром и другими металлами,— бензол [35] (см., например, соединение 1) и циклооктатетраен. Если координационное число металла больше 1, в образовании комплекса участвует более одной молекулы-донора. Во многих случаях в образовании комплексов участвуют карбонилы металлов, тогда группы CO поставляют дополнительную электронную плотность. Так, устойчивым соединением является бензолхромтрикарбонил (2) [36]. Три стрелки в формуле 2 показывают, что все три связывающие орбитали ароматического цикла отдают часть своей электронной плотности металлу. Особым случаем такого типа комплексов можно считать металлоцены (разд. 2.9), хотя связь в них намного прочнее.



Известно множество случаев, когда олефины, слишком неустойчивые для того, чтобы их можно было выделить, были получены в виде комплексов с металлами. Например, норборнадиенон был выделен в форме железотрикарбонильного комплекса 3 [37]; в свободном виде этот диенон спонтанно разлагается с образованием монооксида углерода и бензола (реакция 17-39).

2. *Комплексы, в которых акцептором служит органическая молекула.* Наиболее важными комплексами этого типа являются пикриновая кислота, 1,3,5-тринитробензол и подобные полинитросоединения [38]. Пикриновая кислота дает продукты



пикриновая кислота

присоединения со многими ароматическими углеводородами, ароматическими аминами, алифатическими аминами, олефинами и другими соединениями. Эти продукты присоединения обычно представляют собой твердые вещества с четкими температурами плавления, и их часто используют как производные исследуемых соединений, называя пикратами, хотя они и не являются солями пикриновой кислоты. Последние также называются пикратами. Аналогичные комплексы образуются между фенолами и хинонами или гидрохинонами [39]. Акцепторами служат также олефины, содержащие электроноакцепторные заместители, и некоторые ангидриды [40]. Особенно сильным акцептором является тетрацианоэтилен [41].

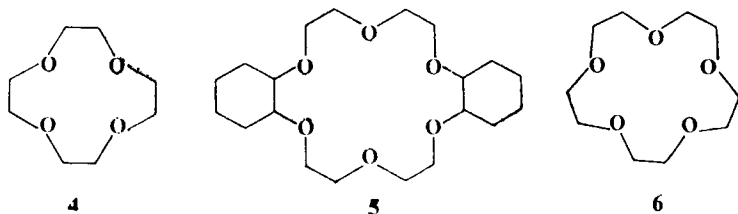
Природу связи в таких комплексах объяснить гораздо труднее, чем в предыдущем случае, и сколько-нибудь удовлетворительного представления до сих пор не выработано [42]. Трудность состоит в том, что в таких комплексах донор (а им может быть и *n*- и π -донор) может отдавать свою электронную пару, но акцептор не имеет вакантной орбитали. В некоторых случаях связь между донором и акцептором в комплексе можно объяснить простым притяжением типа диполь — индуцированный диполь [43], но такое взаимодействие слишком слабое и во многих случаях не может быть ответственным за связь в комплексе [44]; например, нитрометан образует намного менее прочные комплексы, чем нитробензол, хотя дипольные моменты этих молекул почти одинаковы. Очевидно, что во многих донорно-акцепторных комплексах имеется связь несколько другого типа, называемая *связью с переносом заряда*; природа ее точно не известна, но, по-видимому, определенную роль здесь играет донорно-акцепторное взаимодействие.

3. *Комплексы, в которых акцептором являются молекулярные иод, бром или даже хлор* [45]. Такие молекулы принимают электроны как от *n*-, так и от π -доноров, по-видимому, за счет расширения внешней валентной оболочки, способной вместить

10 электронов. Подобные комплексы образуются с аминами, ароматическими углеводородами, кетонами и др. Именно образованием комплексов объясняется тот факт, что в растворах ацетона, этанола или бензола иод теряет свою обычную фиолетовую окраску. Но и в этих случаях природа связи окончательно не выяснена. Авторы обзорной статьи [46] констатируют, что несмотря на допущение о расширении октета «...до сих пор не найдена удовлетворительная теоретическая интерпретация наблюдаемой геометрии расположения атомов, обусловленной наличием связи с переносом заряда (в этих комплексах)». То обстоятельство, что комплекс молекулярный иод — бензол имеет дипольный момент, в то время как сами иод и бензол неполярны, свидетельствует о том, что имеет место перенос заряда [47].

3.2. Комплексы краун-эфиров и криптаты [48]

Краун-эфиры — это макроциклические соединения, обычно правильной формы, содержащие несколько атомов кислорода, например 12-краун-4 (4) [49], дициклогексано-18-краун-6 (5) и 15-краун-5 (6). Эти соединения способны образовывать ком-

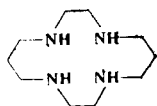


плексы с положительно заряженными ионами, как правило ионами металлов (не обязательно переходных), а также ионами аммония и замещенными ионами аммония [50]. В большинстве комплексов ионы располагаются в центре полости макроцикла. Каждый краун-эфир способен связать те или иные ионы в зависимости от размера полости, например краун-эфир 4 связывает Li^+ [51], а краун-эфир 5 — K^+ [52], но не наоборот. Точно так же краун-эфир 5 связывает Hg^{2+} , но не Cd^{2+} или Zn^{2+} и Sr^{2+} , но не Ca^{2+} [53]. Комплексы краун-эфиров часто можно получить в виде твердых веществ с четкой температурой плавления.

Помимо своей очевидной пригодности для разделения смесей катионов краун-эфиры нашли широкое применение в органическом синтезе (см. обсуждение в т. 2, разд. 10.14). Хиральные краун-эфиры были использованы для разделения рацемических смесей (разд. 4.11). Чаще всего краун-эфиры используют для комплексования катионов, аминов, фенолов, но известны при-

меры комплексования нейтральных молекул [54] и анионов (разд. 4.16).

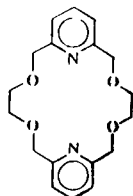
Аналогичными свойствами обладают макроциклы, содержащие атомы азота или серы [55], например соединения 7 и 8 [56], а также макроциклы, содержащие разные гетероатомы, например соединения 9 [57], 10 [58] или 11 [59]. Бициклические моле-



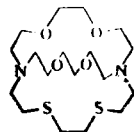
7



8



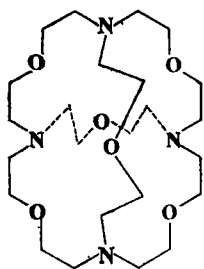
9



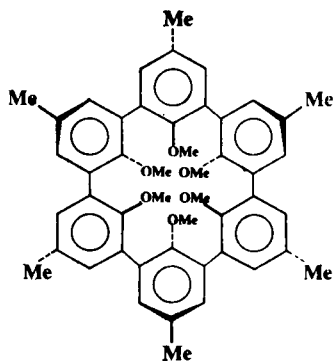
10

кулы, подобные 10, могут окружать включенный ион в трех измерениях, связывая его более прочно, чем моноциклические краун-эфиры. Бициклы и циклы высшего порядка [60] называют *криптандами*, а образуемые ими комплексы — *криптатами* (иногда криптандами называют также моноциклы). Трициклический криптанд 11 имеет десять связывающих центров и сферическую полость [59]. Другим примером соединения со сферической полостью (хотя и не криптандом) является 12; эта молекула образует комплексы с ионами лития и натрия (преимущественно с последним), но не с ионами калия, магния или кальция [61]. Подобные молекулы, полости которых могут занимать только сферические частицы, получили название *сферандов* [61].

Связь в этих комплексах является результатом ион-дипольного взаимодействия между гетероатомами и положительно заряженными ионами.



11

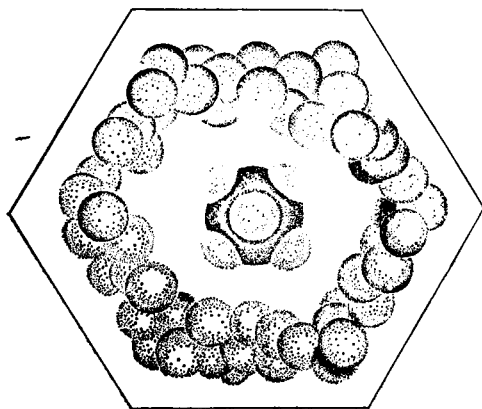


12

3.3. Соединения включения [62]

Продукты присоединения этого типа отличаются как от донорно-акцепторных комплексов, так и от комплексов, образуемых краун-эфирами, о которых говорилось выше. Здесь одно из соединений, называемое *хозяином*, образует кристаллическую решетку с достаточно большими пространствами между атомами, в которых может поместиться второе соединение, называемое *гостем*. Никаких связей между молекулой-гостем и молекулой-хозяином не образуется, между ними действуют только вандерваальсовы силы. В зависимости от формы решетки молекулы-хозяина различают два типа продуктов присоединения: *соединения включения*, в которых свободное пространство кристаллической решетки имеет форму длинных туннелей, или каналов, и *клатраты*, или *соединения в клетке*, в которых свободное пространство замкнуто со всех сторон. В продуктах обоих типов молекула-гость должна поместиться в свободное пространство решетки, и, если она слишком велика или слишком мала, продукт присоединения не образуется.

Широко распространены соединения включения, в которых роль молекулы-хозяина играет мочеви́на. В чистом виде кристаллическая мочеви́на обычно имеет тетрагональное строение, но в присутствии молекул, которые могут выполнять роль гостя, мочеви́на кристаллизуется с образованием гексагональной кристаллической решетки, в каналах которой располагается молекула-гость [63]. Тот факт, что решетка гексагонального типа может образоваться только в присутствии молекулы-гостя, показывает, что хотя вандерваальсовы силы, действующие между хозяином и гостем, малы, они имеют решающее значение для устойчивости соединения включения. Диаметр канала в мочеви́не составляет около 5 Å, и способность молекулы быть гостем



зависит только от ее размеров и формы, но не от химических свойств или электронных эффектов. Например, подходящими гостями для мочевины являются октан и 1-бромooктан, но не 2-бромooктан, 2-метилгептан или 2-метилоктан. Гостями могут быть дибутилмалеат и дибутилфумарат, но не диэтилмалеат или диэтилфумарат; с другой стороны, дипропилфумарат может выполнять роль гостя, а дипропилмалеат нет [64]. Молярное соотношение в таких комплексах обычно нецелочисленное (хотя случайно может оказаться и целочисленным); например, молярное соотношение в комплексе октан — мочевина составляет 1 : 6,73 [65].

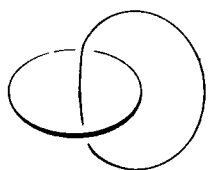
Комплексы мочевины представляют собой твердые вещества, но в качестве производных их использовать неудобно, так как они плавятся с разложением при температуре плавления мочевины. Однако они пригодны для разделения изомеров, которые трудно разделить другими способами. Соединения включения образует также тиомочевина, но в этом случае каналы имеют больший диаметр, поэтому *n*-алканы не могут быть гостями, но такие молекулы, как 2-бромooктан, циклогексан и хлороформ, легко образуют комплексы.

3.4. Клатраты [66]

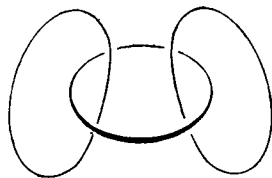
К наиболее важным комплексам этого типа относятся соединения, в которых роль хозяина выполняет гидрохинон. Три молекулы гидрохинона, удерживаемые вместе водородными связями, образуют клетку, в которой помещается одна молекула-гость. Такой молекулой может быть метанол (но не этанол), SO_2 , CO_2 и аргон (но не неон). В отличие от соединений включения кристаллическая решетка в клатратах может оставаться частично незаполненной. Роль молекулы-хозяина может выполнять также вода. Обычно шесть молекул воды образуют клетку, в которую в качестве молекул-гостей могут войти хлор, метилиодид и многие другие соединения. Образованные водой клатраты представляют собой твердые вещества, но они сохраняются только при низких температурах, а при комнатной температуре разлагаются [67].

3.5. Катенаны и ротаксаны [68]

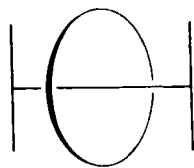
Эти соединения состоят из двух или нескольких самостоятельных частей, которые не связаны друг с другом никакими валентными силами, но тем не менее удерживаются вместе. *Катенаны* построены из двух или нескольких циклов, соединенных как звенья цепи; в *ротаксанах* линейная часть молекулы проходит сквозь кольцо и не может из него выскользнуть благодаря наличию объемных концевых групп. Катенаны и ротаксаны



[2] катенан

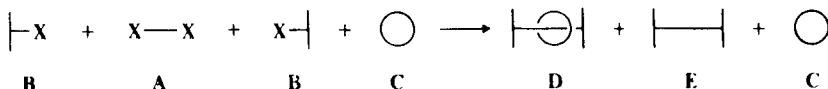


[3] катенан



ротаксан

можно получить статистическими методами или направленным синтезом. Примером статистического синтеза ротаксана служит реакция, в ходе которой соединение А связывается по двум положениям с соединением В в присутствии большого цикла С. До соединения с двумя молекулами В какая-то часть молекул А должна случайно оказаться продетой сквозь цикл С, поэтому наряду с продуктом Е должен образоваться ротаксан D [69].



Примеры статистического синтеза катенанов приведены в т. 4, реакция 19-66. При направленном синтезе отдельные части молекул удерживают вместе химическими связями, которые затем расщепляют.

Пример направленного синтеза катенанов также приведен в т. 4, реакция 19-66 [70]. Известно лишь несколько примеров синтеза катенанов и ротаксанов обоими методами [71].

ЛИТЕРАТУРА И ПРИМЕЧАНИЯ

1. См. учебное пособие: *Schuster, Zundel, Sandorfy*, The Hydrogen Bond, 3 vols., North Holland Publishing Co., Amsterdam, 1976; монографии: *Joesten, Schaad*, Hydrogen Bonding, Marcel Dekker, New York, 1974; *Pimentel, McClellan*, The Hydrogen Bond, W. H. Freeman, San Francisco, 1960 (есть русский перевод: *Пиментел Дж., Мак-Клеллан О.* Водородная связь. Пер. с англ.— М.: Мир, 1964) и обзоры: *Joesten, J.* Chem. Educ., 59, 362—366 (1982); *Гурьянова, Гольдштейн, Перепелкова.* Усп. хим., 1976, 45, с. 1568—1593; *Pimentel, McClellan*, Annu. Rev. Phys. Chem., 22, 347—385 (1971); *Kollman, Allen*, Chem. Rev., 72, 283—303 (1972); *Huggins*, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 10, 147—151 (1971) [Angew. Chem., 83, 163—168]; *Rochester*, in: Patai, The Chemistry of the Hydroxyl Group, pt. 1, pp. 327—392, Interscience, New York, 1971, pp. 328—369; *Hamilton, Ibers*, Hydrogen Bonding in Solids, W. A. Benjamin, New York, 1968.
2. Обзор по водородным связям в карбоновых кислотах и их производных см.: *Hadzi, Detoni*, in: Patai, The Chemistry of Acid Derivatives, pt. 1, pp. 213—266, Wiley, 1979.
3. *Emerson, Grunwald, Kaplan, Kromhout*, J. Am. Chem. Soc., 82, 6307 (1960).
4. Очень сильные водородные связи рассматриваются в обзоре: *Emsley*, Chem. Soc. Rev., 9, 91—124 (1980).
5. Соотношение между силой водородных связей и кислотно-основными свойствами см.: *Эпштейн.* Усп. хим., 1979, 48, с. 1600—1624.

6. См. обзор: *Kamlet, Abboud, Taft*, *Prog. Phys. Org. Chem.*, **13**, 485—630 (1981). Сравнительные таблицы величин α и β см. в работе: *Kamlet, Abboud, Abraham, Taft*, *J. Org. Chem.*, **48**, 2877 (1983); см. также: *Taft, Gramstad, Kamlet*, *J. Org. Chem.*, **47**, 4557 (1982).
7. Статистический анализ рентгеноструктурных данных показывает, что большинство водородных связей в кристаллах пелинейны и отклонение составляет 10—15°. *Kroon, Kanters, van Duijneveldt—van de Rijdt, van Duijneveldt, Vliegenthart*, *J. Mol. Struct.*, **24**, 109 (1975); см. также: *Taylor, Kennard, Versichel*, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 5761 (1983); **106**, 244 (1984).
8. *Pimentel, McClellan*, *The Hydrogen Bond*, [1], p. 260.
9. Определение водородных связей с помощью ИК-спектров см. в обзорах: *Symons*, *Chem. Soc. Rev.*, **12**, 1—34 (1983); *Егорочкин, Скобелева*.—*Усп. хим.*, 1979, **48**, с. 2216—2239; *Tichý*, *Adv. Org. Chem.*, **5**, 115—298 (1965); *Ratajczak, Orville-Thomas*, *J. Mol. Struct.*, **1**, 449 (1968). Изучение формы соединений с внутримолекулярными водородными связями по ИК-спектрам см. в обзоре: *Aaron*, *Top. Stereochem.*, **11**, 1—52 (1979).
10. В работе *Tichý*, [9], приведена подробная таблица частот, соответствующих свободным и внутримолекулярным водородным связям.
11. Влияние водородной связи на электронные спектры обсуждается в работе: *Lees, Burawoy*, *Tetrahedron*, **19**, 419 (1963).
12. Определение водородных связей по ЯМР-спектрам рассматривается в обзоре: *Davis, Deb*, *Adv. Magn. Reson.*, **4**, 201—270 (1970).
13. Влияние внутримолекулярной водородной связи на реакционную способность обсуждается в обзоре: *Садеков, Минкин, Луцкий*.—*Усп. хим.*, 1970, **39**, с. 380.
14. См. обзор: *Погорелый*.—*Усп. хим.*, 1977, **46**, с. 602—638.
15. Водородным связям с участием углерода посвящена монография: *Green, Hydrogen Bonding by C—H Groups*, Wiley, New York, 1974; см. также: *Taylor, Kennard*, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 5063 (1982); *Harlow, Li, Sammes*, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1984, 547.
16. См. обзор: *Hopkinson*, in: *Patai, The Chemistry of the Carbon—Carbon Triple Bond*, pt. 1, pp. 75—136, Wiley, 1978.
17. Водородные связи в серосодержащих соединениях рассматриваются в обзорах: *Зуйка, Банковский*.—*Усп. хим.*, 1973, **42**, с. 39—64; *Crampton*, in: *Patai, The Chemistry of the Thiol Group*, pt. 1, pp. 379—396, Wiley, New York, 1974; [14].
18. Водородные связи с галогенами рассматриваются в обзоре: *Smith*, in: *Patai, The Chemistry of the Carbon—Halogen Bond*, pt. 1, pp. 265—300, Wiley, New York 1973.
19. *West, Powell, Whatley, Lee, Schleyer*, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 3221 (1962); *Fujimoto, Takeoka, Kozima*, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **43**, 991 (1970); *Azrak, Wilson*, *J. Chem. Phys.*, **52**, 5299 (1970).
20. *Allerhand, Schleyer*, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 1233 (1963); *McDaniel, Vallée*, *Inorg. Chem.*, **2**, 996 (1963); *Fujiwara, Martin*, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 7625 (1974); *French, Ikuta, Kebarle*, *Can. J. Chem.*, **60**, 1907 (1982).
21. Известно несколько исключений, когда в присутствии несимметричного катиона атом водорода расположен ближе к одному из атомов фтора, см.: *Williams, Schneemeyer*, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 5780 (1973).
22. *Vogel, Drago*, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 5347 (1970); *Mukherjee, Palit, De*, *J. Phys. Chem.*, **74**, 1389 (1970); *Sherry, Purcell*, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 1848 (1972); *Schaefer, Salman, Wildman, Clark*, *Can. J. Chem.*, **60**, 342 (1982).
23. *McDaniel, Evans*, *Inorg. Chem.*, **5**, 2180 (1966); *Sabin*, *J. Chem. Phys.*, **54**, 4675 (1971).
24. *Ferstandig*, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 3553 (1962); *Allerhand, Schleyer*, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 866 (1963).

25. *Joris, Schleyer, Gleiter*, J. Am. Chem. Soc., **90**, 327 (1968); *Yoshida, Ishibe, Kusumoto*, J. Am. Chem. Soc., **91**, 2279 (1969).
26. *Dahlgren, Long*, J. Am. Chem. Soc., **82**, 1303 (1960); *Creswell, Allred*, J. Am. Chem. Soc., **84**, 3966 (1962); *Singh, Rao*, Can. J. Chem., **44**, 2611 (1966); *Cummings, Wood*, J. Mol. Struct., **23**, 103 (1974).
27. Ссылки на работы общего характера см. в кн.: *Wheland*, Advanced Organic Chemistry, 3rd ed., pp. 136—183, Wiley, New York, 1960.
28. См. монографии: *Foster*, Organic Charge-Transfer Complexes, Academic Press, New York, 1969; *Mulliken, Person*, Molecular Complexes, Interscience, New York, 1969; *Rose*, Molecular Complexes, Pergamon, London, 1967; *Andrews, Keefer*, Molecular Complexes in Organic Chemistry, Holden-Day, San Francisco, 1964 (есть русский перевод: *Эндрюс Л., Купер Р.* Молекулярные комплексы в органической химии. Пер. с англ.— М.: Мир, 1967); *Полещук, Максютин*.— Усп. хим., 1976, **45**, с. 2097—2120; *Banthorpe*, Chem. Rev., **70**, 295—322 (1970); *Andrews*, Chem. Rev., **54**, 713—776 (1954); *Kosower*, Prog. Phys. Org. Chem., **9**, 81—163 (1965); *Foster*, Chem. Brit., **12**, 18—23 (1976).
29. Термин «донорно-акцепторные комплексы» предпочтительнее часто употреблявшегося ранее названия комплекс с переносом заряда (KПЗ), так как последнее подразумевает, что образование связи включает перенос заряда, а это не обязательно. См. [44].
30. Примеры донорно-акцепторных комплексов, в спектрах которых не наблюдается переноса заряда, см.: *Dewar, Thompson*, Tetrahedron Suppl., **7**, 97 (1966); *Bentley, Dewar*, Tetrahedron Lett., 1967, 5043.
31. См. монографии: *Collman, Hegedus*, Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry, University Science Books, Mill Valley, Calif., 1980; *Alper*, Transition Metal Organometallics in Organic Synthesis, 2 vols., Academic Press, New York, 1976, 1978; *King*, Transition-Metal Organic Chemistry, Academic Press, New York, 1969; *Green*, Organometallic Compounds, vol. 2, Methuen, London, 1968 (есть русский перевод: *Грин М.* Металлоорганические соединения переходных металлов. Пер. с англ.— М.: Мир, 1972); *Briegleb*, Elektronen-Donator-Acceptor-Komplexe, Springer-Verlag, Göttingen, 1961. См. обзоры общего характера: *Churchill, Mason*, Adv. Organomet. Chem., **5**, 93—135 (1967); *Cais*, in: Patai, The Chemistry of Alkenes, vol. 1, pp. 335—385, Interscience, New York, 1964 (есть русский перевод: Химия алкенов. Пер. с англ./Под ред. С. Патайи.— Л.: Химия, 1969). Имеется также много обзоров, в которых рассматриваются комплексы определенных классов, например комплексы металл — олефины и металл — ацетилены: *Pettit, Barnes*, Forsch. Chem. Forsch., **28**, 85—139 (1972); *Quinn, Tsai*, Adv. Inorg. Chem. Radiochem., **12**, 217—373 (1969); комплексы Pt и Pd с олефинами и ацетиленами: *Hartley*, Chem. Rev., **69**, 799—844 (1949); комплексы ион серебра — олефины и ион серебра — ароматические соединения: *Beverwijk, van der Kerk, Leusink, Nottes*, Organomet. Chem. Rev., Sect. A, **5**, 215—280 (1970); комплексы металлы — замещенные олефины: *Jones*, Chem. Rev., **68**, 785—806 (1968); комплексы переходные металлы — аллильные соединения: *Clarke, J.* Organomet. Chem., **80**, 155—173 (1974); внутримолекулярные комплексы: *Omae*, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., **21**, 889—902 (1982) [Angew. Chem., **94**, 902—915]; комплексы переходные металлы — арены: *Silverthorn*, Adv. Organomet. Chem., **14**, 47—137 (1976); комплексы металлы — кремнийорганические соединения: *Haiduc, Popa*, Adv. Organomet. Chem., **15**, 113—146 (1977); комплексы металлы — карбокатионы: *Pettit, Haynes*, in: Olah, Schleyer, Carbonium Ions, vol. 5, pp. 2263—2302, Wiley, New York, 1976; комплексы железо — диены: *Pettit, Emerson*, Adv. Organomet. Chem., **1**, 1—40 (1964); комплексы металлы — семи- и восьмичленные циклы: *Bennett*, Adv. Organomet. Chem., **4**, 353—387 (1966). Перечень

- обзорных статей по этой теме см. в работе: *Bruce*, *Adv. Organomet. Chem.*, **10**, 273—346 (1972), pp. 317—321.
32. См. обзор: *Ittel, Ibers*, *Advan. Organomet. Chem.*, **14**, 33—61 (1976); *Hartley*, *Chem. Rev.*, **73**, 163—190 (1973); *Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl., **11**, 596—606 (1972) [*Angew. Chem.* **84**, 657—667].
33. *Dewar*, *Bull. Soc. Chem. France*, **18**, C79 (1951).
34. Устойчивость комплексов в зависимости от природы иона металла обсуждается в разд. 8.4.
35. См. монографию: *Zeiss, Wheatley, Winkler*, *Benzenoid-Metal Complexes*, Ronald Press, New York, 1966; см. обзор: *Fischer, Fritz*, *Angew. Chem.*, **73**, 353—363 (1961).
36. *Nicholls, Whiting*, *J. Chem. Soc.*, 1959, 551. Комплексы переходный металл — арен рассматриваются в обзоре: *Silverthorn*, *Adv. Organomet. Chem.*, **13**, 47—137 (1975).
37. *Landesberg, Sieczkowski*, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 972 (1971).
38. См. обзор: *Парини*. — Усп. хим., 1962, **31**, с. 822. Комплексы, в которых акцептором служит органический катион, рассматриваются в обзоре: *Кампар*. — Усп. хим., 1982, **51**, с. 185—206; см. также [28].
39. Комплексы хинона рассматриваются в обзоре: *Foster, Foreman*, in: *Patai, The Chemistry of the Quinonoid Compounds*, pt. 1, pp. 257—333, Wiley, New York, 1974.
40. Комплексы, в которых акцептором являются ангидриды, рассматриваются в работе: *Foster*, in: *Patai*, [2], pp. 175—212.
41. Комплексы, образуемые тетрацианоэтиленом и другими полицианосоединениями, рассматриваются в обзоре: *Melby*, in: *Rapport, The Chemistry of the Cyano Group*, pp. 639—669, Interscience, New York, 1970.
42. См. обзоры: *Bent*, *Chem. Rev.*, **68**, 587—648 (1968); *Briegleb, Czekalla*, *Angew. Chem.*, **72**, 401—413 (1960); *Cauquis, Basselier*, *Ann. Chim. (Paris)*, [13], **7**, 745—761 (1962); *Murrell*, *Q. Rev., Chem. Soc.*, **15**, 191—206 (1961).
43. См., например: *LeFèvre, Radford, Stiles*, *J. Chem. Soc. (B)*, 1968, 1297; [30].
44. *Mulliken, Person*, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 3409 (1969).
45. См. обзоры: *Hassel, Rømming*, *Q. Rev., Chem. Soc.*, **16**, 1—18 (1962); *Andrews, Keefer*, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, **3**, 91—131 (1961).
46. *Hassel, Rømming*, [45].
47. См. обсуждение в работе: *Ratajczak, Orville-Thomas*, *J. Mol. Struct.*, **14**, 149, 155 (1972); *Ratajczak, Mielke, Orville-Thomas*, *J. Mol. Struct.*, **14**, 165 (1972).
48. См. монографии: *Vögtle*, *Host Guest Complex Chemistry I, II, and III* (*Top. Curr. Chem.*, **98**, 101, 121), Springer-Verlag, Berlin, 1981, 1982, 1984; *De Jong, Reinhoudt*, *Stability and Reactivity of Crown-Ether Complexes*, Academic Press, New York, 1981; *Izatt, Christensen*, *Synthetic Multidentate Macrocyclic Compounds*, Academic Press, New York, 1978. См. обзоры: *Gutsche*, *Acc. Chem. Res.*, **16**, 161—170 (1983); *Tabushi, Yamamura*, *Top. Curr. Chem.*, **113**, 145—182 (1983); *Stoddart*, *Prog. Macrocyclic Chem.*, **2**, 173—250 (1981); *De Jong, Reinhoudt*, *Adv. Phys. Org. Chem.*, **17**, 279—433 (1980); *Vögtle, Weber*, in: *Patai, The Chemistry of Functional Groups*, Supplement E, pp. 59—156, Wiley, New York, 1980; *Poonia*, *Prog. Macrocyclic Chem.*, **1**, 115—155 (1979); *Reinhoudt, De Jong*, *Prog. Macrocyclic Chem.*, **1**, 157—217 (1979); *Cram, Cram*, *Acc. Chem. Res.*, **11**, 8—14 (1978); *Science*, **183**, 803—809 (1974); *Knipe, J. Chem. Educ.*, **53**, 618—622 (1976); *Gokel, Durst*, *Synthesis*, 1976, 168—184; *Aldrichimica Acta*, **9**, 3—12 (1976); *Lehn*, *Struct. Bonding (Berlin)*, **16**, 1—69 (1973); *Christensen, Eatough, Izatt*, *Chem. Rev.*, **74**, 351—384 (1974); *Pedersen, Frénsdorff*, *Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl., **11**, 16—25 (1972) [*Angew. Chem.*, **84**, 16—26]. Синтез краун-эфиров см. в монографии: *Gokel, Korzeniowski*, *Macrocyclic Polyether Synthesis*, Springer-

- Verlag, New York, 1982 и в обзорах: *Gokel, Dishong, Schultz, Gatto*, Synthesis, 1982, 997—1012; *Bradshaw, Stott*, Tetrahedron, 36, 461—510 (1980); *Laidler, Stoddart*, in: Patai, The Chemistry of Functional Groups, Supplement E, pp. 3—42, Wiley, New York, 1980. Ациклические молекулы с аналогичными свойствами рассматриваются в обзорах: *Vögtle*, Chimia, 33, 239—251 (1979); *Vögtle, Weber*, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 18, 753—776 (1979) [Angew. Chem., 91, 813—837]. Крипанды, удерживающие два положительно заряженных иона, рассматриваются в обзоре: *Lehn*, Pure Appl. Chem., 52, 2441—2459 (1980).
49. *Cook, Caruso, Byrne, Bowers, Speck, Liotta*, Tetrahedron Lett., 1974, 4029.
 50. Это свойство было открыто Педерсеном, см.: *Pedersen*, J. Am. Chem. Soc., 89, 2495, 7017 (1967).
 51. *Anet, Krane, Dale, Daasvatn, Kristiansen*, Acta Chem. Scand., 27, 3395 (1973).
 52. *Izatt, Nelson, Rytting, Haymore, Christensen*, J. Am. Chem. Soc., 93, 1619 (1971).
 53. *Kimura, Iwashima, Ishimori, Hamagushi*, Chem. Lett., 1977, 563.
 54. См., например: *Vögtle, Müller*, Chem. Ber., 114, 3179 (1981); *Elbasouny, Brügge, von Deuten, Dickel, Knöchel, Koch, Kopf, Melzer, Rudolph*, J. Am. Chem. Soc., 105, 6568 (1983); *Watson, Galloy, Grossie, Vögtle, Müller*, J. Org. Chem., 49, 347 (1984).
 55. Серосодержащие макрогетероциклы рассматриваются в обзоре: *Воронков, Кнотов*.— Усп. хим., 1982, 51, с. 1484—1515.
 56. *Rosen, Busch*, Inorg. Chem., 9, 262 (1970).
 57. *Dietrich, Lehn, Sauvage*, Chem. Commun., 1970, 1055.
 58. *Newcomb, Gokel, Cram*, J. Am. Chem. Soc., 96, 6810 (1974).
 59. *Graf, Lehn*, J. Am. Chem. Soc., 97, 5022 (1975).
 60. См. обзоры: *Parker*, Adv. Inorg. Radiochem., 27, 1—26 (1983); *Lehn*, Acc. Chem. Res., 11, 49—57 (1978); *Pure Appl. Chem.*, 49, 857—870 (1977).
 61. *Cram, Kaneda, Helgeson, Lein*, J. Am. Chem. Soc., 101, 6752 (1979); *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1979, 948; *Trueblood, Knobler, Maverick, Helgeson, Brown, Cram*, J. Am. Chem. Soc., 103, 5594 (1981); *Cram, Dickler*, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1982, 1219.
 62. См. обзор: *Cramer*, Rev. Pure Appl. Chem., 5, 143—164 (1955).
 63. Рисунок взят из работы: *Montel*, Bull. Soc. Chim. France, 1955, 1013.
 64. *Radell, Connolly, Cosgrove*, J. Org. Chem., 26, 2960 (1961).
 65. *Redlich, Gable, Dunlop, Millar*, J. Am. Chem. Soc., 72, 4153 (1950).
 66. См. обзоры: *MacNicol, McKendrick, Wilson*, Chem. Soc. Rev., 7, 65—87 (1978); *Child*, Q. Rev., Chem. Soc., 18, 321—346 (1964).
 67. Клатраты, образуемые водой, рассматриваются в обзорах: *Cady*, J. Chem. Educ., 60, 915—918 (1983); *Бык, Фомина*.— Усп. хим., 1968, 37, с. 1097—1135.
 68. См. монографию: *Schill, Catenanes, Rotaxenes, and Knots*, Academic Press, New York, 1971 (есть русский перевод: *Шилл Г.* Катенаны, ротаксаны и узлы. Пер. с англ.— М.: Мир, 1973) и обзор: *Schill*, in: Chiurdoglu, Conformational Analysis, pp. 229—239, Academic Press, New York, 1971.
 69. Проведение реакций по схемам такого типа см.: *Harrison, Harrison*, J. Am. Chem. Soc., 89, 5723 (1967); *Ogino*, J. Am. Chem. Soc., 103, 1303 (1981). Другой тип статистического синтеза ротаксана см. в работе: *Harrison*, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1972, 231; *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1974, 301; *Agam, Graiver, Zilkha*, J. Am. Chem. Soc., 98, 5206 (1976).
 70. Направленный синтез ротаксана описан в работах: *Schill, Zollenkopf, Liebigs Ann. Chem.*, 721, 53 (1969); *Schill, Zürcher, Vetter*, Chem. Ber., 106, 228 (1973).
 71. См. обсуждение в работах [68].

Сtereoхимия

В предыдущих главах обсуждалось распределение электронов в молекулах органических соединений, т. е. их электронная структура; в настоящей главе будет рассмотрена трехмерная структура органических соединений [1], обуславливающая существование *стереоизомерии* [2]. Под стереоизомерами понимают соединения, построенные из одинаковых атомов с одинаковой последовательностью связей, но отличающиеся расположением атомов в пространстве. Эти различные и невзаимозаменяемые трехмерные структуры называют *конфигурациями*.

ОПТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ И ХИРАЛЬНОСТЬ

Любое вещество, которое вращает плоскость поляризованного света, является *оптически активным*. Если чистое соединение оптически активно, его молекула не совмещается со своим зеркальным изображением. Если молекула совмещается со своим зеркальным изображением, соединение не вращает плоскость поляризованного света; такое соединение *оптически неактивно*. Свойство объекта не совпадать со своим зеркальным изображением называют *хиральностью*. Если молекулу нельзя совместить с ее зеркальным изображением, она *хиральна*, а если можно, она *ахиральна*. Соотношение между оптической активностью и хиральностью эмпирическое, но тем не менее оно носит абсолютный характер: не известно ни одного исключения и найдены многие тысячи примеров, подтверждающих правило (однако см. разд. 4.2). Хиральность (т. е. несовпадение с зеркальным изображением) является обязательным критерием наличия оптической активности; это одновременно и необходимое, и достаточное условие [3]. Этот факт был использован в качестве доказательства при определении структуры многих соединений; в свое время заключение о тетраэдрическом строении углеродного атома было сделано на основании гипотезы о справедливости упомянутого соотношения.

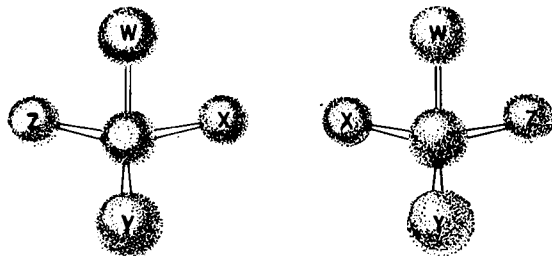


Рис. 4.1. Энантимеры.

Если молекулу нельзя совместить с ее зеркальным изображением, последнее должно соответствовать другой, отличной молекуле, поскольку совпадение предмета со своим зеркальным изображением есть не что иное, как идентичность. Чистое оптически активное соединение имеет два и только два изомера, называемых *энантиомерами* (или иногда *энантиоморфами*), которые отличаются только правой или левой ориентацией (рис. 4.1). Все физические и химические свойства энантиомеров одинаковы. Исключение составляют два, весьма важных момента:

1. Энантиомеры вращают плоскость поляризованного света в равной степени, но в противоположных направлениях. Изомеры, вращающие плоскость поляризованного света влево (против часовой стрелки), называют *левоповорачивающими*, или левыми, и обозначают (—), а изомеры, вращающие плоскость вправо (по часовой стрелке), называют *правовращающими*, или правыми и обозначают (+).

2. При взаимодействии с другими хиральными соединениями энантиомеры реагируют с различными скоростями. Иногда эти скорости могут быть очень близки, так что различие не имеет практического значения; в других случаях скорости могут настолько отличаться, что один энантиомер может прореагировать, а другой за то же время совсем не вступает в реакцию. В этом, в частности, заключается причина того, что многие соединения проявляют биологическую активность, в то время как их энантиомеры совершенно неактивны. С ахиральными соединениями энантиомеры реагируют с одинаковой скоростью.

В целом можно сказать, что энантиомеры проявляют идентичные свойства в симметричном окружении, а в несимметричном окружении их свойства могут отличаться [4]. Помимо уже упомянутых важных различий возможны и другие; так, в присутствии оптически активного *катализатора* энантиомеры могут реагировать с различной скоростью также и с ахиральными молекулами; они могут проявлять различную растворимость в оп-

тически активных *растворителях*; могут иметь разные показатели преломления или разные спектры поглощения *под действием циркулярно поляризованного света*. В большинстве случаев подобные различия столь малы, что не имеют практического значения, а чаще всего они слишком малы для того, чтобы их можно было измерить.

Если соединение состоит из хиральных молекул, то в чистом виде оно всегда оптически активно; однако смесь равных количеств энантиомеров оптически неактивна, так как одинаковое по величине, но противоположное по знаку вращение взаимно компенсируется. Такие смеси называют *рацемическими смесями* [5] или *рацематами* [6]. Их свойства не всегда полностью совпадают со свойствами индивидуальных энантиомеров. В газообразном или жидком состоянии, а также в растворах их свойства обычно одинаковы, так как в этих случаях смеси почти идеальны, однако в твердом состоянии [7] такие свойства, как температура плавления, теплота плавления, растворимость, часто отличаются. Так, рацемическая винная кислота плавится при температуре 204—206 °С, а ее растворимость в воде при 20 °С составляет 206 г/л, в то же время температура плавления (+)- или (—)-энантиомера равна 170 °С, а растворимость — 1390 г/л. Процесс выделения двух оптически активных компонентов из рацемической смеси называют *разделением*.

4.1. Зависимость вращения от условий измерения

Для каждого данного энантиомера *величина* вращения α не постоянна и зависит от длины сосуда, в который помещают исследуемый образец, от температуры, природы растворителя [8] и концентрации раствора, давления (в случае газов) и длины волны света. Вращение, определенное для одного и того же соединения в идентичных условиях, будет, конечно, одинаковым. От длины сосуда, а также от концентрации и давления зависит число молекул, которые встречаются на пути пучка света, а величина α линейно зависит от этого числа. Поэтому это число служит характеристикой вещества; его называют *удельным вращением* $[\alpha]$; для растворов оно выражается отношением $[\alpha] = \alpha/lc$, а для чистых соединений $[\alpha] = \alpha/d$, где α — наблюдаемое вращение, l — длина кюветы в дециметрах, c — концентрация в граммах на миллилитр и d — плотность в тех же единицах. Обычно вместе с удельным вращением указывают температуру и длину волны, например: $[\alpha]_{546}^{25}$. Для сравнения величин вращения следует соблюдать указанные условия, так как зависимость от них невозможно выразить какой-либо простой формулой. Выражение $[\alpha]_D$ означает, что вращение было измерено при длине волны света, соответствующей D-линии натрия, т. е. при

$\lambda = 589$ нм. Величина молярного вращения $[M]_{\lambda}^t$ соответствует удельному вращению, умноженному на молекулярный вес и деленному на 100.

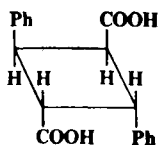
Следует подчеркнуть, что, хотя величина α меняется в зависимости от условий, молекулярная структура остается неизменной. Это справедливо даже в тех случаях, когда с изменением условий меняется не только величина вращения, но и его направление. Так, для одного из энантиомеров аспарагиновой кислоты величина $[\alpha]_D$ в водном растворе меняется от $+4,36^\circ$ при 20°C до $-1,86^\circ$ при 90°C , а структура молекулы остается неизменной. Следствием такого изменения $[\alpha]_D$ является то, что при некоторой температуре вращение *не наблюдается*; в случае аспарагиновой кислоты $[\alpha]_D = 0$ при 75°C . Естественно, что для второго энантиомера изменение вращения происходит противоположным образом. Известны и другие случаи обращения знака вращения при изменении длины волны, растворителя и даже концентрации [9]. Теоретически величина $[\alpha]$ не должна зависеть от концентрации, так как последняя учитывается в формуле, выражающей удельное вращение, однако зачастую зависимость отклоняется от линейной за счет ассоциации, диссоциации и взаимодействия между растворенным веществом и растворителем. Например, величина $[\alpha]_D^{24}$ для раствора $(-)$ -2-этил-2-метилантарной кислоты в хлороформе составляет $-5,0^\circ$ при $c = 16,5$; $-0,7^\circ$ при $c = 10,6$; $+1,7^\circ$ при $c = 8,5$ и $+18,9^\circ$ при $c = 2,2$ [10].

Следует отметить, что каждое единичное показание поляриметра не является однозначным. Если, скажем, поляриметр показывает 38° , это может означать, что величина вращения равна 218° или 398° или другому числу, отвечающему формуле $38 \pm \pm 180n^\circ$, где n — любое целое число. Установить истинное значение несложно; для этого достаточно измерить еще один образец того же вещества при другой концентрации или при другой длине кюветы. Например, если значение $[\alpha] = 38^\circ$ истинно, то раствор с концентрацией, в пять раз меньшей, покажет величину $7,6^\circ$; если истинным было значение 218° , то новый раствор покажет величину $43,6^\circ$ и т. п.

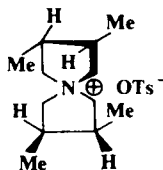
4.2. Какого рода молекулы проявляют оптическую активность?

Обязательным критерием наличия оптической активности является, конечно, несовместимость молекулы с ее зеркальным изображением (хиральность); однако для удобства можно применить и другие тесты, более простые, хотя и не всегда точные. Одним из них служит наличие *плоскости симметрии*, называемой также *зеркальной плоскостью*. Это плоскость, которая проходит через объект и делит его таким образом, что одна его часть является точным отражением другой (т. е. плоскость сим-

метрии играет роль зеркала) [11]. Соединения, имеющие плоскость симметрии, всегда оптически неактивны, однако известны и оптически неактивные соединения, не имеющие плоскости симметрии. Такие соединения имеют центр симметрии, как, например, α -труксилловая кислота (1), или альтернирующие (зеркально-поворотные) оси симметрии, как соединение 2 [12].



1



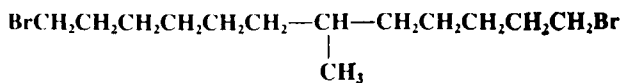
2

Центром симметрии [11] называется точка внутри предмета, характеризующаяся тем, что проведенная через нее прямая от любого элемента при продолжении на равное расстояние от этой точки встречает идентичный элемент. Альтернирующей осью симметрии n -го порядка называют ось, при повороте объекта вокруг которой на угол $360^\circ/n$ и последующем зеркальном отражении в перпендикулярной оси плоскости получается новый объект, не отличающийся от исходного.

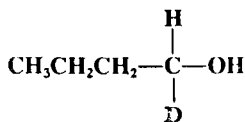
Молекула, содержащая только один хиральный атом углерода (т. е. атом, связанный с четырьмя различными группами, называемый также асимметрическим), всегда хиральна и потому оптически активна. Как видно из рис. 4.1, такая молекула не может иметь плоскости симметрии, если группы W, X, Y и Z различны. Однако наличие хирального атома углерода не является ни необходимым, ни достаточным условием оптической активности: молекула, не содержащая хирального атома, также может быть оптически активной, и, наоборот, молекулы, содержащие два или несколько хиральных центров, могут совмещаться со своим зеркальным изображением, т. е. быть оптически неактивными. Примеры таких соединений будут рассмотрены позднее.

Хиральные соединения можно классифицировать на несколько категорий:

1. Соединения с хиральным атомом углерода. Если молекула содержит только один такой атом, она должна быть оптически активна, причем различия между четырьмя заместителями не имеют значения. Например, изображенное ниже соединение оптически активно:

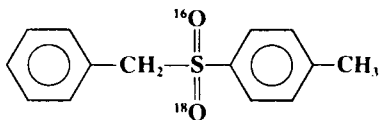


Оптическая активность наблюдается даже у 1-бутанола-1-D [13] и в других случаях изотопного замещения [14]:



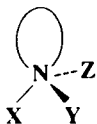
Однако величина вращения сильно зависит от природы четырех заместителей; как правило, она возрастает с увеличением разности между поляризуемостью групп. Так, у алкильных групп поляризуемости очень близки [15] и оптическая активность низка; например, оптическая активность 5-этил-5-пропилундекана настолько мала, что ее не удается измерить ни при какой длине волны от 280 до 580 нм [16].

2. *Соединения с другими, помимо углерода, четырехвалентными хиральными атомами* [17]. Любая молекула, содержащая атом, четыре связи которого направлены к углам тетраэдра, будет оптически активной, если все четыре заместителя различны. Это могут быть атомы кремния [17а], германия, олова [18] и азота (в четвертичных солях или N-оксидах). В сульфонах атом серы тетраэдрический, но, поскольку двумя из четырех заместителей являются атомы кислорода, такие молекулы обычно нехиральны. Однако существование оптически активных сульфонов [19], в которых один из атомов кислорода замещен изотопом ^{18}O , еще раз показывает, что для появления оптической активности достаточно очень небольшого различия в заместителях.

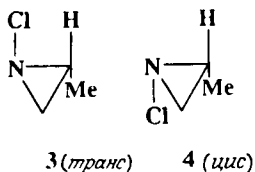


3. *Соединения с трехвалентными хиральными атомами.* Можно ожидать, что атомы пирамидального строения [20], имеющие три разных заместителя, будут оптически активны, поскольку неподеленная электронная пара эквивалентна четвертому заместителю и всегда отличается от трех остальных. Например, вторичные или третичные амины, в которых заместители X, Y и Z различны, должны быть хиральны, и потому их можно разделить на оптические антиподы. Для разделения таких соединений предпринималось множество попыток, однако все они кончались неудачей из-за так называемого *эффекта зон-*

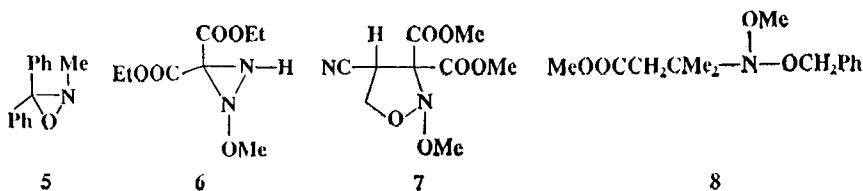
тика, или пирамидальной инверсии [21]. Этот эффект заключается в быстрых колебаниях, при которых неподделенная элек-



тронная пара проходит через плоскость XYZ, превращая молекулу в ее энантиомер. Скорость инверсии молекулы аммиака составляет $2 \cdot 10^{11}$ колебаний в секунду. При замещении водорода в аммиаке, т. е. в аминах, амидах и других соединениях трехвалентного азота, скорость инверсии замедляется [22]. Наиболее медленная инверсия наблюдается в соединениях двух типов, а именно: в трехчленных азотсодержащих гетероциклах и в соединениях, где атом азота связан с другим атомом, имеющим неподделенную электронную пару. Но даже в таких соединениях пирамидальная инверсия слишком быстрая, и в течение многих лет их не удавалось разделить на изомеры. Цель была достигнута лишь тогда, когда были синтезированы соединения, объединяющие оба названных выше признака: атом азота в трехчленном цикле, связанный с атомом, несущим неподделенную электронную пару. Например, 1-хлоро-2-метилазиридин удалось разделить на *транс*- и *цис*-изомеры (3 и 4), которые не превращаются друг в друга при комнатной температуре [23]. В некоторых случаях барьер инверсии может возникать в соеди-



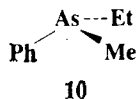
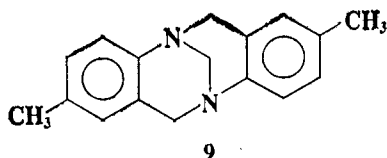
нениях, которые оптически активны только благодаря наличию хирального трехвалентного атома азота. Например, получены оба энантиомера хирального оксазиридина 5 [24]. В этом слу-



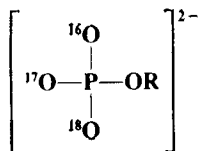
чае включенный в цикл азот тоже связан с атомом, имеющим неподеленную электронную пару. Была показана также конформационная устойчивость диазиридинов, например **6** [25], и 1,2-оксазолидинов, например **7** [26]. Несмотря на то что в последнем случае мы имеем дело с пятичленным циклом, инверсия азота заторможена, так как он связан с двумя атомами кислорода.

Соединение **8** является другим примером молекулы, в которой азот связан с двумя атомами кислорода. Это соединение с открытой цепью удалось разделить на (+)- и (—)-энантиомеры с величиной вращения $[\alpha]_D^{20} \approx \pm 3^\circ$ [27]; в этой же работе описано несколько других, подобных ему соединений. Это первые примеры ациклических оптически активных соединений трехвалентного хирального азота. Однако соединение **8** оптически неустойчиво и рацемизируется при 20 °С; его период полураспада составляет 1,22 ч. Аналог соединения **8**, в котором группа OCH_2Ph заменена группой OEt , более устойчив; его период полураспада равен 37,5 ч при 20 °С.

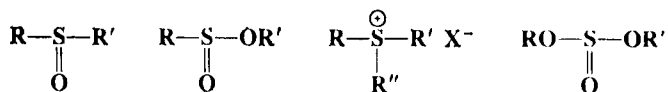
В молекулах, содержащих атом азота в голове моста, пирамидальная инверсия стерически запрещена; если они хиральны, их можно разделить на оптические изомеры, и для этого нет необходимости в наличии двух структурных особенностей, о которых говорилось выше. Например, давно известно оптически активное соединение **9**, называемое основанием Трёгера [28]. По



сравнению с азотом фосфор инвертирует медленнее, а мышьяк еще более медленно [29]. Соединения фосфора, мышьяка и сурьмы, в которых эти атомы не находятся в голове моста, например, соединение **10** [30], также можно разделить на оптические антиподы. Удалось даже разделить фосфаты, хиральность которых обусловлена лишь тем, что три атома кислорода представляют собой его различные изотопы [30a]:

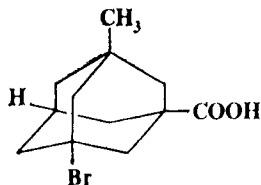


Атом серы имеет пирамидальное строение в сульфоксидах, эфирах сульфоновых кислот, сульфониевых солях и сульфитах. Из-



вестны примеры разделения соединений каждого из этих классов [31]. Интересным примером служит сульфоксид (+)- $\text{Ph}^{12}\text{CH}_2\text{SO}^{13}\text{CH}_2\text{Ph}$, две алкильные группы которого отличаются только изотопами углерода, а вращение составляет $[\alpha]_{280} = +0,71^\circ$ [32].

4. *Замещенные адамантаны.* Адамантаны, в голове моста которых имеется четыре различных заместителя, хиральны и оптически активны; например, соединение **11** было разделено на оптические изомеры [33]. Такого типа молекулы относятся к роду расширенных тетраэдров и обладают теми же свойствами симметрии, что и обычные тетраэдры.



11

5. *Соединения с ограниченным вращением, приводящим к появлению двух перпендикулярных несимметричных плоскостей.* Некоторые соединения, хотя и не содержат асимметрических атомов, являются тем не менее хиральными благодаря наличию структуры, схематически представленной на рис. 4.2. Для таких соединений можно нарисовать две перпендикулярные плоскости, ни одну из которых нельзя разделить пополам плоскостью симметрии. Если бы какую-либо из этих двух плоскостей можно было разделить таким образом, молекула совмещалась бы со своим зеркальным изображением, поскольку такая плоскость была бы плоскостью симметрии. Это иллюстрируется следующими примерами.

В дифенилах, содержащих четыре объемные группы в *орто*-положениях, свободное вращение вокруг центральной связи затруднено из-за стерических препятствий [34], и плоскости двух колец располагаются взаимно перпендикулярно. Если одно из

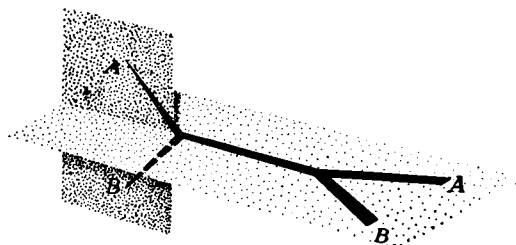
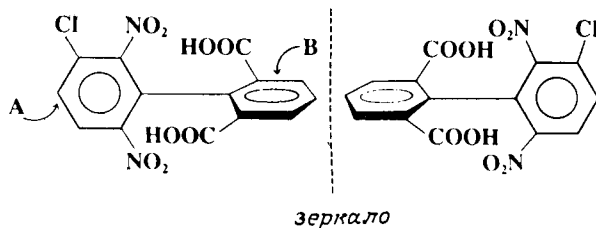
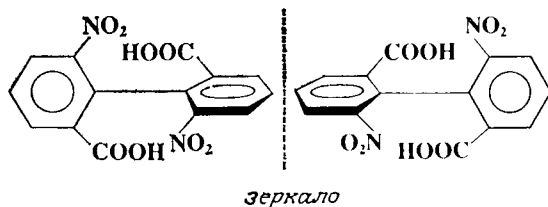


Рис. 4.2. Взаимно перпендикулярные несимметричные плоскости.

колец или оба кольца симметричны, молекула имеет плоскость симметрии. Рассмотрим, например, соединение

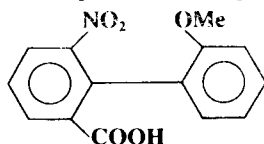


в котором кольцо В симметрично. Плоскость, проведенная перпендикулярно к нему и проходящая через все атомы и группы кольца А, является плоскостью симметрии, поэтому соединение ахирально. В другом дифениле кольцо В несимметрично, молекула не имеет плоскости симметрии, и соединение хирально. Многие подобные соединения были разделены на оптические



изомеры. Важно подчеркнуть, что, во-первых, если *хотя бы одно* из колец симметрично, молекула имеет плоскость симметрии и потому ахиральна; во-вторых, заместители в *пара*-положении не могут нарушить симметрию. Изомеры, которые можно разделить только благодаря тому, что вращение вокруг простой связи запрещено или очень замедленно, называют *атропиоизомерами* [34а].

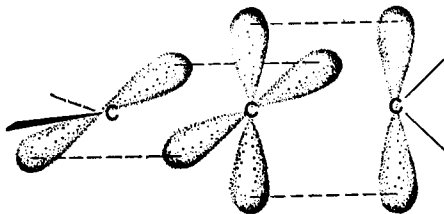
Для того чтобы предотвратить вращение, необязательно наличие четырех *орто*-заместителей; иногда достаточно трех или даже двух подходящих объемных групп. Так, удалось разделить, например, дифенил-2,2'-дисульфоновую кислоту [35]. В некоторых случаях заместители оказываются достаточно большими, чтобы затормозить вращение, но не предотвратить его полностью; тогда можно получить оптически активное соединение, которое медленно рацемизируется при стоянии. Например, соединение 12 наполовину теряет оптическую активность за 9,4 мин при 25 °C в растворе этанола [36]. Соединения с более



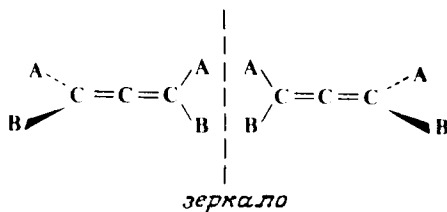
12

заторможенным вращением часто рацемизируются при повышенных температурах, так как при этом получают энергию, необходимую для того, чтобы заставить группы повернуться относительно друг друга. Известно много аналогичных примеров оптической активности, обусловленной затрудненным вращением, в ароматических системах другого типа, например динафтилах, дипиррилах и т. д.

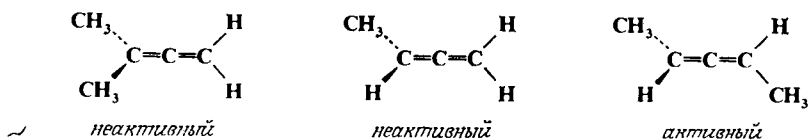
В алленах центральный атом углерода имеет *sp*-гибридизацию, две остальные *p*-орбитали взаимно перпендикулярны и



каждая перекрывается с *p*-орбиталью соседнего углерода, в результате чего две остающиеся связи каждого атома углерода располагаются в перпендикулярных плоскостях. Таким образом, аллены попадают в категорию соединений, представленных на рис. 4.2:

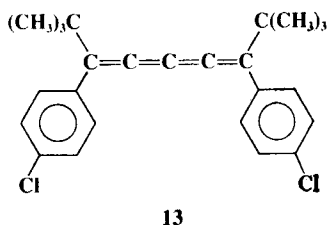


Подобно дифенилам, аллены хиральны только в тех случаях, когда обе части молекулы несимметричны [37], например:



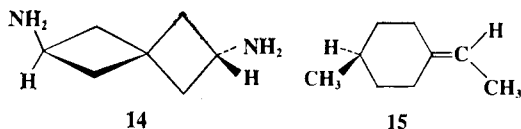
Эти случаи отличны от *цис — транс*-изомерии соединений с одной двойной связью (разд. 4.13). В последних все четыре группы лежат в одной плоскости, изомеры не являются энантиомерами, и они не хиральны, тогда как в алленах группы расположены в двух перпендикулярных плоскостях, и изомеры представляют собой пару оптически активных энантиомеров.

При наличии в молекуле трех, пяти или любого *нечетного* числа кумулированных двойных связей в результате перекрывания орбиталей четыре группы располагаются в одной плоскости, и наблюдается *цис — транс*-изомерия. Если в молекуле имеются четыре, шесть или любое *четное* число кумулированных двойных связей, система аналогична алленам, и возможно появление оптической активности. Так, соединение 13 было разделено на оптические изомеры [38].



13

К соединениям, содержащим показанную на рис. 4.2 систему, относятся также спирины, например 14, и соединения с экзоциклическими двойными связями, например 15; такие соединения оказываются хиральными, если обе части молекулы несимметричны.

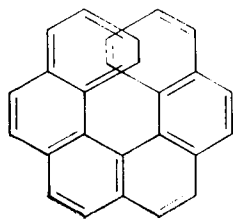


14

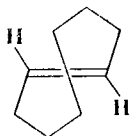
15

6. Соединения, хиральность которых обусловлена спиральной формой молекулы. Получено несколько соединений, хираль-

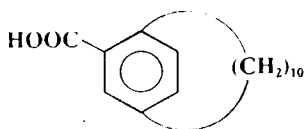
ность которых обусловлена только тем, что они имеют форму спирали, которая может быть ориентирована влево или вправо. Спираль молекулы в целом обычно имеет неполный поворот, но сохраняет ту или иную ориентацию. Например, в гексагелицене **16** одна часть молекулы вынужденно располагается над другой из-за стерического затруднения [40]. Другим примером служит *транс*-циклооктен (**17**) (разд. 4.13), в котором углеродная цепь располагается частично над плоскостью двойной связи, а частично — под ней [41].



16

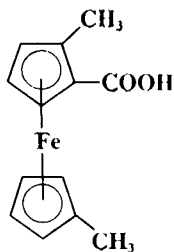


17

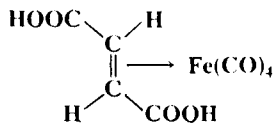


18

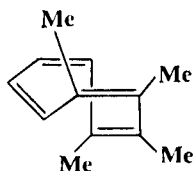
7. Соединения, хиральность которых вызвана ограниченным вращением других типов. Оптически активными могут быть замещенные парациклофаны; например, соединение **18** было разделено на оптические изомеры [42]. В данном случае хиральность вызвана тем, что вращению бензольного кольца препятствует наличие карбоксильной группы, которая не может пройти сквозь алициклический цикл. Хиральными являются также металлоцены, содержащие в одном цикле по крайней мере две различные группы [43]. Более двухсот подобных соединений было разделено на оптические изомеры, одним из примеров служит соединение **19**. Хиральность была также обнаружена в других металлокомплексах с подходящей геометрией [44]. Например,



19



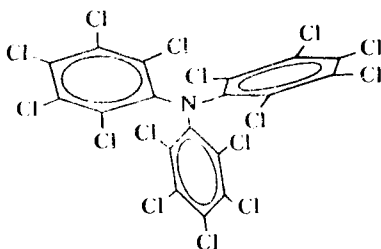
20



21

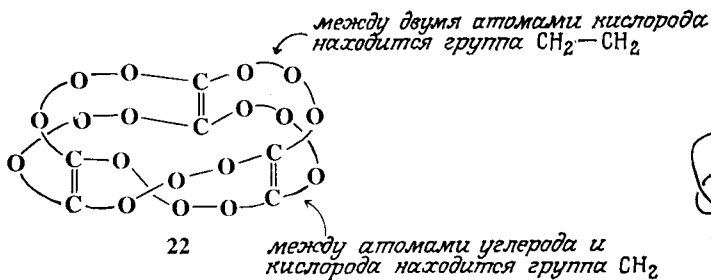
был разделен комплекс фумаровая кислота — тетракарбонил железа (**20**) [45]. 1,2,3,4-Тетраметилциклооктаатетраен (**21**),

молекула которого принимает форму ванны (разд. 2.15) и не имеет плоскости симметрии, также хирален [46]. Другим соединением, хиральность которого вызвана исключительно затрудненным вращением, является перхлоротрифениламин, имеющий форму пропеллера; он также был разделен на оптические изомеры [46a].



перхлоротрифениламин

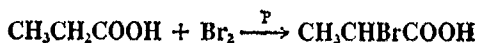
В соединении 22 главная цепь имеет форму ленты Мёбиуса (см. т. 3, рис. 15.4), и хотя молекула не содержит хиральных атомов углерода и не принимает жесткую форму, плоскость симметрии в ней также отсутствует. Это соединение было синтезировано и действительно оказалось хиральным [47]. Было высказано предположение еще об одном интересном типе хиральности



сти, хотя примеров такого соединения пока не найдено [48]. Циклы, состоящие из 50 или более членов, могут существовать в форме узлов 23; подобный узел не должен совмещаться со своим зеркальным изображением. Хиральными могут быть также соответствующим образом замещенные катенаны и ротаксаны (разд. 3.5) [49].

4.3. Создание хирального центра

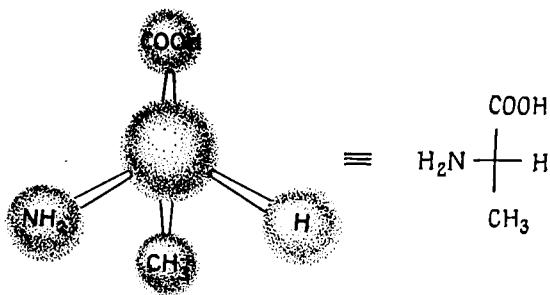
Хиральным центром можно назвать любую структурную единицу молекулы, которая обуславливает возникновение оптической активности. Часто хиральный центр создается в результате химической реакции, например:



Если и реагенты и среда полностью симметричны, продукт должен представлять собой рацемическую смесь. Невозможно получить оптически активное вещество, если все исходные вещества и среда оптически неактивны [50]. Это утверждение справедливо и в том случае, когда исходное вещество представляет собой рацемическую смесь. Так, при обработке рацемического 2-бутанола бромоводородом должен получиться рацемический 2-бромбутан.

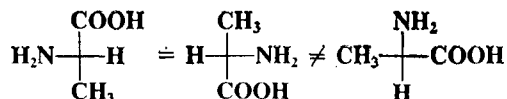
4.4. Проекция Фишера

Для более глубокого понимания стереохимии полезно рассмотреть молекулярные модели, подобные моделям, изображенным на рис. 4.1; однако представить такую модель при написании на бумаге или на доске невозможно. В 1891 г. Э. Фишер предложил изображать тетраэдрические атомы углерода на бумаге с помощью проекций, названных его именем. При этом условились те связи в модели, которые направлены от плоскости бумаги к наблюдателю, изображать горизонтальными линиями, а связи, направленные от наблюдателя, — вертикальными линиями.

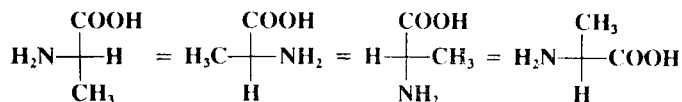


Чтобы с помощью этих формул получить правильные результаты, следует помнить, что они являются проекциями и поэтому при проверке совместимости с зеркальным изображением их

нужно рассматривать иначе, чем молекулярные модели. Поскольку любая плоскость совместима со своим зеркальным изображением, для рассмотрения проекций Фишера необходимо ввести некоторые ограничения: формулу нельзя выводить из плоскости доски или бумаги, ее нельзя поворачивать на 90° (хотя допустим поворот на 180°):



Допустимо также зафиксировать одну группу, а остальные три вращать по или против часовой стрелки так же, как модели:



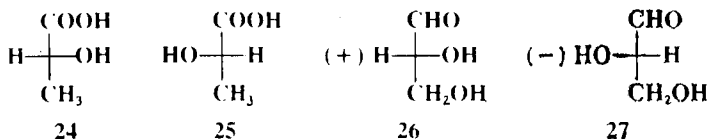
Однако как в моделях, так и в проекциях Фишера *взаимная перестановка* любых двух групп приводит к превращению энантиомера в его зеркальное изображение.

С учетом этих ограничений проекции Фишера можно использовать вместо моделей, для того чтобы проверить, совместима ли молекула, содержащая асимметрический атом углерода, со своим зеркальным изображением. Однако эти проекции нельзя применить к молекулам, хиральность которых обусловлена не наличием асимметрического атома, а другими причинами; для рассмотрения таких структур на бумаге необходимы трехмерные изображения. При работе с моделями или с трехмерными изображениями ограничения относительно вращения в плоскости бумаги отпадают.

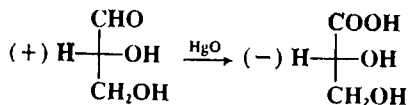
4.5. Абсолютная конфигурация

Допустим, имеются две пробирки, одна из которых содержит (—)-молочную кислоту (24), а другая ее (+)-энантиомер (25). Как узнать, какой изомер находится в каждой из пробирок? Химики пытались решить эту проблему еще в начале века и пришли к выводу, что как для молочной кислоты, так и для любого другого соединения ответить на поставленный вопрос невозможно. Выход, предложенный Розановым, состоял в том, чтобы выбрать в качестве стандарта какое-нибудь одно соединение и произвольно приписать ему одну из конфигураций. Вы-

бор пал на глицериновый альдегид, который структурно связан с сахарами.



(+)-Изомеру была приписана конфигурация, показанная формулой 26, и он был обозначен буквой *D*, а соответствующий (—)-изомер 27 — буквой *L*. Как только был выбран стандарт, стало возможным соотносить с ним конфигурацию других соединений. Например, при окислении оксидом ртути(II) (+)-глицериновый альдегид дает (—)-глицериновую кислоту:



Поскольку изменение конфигурации у центрального атома углерода маловероятно, можно было сделать вывод, что (—)-глицериновая кислота имеет такую же конфигурацию, что и (+)-глицериновый альдегид, поэтому (—)-глицериновая кислота была также отнесена к *D*-ряду. Это пример подчеркивает, что молекулы с одинаковой конфигурацией необязательно вращают плоскость поляризованного света в одном и том же направлении. Этот факт не должен вызывать удивления, если вспомнить, что одно и то же соединение в разных условиях может вращать плоскость поляризованного света в противоположных направлениях.

Поскольку была установлена конфигурация глицериновых кислот (по отношению к глицериновым альдегидам), стало возможным отнесение других соединений к той или иной конфигурации, и каждый раз, когда устанавливалась конфигурация нового соединения, к нему можно было отнести другие соединения и т. д. Таким образом конфигурация многих тысяч соединений была косвенно отнесена к *D*- или *L*-глицериновому альдегиду и было определено, что молочная кислота (24), имеющая *D*-конфигурацию, является изомером, вращающим плоскость поляризованного света влево. К *D*- или *L*-ряду были отнесены даже такие соединения, которые не содержат асимметрических атомов, например дифенилы и аллены [51]. Если принадлежность соединения к *D*- или *L*-ряду установлена, то говорят, что известна его *абсолютная конфигурация* [52].

В 1951 г. появилась возможность проверить правильность предложенного Розановым условного отнесения. Обычный рентгеноструктурный анализ не позволяет различить *D*- и *L*-изомеры, но с помощью специальной техники удалось установить конфигурацию натрийрубидийтартрата и показать, что выбор, сделанный Розановым, был правильным [53]. Можно усмотреть историческое совпадение в том, что истинная абсолютная конфигурация впервые была установлена на примере соли винной кислоты и великое открытие Пастера также было сделано с использованием другой соли той же кислоты.

Несмотря на широкое использование символов *D* и *L* для обозначения абсолютной конфигурации, этот метод не лишен недостатков. Определение принадлежности того или иного энантиомера к *D*- или *L*-ряду может зависеть от того, к какому соединению его относят. Известны случаи, когда энантиомер можно путем пяти или шести стадий связать с известным соединением *D*-ряда, а другим путем, также из пяти или шести стадий, этот энантиомер можно связать с *L*-энантиомером того же соединения. В таких случаях приходится делать произвольное отнесение к *D*- или *L*-ряду. Из-за отмеченного недостатка, а также из-за некоторых других в настоящее время система *D,L*-обозначений используется редко; исключения составляют такие соединения, как углеводы и аминокислоты.

4.6. Система Кана—Ингольда—Прелога

Систему *D,L*-обозначений по существу вытеснила *система Кана — Ингольда — Прелога*, в которой четыре группы при асимметрическом углероде классифицируют в соответствии с определенным набором правил последовательности [54]. Приведем несколько таких правил, достаточных для рассмотрения подавляющего большинства хиральных соединений.

1. Заместители перечисляют в порядке уменьшения порядкового номера атома, непосредственно связанного с атомом углерода.

2. Если с атомом углерода связано два или несколько одинаковых атомов, порядок устанавливается по второму атому в группе. Например, в молекуле $\text{Me}_2\text{CH}-\text{CHBr}-\text{CH}_2\text{OH}$ предпочтение отдается группе CH_2OH , так как порядковый номер кислорода больше, чем углерода; эту группу называют первой, несмотря на то, что в ней с атомом углерода связан один атом кислорода, а в группе Me_2CH — два атома углерода. Если и вторые атомы в группе одинаковы, порядок определяется по третьему атому и т. д.

3. Формально принимается, что валентность всех атомов, за исключением водорода, равна четырем. Если истинная валент-

ность атома меньше (как, например, азота, кислорода, карбаниона), используют фантом-атомы, обозначаемые подстрочным значком, которым приписывают нулевой порядковый номер и отводят последнее место в перечне заместителей. Так, группа

$\text{—NHMe}_2^{\oplus}$ должна быть упомянута раньше группы —NMe_2 .

4. При размещении изотопно различных заместителей тритий имеет преимущество перед дейтерием, который в свою очередь имеет преимущество перед обычным водородом; точно так же любой изотоп с большим атомным номером упоминается первым (например, ^{14}C перед ^{12}C).

5. Двойные и тройные связи рассматриваются так, как если бы они были расщеплены соответственно на две или три простые связи, например (в приводимом ниже рассмотрении кратных связей обратите внимание на представление фенильной группы):

Группа	Представление	Группа	Представление
—C=O	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{—C—O}_{000}\text{—C}_{000} \\ \\ \text{O}_{000} \end{array}$	—CH=CH_2	$\begin{array}{cc} \text{H} & \text{H} \\ & \\ \text{—C} & \text{—C—C}_{000} \\ & \\ \text{C}_{000} & \text{H} \end{array}$
$\text{—C}\equiv\text{CH}$	$\begin{array}{cc} \text{C}_{000} & \text{H} \\ & \\ \text{—C} & \text{—C—C}_{000} \\ & \\ \text{C}_{000} & \text{C}_{000} \end{array}$	$\text{—C}_6\text{H}_5$	$\begin{array}{ccc} & \text{C}_{000} & \\ & & \\ \text{H—C} & \text{—C—} & \\ & & \\ \text{C}_{000} & \text{H} & \\ & & \\ \text{—C} & \text{—C—C—} & \\ & & \\ \text{C}_{000} & \text{C}_{000} & \end{array}$

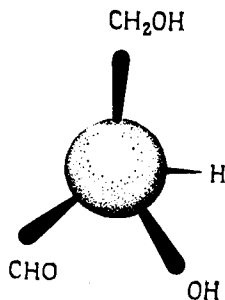
Следует отметить, что при представлении двойной связи $\text{C}=\text{C}$ каждый атом рассматривается как связанный с двумя атомами углерода, причем считается, что второй из этих двух атомов углерода имеет три фантом-заместителя.

В качестве примера сравним показанные выше четыре группы. Первые атомы в них связаны соответственно с (H, O, O), (H, C, C), (C, C, C) и (C, C, C). Этой информации достаточно, чтобы установить, что группа —CHO должна находиться на первом месте, а группа —CH=CH_2 — на последнем, поскольку наличие даже одного атома кислорода предпочтительнее трех атомов углерода, а наличие трех атомов углерода предпочтительнее двух атомов углерода и одного атома водорода. Чтобы классифицировать остальные две группы, нужно

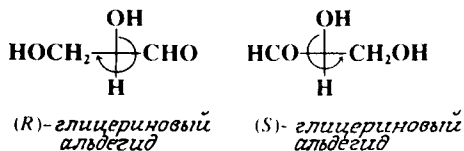
пройти дальше по цепи. Группа C_6H_5 имеет два атома углерода типа (С, С, С), связанные с (С, С, Н), тогда как третий атом относится к типу (0, 0, 0); поэтому заместитель $-C_6H_5$ предпочтительнее заместителя $-C\equiv CH$, имеющего только одну группировку (С, С, Н) и две группировки (0, 0, 0).

Согласно приведенным правилам, можно расположить заместители в порядке уменьшения старшинства следующим образом: $COOH$, $COPh$, $COMe$, CHO , $CH(OH)_2$, *o*-толил, *m*-толил, *n*-толил, фенил, $C\equiv CH$, *трет*-бутил, циклогексил, винил, изопропил, бензил, неопентил, аллил, *n*-пентил, этил, метил, дейтерий, водород. Таким образом, в глицериновом альдегиде четыре группы должны располагаться в последовательности OH , CHO , CH_2OH , H .

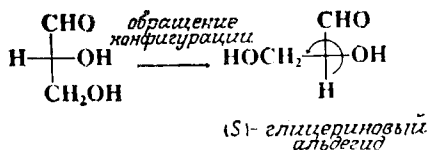
Когда определена последовательность заместителей, модель или изображение молекулы располагают таким образом, чтобы самая младшая группа была самой удаленной от наблюдателя. Тогда если остальные группы в установленном порядке ориентированы по часовой стрелке, молекулу относят к *R*-ряду, а если они ориентированы против часовой стрелки, молекулу относят к *S*-ряду. Так, (+)-энантиомер глицеринового альдегида имеет *R*-конфигурацию:



Следует отметить, что при изображении соединений с помощью фишеровских проекций можно легко определить их конфигурацию без построения моделей. Формулу записывают так, чтобы младший заместитель находился внизу; если при этом остальные группы в порядке уменьшения старшинства располагаются по часовой стрелке, соединение относят к *R*-ряду, например:



Если младшая группа находится не в нижней части формулы, следует поменять ее местами с нижней группой, но следует помнить, что при этом происходит обращение конфигурации. В приведенном ниже примере это означает, что исходным соединением был (*R*)-глицериновый альдегид.

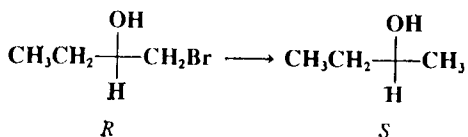


В большинстве случаев применение системы Кана — Ингольда — Прелога не вызывает трудностей и дает однозначные результаты. Отнесение энантиомера к *R*- или *S*-ряду не зависит от корреляций, но прежде чем применить систему, нужно установить конфигурацию, а это зависит от корреляций. Система Кана — Ингольда — Прелога была распространена также на хиральные соединения, не содержащие хиральных атомов [55].

4.7. Методы определения конфигурации [56]

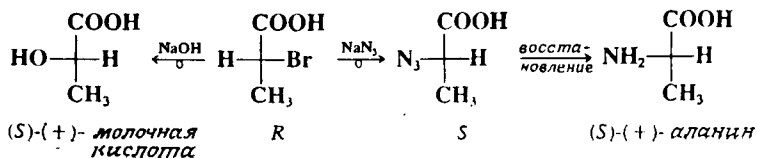
Практически во всех методах [57] соединение с неизвестной конфигурацией необходимо соотнести с другим соединением, конфигурация которого известна. Рассмотрим наиболее важные методы установления конфигурации.

1. *Превращение соединения с неизвестной конфигурацией в соединение с известной конфигурацией или образование неизвестной конфигурации из известной без нарушения хирального центра.* Примером служит приведенное выше превращение глицеринового альдегида в глицериновую кислоту (разд. 4.5). Поскольку в ходе превращения хиральный центр не затрагивается, очевидно, что продукт имеет ту же конфигурацию, что и исходное соединение. Это не обязательно означает, что если известное соединение относится к *R*-ряду, то и неизвестное будет иметь *R*-конфигурацию. Так бывает только в тех случаях, когда не нарушается последовательность расположения заместителей. Например, при восстановлении (*R*)-1-бromo-2-бутанола в 2-бутанол, не затрагивающем хиральный центр, продукт представляет



собой *S*-изомер, несмотря на то, что его конфигурация не изменилась, так как группа CH_3CH_2 по условию младше группы BrCH_2 , но старше группы CH_3 .

2. *Превращение при хиральном центре, механизм которого известен.* Так, реакции $\text{S}_{\text{N}}2$ происходят с обращением конфигурации при асимметрическом атоме углерода (разд. 10.1). С помощью последовательности таких превращений молочная кислота была отнесена к анилину (стрелка  указывает, что в процессе реакции происходит обращение конфигурации):



См. также обсуждение в разд. 10.1.

3. *Биохимические методы.* В ряду родственных соединений, например аминокислот или некоторых видов стероидов, определенный фермент обычно атакует молекулы только одной конфигурации. Если, скажем, в восьми аминокислотах каким-то ферментом атакуется только *L*-форма, то и девятая аминокислота, подвергаясь действию того же фермента, должна принадлежать к *L*-ряду.

4. *Оптическое сравнение.* Иногда конфигурацию того или иного изомера можно определить по знаку и величине вращения. В гомологических рядах вращения обычно меняется постепенно и в одном направлении; поэтому если известна конфигурация достаточного числа членов ряда, конфигурацию остальных можно установить экстраполяцией. Кроме того, некоторые заместители вносят более или менее определенный вклад в величину вращения исходной молекулы, особенно если такая молекула является жесткой системой, подобно стероидам.

5. Во многих случаях удается получить прямой ответ с помощью специального рентгеновского метода, разработанного Бейво [53].

Используются и другие методы, в том числе дисперсия оптического вращения [58], круговой дихроизм [58] и асимметрический синтез (разд. 4.10).

4.8. Причины оптической активности

Может возникнуть вопрос: почему только хиральные молекулы вращают плоскость поляризации света? Теоретически ответ на этот вопрос известен; в очень упрощенном виде его можно изложить следующим образом [59].

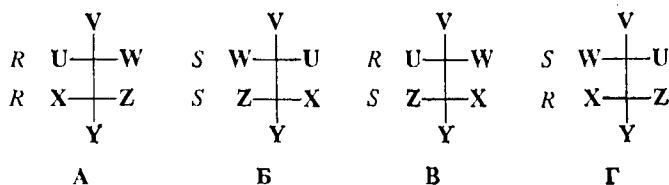
При попадании света на любую молекулу в прозрачной среде скорость его прохождения через среду уменьшается из-за взаимодействия с молекулой. В большом масштабе это явление ответственно за преломление света, причем уменьшение скорости пропорционально показателю преломления среды. Степень взаимодействия зависит от поляризуемости молекулы. Плоскополяризованный свет можно рассматривать как состоящий из двух видов циркулярно поляризованного света. Последний имеет (или должен иметь, если рассмотреть его как волну) вид спирали, закрученной вокруг оси движения света, причем одна спираль левая, а другая правая. До тех пор пока плоскополяризованный свет проходит через симметричную среду, две циркулярно поляризованные составляющие имеют одинаковую скорость. Однако хиральная молекула проявляет различную поляриность в зависимости от того, с какой стороны на нее падает свет, с левой или с правой. Одна циркулярно поляризованная составляющая света «подходит» к молекуле, скажем, слева и встречает иную поляризуемость, чем справа, поэтому замедление происходит в разной степени (в крупных масштабах это выражается в разных показателях преломления). Это означает, что левая и правая составляющие циркулярно поляризованного света должны иметь различную скорость прохождения через среду. Однако две составляющие одного пучка света не могут двигаться с разной скоростью, поэтому в действительности более быстрая составляющая «тянет» другую к себе, что приводит к вращению плоскости. Такое явление можно описать математическим выражением и в принципе можно рассчитать величину и знак вращения для любой молекулы (что служит еще одним способом определения абсолютной конфигурации). При этом необходимо использовать волновое уравнение и помнить его ограничения, рассмотренные в гл. 1. Практически величина и знак вращения были рассчитаны лишь для нескольких молекул, причем правильных результатов было не меньше, чем ошибочных. На основании данных о рефракции связей и поляризуемости групп были разработаны эмпирические методы прогнозирования величины и знака вращения [60]. Во многих случаях эти методы дают вполне удовлетворительные результаты.

В жидкой и газовой фазе молекулы движутся хаотично. Те молекулы, отсутствие оптической активности в которых обусловлено наличием плоскости симметрии, очень редко ориентированы таким образом, чтобы плоскость поляризации света совпала с плоскостью симметрии. При такой ориентации молекула не вращает плоскость поляризации, но все остальные молекулы, не ориентированные таким образом, вращают плоскость поляризации, даже не будучи хиральными. Но в целом «чистого» вращения не наблюдается, так как в массе молекулы ориентиро-

ваны беспорядочно, и если одни молекулы вращают плоскость поляризации света в одном направлении, то другие молекулы, встречающиеся на пути светового пучка, вращают ее в противоположную сторону. В результате суммарное вращение равно нулю, хотя каждая отдельная молекула может вращать плоскость поляризации света. Однако в случае хиральных молекул (если только они не составляют рацемическую смесь) противоположная ориентация отсутствует и наблюдается «чистое» вращение.

4.9. Молекулы, содержащие более одного хирального центра

Если в молекуле имеются два хиральных центра, каждый из них имеет свою собственную конфигурацию, которую можно классифицировать по методу Кана — Ингольда — Прелога. Так как каждый центр может иметь *R*- или *S*-конфигурацию, возможно существование четырех изомеров. Поскольку молекула может иметь только одно зеркальное изображение, энантиомером **A** может быть только один из трех остальных изомеров, а именно энантиомер **B**. Изомеры **B** и **Г** составляют вторую пару

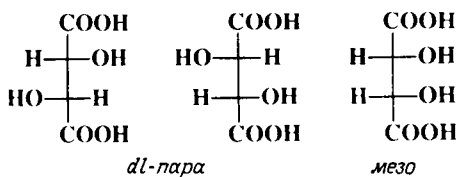


энантиомеров; отношение **B** и **Г** к **A** и **Б** обозначается термином *диастереомер*. Диастереомеры можно определить как *стереоизомеры, не являющиеся энантиомерами*. Будучи энантиомерами, **B** и **Г** должны обладать идентичными свойствами, за исключением вращения (см. гл. 4, разд. «Оптическая активность и хиральность»); то же справедливо для энантиомеров **A** и **Б**. Однако свойства **A** и **Б** не идентичны свойствам **B** и **Г**; эти пары соединений имеют различные температуры плавления, температуры кипения, растворимость, реакционную способность, а также остальные химические, физические и спектральные свойства. Свойства диастереомеров обычно *аналогичны*, но не *идентичны*. В частности, диастереомеры имеют различное удельное вращение; так, один диастереомер может быть хиральным и вращать плоскость поляризации света, тогда как другой ахирален и не вращает (пример приводится ниже).

Теперь можно понять, почему энантиомеры реагируют с другими хиральными молекулами с разными скоростями, а с ахи-

ральными молекулами — с одинаковой скоростью. В последнем случае активированный комплекс, образуемый *R*-энантиомером и другим реагентом, является зеркальным изображением активированного комплекса, образуемого *S*-энантиомером и реагентом. Поскольку два активированных комплекса энантиомерны, их энергии одинаковы и скорости реакций их образования должны быть одинаковы (см. гл. 6). Однако, когда *R*-энантиомер реагирует с хиральной молекулой, имеющей, скажем, *R*-конфигурацию, активированный комплекс имеет два хиральных центра с конфигурациями *R* и *R*, тогда как активированный комплекс, образованный из *S*-энантиомера, содержит два хиральных центра с конфигурациями *S* и *R*. Два активированных комплекса диастереомерны, у них разная энергия и, следовательно, разная скорость образования.

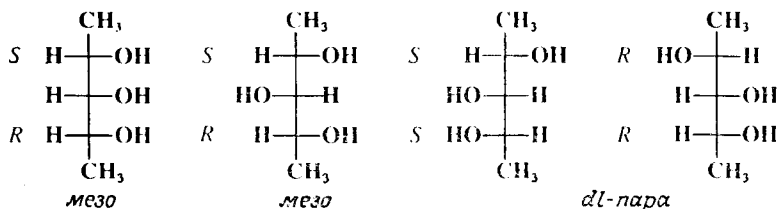
Максимальное число изомеров для соединения с двумя хиральными центрами может равняться четырем, но некоторые соединения имеют меньшее число изомеров (описанным здесь правилам подчиняются также хиральные соединения, не содержащие хирального атома углерода или имеющие один хиральный углерод и хиральный центр другого типа). Если при одном из хиральных атомов три разных заместителя, такие же, как при другом хиральном атоме, один из изомеров (называемый *мезо*-формой) имеет плоскость симметрии и потому оптически неактивен, несмотря на наличие двух хиральных центров. Типичным примером служит винная кислота, имеющая только три изомера: пару энантиомеров и неактивную *мезо*-форму:



Для соединений с двумя хиральными атомами *мезо*-формы найдены только для случаев, когда при одном из двух хиральных атомов имеются такие же четыре заместителя, как при другом.

Если в молекуле содержится более двух хиральных центров, в большинстве случаев число изомеров можно рассчитать по формуле 2^n , где n — число хиральных центров; правда, иногда число изомеров будет меньше благодаря наличию *мезо*-форм [61]. Интересным примером служит 2,3,4-пентантриол и сходные молекулы. Если атомы углерода в положениях 2 и 4 имеют одинаковую конфигурацию (оба *R* или оба *S*), средний атом углерода неасимметрический; если же конфигурации C(2) и C(4) различны (один из них *R*, а другой *S*), то средний атом угле-

рода будет асимметричен и его называют *псевдоасимметрическим*. В подобных случаях возможны четыре изомера: две *мезо*-формы и одна пара *dl*.

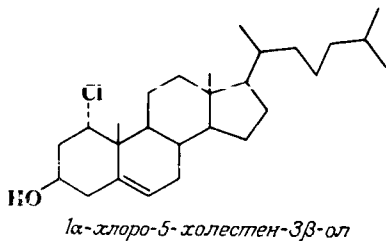


Чтобы не сомневаться, следует вспомнить правила использования фишеровских проекций и уяснить, что эти изомеры различны, что *мезо*-формы совместимы со своими зеркальными изображениями и что другие стереоизомеры отсутствуют. Два диастереомера, имеющие различную конфигурацию только при одном хиральном центре, называются *эпимерами*.

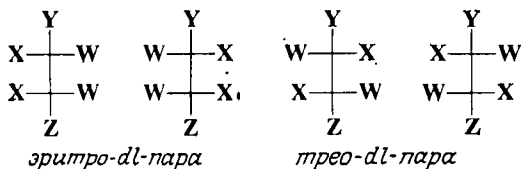
В соединениях с двумя и более хиральными центрами абсолютную конфигурацию следует определять отдельно для каждого центра. Обычно сначала определяют конфигурацию одного центра каким-либо из описанных в разд. 4.7 методов, а затем соотносят ее с конфигурациями других хиральных центров молекулы. Одним из методов является рентгеноструктурный анализ; как уже отмечалось, его нельзя использовать для определения абсолютной конфигурации одного хирального центра, он дает относительную конфигурацию всех хиральных центров молекулы, и если конфигурация первого центра определена независимо, можно получить абсолютную конфигурацию всех остальных центров. Для этой цели используются также другие физические и химические методы (см., например, разд. 4.13).

Для соединений, содержащих более двух хиральных центров, возникает проблема наименования различных стереоизомеров [2]. Энантиомеры практически всегда называют одинаково и различают по приставкам *R* и *S*, *l* и *d* или (+) и (—). В начальный период развития органической химии было принято каждой паре энантиомеров давать разные названия или по крайней мере снабжать их различными приставками (*эпи*-, *пери*- и т. д.). Так, альдогексозы имели названия глюкоза, манноза, идоза и т. д., хотя всем им (в форме открытой цепи) отвечает название 2,3,4,5,6-пентагидроксигексаналь. Такая практика существовала отчасти из-за недостаточных знаний о конфигурации того или иного изомера. В последние годы стало принято описывать *каждое хиральное положение* отдельно, обозначая его символами *R* или *S* или, в некоторых областях, другими символами. Например, для стероидов группы, расположенные над

«плоскостью» циклической системы, обозначают буквой β , а группы, расположенные под ней, — буквой α . Часто связи с β -группой изображают сплошной чертой, а связи с α -группой — пунктиром, например:



Для многих соединений с открытой цепью используются приставки, произведенные от названий соответствующих сахаров; они скорее описывают систему в целом, а не каждый хиральный центр в отдельности. Широко распространены приставки *эритро*- и *трео*-, используемые для систем, содержащих два асимметрических атома углерода, два заместителя при каждом из которых одинаковы, а третьи отличаются [62]. При изображении таких



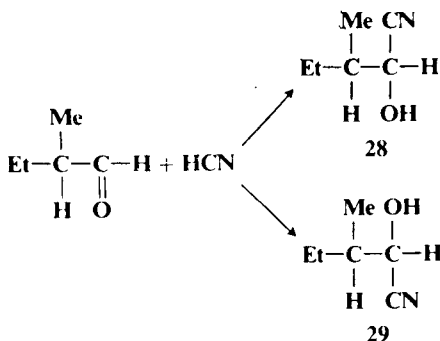
соединений с помощью проекций Фишера в паре *эритро*-изомеров одинаковые группы располагаются с одной стороны, и если разные группы Y и Z поменять местами, получится *мезо*-форма. В паре *трео*-изомеров одинаковые группы располагаются с разных сторон, и если Y и Z поменять местами, новая пара останется *dl*-формой.

4.10. Асимметрический синтез [63]

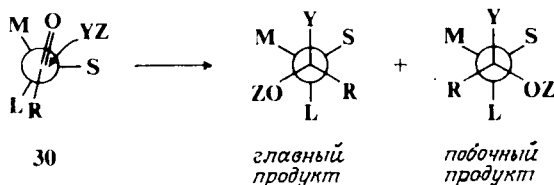
Как уже говорилось, из оптически неактивных исходных веществ и в оптически неактивной среде нельзя получить оптически активное соединение, т. е. невозможно провести асимметрический синтез; исключение составляет упомянутый ранее случай кристаллизации рацемической смеси [50]. Однако при создании нового хирального центра в присутствии какого-либо несимметричного компонента две возможные конфигурации обязательно образуются в равных количествах. Рассмотрим

четыре случая такого синтеза, называемого обычно *асимметрическим* или *стереоселективным*.

1. *Активный субстрат*. Если новый хиральный центр образуется в молекуле, которая уже обладает оптической активностью, диастереомеры получаются не в равных количествах; исключения могут быть только случайны. Причина такого явления заключается в том, что направление атаки субстрата реагентом предопределено присутствующими заместителями. При присоединении по двойной связи углерод — кислород в кетонах, содержащих асимметрический атом углерода в α -положении, можно, пользуясь *правилом Крама*, предсказать, какой из диастереомеров будет преобладать [64].



Если рассматривать молекулу вдоль оси, ее можно представить формулой **30** (разд. 4.19), где S, M и L обозначают малый, средний и большой заместители соответственно. Кислород карбонильной группы располагается между малым и средним заме-



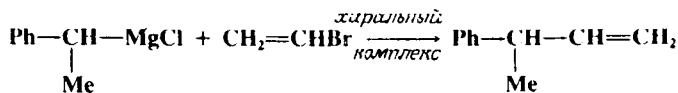
стителами. Правило Крама гласит, что входящая группа преимущественно атакует ту сторону плоскости, в которой находится малый заместитель. Согласно этому правилу, продукт **29** должен образовываться в большем количестве, чем продукт **28**.

Известно много реакций подобного типа, в некоторых из них стереоселективность достигает 100 % [65]. Чем дальше от реакционного центра расположен хиральный центр, тем меньшее

влияние он оказывает и тем меньше разница в количестве образующихся диастереомеров.

2. *Активный реагент.* Пару энантиомеров можно разделить с помощью активного реагента, скорость реакции которого с одним энантиомером больше, чем с другим. Такая реакция служит методом разделения на оптические изомеры. Если абсолютная конфигурация реагента известна, конфигурацию энантиомера часто можно установить, зная механизм реакции и определив, какой из диастереомеров образуется в большем количестве [66]. С помощью активного реагента можно провести реакцию, в ходе которой новый хиральный центр создается в неактивной молекуле, однако при этом селективность редко достигает 100 %. Примером служит восстановление изопропилфенилкетона реактивом Гриньяра, полученным из (+)-1-хлор-2-фенилбутана [67]. В результате реакции образуется изопропилфенилкарбинол, состоящий на 91 %, из (+)-изомера и на 9 % из (—)-изомера. (Еще один пример рассмотрен в т. 3, реакция 15-13.) Реакцию, в которой неактивный субстрат селективно превращается в один из двух энантиомеров, называют *энантиоселективной*. Под это определение подпадают рассмотренные реакции, а также реакции, описанные ниже в пп. 3 и 4.

3. *Активный катализатор или активный растворитель.* Таких примеров известно очень много; в частности, большое значение имеет восстановление кетонов и замещенных алкенов в оптически активные (хотя и не оптически чистые) вторичные спирты и замещенные алканы при гидрировании в присутствии хиральных гомогенных катализаторов (т. 3, реакции 16-26 и 15-10) [68]. В некоторых случаях, в частности при гомогенном каталитическом гидрировании алкенов (т. 3, реакция 15-10), соотношение энантиомерных продуктов достигает 98 : 2 [69]. Другими примерами служат следующие реакции: реакция вторичных алкильных реактивов Гриньяра с винилгалогенидами (т. 2, реакция 10-88) в присутствии хиральных комплексов переходных металлов [70], пре-



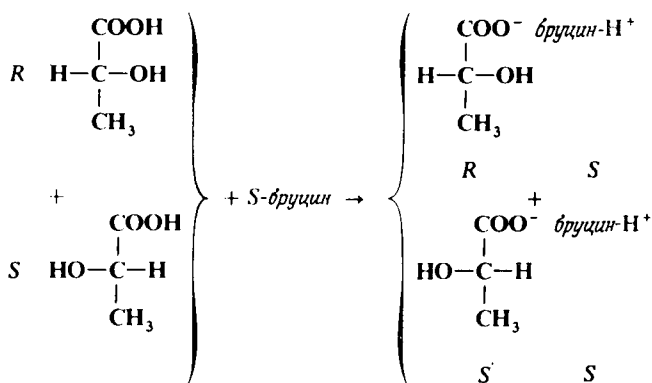
вращение бензальдегида в оптически активный нитрил миндальной кислоты при обработке HCN в присутствии фермента [71], а также получение оптически активных спиртов при взаимодействии реактивов Гриньяра с альдегидами в среде оптически активных эфиров [72]. Другие примеры приводятся в т. 2, реакция 10-97.

4. Реакции под действием циркулярно поляризованного света [73]. Если свет, используемый для инициирования фотохимической реакции (гл. 7) между ахиральными реагентами, циркулярно поляризован, то теоретически должен получиться хиральный продукт, обогащенный одним из энантиомеров. Однако подобные эксперименты оказались бесплодными. Хотя в некоторых случаях под действием лево- и правоциркулярно поляризованного света *удалось* получить продукты с противоположными знаками вращения [74], что в принципе подтвердило правильность подхода, степень различия оказалась меньше 1 %.

4.11. Методы разделения [75]

Пару энантиомеров можно разделить несколькими способами; до настоящего времени чаще всего использовались превращение диастереомеров и разделение их дробной кристаллизацией. В этом методе, как и в некоторых других, оба изомера можно регенерировать, но в других методах один из изомеров приходится разрушать.

1. *Превращение в диастереомеры*. Если рацемическое соединение, подвергаемое разделению, содержит карбоксильную группу (и не содержит сильноосновных групп), можно получить соль с оптически активным основанием. Если используемое основание имеет, к примеру, *S*-конфигурацию, получится смесь двух солей с конфигурациями *SS* и *RS*. Хотя исходные кислоты были энантиомерами, образовавшиеся соли представляют собой диастереомеры и обладают разными свойствами. Чаще всего для



разделения используют различную растворимость. Смесь диастереомерных солей кристаллизуют из подходящего растворителя, при этом сначала образуются кристаллы, обогащенные

одним из диастереомеров. При фильтровании первой порции уже достигается частичное разделение. К сожалению, различие в растворимости редко бывает достаточно велико, для того чтобы осуществить полное разделение в ходе одной операции. Обычно приходится проводить дробную кристаллизацию, процесс этот длительный и трудоемкий. К счастью, весьма доступны природные оптически активные основания, главным образом алкалоиды, из которых применяются бруцин, эфедрин, стрихнин и морфин. После разделения солей нетрудно выделить свободную кислоту, а регенерируемое основание снова использовать.

В большинстве случаев разделению подвергают карбоновые кислоты, и если молекула не содержит карбоксильную группу, ее превращают в карбоновую кислоту перед попыткой разделения. Однако превращение в диастереомеры не ограничивается реакциями карбоновых кислот; для сочетания с оптически активными реагентами можно использовать и другие функциональные группы [76, 77]. Рацемические основания можно превратить в диастереомерные соли реакцией с активными кислотами, спирты превращают в диастереомерные сложные эфиры [78], альдегиды — в диастереомерные гидразоны и т. д. Даже углеводороды можно превратить в диастереомерные соединения включения, используя мочевины, которая хотя и не хиральна, но имеет структуру клетки [79]. Для разделения смесей энантиомерных алкильных и арильных аммониевых ионов были использованы хиральные краун-эфиры (разд. 3.2), образующие диастереомерные комплексы [80]. В этом случае разделение упрощается благодаря тому, что один из диастереомеров может образовываться значительно быстрее другого. *транс*-Циклооктен (17) был разделен путем превращения в комплекс платины, содержащий оптически активный амин [81].

Долгое время самым распространенным способом разделения диастереомеров была дробная кристаллизация, однако этот процесс очень трудоемкий и применим только к твердым веществам. Эти недостатки стимулировали поиски иных методов. Была, в частности, использована фракционная перегонка, но она давала неполное разделение. Более удобными оказались газовая хроматография [82] и препаративная жидкостная хроматография [83]; во многих случаях эти методы вытеснили дробную кристаллизацию, особенно при разделении малых количеств веществ.

2. Избирательное поглощение. Если рацемическую смесь поместить в хроматографическую колонку, заполненную хиральными веществами, энантиомеры должны проходить через колонку с разными скоростями; таким образом, возникает принципиальная возможность их разделения без превращения в диастереомеры. Подобное разделение было успешно осуществлено

с помощью бумажной, колоночной, тонкослойной [83а], газовой и жидкостной хроматографии [84]. Например, рацемическую миндальную кислоту удалось разделить почти полностью колоночной хроматографией на крахмале [85]. Известно много примеров разделения газовой и жидкостной хроматографией на колонках с хиральными абсорбентами [86]. Такие колонки теперь выпускаются промышленностью, причем можно подобрать колонку для разделения энантиомеров определенных типов соединений [86а].

3. *Биохимические процессы.* В некоторых живых организмах содержатся хиральные соединения, которые могут реагировать с каждым из энантиомеров с различной скоростью. Например, есть бактерии, усваивающие только один из двух энантиомеров. Применимость биохимического разделения ограничена необходимостью найти подходящий организм, а также тем, что один из энантиомеров разрушается в ходе процесса, однако благодаря исключительной стереоселективности этот метод обеспечивает очень высокую степень разделения.

4. *Механическое разделение* [87]. Именно этим методом Пастер доказал, что рацемическая винная кислота в действительности представляла собой смесь (+)- и (—)-изомеров [88]. В случае рацемической натрийаммониевой соли винной кислоты энантиомеры кристаллизуются раздельно — в одном кристалле собираются (+)-изомеры, в другом — (—)-изомеры. Такие кристаллы отличаются по внешнему виду, так как каждый кристалл несовместим со своим зеркальным изображением; поэтому опытный кристаллограф может разделить их пинцетом [89]. Однако такого рода кристаллизация свойственна лишь некоторым соединениям, так что практически метод механического разделения используется редко. Даже натрийаммониевая соль винной кислоты кристаллизуется раздельно только при температуре ниже 27 °С. Более удобной разновидностью этого метода, хотя и не ставшей еще общепринятой, является посев рацемического раствора вместе с затравкой, вызывающей кристаллизацию только одного энантиомера [90]. Интересным примером механического разделения явилось выделение гептагелицена (разд. 4.2). Один из энантиомеров этого соединения, который, как оказалось, имеет необычно высокую величину вращения ($[\alpha]_D^{20} = +6200^\circ$), спонтанно кристаллизуется из бензола [91]. В случае 1,1'-динафтила оптически активные кристаллы можно получить просто при нагревании поликристаллического рацемического образца соединения при 76—150 °С. При этом происходит фазовое изменение с переходом одной кристаллической формы в другую [92]. Следует отметить, что 1,1'-динафтил — одно из немногих соединений, которое можно разделить пинцетом по методу Пастера. В некоторых случаях разделение удается осуществить энантио-

селективной кристаллизацией в присутствии хиральных добавок [92a].

5. *Избирательная реакционная способность.* Поскольку скорость взаимодействия энантиомеров с хиральными соединениями различна, иногда удается осуществить частичное разделение, остановив реакцию до ее завершения [93]. Этот метод подобен асимметрическому синтезу, о котором говорилось в разд. 4.10. Наиболее важной областью применения этого метода [94] является разделение рацемических алкенов при обработке оптически активным диизопинокамфилбораном, ибо незамещенные алкены с трудом поддаются превращению в диастереомеры.

4.12. Оптическая чистота [95]

Предположим, что мы попытались разделить рацемическую смесь одним из вышеописанных методов. Как узнать, что полученные энантиомеры чистые? Например, как установить, что (+)-изомер не загрязнен, скажем, на 20 % (—)-изомером или наоборот? Если бы мы знали величину $[\alpha]$ для чистого вещества, т. е. $[\alpha]_{\text{макс}}$, мы могли бы легко определить чистоту данного образца, измерив его вращение. Если, к примеру, $[\alpha]_{\text{макс}} = +80^\circ$, а исследуемый нами (+)-энантиомер содержит 20 % (—)-изомера, то величина $[\alpha]$ для нашего образца должна составлять $+48^\circ$ [96]. *Оптическая чистота* определяется из следующих соотношений:

$$\text{оптическая чистота (\%)} = \frac{[\alpha]_{\text{набл}}}{[\alpha]_{\text{макс}}} \cdot 100$$

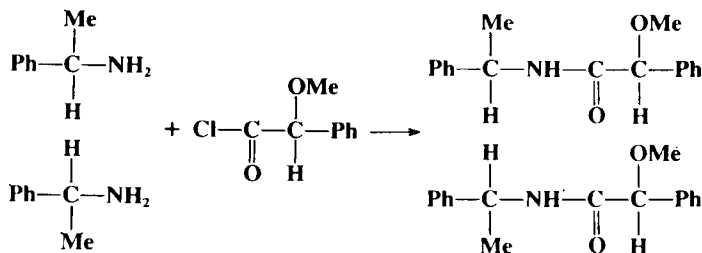
Если принять линейную зависимость величины $[\alpha]$ от концентрации, что справедливо для большинства случаев, то оптическая чистота должна быть равна избытку одного энантиомера по сравнению с другим, выраженному в процентах:

$$\begin{aligned} \text{оптическая чистота} &= \text{процент избытка} = \frac{[R] - [S]}{[R] + [S]} \cdot 100 = \\ &= \% R - \% S \end{aligned}$$

Но тогда возникает вопрос, как определить величину $[\alpha]_{\text{макс}}$. Очевидно, что здесь имеются две родственные проблемы, а именно: какова оптическая чистота наших двух образцов и какова величина $[\alpha]_{\text{макс}}$. Если решить один из этих вопросов, то будет решен и другой. Известно несколько методов решения.

Один из них основан на использовании спектроскопии ЯМР [97]. Предположим, что мы имеем нерацемическую смесь двух

энантиомеров и хотим узнать их соотношение. С помощью оптически чистого реагента превратим эту смесь в смесь диастереомеров и рассмотрим ее ЯМР-спектр, например:



В ЯМР-спектре исходной смеси мы должны были бы наблюдать только один пик от метильных протонов (расщепленный дублет за счет взаимодействия с C—H), так как энантиомеры имеют идентичные спектры [98]. Но два производных амида уже не являются энантиомерами, и каждая метильная группа дает в спектре свой собственный дублет. Таким образом, относительное содержание двух диастереомеров, а следовательно, и двух исходных энантиомеров можно определить по интенсивности этих сигналов. Точно так же можно использовать нерасщепленные сигналы метоксигрупп. Метод был успешно применен для определения оптической чистоты образца 1-фенилэтиламина (показанного выше) [99] и в ряде других случаев. Однако часто соответствующие группы диастереомерных молекул дают в спектре ЯМР сигналы, расположенные слишком близко друг к другу для того, чтобы их можно было разделить. В таких случаях прибегают к другому оптически чистому реагенту. Аналогичным образом используются спектры ^{13}C -ЯМР [100].

Известен родственный метод, не требующий превращения энантиомеров в диастереомеры. Он основан на том факте, что ЯМР-спектры энантиомеров в *хиральных растворителях* в принципе должны отличаться. В некоторых случаях сигналы достаточно разделены, и по их интенсивности можно установить относительное содержание каждого из энантиомеров [101]. Другой разновидностью метода, дающей зачастую лучшие результаты, является использование ахирального растворителя с добавлением *хирального лантаноидного сдвигающего реагента*, например трис (3-трифторацетил-*d*-камфорато)европия (III) [102]. Сдвигающие реагенты группы лантаноидов обладают свойством уширять ЯМР-сигналы молекул, с которыми они могут образовывать координационные соединения, например спиртов, карбонильных соединений, аминов и др.; при этом сигналы двух энантиомеров сдвигаются неодинаково.

В принципе сходным с ЯМР-методом является метод с использованием газовой хроматографии [103]. Смесь энантиомеров, чистоту которых нужно определить, превращают в смесь двух диастереомеров с помощью оптически чистого реагента. Диастереомеры разделяют газовой хроматографией (разд. 4.11) и по площади пиков определяют их соотношение, а отсюда и соотношение исходных энантиомеров. Аналогичным образом и более широко применяется жидкостная хроматография высокого давления [104]. Кроме того, для определения оптической чистоты были использованы газовая и жидкостная хроматография на колонках с хиральными наполнителями [105].

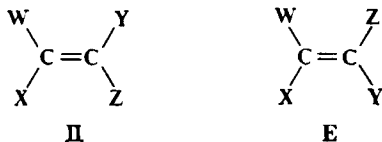
Известны и другие методы [106], в том числе изотопное разбавление [107], кинетическое разделение [108], циркулярно поляризованная люминесценция [109].

ЦИС — ТРАНС-ИЗОМЕРИЯ

Молекулы, в которых вращение вокруг одной из связей ограничено, могут существовать в виде *цис*- и *транс*-изомеров [110]. Такие соединения не вращают плоскость поляризации света (если только они случайно не оказываются хиральными), и свойства их изомеров неидентичны. Два главных типа *цис*—*транс*-изомерии представлены соединениями с двойной связью и циклическими соединениями [111].

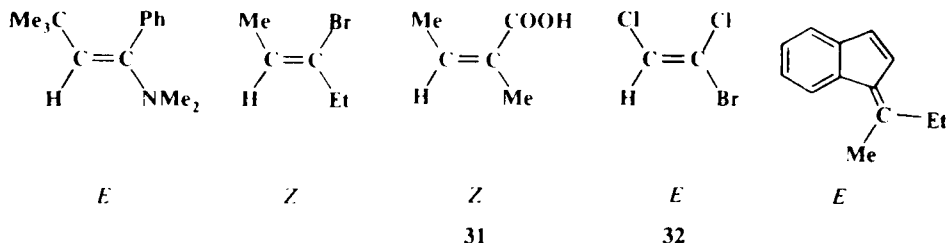
4.13. *цис* — *транс*-Изомерия соединений с двойными связями

Как уже говорилось в разд. 1.4, два атома углерода двойной связи $C=C$ и четыре атома, непосредственно с ними связанные, лежат в одной плоскости, и вращение вокруг двойной связи запрещено. Это означает, что в молекулах общего вида $WXC=CYZ$ возможна стереоизомерия, если $W \neq X$ и $Y \neq Z$. В таких случаях имеются два и только два изомера, **Д** и **Е**, каждый из которых



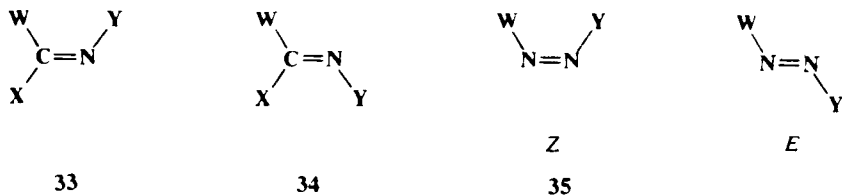
совместим со своим зеркальным изображением, если только случайно одна из групп не содержит хиральный центр. По определению, данному в разд. 4.9, **Д** и **Е** являются диастереомерами. Существуют два способа наименования таких изомеров. Традиционно их называли *цис*- и *транс*-изомерами; так, при $W=Y$ соединение **Д** называют *цис*-, а соединение **Е** — *транс*-изомером.

Более современный способ наименования, применимый ко всем случаям, основан на системе Кана — Ингольда — Прелога (разд. 4.6). Два заместителя при каждом атоме углерода располагают по старшинству согласно установленным правилам последовательности. Тот изомер, в котором две старшие группы находятся по одну сторону от двойной связи, называют *Z*-изомером (от нем. *zusammen* — вместе); если две старшие группы находятся по разные стороны от двойной связи, соединение называют *E*-изомером (от нем. *entgegen* — противоположно) [112]. Ниже приведено несколько примеров. Следует отметить, что



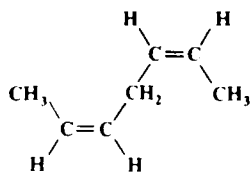
Z-изомер необязательно является *цис*-изомером (см., например, соединения 31, 32). Обозначения *Z* и *E* записываются в виде префиксов; например, соединение 32 следует назвать (*E*)-1-бромо-1,2-дихлорэтан.

Рассматриваемый тип изомерии возможен также для соединений с другими двойными связями: C=N [113], N=N и даже C=S [114], хотя в этих случаях атомы при двойной связи имеют только два или три заместителя. Для иминов, оксимов и других соединений со связью C=N помимо обозначений *E* и *Z* используются обозначения *син*- и *анти*-; так, соединение 33 можно назвать *син*-, а соединение 34 — *анти*-изомером. В азосоединениях такой однозначности нет; так, соединение 35 всегда *син*- или *Z*-изомер независимо от природы групп W и Y.

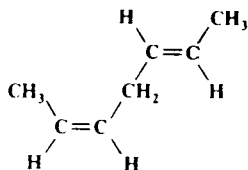


Если молекула содержит более одной двойной связи и если у каждой двойной связи $W \neq X$ и $Y \neq Z$, то число изомеров, как

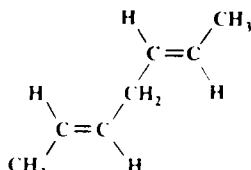
правило, равно 2^n [115], однако в случае одинаковых заместителей оно меньше, например:



цис,цис или
Z, Z

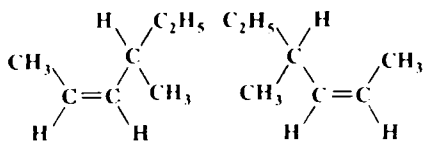


цис,транс или
Z, E

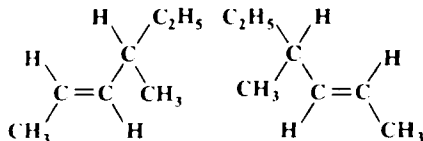


транс,транс или
E, E

При наличии в молекуле двойной связи и асимметрического атома углерода возможно существование четырех изомеров: пары *цис*-энантиомеров и пары *транс*-энантиомеров:



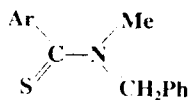
Z или цис-dl-пара



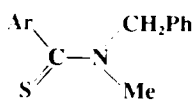
E или транс-dl-пара

Молекулы, содержащие двойную связь в малом цикле, настолько напряженные, что существуют только в *цис*-форме; так, начиная от известной системы циклопропена и до циклогептена двойные связи не могут находиться в *транс*-конформации. Однако циклооктен имеет уже достаточный размер цикла, допускающий существование *транс*-двойных связей (см. соединение 17), а в случае 10- или 11-членных циклов *транс*-изомеры оказываются более устойчивыми [116].

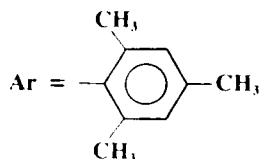
Иногда вращение вокруг простой связи настолько заторможено, что удается выделить *цис*- и *транс*-изомеры соединений, не содержащих двойных связей. Примером служит N-метил-N-бензилтиомезитилд [117]; его изомеры 36 и 37 представляют собой устойчивые кристаллические вещества, но они претерпе-



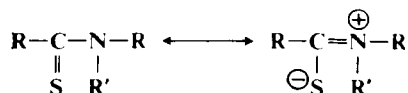
36



37

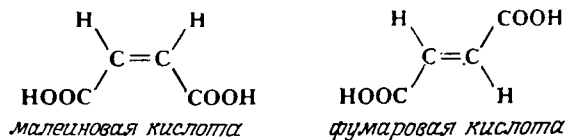


вают взаимное превращение с периодом распада около 25 ч при 50 °С в CDCl_3 . Такой тип изомерии встречается редко; он наблюдается главным образом для некоторых амидов и тиоамидов, где возможно резонансное взаимодействие двух форм, с одинарной и двойной связью углерод — азот, что замедляет вращение вокруг этой связи [34a]. (Другие примеры ограниченного вращения вокруг простых связей см. в разд. 4.26.)



Будучи диастереомерами, *цис*- и *транс*-изомеры отличаются по своим свойствам, причем различие может быть от очень малого до весьма значительного. Так, свойства малеиновой кислоты настолько отличны от свойств фумаровой кислоты (табл. 4.1), что не удивительно, что они имеют разные названия. Как правило, *транс*-изомеры более симметричны, и потому они обычно имеют более высокую температуру плавления и более низкую растворимость в инертных растворителях, чем *цис*-изомеры. Последние характеризуются большей величиной теплоты сгорания, что указывает на их меньшую термохимическую устойчивость. Заметно отличаются и другие свойства, такие, как плотность, кислотность, температура кипения, а также спектральные характеристики; однако природа этих различий слишком сложна и не будет здесь обсуждаться. Следует подчеркнуть, что рассматриваемые в настоящем разделе принципы не более чем общие правила, из которых известно много исключений [118].

Таблица 4.1. Некоторые свойства малеиновой и фумаровой кислот

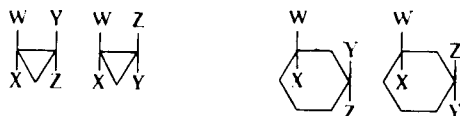


Свойства	Малеиновая кислота	Фумаровая кислота
Температура плавления, °С	130	286
Растворимость в воде при 25 °С, г/л	788	7
K_1 (при 25 °С)	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-3}$
K_2 (при 25 °С)	$2,6 \cdot 10^{-7}$	$3 \cdot 10^{-5}$

4.14. *цис*—*транс*-Изомерия моноциклических соединений

Хотя циклы, состоящие из четырех и более атомов углерода, как правило, неплоские (разд. 4.22), в настоящем разделе они для простоты будут рассматриваться как плоские, так как в этом случае можно определить точное число изомеров [119] и нагляднее представить принципы, лежащие в основе такого определения (разд. 4.20).

Наличие в молекуле цикла, подобно наличию двойной связи, предотвращает возможность свободного вращения. Если в цикле имеются два атома углерода, каждый из которых замещен двумя различными группами, возможно существование *цис*- и *транс*-изомеров, причем эти атомы углерода необязательно должны находиться в соседних положениях цикла, например:



Как и в случае двойных связей, заместители W, Y и X, Z могут быть попарно одинаковы, но если $W \neq X$ и $Z \neq Y$, должны существовать *цис*- и *транс*-изомеры. Важное отличие циклических соединений от соединений с двойными связями состоит в том, что в первых замещенные атомы углерода хиральны. Это означает, что существуют *не только* два изомера. В большинстве случаев, когда $W \neq X \neq Y \neq Z$, имеются четыре изомера, так как ни *цис*, ни *транс*-изомеры не совпадают со своими зеркальными изображениями. Это положение справедливо независимо от размера цикла и от того, какие атомы углерода в цикле замещены разными заместителями. Исключение составляют циклы с четным числом членов, в которых хиральные атомы углерода расположены напротив друг друга, что нивелирует хиральность молекулы в целом, как, например, в соединении 38. Следует от-



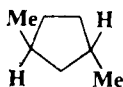
38

метить, что в таких соединениях имеется плоскость симметрии. Если $W=Y$ и $X=Z$, *цис*-изомер всегда совместим со своим зеркальным изображением и потому является *мезо*-соединением,

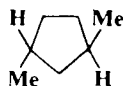
тогда как *транс*-изомер представляет собой *dl*-пару, за исключением упомянутого выше случая.



цис-мезо



транс-dl-пара

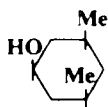


Здесь опять же *цис*-изомер имеет плоскость симметрии, а *транс*-изомер нет.

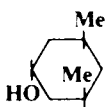
Аналогичные принципы рассмотрения применимы и к тем циклам, в которых содержится более двух различно замещенных атомов углерода. В некоторых случаях бывает нелегко предсказать число изомеров [62]. Для этой цели студенту можно рекомендовать следующий метод: подсчитать число n различно замещенных атомов углерода (обычно это асимметрические атомы, но бывают и исключения, например соединение 38), затем написать 2^n структур и исключить из их числа те, которые могут совмещаться друг с другом (для этого легче всего найти плоскость симметрии). Таким способом можно определить, что 1,2,3-циклогексантириол состоит из двух *мезо*-соединений и одной *dl*-пары, а 1,2,3,4,5,6-гексахлороциклогексан — из семи *мезо*-соединений и одной *dl*-пары. Предоставляем студенту возможность самостоятельно поупражняться в написании этих структур.

Аналогичные принципы применимы и к гетероциклическим соединениям, в которых атомы углерода или гетероатомы содержат по два разных заместителя.

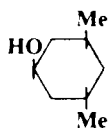
Циклические стереоизомеры, имеющие только два различно замещенных атома углерода, называют *цис*- или *транс*-изомерами, как указывалось ранее. Система обозначений *Z*, *E* для циклических соединений не используется. Однако способ наименования изомеров циклических соединений, имеющих более двух различно замещенных атомов, только с помощью приставок *цис*- и *транс*-, использовавшийся до недавнего времени, вызывает ряд трудностей. Например, соединение 39 можно однозначно описать приставками *цис,цис*-, однако соединение 40 можно назвать и как *транс,транс*-, и как *цис,транс*-. Для хиральных соединений выход можно найти, используя систему *RS* для обозна-



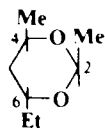
39



40



41

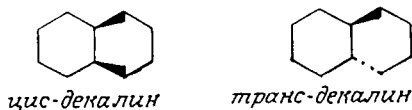


42

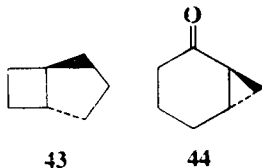
чения каждого асимметрического атома углерода, но в случаях соединений, подобных **39** и **40**, этот способ неприменим, так как атом углерода в положении 1 не является асимметрическим. Решить эту проблему можно, используя систему, при которой конфигурация каждой группы описывается по отношению к некоторой эталонной группе, обозначаемой символом *r*. В качестве эталонной выбирают группу, связанную с тем членом цикла, который имеет наименьший порядковый номер среди атомов, заместитель при которых обуславливает наличие *цис* — *транс*-изомерии. По этой системе приведенные выше соединения называют следующим образом: *c*-3,*c*-5-диметилциклогексан-*r*-1-ол (**39**), *t*-3,*t*-5-диметилциклогексан-*r*-1-ол (**40**) и *c*-3,*t*-5-диметилциклогексан-*r*-1-ол (**41**). Последний пример демонстрирует одно правило: если имеются два эквивалентных способа нумерации кольца, выбирают тот путь, при котором первый после эталонной группы заместитель получает обозначение *цис*. Еще одно приведенное выше соединение, *r*-2,*c*-4-диметил-*t*-6-этил-1,3-диоксан (**42**), является примером системы с четким однозначным обозначением.

4.15. *цис* — *транс*- Изомерия конденсированных циклических систем

Если циклы сочленены по соседним атомам, обозначение изомеров строится на известных принципах; так, сочленение может иметь *цис*- или *транс*-конфигурацию, как показано на примере *цис*- и *транс*-декалина. Однако, если цикл достаточно мал, *транс*-



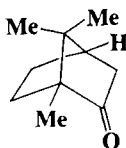
конфигурация невозможна и место сочленения должно иметь *цис*-форму. Наименьший размер цикла, допускающий *транс*-конфигурацию в сочленении с четырехчленным циклом, — это пятичленный; так, был получен *транс*-бицикло[3.2.0]гептан (**43**) [120]. Два четырехчленных конденсированных цикла, т. е. бицикло[2.2.0]-система, известны только в *цис*-форме. В случае би-



циклической системы с трехчленным циклом наименьшим циклом, допускающим *транс*-сочленение, оказывается шестичлен-

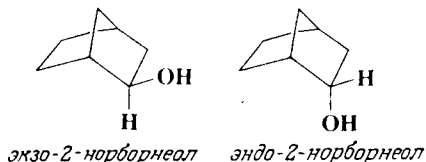
ный; известны бицикло[4.1.0]-системы, например 44 [121]. При сочленении трехчленного и восьмичленного циклов *транс*-изомеры устойчивее соответствующих *цис*-форм [122].

Конденсированные циклы, сочлененные не по соседним атомам, называют *мостиковыми*. Благодаря особенностям мостиковых структур число изомеров в них может быть меньше чем 2^n . Например, камфора (45) имеет только два изомера (*dl*-пару), несмотря на то, что в молекуле имеются два асимметрических атома углерода. В обоих изомерах метильные группы и атом во-

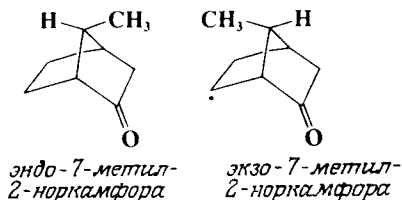


45

дорода находятся в *цис*-положении. Существование другой пары энантиомеров с *транс*-конфигурацией в данном случае невозможно, так как мостик *должен* иметь *цис*-конфигурацию. Если в одном из мостиков имеется заместитель, возникает вопрос о том, как называть изомеры. Пользуются следующим общим правилом. Если два мостика, без учета заместителей, имеют неодинаковую длину, то заместитель, расположенный ближе к более длинному мостику, обозначают приставкой *эндо*-, а заместитель, расположенный ближе к короткому мостику, обозначают приставкой *экзо*-, например:

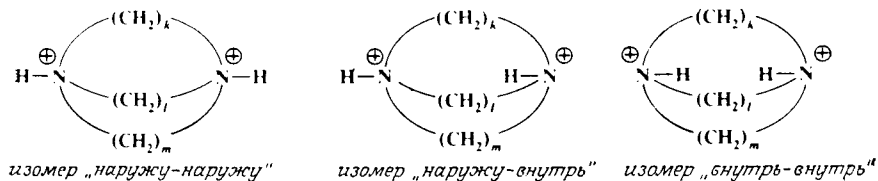


Это правило нельзя применить к случаям, когда два мостика, без учета заместителей, имеют одинаковую длину, но если при этом в одном из мостиков содержится функциональная группа, то изомер, в котором заместитель расположен ближе к этой группе, можно обозначить приставкой *эндо*-, например:



4.16. Изомерия «наружу—внутри»

Еще один тип стереоизомерии, называемой изомерией «наружу — внутри» (от англ. out — in), наблюдается в солях трициклических диаминов с атомом азота в голове моста. При k, l и $m > 6$ связь N—H может располагаться либо внутри молекулярной полости, либо снаружи, что приводит к появлению трех изомеров, показанных ниже:



Симмонс и Парк [123] выделили несколько подобных изомеров, в которых число звеньев k, l и m варьировалось от 6 до 10. В соединении, где $k=l=m=9$, полость молекулы достаточно велика и может вместить хлорид-ион, связанный с двумя группами N—H водородными связями. Соединения, образованные подобным образом, являются криптатами, но они отличаются от криптатов, рассмотренных в разд. 3.2, тем, что включают не положительный, а отрицательный ион [123a]. Было показано, что внутренние монопротонированные ионы образуют даже 4,4,4-соединения [124]. Изомеры «наружу — внутри» и «внутри — внутри» получены также для аналогичных полностью углеродных трициклических систем [124a].

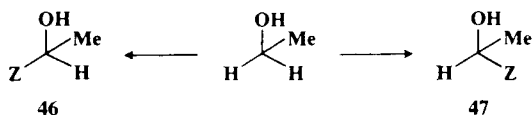
4.17. Энантиотопные и диастереотопные атомы, группы и поверхности [125]

Многие молекулы содержат атомы или группы, которые кажутся эквивалентными, но при тщательной проверке в действительности оказываются различными. Проверить, являются ли атомы эквивалентными, можно путем последовательной замены их какими-нибудь другими атомами или группами. Если полученные в результате такого замещения новые молекулы будут идентичны, значит, и исходные атомы были эквивалентны, и наоборот. Различают следующие три случая:

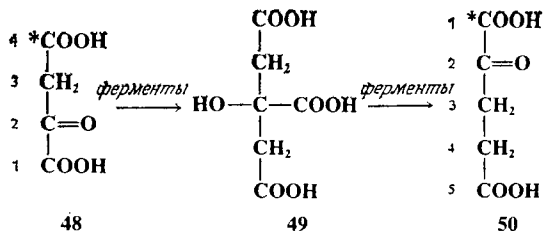
1. Для малоновой кислоты $\text{CH}_2(\text{COOH})_2$, пропана CH_2Me_2 и любой другой молекулы общей формулы CH_2Y_2 [126] при замене любого атома водорода метиленовой компоненты на группу Z получаются идентичные соединения; это означает, что два атома водорода эквивалентны. Эквивалентные атомы и

группы, конечно, необязательно должны быть расположены при одном и том же атоме углерода. Например, в гексахлорбензоле все атомы хлора эквивалентны, точно так же в 1,3-дибромпропане эквивалентны два атома брома.

2. При замене одного из атомов водорода CH_2 -группы в этаноле CH_2MeOH на группу Z получается один энантиомер соединения ZCHMeOH (46), тогда как при замене второго атома водорода получается *другой* энантиомер того же соединения (47).



Поскольку два соединения, получающиеся при замене H на Z (46 и 47), не идентичны, а энантиомерны, атомы водорода в исходной молекуле *неэквивалентны*. Такие атомы или группы, дающие при замещении третьей группой энантиомеры, называют *энантиотопными*. В симметричном окружении такие два атома водорода ведут себя как эквивалентные, но в несимметричном окружении они могут вести себя по-разному. Например, при взаимодействии с хиральным реагентом они могут подвергаться атаке с различной скоростью. Это имеет важнейшее значение в ферментативных реакциях [127], так как ферменты способны к гораздо большей степени дифференциации, чем обычные хиральные реагенты. Примером служит цикл Кребса в биологических объектах, где щавелевоуксусная кислота (48) превращается в α -оксоглутаровую кислоту (50) через последовательность превращений, включающих промежуточное образование лимонной кислоты (49). При проведении процесса с ща-

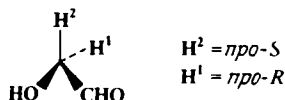


велевоуксусной кислотой, меченной изотопами ^{14}C в положении $\text{C}(4)$, получают продукт 50, меченный только в положении $\text{C}(1)$, несмотря на то, что промежуточное соединение 49 не хирально. Две группы CH_2COOH в 49 энантиотопны, и фермент их легко

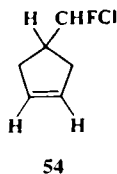
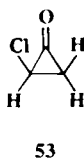
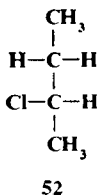
дифференцирует [128]. Следует отметить, что в любой молекуле общей формулы CX_2WY атомы или группы X всегда энантиотопны, если ни W , ни Y не хиральны; однако энантиотопные атомы или группы могут находиться и в других молекулах, например атомы водорода в 3-фторо-3-хлороциклопропене (51). В этом случае при замещении водорода группой Z атом $C(3)$ становится асимметрическим, поэтому замещение в положениях $C(1)$ и $C(2)$ приводит к образованию энантиомеров.



Соединение или группу, которые содержат два энантиотопных атома или группы, например CX_2WY , называют *прохиральными* [129]. Атом или группу X , которые дают при замене соединение R -конфигурации, обозначают *про- R* , а которые дают соединение S -конфигурации — *про- S* , например:



3. Если два атома или две группы в молекуле расположены таким образом, что последовательная замена каждой из них группой Z приводит к получению диастереомеров, то эти атомы или группы называют *диастереотопными*. Примером служит группа CH_2 в 2-хлоробутане (52) и хлороциклопропане (53), а также два олефиновых атома водорода в соединении 54. Отметим, что в соединении 53 один атом водорода группы CH_2 находится в *цис*-положении к атому хлора, а другой — в *транс*-положении, что делает их различие очевидным. Диастереотоп-

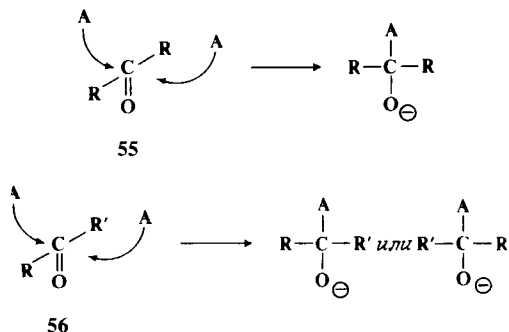


ные атомы или группы отличаются друг от друга в любом окружении, как хиральном, так и ахиральном. Такие атомы водорода реагируют с различной скоростью с ахиральными реа-

гентами; еще более важной их особенностью является различие ЯМР-спектров, в которых диастереотопные протоны теоретически должны давать разные сигналы, расщепленные за счет спин-спинового взаимодействия друг с другом. Это резко отличает их от эквивалентных или энантиотопных атомов водорода, которые неразличимы в ЯМР-спектрах, за исключением тех случаев, когда используется хиральный растворитель; в последнем случае энантиотопные, но не эквивалентные протоны дают разные сигналы [130]. Атомы водорода, неразличимые в спектрах ЯМР, называют *изохронными* [131]. На практике, однако, сигналы от диастереотопных протонов часто бывают неразличимы, но причина этого заключается только в том, что они очень близко расположены друг к другу. Теоретически они различимы, и во многих случаях удастся добиться их разрешения. С этой целью используются лантаноидные сдвигающие реагенты [132] (разд. 4.12), изменение концентрации или подбор растворителей. Следует подчеркнуть, что атомы или группы X в молекулах типа CH_2WY диастереотопны, если W или Y хиральны.

Точно так же как различают энантиотопные или диастереотопные атомы и группы, можно различить *энантиотопные или диастереотопные поверхности*, или стороны в тригональных молекулах. Здесь также имеется три случая:

1. Для формальдегида или ацетона (55) атака ахиральным реагентом A с любой стороны молекулы приводит к одному и

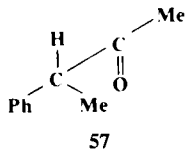


тому же продукту; таким образом, две поверхности в молекуле эквивалентны.

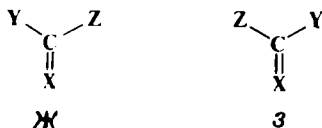
2. В бутаноне или ацетальдегиде (56) атака ахиральным реагентом A с одной из сторон приводит к переходному состоянию и продукту, которые являются энантиомерами соответствующих соединений, образующихся при атаке с другой стороны поверхности исходной молекулы. Такие поверхности называют

энантиотопными. Как было показано в разд. 4.3, при этом должна образоваться рацемическая смесь. Однако при атаке энантиотопной поверхности хиральным реагентом образуются диастереомеры, но не в равных количествах.

3. В случае молекул, подобных 57, совершенно очевидно, что две поверхности не эквивалентны; такие поверхности называют диастереотопными. Энантиотопные и диастереотопные поверх-



ности можно обозначать, пользуясь расширенной системой Кана — Ингольда — Прелога [129]. Если три группы в соответствии с правилами последовательности выстраиваются в порядке $X > Y > Z$, то поверхность, в которой эти группы оказываются расположенными по часовой стрелке (как в формуле Ж), обозначают как *Re*-поверхность (от лат. *rectus* — правый); поверхность, где группы располагаются против часовой стрелки (как в формуле З), обозначают как *Si*-поверхность (от лат. *sinister* — левый).

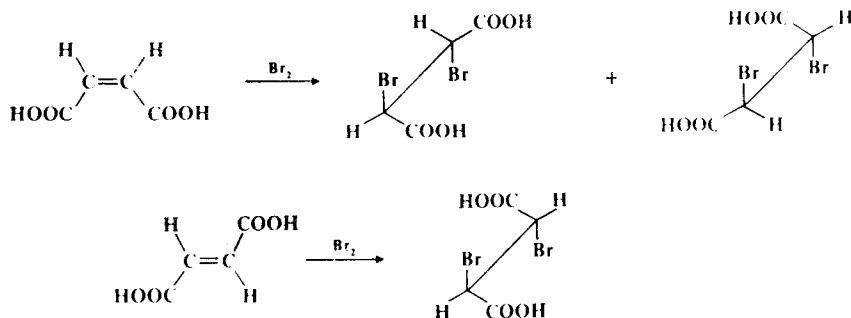


Для энантиотопных и диастереотопных атомов, групп и поверхностей был предложен термин *стереогетеротопные* [133]. По этой терминологии эквивалентные атомы, группы и поверхности называют *гомотопными*.

4.18. Стереоспецифический и стереоселективный синтез

Любую реакцию, при которой исключительно или предпочтительно образуется только один из возможных стереоизомеров, называют *стереоселективным* синтезом [134]. Тот же термин употребляется, когда из одних стереоизомеров исключительно или преимущественно образуется смесь двух или нескольких других стереоизомеров. Реакции, при которых из данного изомера образуется один продукт, в то время как из другого изомера образуется противоположный продукт, называют *стереоспецифическими*. Все стереоспецифические реакции обязательно стереоселективны, тогда как обратное утверждение неверно. Приведенные понятия лучше всего проиллюстрировать приме-

рами. Так, при обработке бромом малеиновая кислота дает 2,3-дибромоянтарную кислоту в виде *dl*-пары, а фумаровая кислота дает тот же продукт в виде *мезо*-формы; эта реакция стереоспецифична, а также стереоселективна, так как два противоположных изомера дают два новых противоположных изомера:



Однако, если бы и малеиновая, и фумаровая кислоты давали бы *dl*-пару или смесь с преобладанием *dl*-пары, реакция была бы стереоселективной, но не стереоспецифичной. Если бы в каждом случае образовывались почти равные количества *dl*- и *мезо*-форм, реакция не была бы стереоселективной. Таким образом, если проводить реакцию с соединением, не имеющим стереоизомеров, она не может быть стереоспецифичной, но в лучшем случае может быть стереоселективной. Например, присоединение брома к метилацетилену могло бы привести (и приводит) к преимущественному образованию *транс*-1,2-дибромопропена, но эта реакция может быть только стереоселективной, но не стереоспецифичной. К сожалению, термин «стереоспецифичность» иногда используется в литературе в тех случаях, когда подразумевается стереоселективность.

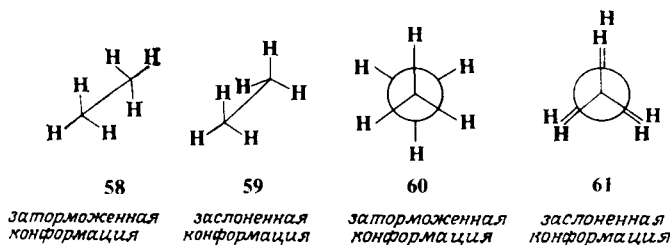
КОНФОРМАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ

Если два трехмерных набора атомов в молекуле могут претерпевать взаимное превращение только путем свободного вращения вокруг связей, их называют *конформациями*; в противном случае два набора атомов называют *конфигурациями* [135]. Конфигурациям соответствуют *изомеры*, которые можно разделить рассмотренными выше методами. Конформациям соответствуют *конформеры*, которые быстро превращаются друг в друга и не поддаются разделению. Вместо термина «конформер» иногда пользуются терминами «конформационный изомер» и «ротамер». Известно много методов определения конформаций [136], в том числе рентгеноструктурный анализ и дифракция электронов, ИК-, КР-, УФ-, ЯМР- [137] и микроволновая спек-

троскопия [138], фотоэлектронная спектроскопия [139], дисперсия оптического вращения и круговой дихроизм [140]. Некоторые из этих методов пригодны только для твердых образцов. Следует иметь в виду, что в твердом состоянии конформация молекулы может отличаться от ее конформации в растворе [141].

4.19. Конформации систем с открытой цепью

Для любой одинарной связи в открытой цепи, соединяющей два sp^3 -атома углерода, возможно бесконечное множество конформаций, каждая из которых характеризуется определенной величиной энергии. Для этана, например, существуют две крайние конформации с минимальной и максимальной потенциальной энергией. Их можно представить формулами 58 и 59 или проекциями Ньюмена 60 и 61. В последнем случае наблюдатель смотрит на связь С—С сверху; три линии, выходящие из центра круга, соответствуют связям С—H ближе находящегося к наблюдателю атома углерода.



Заторможенная конформация в этане (58 или 60) имеет минимальную потенциальную энергию. При вращении вокруг связи

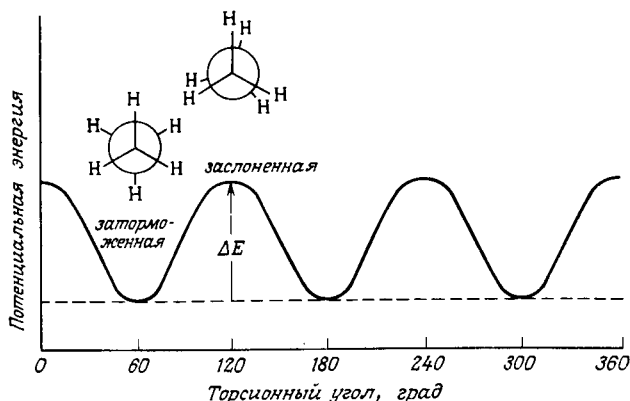
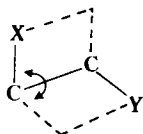


Рис. 4.3. Диаграмма потенциальной энергии конформаций этана.

C—C энергия постепенно возрастает и становится максимальной в заслоненной конформации (59 или 61). При дальнейшем вращении энергия снова уменьшается. На рис. 4.3 показано изменение потенциальной энергии в зависимости от *торсионного угла*, или угла кручения; этот угол соответствует двугранному углу между плоскостями ХСС и ССУ:



Разность энергий двух крайних конформаций этана составляет около 2,9 ккал/моль [142]; эту разность называют *энергетическим барьером*. При свободном вращении вокруг простой связи величина вращательной энергии должна быть достаточной для того, чтобы преодолевать энергетический барьер каждый раз, когда атомы водорода располагаются друг против друга. Делалось много предположений о природе энергетического барьера и попыток ее объяснить [143]. Расчеты по методу молекулярных орбиталей показывают, что барьер возникает за счет отталкивания перекрывающихся заполненных молекулярных орбиталей [143a]. Если это так, то минимальная энергия этана в конформации 58 объясняется наименьшим перекрыванием между орбиталями C—H-связей соседних атомов углерода.

При обычных температурах вращательная энергия молекулы этана достаточна для быстрого вращения вокруг связи C—C, хотя большую часть времени молекула находится вблизи минимума энергии. С увеличением объема заместителей энергетический барьер возрастает. Если он достаточно велик, как в случае замещенных дифенилов (разд. 4.2), вращение при комнатной температуре полностью исключено, и тогда речь идет не о конформациях, а о конфигурациях. Охлаждение до низких температур может настолько уменьшить вращательную энергию, что даже соединения с малыми барьерами вращения становятся не конформационными, а конфигурационными изомерами.

Несколько более сложный по сравнению с этаном случай представляют 1,2-дизамещенные этаны ($\text{YCH}_2\text{—CH}_2\text{Y}$ или $\text{YCH}_2\text{—CH}_2\text{X}$) [144]. Например, *n*-бутан имеет четыре крайние конформации: полностью заторможенную, называемую *анти*-, или *анти-перипланарной*, конформацией (62), еще одну заторможенную, называемую *гош*-, или *син-клинальной*, конформацией (64), и две заслоненные конформации: *син-перипланарную* (65) и *анти-клинальную* (63). Диаграмма потенциальной энер-

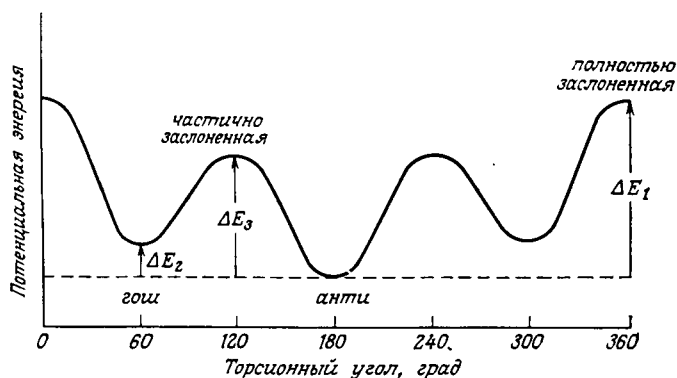
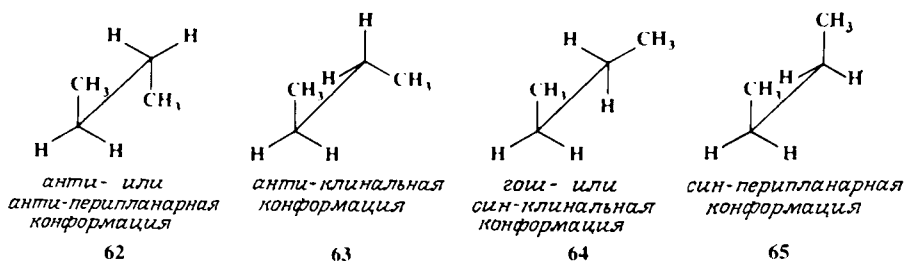


Рис. 4.4. Диаграмма потенциальной энергии конформаций систем $\text{YCH}_2\text{—CH}_2\text{Y}$ или $\text{YCH}_2\text{—CH}_2\text{X}$.

Для *n*-бутана $\Delta E_1=4\text{--}6$, $\Delta E_2=0,8$ и $\Delta E_3=3,4$ ккал/моль.

гии этой системы показана на рис. 4.4. Хотя имеет место постоянное вращение вокруг центральной C—C -связи, можно ус-



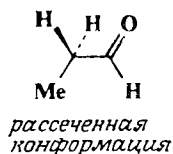
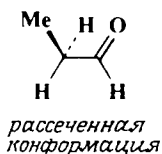
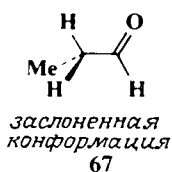
тановить, какой процент молекул в данный момент времени находится в той или иной конформации. Например, измерения поляризуемости и дипольных моментов 1,2-дихлорэтана в растворе CCl_4 при 25°C показали, что соединение на 70 % состоит из молекул в *анти*-конформации и на 30 % из молекул, в *гош*-конформации [145]. Для 1,2-дибромоэтана доля *анти*-конформации составляет 89 %, а *гош*-конформации — 11 % [146]. Заслоненные конформации незаселенные и служат только для перехода от одной заторможенной конформации к другой. В твердом состоянии обычно существует только один из конформеров.

гош-Конформация бутана (64) и сходных молекул хиральна. Отсутствие оптической активности в таких соединениях объясняется тем, что молекула типа 64 и ее зеркальное изображение

всегда присутствуют в равных количествах и претерпевают очень быстрое взаимное превращение.

Для бутана и большинства других молекул общего вида YCH_2-CH_2Y и YCH_2-CH_2X наиболее устойчивым является *анти*-конформер, однако известны и некоторые исключения. К ним прежде всего относятся молекулы, содержащие такие электроотрицательные атомы, как фтор и кислород. Так, 2-фторэтанол [147], 1,2-дифторэтан [148] и 2-фторэтилтрихлороацетат ($FCH_2CH_2OCOCCl_3$) [149] существуют преимущественно в *гош*-форме; эта форма оказывается предпочтительной и для таких соединений, как 2-хлоро- и 2-бромэтанолы [147]. Общепринятого объяснения этому явлению пока не найдено [150]. Высказывалось предположение, что в 2-фторэтаноле *гош*-конформация выгодна благодаря внутримолекулярным водородным связям, но это объяснение не подходит для молекул, подобных 2-фторэтилтрихлороацетату, да и для 2-фторэтанолу оно было отвергнуто [151]. Известны и другие исключения, касающиеся молекул, не содержащих электроотрицательных атомов второго периода. Так, для 1,1,2,2-тетрахлорэтана и 1,1,2,2-тетрабромэтана предпочтительными являются *гош*-конформации [152], тогда как в случае 1,1,2,2-тетрафторэтана преобладает *анти*-форма [153]. Для 2,3-диметилпентана и 3,4-диметилгексана также предпочтительна *гош*-конформация [154], а 2,3-диметилбутан не проявляет предпочтения к какой-либо из конформаций [155].

Все рассмотренные выше конформации обусловлены вращением вокруг связи sp^3-sp^3 . Проводилось также изучение соединений со связями sp^3-sp^2 [156]. Например, пропионовый альдегид и сходные соединения имеют четыре крайние конформации, две *заслоненные* и две *рассеченные*, причем для пропионового альдегида в *заслоненных* конформациях энергия минимальна; так, выигрыш энергии в конформации **66** по сравнению с **67** составляет около 900 кал/моль [157]. Как уже отмечалось в разд. 4.13, хотя в простых соединениях вращение очень быстрое, в некоторых из приведенных соединений оно достаточно медленное, чтобы *цис*- и *транс*-изомеры могли существовать. Например, барьер вращения в ацетальдегиде почти на 1 ккал/моль ниже, чем в этане [158].



4.20. Конформации шестичленных циклов [159]

Если бы все шесть углеродных атомов циклогексана лежали в одной плоскости, углы между связями должны были бы составлять 120° , как углы в правильном шестиугольнике. Поскольку обычный тетраэдрический угол равен $109,5^\circ$, в такой плоской молекуле возникло бы угловое напряжение. Существование такого соединения, как циклопропан, показывает, что молекула может выдерживать и гораздо большее напряжение. Однако циклопропан *вынужден* быть плоским, так как никакая иная конформация для него невозможна; что же касается циклогексана, то он существует в виде двух крайних конформаций, а именно: в форме *кресла* и в форме *ванны* (или *лодки*). Эти конформации не плоские, а *складчатые*, и все углы в них тетраэдрические [160]. Конформация кресла представляет собой жесткую структуру, конформация ванны гибкая [161] и может легко переходить в несколько более устойчивую форму, извест-



форма ванны

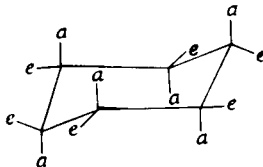


форма кресла



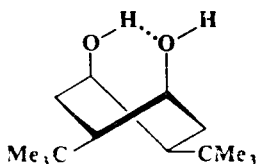
твист-форма

ную как *твист-конформация*. Благодаря меньшему заслонению *твист-форма* устойчивее формы ванны почти на 1,5 ккал/моль (разд. 4.24) [162]. Форма кресла устойчивее *твист-формы* на 5 ккал/моль [163]. Подавляющее большинство соединений, содержащих циклогексановое кольцо, почти целиком существует в форме кресла. Известно также, что форма ванны и *твист-форма* являются переходными. Изучение формы кресла показывает, что связи при каждом из шести атомов углерода расположены различным образом: одни связи направлены вверх или вниз (*аксиальные связи*), а другие располагаются вблизи «плоскости» цикла (*экваториальные связи*). Если молекулу за-

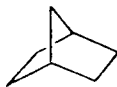


морозить в форме кресла, то в случае монозамещенного циклогексана можно наблюдать изомерию; например, должны существовать экваториальный и аксиальный изомеры метилциклогексана. Однако выделить изомеры такого типа при комнатной

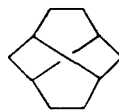
температуре никогда не удавалось. Это подтверждает промежуточное образование формы ванны или твист-формы, так как тот факт, что два изомера метилциклогексана в форме кресла неразделимы, говорит об их быстром взаимном превращении (при котором все аксиальные связи становятся экваториальными и наоборот), а это возможно только через промежуточное образование формы ванны или твист-формы. Для превращения одной конформации кресла в другую требуется энергия активации порядка 10 ккал/моль [164]; при комнатной температуре такое превращение происходит очень быстро [165]. Однако при пониженных температурах Иенсену и Бушвеллеру [166] удалось получить чисто экваториальные конформеры хлороциклогексана и тридегтерометоксициклогексана в твердом виде и в растворах. В растворе при -160°C период полураспада экваториального хлороциклогексана составляет 22 года.



68



69



70

В некоторых молекулах предпочтительной оказывается твист-конформация [167]. Например, в соединении 68 более высокоэнергетическая форма стабилизируется за счет образования водородных связей. В некоторых бициклических соединениях шестичленный цикл вынужден принимать конформацию ванны или твист-форму, как, например, в норборнane (69) или твистане (70).

В монозамещенных циклогексанах заместитель обычно стремится принять экваториальное положение, чтобы избежать взаимодействия с аксиально расположенными атомами водорода в положениях 3 и 5, однако степень предпочтительности сильно зависит от природы замещающей группы. Так, алкильные группы более склонны к экваториальному расположению, чем полярные группы, а в ряду алкильных заместителей склонность к экваториальному расположению возрастает с увеличением размера группы. В случае полярных групп размер оказывается не столь важным. Такие крупные заместители, как HgBr [168] и HgCl [169], с одной стороны, и такой небольшой по объему заместитель, как фтор,— с другой, практически не обнаруживают конформационной предпочтительности (в действительности группа HgCl оказывает некоторое предпочтение аксиальному положению). В табл. 4.2 приведены приблизительные значения

Таблица 4.2. Разность свободных энергий экваториально и аксиально замещенных циклогексанов [170] (приблизительные значения)

Заместитель	$-\Delta G^\circ$, ккал/моль	Заместитель	$-\Delta G^\circ$, ккал/моль
HgCl [169]	-0,25	COOEt	1,1—1,2
HgBr	0	COOMe	1,27—1,31
CN	0,15—0,25	COOH	1,36—1,46
F	0,25	NH ₂ [174]	1,4
C $\equiv$ CH	0,41	CH=CH ₂ [175]	1,7
I	0,46	CH ₃ [176]	1,74
Br	0,48—0,62	C ₂ H ₅	~1,75
OTs	0,515	изо-Pr	~2,15
Cl	0,52	C ₆ H ₁₁ [177]	2,15
OAc	0,71	SiMe ₃ [175a]	2,4—2,6
OMe [173]	0,75	C ₆ H ₅ [175]	2,9
OH	0,92—0,97	трет-Bu	>4
NO ₂	1,1		

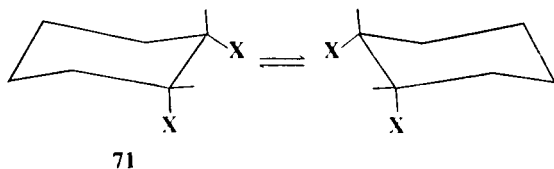
свободной энергии, необходимой для перехода группы из экваториального положения в аксиальное [170], но следует иметь в виду, что эти значения несколько меняются в зависимости от физического состояния, температуры и природы растворителя [171].

Для диалкилзамещенных соединений справедливо правило, согласно которому реализуется конформация с максимально возможным количеством групп в экваториальном положении. Число этих групп зависит от конфигурации. В *цис*-1,2-дизамещенном циклогексане один заместитель должен быть аксиальным (*a*), а другой — экваториальным (*e*). В *транс*-1,2-производном оба заместителя могут быть экваториальными или оба аксиальными. То же справедливо для 1,4-дизамещенных циклогексанов, но для 1,3-производных ситуация обратная: *транс*-изомер должен иметь *ae*-конформацию, а *цис*-изомер может быть *aa* или *ae*. В случае алкильных заместителей *ee*-конформация преобладает над *aa*-конформацией, но для других заместителей это необязательно так. Например, в *транс*-1,4-дибромо- и *транс*-1,4-дихлороциклогексанах *ee*- и *aa*-конформации почти равновзвешенные [172], а большинство 1,2-дигалогеноциклогексанов существуют преимущественно в *aa*-конформации [178]. В последнем случае два атома галогена в *aa*-конформации занимают *анти*-положение, а в *ee*-конформации — *гош*-положение.

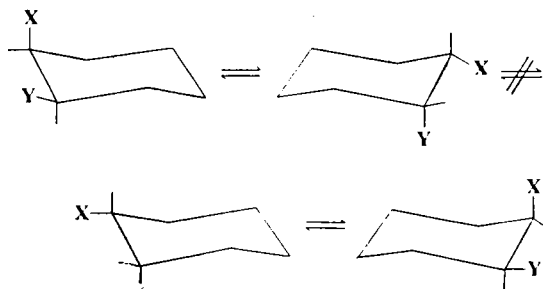
Поскольку соединения с эквивалентными алкильными заместителями, как правило, более устойчивы, *транс*-1,2-дизамещенные циклогексаны, которые способны принимать *ee*-конформацию, термодинамически устойчивее соответствующих *цис*-1,2-изомеров, которые существуют в *ae*-конформации. Так, для

1,2-диметилциклогексанов разница в устойчивости измеряется 2 ккал/моль. Точно так же *транс*-1,4- и *цис*-1,3-дизамещенные циклогексаны более устойчивы, чем соответствующие им стереоизомеры.

Теперь можно понять, почему могло быть предсказано точное число стереоизомеров при допущении, что циклы плоские, хотя в действительности они не плоские (разд. 4.14). В случае и *цис*-1,2-XX- и *цис*-1,2-XY-дизамещенных циклогексанов молекула несовместима со своим зеркальным изображением и не имеет плоскости симметрии. Однако в первом случае (71)

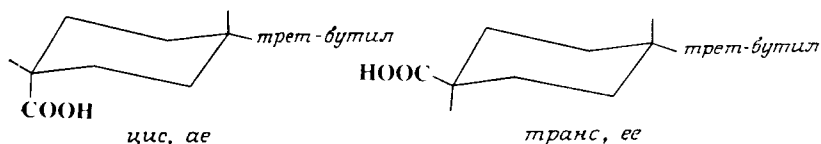


переход одной формы кресла в другую (который происходит очень быстро) превращает молекулу в ее зеркальное изображение, тогда как во втором случае быстрое взаимное превращение приводит не к зеркальному изображению, а только к конформеру, в котором исходные аксиальный и экваториальный заместители поменялись местами:



Таким образом, отсутствие оптической активности для соединения 71 объясняется не наличием плоскости симметрии, а быстрым взаимным превращением молекулы в свое зеркальное изображение. Аналогичная ситуация наблюдается и для 1,3-соединений. Однако для *цис*-1,4-изомеров (как для XX-, так и для XY-дизамещенных) отсутствие оптической активности связано с наличием плоскости симметрии в обеих конформациях. Все *транс*-1,2- и *транс*-1,3-дизамещенные циклогексаны хиральны [независимо от того, содержат ли они одинаковые (XX) или разные (XY) заместители], тогда как *транс*-1,4-соединения (и XX- и XY-дизамещенные) ахиральны, так как все конформации имеют плоскость симметрии.

Конформацию группы можно заморозить в желаемом положении путем введения в цикл большой алкильной группы (чаще всего *трет*-бутильной), которая, как правило, занимает экваториальное положение [179]. Например, чтобы сравнить кислотность карбоксильной группы в аксиальном и экваториальном положениях, были синтезированы *цис*- и *транс*-4-*трет*-бутилциклогексанкарбоновые кислоты. Геометрия их такова, что в *цис*-изомере экваториальная *трет*-бутильная группа заставляет карбоксильную группу занять аксиальное положение, тогда как в *транс*-изомере карбоксильная группа должна быть экваториальной:



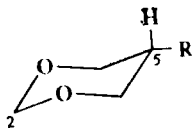
Экваториальная группа COOH обладает большей кислотностью [180].

Аналогичные принципы лежат в основе конформационного анализа шестичленных циклов, содержащих один или два тригональных атома, например циклогексана и циклогексена [181].

4.21. Конформация шестичленных циклов, содержащих гетероатомы [182]

Основные принципы конформационного анализа шестичленных гетероциклов аналогичны представленным выше; здесь также оперируют понятиями формы кресла, ванны, твист-формы, аксиальных и экваториальных групп; однако для некоторых соединений рассматривается и ряд новых факторов. Мы коснемся только двух из них [183].

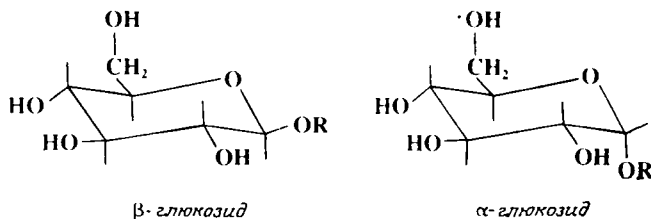
1. В 5-алкилзамещенных 1,3-диоксанах заместитель в положении 5 гораздо менее склонен занимать экваториальное положение, чем заместитель в производных циклогексана [184], и величина $-\Delta G^\circ$ намного ниже. Это указывает на то, что стерические



ческие требования неподеленной электронной пары кислорода меньше, чем связей $\text{C}-\text{H}$ в соответствующих циклогексановых производных. Аналогичная картина наблюдается для 1,3-дитианов [185]. В случае некоторых заместителей, отличных от

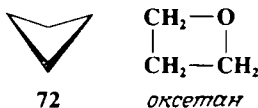
алкильных, например F, NO₂, SOMe, NMe₃⁺, аксиальное положение оказывается явно предпочтительным [186].

2. Алкильная группа при атоме углерода в α-положении к гетероатому, как и можно было ожидать, занимает преимущественно экваториальное положение, но *полярная* группа при α-углероде преимущественно располагается *аксиально*. Это явление известно как *аномерный эффект* [187], иллюстрируется на примере большей устойчивости α-глюкозидов по сравнению с β-глюкозидами. Природа аномерного эффекта полностью не ясна, хотя предложено несколько вариантов ее объяснения [188].

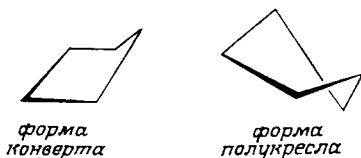


4.22. Конформация других циклических соединений

Трехчленные циклы должны быть плоскими, но это единственные насыщенные циклические соединения, которые действительно оказываются плоскими. Четырехчленный циклобутан [189] неплоский, его форма показана структурой 72, в которой угол между плоскостями составляет около 35° [190]. Отклонение



от планарности вызвано, по-видимому, заслонением в плоской форме (разд. 4.24). Оксетан, в котором заслонение не так велико, имеет плоскую форму [191]. Можно предположить, что циклопентан должен быть плоским, так как углы в правильном пятиугольнике составляют 108°, однако опять же из-за эффектов заслонения плоская форма невыгодна, и циклопентан существует в виде двух складчатых конформаций: в форме *конверта* и в форме *полукресла* [192]. Разность энергии этих форм невелика,



и многие пятичленные циклические системы имеют конформации, промежуточные между двумя формами [193]. Хотя в конформации конверта один атом углерода оказывается над другим, за счет быстрых движений цикла каждый атом углерода последовательно занимает это положение. Движение складки по циклу можно назвать *псевдовращением* [194]. В замещенных циклопентанах и пятичленных гетероциклах, где по крайней мере один атом не содержит двух заместителей, например в тетрагидрофуране, циклопентаноне и т. п., один конформер может быть более устойчивым, чем остальные. Энергетический барьер перехода циклопентана в плоское состояние оценивается величиной около 5,2 ккал/моль [195].

Циклы больших размеров, чем шестичленные, всегда имеют складчатую структуру [196], если только они не содержат много sp^2 -атомов (о напряжении в циклах средних размеров см. разд. 4.24). Следует отметить, что аксиальные и экваториальные атомы водорода найдены только в конформациях кресла шестичленных циклов. В циклах других размеров атомы водорода располагаются под другими углами, и их нельзя классифицировать подобным образом, хотя иногда для классификации используются терминами «псевдоаксиальный» и «псевдоэкваториальный» [197].

НАПРЯЖЕНИЕ

Если связи в молекуле вынужденно образуют необычные валентные углы, в ней возникает стерическое напряжение [198]. Это выражается в увеличении энергии молекулы по сравнению с тем состоянием, в котором отсутствует искажение углов. В целом можно отметить два вида структурных особенностей, связанных с необычными валентными углами. Одна из них относится к малым циклам, где углы становятся меньше, чем при обычном перекрывании орбиталей; здесь речь идет об *угловом напряжении за счет уменьшения углов*. Другая структурная особенность возникает при такой геометрии молекулы, когда несвязанные атомы вынуждены располагаться в непосредственной близости друг к другу, т. е. имеют место *несвязывающие взаимодействия*.

4.23. Напряжение в малых циклах [199]

В трехчленных циклах (углы равны 60° , т. е. сильно отличаются от тетраэдрических) имеется значительное угловое напряжение. В отличие от обычных простых эфиров этиленоксид довольно реакционноспособное соединение, подвергающееся реакциям раскрытия цикла под действием многих реагентов (т. 2,

разд. 10.13). В результате раскрытия цикла напряжение, конечно, снимается. Циклопропан еще более напряжен, чем этиленоксид [200]; он также расщепляется гораздо легче, чем обычные алканы. Так, в результате пиролиза при 450—500 °С его можно превратить в пропен; бромированием получают 1,3-дибромпропан [201]; гидрирование при повышенном давлении дает пропан [202]. Аналогичная реакционная способность характерна и для других трехчленных циклов [203].

Имеется много доказательств, вытекающих главным образом из рассмотрения констант спин-спинового взаимодействия в ЯМР-спектрах, что связи в циклопропанах отличаются от связей в соответствующих соединениях, не имеющих углового напряжения [204]. В обычном атоме углерода гибридизуются одна s - и три p -орбитали, давая почти эквивалентные sp^3 -орбитали (разд. 1.11), каждая из которых на 25 % имеет s -характер. Но в циклопропановом атоме углерода четыре гибридные орбитали далеко не эквивалентны. Две орбитали, направленные к внешним связям, имеют больший s -характер, чем обычная sp^3 -орбиталь, тогда как две орбитали, образующие связи внутри цикла, имеют меньший s -характер и больший p -характер, что делает их похожими на обычные p -орбитали, для которых характерны валентные углы 90, а не 109,5°. Поскольку угловое напряжение за счет уменьшения углов в циклопропанах соответствует разности в величине характеристического угла и реального угла в 60°, этот дополнительный характер частично снимает напряжение. Внешние орбитали на 33 %, имеют s -характер, т. е., по существу, являются sp^2 -орбиталями; внутренние орбитали только на 17 % имеют s -характер, так что их можно назвать sp^5 -орбиталями [205]. Таким образом, каждая углерод-углеродная связь в циклопропане образована перекрыванием двух sp^5 -орбиталей. Расчеты по методу молекулярных орбиталей показывают, что такие связи не являются целиком σ -связями. В обычных С—С-связях sp^3 -орбитали перекрываются таким образом, что прямая, соединяющая ядра, становится осью симметрии электронного облака. Но в циклопропане электронная плотность смещена *в сторону* от кольца. Направление орбитального перекрывания показано на рис. 4.5 [20]; угол θ для циклопропана составляет 21°. Аналогичное явление наблюдается и для циклобутана, но в меньшей степени; здесь угол θ равен 7° [206]. Связи в циклопропане называют *изогнутыми*, или «*банановыми*»; по своему характеру они являются промежуточными между σ - и π -связями, поэтому циклопропаны в некоторых отношениях ведут себя подобно соединениям с двойной связью [207]. Данные УФ-спектров [208] и некоторые другие данные свидетельствуют о том, что циклопропановое кольцо участвует в сопряжении с соседней двойной связью, причем в кон-

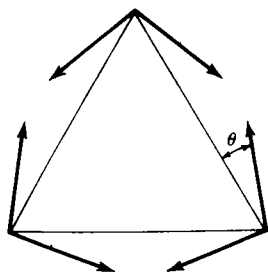


Рис. 4.5. Перекрытие орбиталей в циклопропане. Стрелки направлены к центру электронной плотности.

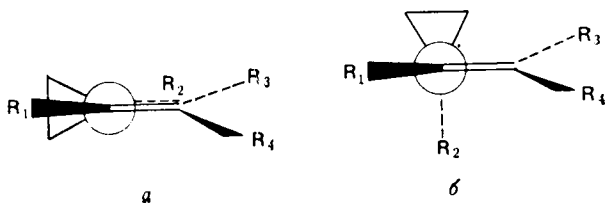
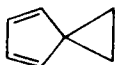


Рис. 4.6. Конформации α -циклопропилалкенов. В конформации *a* сопряжение максимально, в конформации *б* — минимально.

формации *a* (рис. 4.6) это сопряжение наибольшее, а в конформации *б* оно либо наименьшее, либо совсем отсутствует, что соответствует степени перекрытия π -орбитали двойной связи с двумя p -подобными орбиталями кольца в указанных конформациях. Однако сопряжение между циклопропановым кольцом и двойной связью всегда меньше сопряжения между двумя двойными связями [209]. В соединении **73** сопряжение достаточно, чтобы сообщить пятичленному циклу некоторый ароматический



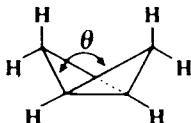
73

характер [210]. Сходство в поведении циклопропанового кольца и двойной связи подробнее рассматривается в т. 3, разд. 15.9.

В четырехчленных циклах также имеется угловое напряжение [211], но намного меньшее, и они труднее поддаются реакциям раскрытия цикла. Циклобутан более устойчив к бромированию, чем циклопропан, и хотя его можно гидрировать до бутана, это требует более жестких условий. Тем не менее пиро-

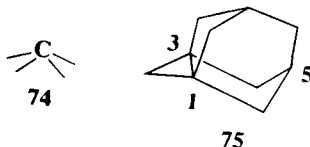
лиз при 420 °С дает две молекулы этилена. Как уже говорилось в разд. 4.22, молекула циклобутана неплоская.

В последние годы получено несколько высоконапряженных соединений с конденсированными малыми циклами [212]; это показывает, что органические молекулы могут существовать в гораздо более напряженном состоянии, чем простые циклопропаны и циклобутаны [213]. Некоторые из этих соединений приведены в табл. 4.3. Наибольший интерес представляют кубан, призмат и замещенный тетраэдр, получение которых было предметом многих усилий. Призмат имеет структуру, которую Ладенбург предлагал как одну из возможных структур бензола. Молекула бициклобутана согнута, угол θ между плоскостями составляет $126 \pm 3^\circ$ [225]. В этой молекуле еще более выражен эффект регибридизации, описанный выше для циклопропана. Расчеты показали, что центральная связь в этой мо-



лекуле образована перекрыванием двух *p*-орбиталей, по существу, без участия *s*-орбиталей [226]. В *пропелланах* два непосредственно связанных атома углерода соединены еще и тремя другими мостиками. В табл. 4.3 приведен пропеллан наименьшего возможного размера [219].

В некоторых системах с малыми циклами, включая малые пропелланы, геометрия настолько жесткая, что у одного или даже нескольких атомов углерода все четыре валентности направлены в одну сторону от плоскости, что приводит к структуре «вывернутого тетраэдра» **74** [227]. К пропелланам отно-



сится также 1,3-дегидроадамантан (**75**) [228]. Рентгеноструктурный анализ его 5-цианопроизводного показывает, что у атомов С(1) и С(3) все четыре валентности направлены внутрь молекулы [229]. Соединение **75** вполне реакционноспособно, оно устойчиво на воздухе, легко присоединяет водород, воду, бром или уксусную кислоту по связи С(1)—С(3) и легко полимеризуется. Если между двумя такими атомами образуется связь, как в **75**, она имеет необычную длину [например, длина связи

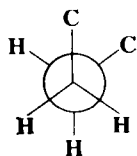
Таблица 4.3. Некоторые напряженные системы с малыми циклами

Структурная формула	Систематическое название циклической системы	Тривиальное название (если имеется)	Литература
	Бицикло[1.1.0]бутан	Бициклобутан	214
	Бицикло[1.1.1]пентан		215
	$\Delta^{1,4}$ -Бицикло[2.2.0]гексен		216
	Трицикло[1.1.0.0 ^{2,4}]бутан	Тетраэдран	217
	Трицикло[3.1.1.0 ^{3,6}]гептан		218
	Трицикло[1.1.1.0 ^{1,3}]пентан	[1.1.1] Пропеллан	219
	Тетрацикло[2.2.0.0 ^{2,6} 0 ^{3,5}]гексан	Призман	220
	Пентацикло[4.2.0.0 ^{2,5} 0 ^{3,8} 0 ^{4,7}]-октан	Кубан	221
	Гексацикло[5.3.0.0 ^{2,6} 0 ^{3,10} 0 ^{4,9} 0 ^{5,8}]-декан	Пентапризман	222
	Тетрацикло[3.3.1.0 ^{2,8} 0 ^{4,6}]нонан	Триастеран	223
	Гексацикло[4.4.0.0 ^{2,4} 0 ^{3,9} 0 ^{5,8} 0 ^{7,10}]-декан		224

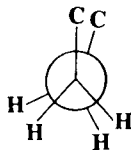
C(1)—C(3) в 5-цианопроизводном соединения 75 составляет 1,64 Å], что частично компенсирует угловое напряжение. Высокая реакционная способность связи C(1)—C(3) в 75 объясняется не только напряжением, но и возможностью легкого подхода реагента к этим атомам, не имеющим внешних связей с заместителями.

4.24. Напряжение в средних циклах [230]

В циклах больших, чем четырехчленные, угловое напряжение за счет уменьшения углов отсутствует, но имеются напряжения других видов, среди которых выделяют следующие три. Сначала рассмотрим форму кресла циклогексана, в которой нет напряжения ни одного из этих трех видов. Каждую углерод-углеродную связь в конформации кресла можно представить, как в формуле 76, т. е. в *гош*-конформации. В пятичленных цик-



76



77

лах, содержащих от 7 до 13 атомов углерода, любая конформация, в которой все связи расположены, как в формуле 76, не свободна от трансаннулярных взаимодействий, т. е. от взаимодействий между заместителями при C(1) и C(3) или при C(1) и C(4) и т. д. Эти взаимодействия возникают в результате того, что внутреннее пространство молекулы недостаточно велико для того, чтобы все квазиаксиальные атомы водорода не мешали друг другу. Молекула может принимать другие конформации, при которых *трансаннулярное напряжение* понижается, но тогда некоторые углерод-углеродные связи должны перейти в заслоненную (77) или частично заслоненную конформацию. В результате появится напряжение другого вида, называемое *питцеровским напряжением*. Насыщенные циклы, содержащие от 3 до 13 членов (за исключением циклогексана в форме кресла), не могут избежать по крайней мере одного из этих двух видов напряжения. Практически любой цикл принимает конформацию, которая по возможности сводит к минимуму напряжение обоих видов. В случае циклопентана, как мы уже видели в разд. 4.22, это означает, что молекула принимает неплоскую форму. В циклах больших, чем 9-членные, питцеровское напряжение, по-видимому, исчезает, но трансаннулярное напряжение еще имеется

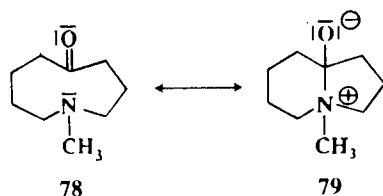
Таблица 4.4. Теплоты сгорания циклоалканов в газовой фазе в расчете на одну CH_2 -группу [234]

Размер цикла	$-\Delta H_c$ (г), ккал/моль	Размер цикла	$-\Delta H_c$ (г), ккал/моль
3	166,3	10	158,6
4	163,9	11	158,4
5	158,7	12	157,8
6	157,4	13	157,7
7	158,3	14	157,4
8	158,6	15	157,5
9	158,8	16	157,5

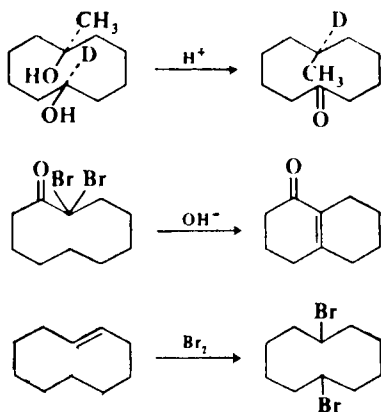
[231]. 9- и 10-Членные циклы могут снять часть питчеровского и трансаннулярного напряжения за счет напряжения третьего вида — *углового напряжения за счет увеличения углов*. Так, дифракция рентгеновских лучей показала, что в циклонил-амингидробромиде и 1,6-диаминоциклодекадигидрохлориде углы $\text{C}-\text{C}-\text{C}$ увеличены до $115-120^\circ$ [232].

О величине напряжения в циклоалканах можно судить по теплотам сгорания в расчете на одну CH_2 -группу, приведенным в табл. 4.4 [233]. Из этих данных видно, что циклоалканы размером больше 13-членных так же свободны от напряжения, как циклогексан.

Трансаннулярные взаимодействия через цикл могут проявляться в циклоалканах размером от 8- до 11-членных и даже больших [234]. Спектральные данные и измерения дипольных моментов соединения **78** показывают, что карбонильная группа в нем подвержена влиянию атома азота [235]. Другой канони-



ческой формой этого соединения является, по-видимому, структура **79**. Интересно, что при протонировании этого основания протон присоединяется не к азоту, а к кислороду. Известно много трансаннулярных реакций, например [236]:



Насыщенные циклические соединения можно разделить на следующие четыре группы, из которых к первой и третьей относятся более напряженные соединения [237]:

1. *Малые циклы* (3- и 4-членные). Преобладает угловое напряжение за счет уменьшения углов.

2. *Обычные циклы* (5-, 6- и 7-членные). Малонапряженные. Имеющееся напряжение в основном питцеровское напряжение.

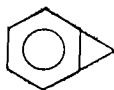
3. *Средние циклы* (от 8- до 11-членных). Значительное напряжение: питцеровское, трансаннулярное и угловое за счет увеличения углов.

4. *Большие циклы* (12-членные и больше). Напряжение малое или вообще отсутствует.

4.25. Ненасыщенные циклы [238]

Циклы любого размера могут содержать двойную связь. Как и следовало ожидать, наиболее напряженными оказываются трехчленные циклы. Угловое напряжение за счет уменьшения углов, столь значительное в циклопропане, в циклопропене еще более увеличивается, так как растет отклонение от идеального угла. Если в циклопропане валентный угол вынужденно уменьшен до 60° , что на 50° меньше тетраэдрического угла, то валентный угол в циклопропене, составляющий также около 60° , уже на 60° меньше идеального угла в 120° . Таким образом, в циклопропене угловое напряжение еще на 10° больше, чем в циклопропане. Однако это дополнительное угловое напряжение компенсируется уменьшением напряжения, вызываемого другими факторами. В циклопропене, имеющем на два атома водорода меньше, чем циклопропан, нет ни одной заслоненной конформации. Сам циклопропен, синтез которого был осуществлен несколькими авторами [239], устойчив при температуре жидкого

азота, но уже при -80°C он быстро полимеризуется. Многие производные циклопропена устойчивы при комнатной и более высоких температурах [240]. Высоконапряженный бензоциклопропен (80), в котором циклопропеновое кольцо конденсировано с бензольным, устойчив при комнатной температуре в течение нескольких недель, но разлагается в процессе перегонки при ат-

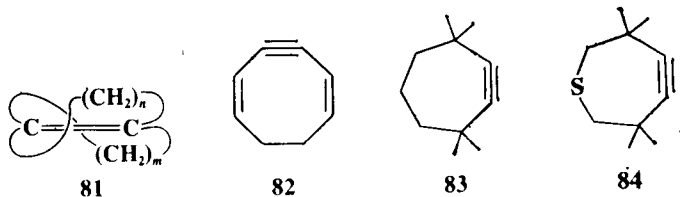


80

мосферном давлении [241, 242]. Как и в циклопропанах, орбитали в циклопропенах не направлены вдоль прямой, соединяющей ядра соседних атомов, и в результате регибридизации двойная связь часто ведет себя как тройная [238].

Как отмечалось ранее, двойные связи в относительно малых циклах должны иметь *цис*-форму. Устойчивые *транс*-двойные связи появляются только в 8-членных циклах (см. соединение 17 в разд. 4.2) [243]. В циклоалканах размером более 11-членных *транс*-изомеры устойчивее, чем *цис*-изомеры [116]. Удалось получить соединения, в которых *транс*-двойная связь принадлежит двум циклоалкеновым кольцам, например соединение 81. Такие соединения были названы [*m.n*]бетвинены*, некоторые из них содержат циклы с величинами *m* и *n* от 8 до 26 [244]. В малых бетвиненах двойные связи скрыты в глубине мостиков и потому гораздо менее реакционноспособны, чем в соответствующих *цис,цис*-изомерах. Сообщалось, что *транс*-циклогексен был зафиксирован в качестве переходной конформации [245].

Наименьшим ненапряженным циклом с тройной связью является циклононин [246]. Был также выделен циклооктин [247], но по величине теплоты гидрирования видно, что этот цикл значительно напряжен. Еще большее напряжение имеется в 1,5-циклооктадиен-3-ине (82), период полураспада которого составляет около 2 ч при 27°C в CDCl_3 [248]. Получено несколько



81

82

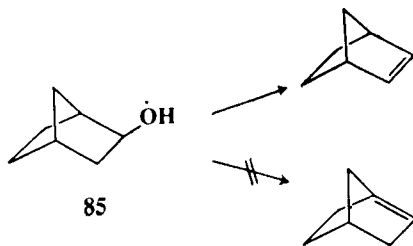
83

84

* От англ. between — между. — Прим. перев.

соединений с тройными связями в семичленных циклах. 3,3,7,7-Тетраметилциклогептин (83) димеризуется при комнатной температуре в течение часа [249], но тианпроизводное 84, в котором связи C—S длиннее соответствующих связей C—C в соединении 83, устойчиво даже при 140°C неопределенно долгое время [250]. Сам циклогептин не был выделен, но удалось наблюдать его существование в переходном состоянии [251]. Было также показано переходное образование тройных связей в шести- и пятичленных циклах [252]. Хотя в свободном виде циклогептин и циклогексин не известны, получены их устойчивые комплексы с Pt(0) [253]. 1,2-Циклононадиен служит примером наименьшего циклического аллена, выделенного до настоящего времени [254], однако циклические аллены, как правило, менее напряженные, чем их ацетиленовые изомеры [255]. Описано переходное существование 1,2-циклооктадиена, 1,2-циклогептадиена и 1,2-циклогексадиена [256]; первые два соединения выделены в виде комплексов платины [257]. 1,2-Циклогексадиен удалось уловить при низкой температуре; его строение подтверждено спектральными данными [257a].

В бициклических мостиковых соединениях с малыми циклами наличие двойной связи в голове моста невозможно. На этом основано *правило Бредта* [258], согласно которому при реакциях элиминирования в мостиковых бициклических системах (например, 85) двойная связь всегда образуется в положениях, удаленных от головы моста. Это правило не распространяется



на циклы достаточно больших размеров. Для определения возможности нахождения двойной связи в голове моста бициклической системы наиболее надежным критерием является размер цикла, содержащего двойную связь [259]. Две системы, бицикло[3.3.1]нон-1-ен (86) [260] и бицикло[4.2.1]нон-1(8)-ен (87) [261], представляющие собой устойчивые соединения, можно рассматривать как производные хорошо известного *транс*-циклооктена. Показано, что величина энергии напряжения в структуре 86 имеет тот же порядок, что и в *транс*-циклооктене

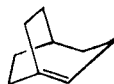
[262]. В то же время в бицикло [3.2.2]нон-1-ене (88) наибольшим циклом, содержащим двойную связь, является *транс*-ци-



86



87

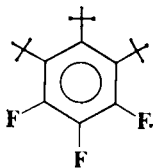


88

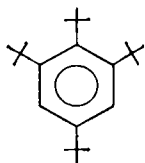
клогептен, который в свободном виде получить не удалось из-за быстрой димеризации, предшествующей выделению [263]. Другим критерием устойчивости систем с двойной связью в голове моста является число S [264], определяемое как сумма атомов в мостиках бициклической системы. Во всех приведенных выше структурах, 86, 87 и 88, число S равно 7; тот факт, что соединения 86 и 87 устойчивы, а соединение 88 неустойчиво, показывает, что первый критерий, касающийся размера цикла, более надежен, чем число S . До сих пор не было найдено устойчивой бициклической системы с двойной связью в голове моста, в которой число S было бы меньше 7 (все такие соединения должны состоять из *транс*-циклоалкенов с числом членов не больше семи), однако было показано, что некоторые подобные соединения существуют в качестве промежуточных форм [265].

4.26. Напряжение, возникающее в результате неизбежных стерических затруднений [266]

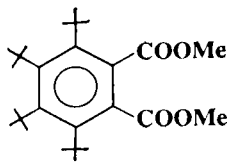
В некоторых молекулах большие заместители настолько близко расположены друг к другу, что они не могут уместиться в имеющемся пространстве без деформации обычных валентных углов, вызывающей напряжение. Удалось получить ряд соединений с большой степенью напряжения такого типа. Например, синтезированы бензольные кольца с *трет*-бутильными группами в *орто*-положениях, а именно 1,2,3-три-*трет*-бутилпроизводные 89 [267] (см. т. 3, реакция 15-50) и 90 [268], а также 1,2,3,4-тетра-*трет*-бутилпроизводное 91 [269]. Наличие напряжения в этих молекулах подтверждается данными УФ- и ИК-спектров, показывающих отклонение от планарности



89

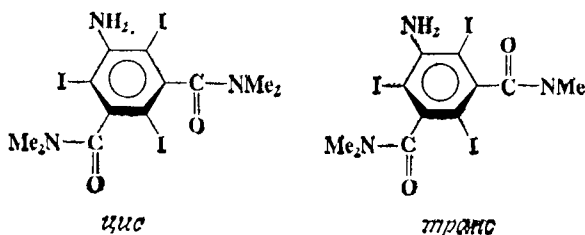


90

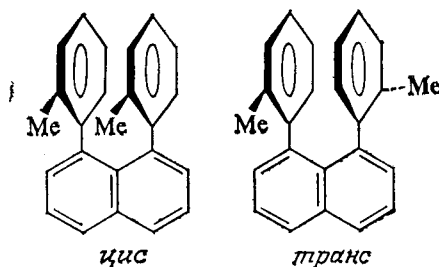


91

в 1,2,4-три-*трет*-бутилбензоле, а также сравнением теплот реакций этого соединения и его 1,3,5-изомера, в котором энергия напряжения оказывается на 22 ккал/моль меньше [270] (см. также т. 4, разд. 18.9). Даже меньшие по объему группы, чем *трет*-бутильная, могут создавать стерические затруднения в *орто*-положениях. Так, шесть изопропильных групп в гексаизопропилбензоле настолько тесно расположены, что не могут свободно вращаться и потому подняты над бензольным кольцом в одну сторону от его плоскости [271]. Оказалось возможным получить *цис*- и *транс*-изомеры 5-амино-2,4,6-триiodо-N,N,N',N'-тетраметилизифталамида благодаря тому, что группа CONMe₂ не имеет места для вращения и оказывается зажатой между двумя объемными атомами иода [272]. *транс*-Изомер этого соединения хиральный, он был разделен на оптические антиподы, а *цис*-изомер представляет собой мезоформу:



Другим примером *цис*—*транс*-изомерии, возникающей в результате затрудненного вращения вокруг простой связи [273], служит 1,8-ди-*о*-толилнафталин [274]:



Известно много других случаев внутримолекулярных стерических затруднений, вызывающих деформации валентных углов. Мы уже упоминали гексагелицен (соединение 16, разд. 4.2) и изогнутые бензольные кольца (разд. 2.6). Такие соединения, как три-*трет*-бутиламин и тетра-*трет*-бутилметан, пока не известны. В последнем соединении нет никакого способа снять напряжение, поэтому сомнительно, чтобы его вообще можно было получить. В три-*трет*-бутиламине стерические препятствия

могли быть несколько ослаблены, если бы три объемные группы располагались в плоскости, вместо того чтобы образовывать обычную пирамидальную конфигурацию. В три-*трет*-бутилкарбиноле копланарности трех заместителей препятствует наличие гидроксильной группы, однако это соединение удалось получить [275]. В три-*трет*-бутиламине стерическое напряжение должно быть меньше, чем в три-*трет*-бутилкарбиноле, поэтому принципиально должна существовать возможность его получения [276]. Был получен тетра-*трет*-бутилфосфоний-катион (*трет*-Bu)₄P⁺ [277], который, по-видимому, должен иметь меньшее напряжение, чем тетра-*трет*-бутилметан, поскольку связь С—Р значительно длиннее соответствующей связи С—С. Действительно, межатомное расстояние в этом катионе составляет 1,92 Å, что даже больше типичной длины связи С—Р, равной 1,88 Å.

ЛИТЕРАТУРА И ПРИМЕЧАНИЯ

1. См. монографии: *Nógrádi*, Stereochemistry, Pergamon, New York, 1981 (есть русский перевод: *Ногради М.* Стереохимия. Пер. с англ.— М.: Мир, 1984); *Kagan*, Organic Stereochemistry, Wiley, New York, 1979; *Testa*, Principles of Organic Stereochemistry, Marcel Dekker, New York, 1979; *Izumi, Tai*, Stereo-Differentiating Reactions, Academic Press, New York, Kodansha Ltd., Tokyo, 1977 (есть русский перевод: *Идзуми И., Тау А.* Стереодифференцирующие реакции. Пер. с англ.— М.: Мир, 1979); *Natta, Farina*, Stereochemistry, Harper and Row, New York, 1972; *Eliel*, Stereochemistry of Carbon Compounds, McGraw-Hill, New York, 1962 (есть русский перевод: *Илиел Э.* Стереохимия соединений углерода. Пер. с англ.— М.: Мир, 1965); *Elements of Stereochemistry*, Wiley, New York, 1969; *Mislow*, Introduction to Stereochemistry, W. A. Benjamin, New York, 1965. Можно рекомендовать также две более ранние монографии, содержащие много ценных и полезных сведений: *Wheland*, Advanced Organic Chemistry, 3rd ed., pp. 195—514, Wiley, New York, 1960; *Shriner, Adams, Marvel*, in: Gilman, Advanced Organic Chemistry, vol. 1, 2nd ed., pp. 214—488, Wiley, New York, 1943.
2. Определение большинства терминов, используемых в данной главе, а также правила наименования различного вида изомеров даются в рекомендациях ИЮПАК: The IUPAC 1974 Recommendations, Section E, Fundamental Stereochemistry, Pure Appl. Chem., 45, 13—30 (1976); Nomenclature of Organic Chemistry, Pergamon, New York, 1979 (the «Blue Book»)*.
3. Условия возникновения оптической активности в жидкостях и кристаллах обсуждаются в работе: *O'Loane*, Chem. Rev., 80, 41—61 (1980).
4. Взаимодействия между хиральными молекулами, при которых выявляются их различия, рассматриваются в обзоре: *Graig, Mellor*, Top. Curg. Chem., 63, 1—48 (1976).
5. Строго говоря, термин *рацемическая смесь* относится только к смесям соединений, каждое из которых находится в виде отдельной твердой фазы, но здесь и далее это выражение будет использоваться для любых эквимольных смесей энантиомерных молекул независимо от того, яв-

* См. также Номенклатурные правила ИЮПАК по химии, том 3, пункт 2.— М.: ВИНТИ, 1983. с. 5—118.— *Прим. перев.*

- ляется ли такая смесь жидкой, твердой, газообразной или представляет собой раствор.
6. Свойства и разделение рацематов рассматриваются в монографии: *Jacques, Collet, Wilen, Enantiomers, Racemates and Resolutions*, Wiley, New York, 1981.
 7. См. обсуждение в работе: *Wynberg, Lorand, J. Org. Chem.*, **46**, 2538 (1981), а также в ссылках, приведенных в данной статье.
 8. Интересный пример дан в работе: *Kumata, Furukawa, Fueno, Bull. Chem. Soc. Japan*, **43**, 3920 (1970).
 9. См., например: *Shriner, Adams, Marvel*, [1], pp. 291—301.
 10. *Krow, Hill, Chem. Commun.*, 1968, 430.
 11. Определение плоскости, центра и осей симметрии взято из работы: *Eliel, Elements of Stereochemistry*, [1], pp. 6, 7. См. также: *Lemière, Alder-wei-reldt, J. Org. Chem.*, **45**, 4175 (1980).
 12. *McCasland, Proskow, J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 4688 (1955).
 13. Соединения, в которых хиральность возникает благодаря замещению дейтерием или тритием, рассматриваются в обзорах: *Barth, Djerassi, Tetrahedron*, **24**, 4123—4142 (1981); *Arigoni, Eliel, Top. Stereochem.*, **4**, 127—243 (1969); *Verbitt, Prog. Phys. Org. Chem.*, **7**, 51—127 (1970).
 14. *Streitwieser, Schaeffer, J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 5597 (1956).
 15. Оптическая активность парафинов рассматривается в работе: *Brewster, Tetrahedron*, **30**, 1807 (1874).
 16. *Wynberg, Hekkert, Houbiers, Bosch, J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 2635 (1965); *Wynberg, Hulshof, Tetrahedron*, **30**, 1775 (1974); *Ten Hoeve, Wynberg, J. Org. Chem.*, **45**, 2754 (1980).
 17. Соединения с асимметрическими атомами, отличными от углерода, рассматриваются в обзорах: *Aylett, Prog. Stereochem.*, **4**, 213—271 (1969); *Belloli, J. Chem. Educ.*, **46**, 640 (1969); *Соколов, Рейтов.*— Усп. хим., 1965, **34**, с. 3—26.
 - 17а. Стереохимия соединений кремния обсуждается в обзоре: *Corrui, Guérin, Moreau, Top. Stereochem.*, **15**, 43—198 (1984).
 18. Стереохимия соединений олова и германия обсуждается в обзорах: *Gielen, Top. Curr. Chem.*, **104**, 57—105 (1982); *Top. Stereochem.*, **12**, 217—251 (1981).
 19. *Stirling, J. Chem. Soc.*, 1963, 5741; *Sabol, Andersen, J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 3603 (1969); *Annunziata, Cinquini, Colonna, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1972, 2057.
 20. По стереохимии соединений трехвалентного азота см. работу: *Raban, Greenblatt*, in: *Patai, The Stereochemistry of Functional Groups, Supplement F*, pt. 1, pp. 53—83, Wiley, New York, 1982.
 21. Механизмы пирамидальной инверсии и влияние на них структуры соединения обсуждаются в обзорах: *Lambert, Top. Stereochem.*, **6**, 19—105 (1971); *Rauk, Allen, Mislow, Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **9**, 400—414 (1970) [*Angew. Chem.*, **82**, 453—468]; *Lehn, Fortschr. Chem. Forsch.*, **15**, 311—377 (1970); *Mislow, Pure Appl. Chem.*, **25**, 549—562 (1968).
 22. См., например: *Andose, Lehn, Mislow, Wagner, J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 4050 (1970); *Stackhouse, Baechler, Mislow, Tetrahedron Lett.*, 1971, 3437, 3441.
 23. *Brois, J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 506, 508 (1968). См. также: *Lehn, Wagner, Chem. Commun.*, 1968, 148; *Felix, Eschenmoser, Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **7**, 224 (1968) [*Angew. Chem.*, **80**, 197]; *Костяновский, Самойлова, Червин.*— Изв. АН СССР, сер. хим., 1968, с. 2845; *Tetrahedron Lett.*, 1969, 719; *Kostyanovskii, Markov, Gella, Tetrahedron Lett.*, 1972, 1301. См. также обзор: *Brois, Trans. N. Y. Acad. Sci.*, **31**, 931—951 (1969).
 24. *Boyd, Tetrahedron Lett.*, 1968, 4561; *Boyd, Graham, J. Chem. Soc. (C)*, 1969, 2648; *Montanari, Moretti, Torre, Chem. Commun.*, 1968, 1694; 1969, 1086. См. также: *Mannschreck, Linss, Seitz, Liebigs Ann. Chem.*, 727, 224 (1969);

- Brückner, Forni, Moretti, Torre*, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1982, 1218. Оксазиридины рассматриваются в обзоре: *Schmitz*, Adv. Heterocycl. Chem., 24, 63—107 (1979).
25. *Rudchenko, Dyachenko, Zolotoi, Atovmjan, Chervin, Kostyanovskii*, Tetrahedron, 38, 961 (1982) и ссылки, приведенные в этой работе. См. также: *Mannschreck, Radeglia, Gründemann, Ohme*, Chem. Ber., 100, 1778 (1967).
26. *Müller, Eschenmoser*, Helv. Chim. Acta, 52, 1823 (1969); *Dobler, Dunitz, Hawley*, Helv. Chim. Acta, 52, 1831 (1969).
27. *Kostyanovskii, Rudchenko, Shtamburg, Chervin, Nasibov*, Tetrahedron, 37, 4245 (1981); *Костяновский, Рудченко*. — ДАН СССР, 1982, 263, с. 897.
28. *Prelog, Wieland*, Helv. Chim. Acta, 27, 1127 (1944).
29. См. обзоры: *Ямбушев, Савин*. — Усп. хим., 1979, 48, с. 1093—1118; *Galagher, Jenkins*, Top. Stereochem., 3, 1—96 (1968); *Horner*, Pure Appl. Chem., 9, 225—244 (1964); *Камай, Усачева*. — Усп. хим., 1966, 35, с. 1404—1429.
30. *Horner, Fuchs*, Tetrahedron Lett., 1962, 203.
- 30a. *Abbott, Jones, Weinman, Knowles*, J. Am. Chem. Soc., 100, 2558 (1978); *Cullis, Lowe*, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1978, 512. См. обзор: *Lowe*, Acc. Chem. Res., 16, 244—251 (1983).
31. Хиральные сероорганические соединения описаны в обзорах: *Mikołajczyk, Drabowicz*, Top. Stereochem., 13, 333—468 (1982); *Andersen*, in: *Stirling, The Chemistry of the Sulphonium Group*, pt. 1, pp. 229—312, Wiley, New York, 1981.
32. *Andersen, Colonna, Stirling*, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1973, 645.
33. *Hamill, McKervey*, Chem. Commun., 1969, 864; *Applequist, Rivers, Applequist*, J. Am. Chem. Soc., 91, 5705 (1969).
34. Если два кольца в дифениле связаны мостиком, вращение невозможно; такие соединения рассматриваются в обзоре: *Hall*, Prog. Stereochem., 4, 1—42 (1969).
- 34a. См. обзор: *Ōki*, Top. Stereochem., 14, 1—81 (1983).
35. *Patterson, Adams*, J. Am. Chem. Soc., 57, 762 (1935).
36. *Stoughton, Adams*, J. Am. Chem. Soc., 54, 4426 (1932).
37. О хиральности алленов см.: *Runge*, in: *Landor, The Chemistry of the Allenes*, vol. 3, pp. 579—678, Academic Press, New York, 1982; in: *Patai, The Chemistry of Ketenes, Allenes, and Related Compounds*, pt. 1, pp. 99—154, Wiley, New York, 1980; *Rossi, Diversi*, Synthesis, 1973, 25—36.
38. *Nakagawa, Shingu, Naemura*, Tetrahedron Lett., 1961, 802.
39. *Newman, Lednicer*, J. Am. Chem. Soc., 78, 4765 (1956). Получены также оптически активные гептагелицены и высшие гелицены, см.: *Flammang-Barbieux, Nasielski, Martin*, Tetrahedron Lett., 1967, 743; *Martin, Morren, Schurter*, Tetrahedron Lett., 1969, 3683; *Martin, Baes*, Tetrahedron, 31, 2135 (1975); *Bernstein, Calvin, Buchardt*, J. Am. Chem. Soc., 94, 494 (1972); 95, 527 (1973); *Martin, Libert*, J. Chem. Res., Synop., 1980, 130. Стерические затруднения достаточно велики уже в пентагелицене, который тоже является хиральным, см.: *Goedicke, Stegemeyer*, Tetrahedron Lett., 1970, 937; *Bestmann, Roth*, Chem. Ber., 107, 2923 (1974).
40. Гелицены рассматриваются в обзоре: *Martin*, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 13, 649—660 (1974) [Angew. Chem., 86, 727—738].
41. *Cope, Ganellin, Johnson, Van Auken, Winkler*, J. Am. Chem. Soc., 85, 3276 (1963). См. также: *Levin, Hoffmann*, J. Am. Chem. Soc., 94, 3446 (1972).
42. *Blomquist, Stahl, Meinwald, Smith*, J. Org. Chem., 26, 1687 (1961).
43. Стереохимия металлоенов обсуждается в обзорах: *Schlögl*, Top. Stereochem., 1, 39—91 (1967); *Pure Appl. Chem.*, 23, 413—432 (1970).
44. Подобные комплексы рассмотрены в обзоре: *Païaro*, Organomet. Chem. Rev., Sect. A, 6, 319—335 (1970).

45. *Paiano, Palumbo, Musco, Panunzi*, *Tetrahedron Lett.*, 1965, 1067. См. также: *Paiano, Panunzi*, *J. Am. Chem. Soc.*, 86, 5148 (1964).
46. *Paquette, Gardlik, Johnson, McCullough*, *J. Am. Chem. Soc.*, 102, 5026 (1980).
- 46a. *Hayes, Nagumo, Blount, Mislow*, *J. Am. Chem. Soc.*, 102, 2773 (1980); *Okamoto, Yashima, Hatada, Mislow*, *J. Org. Chem.*, 49, 557 (1984).
47. *Walba, Richards, Haltiwanger*, *J. Am. Chem. Soc.*, 104, 3219 (1982).
48. *Frisch, Wasserman*, *J. Am. Chem. Soc.*, 83, 3789 (1961).
49. Стереохимии этих соединений посвящена монография: *Schill, Catenanes, Rotaxanes, and Knots*, pp. 11—18, Academic Press, New York, 1971 (есть русский перевод: *Шилл Г. Катенаны, ротаксаны и узлы*. Пер. с англ. — М.: Мир, 1973).
50. Имеется, однако, исключение из этого правила. В редких случаях рацемические смеси могут кристаллизоваться из раствора таким образом, что все (+)-изомеры образуют один кристалл, а (—)-изомеры — другой. Если при этом один вид кристаллов образуется раньше другого, то быстрым фильтрованием можно получить оптически активное вещество, см.: *Pincock, Wilson*, *J. Chem. Educ.*, 50, 455 (1973).
51. В настоящее время не рекомендуется использовать для обозначения конфигурационных рядов строчные буквы *d* и *l*, так как одни авторы обозначают ими вращение, а другие — конфигурацию. Однако для обозначения рацемических смесей символ *dl* сохраняется, поскольку в этом случае он однозначен.
52. Перечень абсолютных конфигураций для нескольких тысяч соединений, обозначенных главным образом символами (*R*) и (*S*), а не *p* и *l*, со ссылками на первоисточники см. в работах: *Klyne, Buckingham*, *Atlas of Stereochemistry*, 2nd ed., 2 vols., Oxford University Press, New York, 1978; *Jacques, Gros, Bourcier, Brienne, Toullec*, *Absolute Configurations* (vol. 4 of *Kagan, Stereochemistry*), Georg Thieme Publishers, 1977.
53. *Bijvoet, Peerdeman, van Bommel*, *Nature*, 168, 271 (1951). Перечень органических структур, абсолютная конфигурация которых установлена этим методом, можно найти в работах: *Allen, Rogers*, *Chem. Commun.*, 1966, 838; *Allen, Nield, Rogers*, *Chem. Commun.*, 1968, 308; 1969, 452; *Nield, Rogers, Allen*, *J. Chem. Soc. (C)*, 1970, 2340.
54. Описание этой системы и наборов правил последовательности см. в [2]; *Cahn, Ingold, Prelog*, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 5, 385—415 (1966) [*Angew. Chem.*, 78, 413—447]; *Cahn*, *J. Chem. Educ.*, 41, 116 (1964); *Fernelius, Loening, Adams*, *J. Chem. Educ.*, 51, 735 (1974). См. также: *Prelog, Helmchen*, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 21, 567—583 (1982) [*Angew. Chem.*, 94, 614—631].
55. Обсуждение этих правил, а также обзор методов установления конфигурации хиральных соединений, не содержащих хиральных атомов, см.: *Krow*, *Top. Stereochem.*, 5, 31—68 (1970).
56. См. монографии: *Kagan, Determination of Configuration by Chemical Methods* (vol. 3 of *Kagan, Stereochemistry*), Georg Thieme Publishers; Stuttgart, 1977. См. также обзоры: *Brewster*, in: *Bentley, Kirby*, *Elucidation of Organic Structures by Physical and Chemical Methods*, 2nd ed, (vol. 4 of *Weissberger, Techniques of Chemistry*), pt. 3, pp. 1—249, Wiley, New York, 1972; *Klyne, Scopes*, *Prog. Stereochem.*, 4, 97—166 (1969); *Schlenk*, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 4, 139—145 (1965) [*Angew. Chem.*, 77, 161—168].
57. Исключение составляет рентгеноструктурный метод Бейво.
58. Монографии и обзоры по дисперсии оптического вращения см. в [140].
59. Более пространное, но не теоретическое обсуждение см.: *Eliel*, *Stereochemistry of Carbon Compounds*, [1], pp. 398—412; *Wheland*, [1], pp. 204—211. Теоретическое обоснование дается в работах: *Caldwell, Eyring*, *The Theory of Optical Activity*, Wiley, New York, 1971; *Kauzmann*, *Quan-*

- tum Chemistry, pp. 616—635, Academic Press, New York, 1957 (есть русский перевод: *Козман У.* Введение в квантовую химию. Пер. с англ.— М.: Мир, 1960; *Buckingham, Stiles*, Acc. Chem. Res., 7, 258—264 (1974); *Mason*, Q. Res., Chem. Soc., 17, 20—66 (1963).
60. *Brewster*, Top. Stereochem., 2, 1—72 (1967); J. Am. Chem. Soc., 81, 5475, 5483, 5493 (1959); *Davis, Jensen*, J. Org. Chem., 35, 3410 (1970); *Jullien; Requin, Stahl-Larivière*, Nouveau J. Chim., 3, 91 (1979). См. также: *Appelquist*, J. Am. Chem. Soc., 95, 8255, 8258 (1973).
61. Пригодный для расчета на ЭВМ метод вывода всех стереоизомеров, соответствующих данной эмпирической формуле, см. в работах: *Nourse, Carhart, Smith, Djerassi*, J. Am. Chem. Soc., 101, 1216 (1979); 102, 6289 (1980).
62. Более общие методы обозначения диастереомеров см.: *Carey, Kuehne*, J. Org. Chem., 47, 3811 (1982); *Seebach, Prelog*, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 21, 654—660 (1982) [Angew. Chem., 94, 696—702].
63. См. монографии: *Morrison, Mosher*, Asymmetric Organic Reactions, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N. J., 1971, paperback reprint, American Chemical Society, Washington, 1976; *Izumi, Tai*, [1]. См. обзоры: *Schöllkopf*, Top. Curr. Chem., 109, 65—84 (1983); *Quinkert, Stark*, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 22, 637—655 (1983) [Angew. Chem., 95, 651—669]; *Tramontini*, Synthesis, 1982, 605—644; *Drauz, Kleeman, Martens*, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 21, 584—608 (1982) [Angew. Chem., 94, 590—613]; *Wynberg*, Recl. J. Neth. Chem. Soc., 100, 393—399 (1981); *Bartlett*, Tetrahedron, 36, 2—72 (1980); *ApSimon, Seguin*, Tetrahedron, 35, 2797—2842 (1979); *Valentine, Scott*, Synthesis, 1978, 329—356; *Scott, Valentine*, Science, 184, 943—952 (1974); *Kagan, Fiaud*, Top. Stereochem., 10, 175—285 (1978); *ApSimon*, in: Bentley, Kirby, [56], pp. 251—408; *Boyd, McKervoy*, Q. Rev., Chem. Soc., 22, 95—122 (1968); *Goldberg*, Sel. Org. Transform., 1, 363—394; *Клабуновский, Левитина*.—Усп. хим., 1970, 39, с. 2154—2186; *Inch*, Synthesis, 1970, 466—473; *Mathieu, Weill-Raynal*, Bull. Soc. Chim. France, 1968, 1211—1244; *Amariglio, Amariglio, Duval*, Ann. Chim. (Paris), [14], 3, 5—25 (1968); *Pracejus*, Fortschr. Chem. Forsch. 8, 493—553 (1967); *Velluz, Valls, Mathieu*, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 6, 778—789 (1967) [Angew. Chem., 79, 774—785]. Асимметрический синтез с помощью реакций в хиральных кристаллах обсуждается в обзоре: *Green, Lahav, Rabinovich*, Acc. Chem. Res., 12, 191—197 (1979).
64. *Cram, Elhafez*, J. Am. Chem. Soc., 74, 5828 (1952); *Cram, Kopecky*, J. Am. Chem. Soc., 81, 2748 (1959); *Leitereg, Cram*, J. Am. Chem. Soc., 90, 4019 (1968). См. также обзор [4] в гл. 16 и обсуждение в работах: *Eliel*, Stereochemistry of Carbon Compounds, [1], pp. 68—74; *Salem*, J. Am. Chem. Soc., 95, 94—101 (1973); *Anh*, Top. Curr. Chem., 88, 145—162 (1980), pp. 151—161.
65. Примеры и ссылки на более ранние работы см.: *Eliel, Koskimies, Lohri*, J. Am. Chem. Soc., 100, 1614 (1978); *Still, McDonald*, Tetrahedron Lett., 1980, 1031; *Stiill, Schneider*, Tetrahedron Lett., 1980, 1035.
66. См., например: *Horeau*, Tetrahedron Lett., 1961, 506; *Weidmann, Horeau*, Bull. Soc. Chim. France, 1967, 117; *Marquet, Horeau*, Bull. Soc. Chim. France, 1967, 124; *Brockmann, Risch*, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 13, 664 (1974) [Angew. Chem., 86, 707].
67. *Birtwistle, Lee, Morrison, Sanderson, Mosher*, J. Org. Chem., 29, 37 (1964). Асимметрическое восстановление рассматривается в обзорах: *Morrison*, Surv. Prog. Chem., 3, 147—182 (1966); *Yamada, Koga*, Sel. Org. Transform., 1, 1—33 (1970); [202]; [203] в гл. 15.
68. См. обзор: *Bosnich, Fryzuk*, Top. Stereochem., 12, 119—154 (1981).
69. *Vineyard, Knowles, Sabacky, Bachman, Weinkauff*, J. Am. Chem. Soc., 99, 5946 (1977); *Fryzuk, Bosnich*, J. Am. Chem. Soc., 100, 5491 (1978).

70. См. обзор: *Hayashi, Kumada*, Acc. Chem. Res., 15, 395—401 (1982). Другой пример приведен в работе [609] в гл. 16.
71. *Wheland*, [1], p. 323.
72. См. примеры в работах: *Blomberg, Coops*, Recl. Trav. Chim. Pays-Bas, 83, 1083 (1964); *Inch, Lewis, Sainsbury, Sellers*, Tetrahedron Lett., 1969, 3657; *Jalander, Strandberg*, Acta Chem. Scand., B37, 15 (1983). См. также: *Seebach, Kalinowski, Langer, Grass, Wilka*, Org. Synth., 61, 24.
73. См. обзор: *Buchardt*, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 13, 179—185 (1974) [Angew. Chem., 86, 222].
74. См., например: *Moradpour, Nicoud, Balavoine, Kagan, Tsoucaris*, J. Am. Chem. Soc., 93, 2353 (1971); *Bernstein, Calvin, Buchardt*, J. Am. Chem. Soc., 94, 494 (1972); 95, 527 (1973); Tetrahedron Lett., 1972, 2195; *Nicoud, Kagan*, Isr. J. Chem., 15, 78 (1977).
75. См. монографию [6] в данной главе, а также обзоры: *Wilen, Collet, Jacques*, Tetrahedron, 33, 2725—2736 (1977); *Wilen*, Top. Stereochem., 6, 107—176 (1971); *Boyle*, Q. Rev., Chem. Soc., 25, 323—341 (1971); *Buss, Vermeulen*, Ind. Eng. Chem., 60, (8), 12—28 (August 1968).
76. Сравнительная оценка методов, используемых для разделения соединений определенных типов, дается в работах: *Boyle*, [75]; *Eliel*, Stereochemistry of Carbon Compounds, [1], pp. 49—63.
77. Обширный перечень реагентов, использованных для этой цели, а также список разделенных соединений приведен в работе: *Wilen*, Tables of Resolving Agents and Optical Resolutions, University of Notre Dame Press, Notre Dame, Ind., 1972.
78. Разделение спиртов описано в обзоре: *Кляцицкий, Швец.*—Усп. хим., 1972, 41, с. 1315—1334.
79. См.: *Schlenk*, Liebigs Ann. Chem., 1973, 1145, 1156, 1179, 1195. Аналогичным образом можно использовать комплексы включения три-о-тимотида, см.: *Arad-Yellin, Green, Knossow, Tsoucaris*, J. Am. Chem. Soc., 105, 4561 (1983).
80. См., например: *Kyba, Koga, Sousa, Siegel, Cram*, J. Am. Chem. Soc., 95, 2692 (1973); *Sogah, Cram*, J. Am. Chem. Soc., 101, 3035 (1979); *Lingenfelter, Helgeson, Cram*, J. Org. Chem., 46, 393 (1981); *Pearson, Leigh, Sutherland*, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, 1979, 3113; *Bussman, Lehn, Oesch, Plumerè, Simon*, Helv. Chim. Acta, 64, 657 (1981); *Davidson, Bradshaw, Jones, Dalley, Christensen, Izatt, Morin, Grant*, J. Org. Chem., 49, 353 (1984). См. также: *Toda, Tanaka, Omata, Nakamura, Oshima*, J. Am. Chem. Soc., 105, 5151 (1983). См. обзоры: *Stoddart*, Prog. Macrocyclic Chem., 2, 173—250, (1981); *Cram et al.*, Pure Appl. Chem., 43, 327—349 (1975); *Cram, Cram*, Science, 183, 803—809 (1974).
81. См. [41], а также обзор: *Tsuji*, Adv. Org. Chem., 6, 109—255 (1969), pp. 220—227.
82. См., например: *Casanova, Corey*, Chem. Ind. (London), 1961, 1664; *Gil-Av, Nurok*, Proc. Chem. Soc., 1962, 146; *Gault, Felkin*, Bull. Soc. Chim. France, 1965, 742; *Gil-Av, Charles, Fischer*, J. Chromatogr., 17, 408 (1965); *Vitt, Saparovskaya, Gudkova, Belikov*, Tetrahedron Lett., 1965, 2575; *Westley, Halpern, Karger*, Anal. Chem., 40, 2046 (1968); *Pereira, Halpern*, Aust. J. Chem., 25, 667 (1972); *Kawa, Yamaguchi, Ishikawa*, Chem. Lett., 1982, 745. См. также обзор: *Karger*, Anal. Chem., 39, (8), 24A—50A, (July 1967).
83. См., например: *Pirkle, Hoekstra*, J. Org. Chem., 39, 3904 (1974); *Pirkle, Hauske*, J. Org. Chem., 42, 1839 (1977); *Helmchen, Nill*, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 18, 65 (1979) [Angew. Chem., 91, 66]; *Meyers, Slade, Smith, Mihelich, Hershenson, Liang*, J. Org. Chem., 44, 2247 (1979); *Goldman, Kustanovich, Weinstein, Tishbee, Gil-Av*, J. Am. Chem. Soc., 104, 1093 (1982).
- 83a. *Weinstein*, Tetrahedron Lett., 25, 985 (1984).

84. См. обзоры: *Blaschke*, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **19**, 13—24 (1980) [*Angew. Chem.*, **92**, 14—25]; *Рогожин, Даванков.*—Усп. хим., 1968, **37**, с. 1327—1347; *Karger*, [82].
85. *Ohara, Fujita, Kwan*, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **35**, 2049 (1962); *Ohara, Ohta, Kwan*, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **37**, 76 (1964). См. также: *Blaschke, Donow*, *Chem. Ber.*, **108**, 2792 (1975); *Hess, Burger, Musso*, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **17**, 612 (1978) [*Angew. Chem.*, **90**, 645].
86. См., например: *Gil-Av, Feibush, Charles-Sigler*, *Tetrahedron Lett.*, 1966, 1009; *Gil-Av, Tishbee, Hare*, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 5115 (1980); *Hesse, Hagel, Liebig's Ann. Chem.*, 1976, 996; *König, Sievers, Schulze*, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **19**, 910 (1980) [*Angew. Chem.*, **92**, 935]; *Dobashi, Oka, Hara*, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 7122 (1980); *Okamoto, Honda, Okamoto, Yuki, Murata, Noyori, Takaya*, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 6971 (1981); *Pirkle, Finn*, *J. Org. Chem.*, **47**, 4037 (1982); *Schlögl, Windhalm*, *Chem. Ber.*, **115**, 3042 (1982); *Schurig, Bürkle*, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 7573 (1982); *Schurig, Weber*, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **22**, 772 (1983) [*Angew. Chem.*, **95**, 797].
- 86a. См., например: *Pirkle, Welch*, *J. Org. Chem.*, **49**, 138 (1984).
87. См. обзоры: *Collet, Brienne, Jacques*, *Chem. Rev.*, **80**, 215—230 (1980); *Bull. Soc. Chim. France*, 1972, 127—142; 1977, 494—498. См. также обсуждение в работе: *Curtin, Paul*, *Chem. Rev.*, **81**, 525—541 (1981), pp. 535—536.
88. Кроме этого метода разделения Пастер открыл также метод превращения в диастереомеры с разделением их дробной кристаллизацией и метод биохимического разделения.
89. Это пример получения оптически активных форм из неактивных веществ. Можно, однако, возразить, что для того, чтобы пользоваться пинцетом, нужен оптически активный исследователь. Вероятно, гипотетический человек, состоящий целиком из оптически неактивных молекул, был бы не способен различить лево- и правовращающие кристаллы.
90. Методы внесения затравки в растворы рассматриваются в обзоре: *Secor*, *Chem. Rev.*, **63**, 297 (1963).
91. *Martin et al.*, [39]. См. также: *Wynberg, Groen*, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 5339 (1968).
92. *Wilson, Pincock*, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 1474 (1975); *Kress, Duesler, Etter, Paul, Curtin*, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 7709 (1975). См. также: *Lu, Pincock*, *J. Org. Chem.*, **43**, 601 (1978). Обсуждение и другие примеры см.: *Agranat, Perlmutter-Hayman, Tapuhi*, *Nouveau J. Chem.*, **2**, 183 (1978).
- 92a. *Addadi, Weinstein, Gati, Weissbuch, Lahav*, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 4610 (1982). См. также: *Weissbuch, Addadi, Berkovitch-Yellin, Gati, Weinstein, Lahav, Leiserowitz*, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 6615 (1983).
93. См., например: *Meurling*, *Chem. Scr.*, **6**, 92 (1974); *Meurling, Bergson*, *Chem. Scr.*, **6**, 104 (1974); *Martin, Woodard, Katsuki, Yamada, Ikeda, Sharpless*, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 6237 (1981), а также ссылки, приведенные в этих статьях.
94. *Brown, Ayyangar, Zweifel*, *J. Am. Soc.*, **86**, 397 (1964).
95. См. обзор: *Raban, Mislow*, *Top. Stereochem.*, **2**, 199—230 (1967).
96. Если образец состоит на 80 % из (+)-изомера и на 20 % из (—)-изомера, последний компенсирует вращение равного количества (+)-изомера, поэтому смесь ведет себя так, как если бы она содержала 60 % (+)-изомера и 40 % неактивного вещества. Вращение должно составлять 60 % от 80°, т. е. 48°. Однако подобный расчет неприменим к случаям, когда $[\alpha]$ зависит от концентрации (разд. 4.1), см.: *Horeau*, *Tetrahedron Lett.*, 1969, 2131.
97. *Raban, Mislow*, *Tetrahedron Lett.*, 1965, 4249; 1966, 3961; *Gerlach*, *Helv. Chim. Acta*, **49**, 2481 (1966); *Dale, Dull, Mosher*, *J. Org. Chem.*, **34**, 2543 (1969); *Jacobus, Jones*, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 4583 (1970); *Bax-*

- ter, Richards*, *Tetrahedron Lett.*, 1972, 3357; *Jacobus, Raban*, *J. Chem. Educ.*, 46, 351 (1969). См. также [95].
98. Хотя ЯМР-спектры энантиомеров идентичны, спектр одного энантиомера может отличаться от спектра рацемической смеси даже в растворе, см.: *Williams, Pitcher, Bommer, Gutzwiller, Uskoković*, *J. Am. Chem. Soc.*, 91, 1871 (1969).
99. См. [95], pp. 216—218. Получение нужных производных с помощью других хиральных агентов описано в работах: *Kalyanam, Lightner*, *Tetrahedron Lett.*, 1979, 415; *Pirkle, Simmons*, *J. Org. Chem.*, 46, 3239 (1981).
100. *Niemstra, Wynberg*, *Tetrahedron Lett.*, 1977, 2183.
101. ЯМР-спектры хиральных сольватирующих агентов приведены в обзоре: *Pirkle, Hoover*, *Top. Stereochem.*, 13, 263—331 (1982).
102. *Whitesides, Lewis*, *J. Am. Chem. Soc.*, 92, 6979 (1970); 93, 5914 (1971). Хиральные лантаноиды, используемые в качестве сдвигающих реагентов, рассматриваются в обзоре: *Sullivan*, *Top. Stereochem.*, 10, 287—329 (1978).
103. *Charles, Fischer, Gil-Av*, *Isr. J. Chem.*, 1, 234 (1963); *Halpern, Westley*, *Chem. Commun.*, 1965, 246; *Vitt, Saparovskaya, Gudkova, Belikov*, *Tetrahedron Lett.*, 1965, 2575; *Guetté, Horeau*, *Tetrahedron Lett.*, 1965, 3049; *Westley, Halpern*, *J. Org. Chem.*, 33, 3978 (1968).
104. *Eberhardt, Glotzmann, Lehner, Schlögl*, *Tetrahedron Lett.*, 1974, 4365.
105. *Schurig, Koppenhöfer, Bürkle*, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 17, 937 (1978) [*Angew. Chem.*, 90, 993]; *Mannschreck, Mintas, Becher, Stühler*, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 19, 469 (1980) [*Angew. Chem.*, 92, 490].
106. См. также: *Leitich*, *Tetrahedron Lett.*, 1978, 3589; *Hill, Zens, Jacobus*, *J. Am. Chem. Soc.*, 101, 7090 (1979).
107. *Berson, Ben-Efraim*, *J. Am. Chem. Soc.*, 81, 4083 (1959).
108. *Horeau*, *J. Am. Chem. Soc.*, 86, 3171 (1964); *Bull. Soc. Chim. France*, 1964, 2673; *Horeau, Guetté, Weidmann*, *Bull. Soc. Chim. France*, 1966, 3513.
109. *Eaton*, *Chem. Phys. Lett.*, 8, 251 (1971); *Schippers, Dekkers*, *Tetrahedron*, 38, 2089 (1982).
110. Первоначально *цис*—*транс*-изомерию называли *геометрической изомерией*.
111. См. обзор: *Crombie*, *Q. Rev., Chem. Soc.*, 6, 101—140 (1952).
112. Полное описание системы см. [2].
113. Изомеризация вокруг связей C=N обсуждается в книге: *Patai*, *The Chemistry of Carbon-Nitrogen Double Bond*, Interscience, New York, 1970. См. статьи: *McCarty*, pp. 363—464 (pp. 364—408), *Wettermark* pp. 565—596 (pp. 574—582).
114. *King, Durst*, *Can. J. Chem.*, 44, 819 (1966).
115. Это правило неприменимо к алленам, в которых вообще отсутствует *цис*—*транс*-изомерия (разд. 4.2).
116. *Cope, Moore, Moore*, *J. Am. Chem. Soc.*, 81, 3153 (1959).
117. *Mannschreck*, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 4, 985 (1965) [*Angew. Chem.*, 77, 1032]. См. также: *Toldy, Radics*, *Tetrahedron Lett.*, 1966, 4753; *Völter, Helmchen*, *Tetrahedron Lett.*, 1978, 1251; *Walter, Hühnerfuss*, *Tetrahedron Lett.*, 1981, 2147.
118. Более подробное обсуждение со ссылками на примеры см.: *Bingham*, *J. Am. Chem. Soc.*, 98, 535 (1976).
119. Причины такого допущения обсуждаются в работе: *Leonard, Hammond, Simmons*, *J. Am. Chem. Soc.*, 97, 5052 (1975).
120. *Meinwald, Tufariello, Hurst*, *J. Org. Chem.*, 29, 2914 (1964).
121. *Paukstelis, Kao*, *J. Am. Chem. Soc.*, 94, 4783 (1972). Другие примеры приводятся в статье: *Gassman, Bonser*, *J. Am. Chem. Soc.*, 105, 667 (1983).

122. Corbally, Perkins, Carson, Laye, Steele, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1978, 778.
123. Simmons, Park, J. Am. Chem. Soc., 90, 2428 (1968); Park, Simmons, J. Am. Chem. Soc., 90, 2429, 2431 (1968); Simmons, Park, Uyeda, Habibi, Trans. N. Y. Acad. Sci., 32, 521 (1970). См. также: Dietrich, Lehn, Sauvage, Tetrahedron Lett., 1969, 2885, 2889; Tetrahedron, 29, 1647 (1973); Dietrich, Lehn, Sauvage, Blanzat, Tetrahedron, 29, 1629 (1973).
- 123a. См. обзор: Pierre, Baret, Bull. Soc. Chim. France, 1983, 11-367 — 11-380.
124. Alder, Moss, Sessions, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1983, 997, 1000; Alder, Orpen, Sessions, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1983, 999. См. также: Dietrich, Guilhem, Lehn, Pascard, Sonveaux, Helv. Chim. Acta, 67, 91 (1984).
- 124a. Park, Simmons, J. Am. Chem. Soc., 94, 7184 (1972); Gassman, Thummel, J. Am. Chem. Soc., 94, 7183 (1972); Gassman, Hoye, J. Am. Chem. Soc., 103, 215 (1981). См. также: Haines, Karntaig, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, 1979, 2577.
125. Эти термины ввел Мислоу. Подробное обсуждение вопроса см. в работах: Eliel, Top. Curr. Chem., 105, 1—76 (1982); J. Chem. Educ., 57, 52 (1980); Mislou, Raban, Top. Stereochem., 1, 1—38 (1967). См. также: Ault, J. Chem. Educ., 51, 729 (1974); Kaloustian, Kaloustian, J. Chem. Educ., 52, 56 (1975); Jennings, Chem. Rev., 75, 307—322 (1975).
126. Если Y сам является хиральной группой, это утверждение справедливо только при условии, что обе группы Y имеют одинаковую конфигурацию.
127. Примеры неферментативных реакций см. в работе: Job, Bruice, J. Am. Chem. Soc., 96, 809 (1974).
128. Описание соответствующих экспериментов см.: Evans, Slotin, J. Biol. Chem., 141, 439 (1941); Wood, Werkman, Hemingway, Nier, J. Biol. Chem., 142, 31 (1942), Корректная интерпретация результатов дана в работе: Ogston, Nature, 162, 963 (1948). Обсуждение см. в работах: Hirschmann, in: Florkin, Stoltz, Comprehensive Biochemistry, vol. 12, pp. 236—260, Elsevier, Amsterdam, 1964; Cornforth, Tetrahedron, 30, 1515 (1974); Vennesland, Top. Curr. Chem., 48, 39—65 (1964); Eliel, Top. Curr. Chem., [125], pp. 5—7, 45—70.
129. Hanson, J. Am. Chem. Soc., 88, 2731 (1966); Hirschmann, Hanson, Tetrahedron, 30, 3649 (1974).
130. Pirkle, J. Am. Chem. Soc., 88, 1837 (1966); Burlingame, Pirkle, J. Am. Chem. Soc., 88, 4294 (1966); Pirkle, Burlingame, Tetrahedron Lett., 1967, 4039.
131. Изохронные и неизохронные ядра в спектрах ЯМР рассматриваются в обзоре: van Gorkom, Hall, Q. Rev., Chem. Soc., 22, 14—29 (1968). Обсуждение см. в статье: Silverstein, LaLonde, J. Chem. Educ., 57, 343 (1980).
132. См., например: Schiemenz, Rast, Tetrahedron Lett., 1971, 4685.
133. Eliel, J. Chem. Educ., 48, 163 (1971); 57, 52 (1980).
134. Общее обсуждение стереоселективных реакций, включая терминологию, см.: Eliel, Stereochemistry of Carbon Compounds [1], pp. 434—446. Возможности стереоконтроля некоторых реакций рассматриваются в обзоре: Bartlett, Tetrahedron, 36, 2—72 (1980).
135. В качестве учебных пособий по конформационному анализу можно рекомендовать: Eliel, Allinger, Angyal, Morrison, Conformational Analysis, Interscience, New York, 1965 (есть русский перевод: Иллиел Э., Аллингер Н., Энжиал С., Моррисон Г. Конформационный анализ. Пер. с англ.— М.: Мир, 1969); Hanack, Conformation Theory, Academic Press, New York, 1965; Chiurdoglu, Conformational Analysis, Academic Press, New York, 1971. См. также обзоры: Dale, Top. Stereochem.,

- 9, 199—270, (1976); *Truax*, *Wieser*, Chem. Soc. Rev., 5, 411—429 (1976); *Eliel*, J. Chem. Educ., 52, 762—767 (1975); *Bastiansen*, *Seip*, *Boggs*, Perspect. Struct. Chem., 4, 60—165 (1971); *Law*, Angew. Chem., 73, 423—432 (1961). Соединения кислорода и серы см.: *Bushweller*, *Gianni*, in: *Patai*, The Chemistry of Functional Groups, Supplement E, pp. 215—278, Wiley, New York, 1980.
136. См. обзоры: *Lau*, Angew. Chem., 73, 423—432 (1961); *Eliel*, *Allinger*, *Angyal*, *Morrison*, [135], pp. 129—188.
137. Использование ЯМР-спектроскопии в конформационном анализе отражено в обзорах: *Anet*, *Anet*, in: *Nachod*, *Zuckerman*, Determination of Organic Structures by Physical Methods, vol. 3, pp. 343—420, Academic Press, New York, 1971; *Anderson*, Q. Rev., Chem. Soc., 19, 426—439 (1965); *Franklin*, *Felkamp*, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 4, 774—783 (1965) [Angew. Chem., 77, 798—807]; *Johnson*, Adv. Magn. Reson., 1, 33—102 (1965); *Kessler*, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 9, 219—235 (1970) [Angew. Chem., 82, 237—253]; *Иванова*, *Кугатова-Шемякина*.—Усп. хим. 1970, 39, с. 1095.
138. См. обзор: *Wilson*, Chem. Soc. Rev., 1, 293—318 (1972).
139. См. обзор: *Klessinger*, *Rademacher*, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 18, 826—837 (1979) [Angew. Chem., 91, 885—896].
140. См. монографии: *Kagan*, Determination of Configurations by Dipole Moments, CD, or ORD (vol. 2 of *Kagan*, Stereochemistry), Georg Thieme Publishers, Stuttgart, 1977; *Crabbé*, ORD and CD in Chemistry and Biochemistry, Academic Press, New York, 1972; Optical Rotatory Dispersion and Circular Dichroism in Organic Chemistry, Holden-Day, San Francisco, 1965; *Snatzke*, Optical Rotatory Dispersion and Circular Dichroism in Organic Chemistry, Sadtler Research Laboratories, Philadelphia, 1967; *Velluz*, *Légrand*, *Grosjean*, Optical Circular Dichroism, Academic Press, New York, 1965 (есть русский перевод: *Веллюз Л.*, *Легран М.*, *Грошан М.* Оптический круговой дихроизм. Пер. с англ.—М.: Мир, 1967); *Djerassi*, Optical Rotatory Dispersion, McGraw-Hill, New York, 1960 (есть русский перевод: *Джерасси К.* Дисперсия оптического вращения.⁴ Пер. с англ.—М.: ИЛ, 1962). См. обзоры: *Smith*, Chem. Rev., 83, 359—377 (1983); *Hakanesson*, in: *Patai*, The Chemistry of Acid Derivatives, pt. 1, pp. 67—120, Wiley, New York, 1979; *Hudec*, *Kirk*, Tetrahedron, 32, 2475—2506 (1976); *Schellman*, Chem. Rev., 75, 323—331 (1975); *Velluz*, *Légrand*, Bull. Soc. Chim. France, 1970, 1785—1795; *Barrett*, in: *Bentley*, *Kirby*, [56], pt. 1, pp. 515—610, 1972; *Snatzke*, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 7, 14—25 (1968) [Angew. Chem., 80, 15—26]; *Grabbé*, in: *Nachod*, *Zuckerman*, [137], vol. 3, pp. 133—205; *Grabbé*, *Klyne*, Tetrahedron, 23, 3449 (1967); *Crabbé*, Top. Stereochem., 1, 93—198 (1967); *Eyring*, *Liu*, *Caldwell*, Chem. Rev., 68, 525—540 (1968); *Djerassi*, Pure Appl. Chem., 2, 475—504 (1961); *Klyne*, Adv. Org. Chem., 1, 239—348 (1960); *Юфим*, *Кучеров*.—Усп. хим., 1962, 31, с. 474—489.
141. *Kessler*, *Zimmermann*, *Förster*, *Engel*, *Oepen*, *Sheldrick*, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 20, 1053 (1981) [Angew. Chem., 93, 1085].
142. *Lide*, J. Chem. Phys., 29, 1426 (1958); *Weiss*, *Leroi*, J. Chem. Phys., 48, 962 (1968); *Hirota*, *Saito*, *Endo*, J. Chem. Phys., 71, 1183 (1979).
143. Методы измерения величины барьеров, а также попытки объяснения их происхождения см. в обзоре: *Lowe*, Prog. Phys. Org. Chem., 6, 1—80 (1968). См. также другие обзоры по этой теме: *Oosterhoff*, Pure Appl. Chem., 25, 563—571 (1971); *Wyn-Jones*, *Pethrick*, Top. Stereochem., 5, 205—274 (1970); *Pethrick*, *Wyn-Jones*, Q. Rev., Chem. Soc., 23, 301—324 (1969); *Brier*, J. Mol. Struct., 6, 23—36 (1970); *Lowe*, Science, 179, 527—533 (1973).
- 143a. *Pitzer*, Acc. Chem. Res., 16, 207—210 (1983).

144. Конформационный анализ подобных систем обсуждается в работе: *Kingsbury*, J. Chem. Educ., 56, 431—437 (1979).
145. *Aroney, Izsak, Le Fèvre*, J. Chem. Soc., 1962; *Le Fèvre, Orr*, Aust. J. Chem., 17, 1098 (1964).
146. В самом бутане *анти*-форма также более устойчива, чем *гош*-форма, см.: *Schrumpf*, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 21, 146 (1982) [Angew. Chem., 94, 152].
147. *Wyn-Jones, Orville-Thomas*, J. Mol. Struct., 1, 79 (1967); *Buckley, Giguère, Yamamoto*, Can. J. Chem., 46, 2917 (1968); *Hagen, Hedberg*, J. Am. Chem. Soc., 95, 8263 (1973); *Davenport, Schwartz*, J. Mol. Struct., 50, 259 (1978).
148. *Klaboe, Nielsen*, J. Chem. Phys., 33, 1764 (1960); *Abraham, Kemp*, J. Chem. Soc. (B), 1971, 1240. *Bulthuis, van der Berg, MacLean*, J. Mol. Struct., 16, 11 (1973); *van Schaick, Geise, Mijlhoff, Renes*, J. Mol. Struct., 16, 23 (1973); *Friesen, Hedberg*, J. Am. Chem. Soc., 102, 3987 (1980); *Fernholt, Kveseth*, Acta Chem. Scand., Ser. A, 34, 163 (1980).
149. *Abraham, Monasterios*, Org. Magn. Reson., 5, 305 (1973).
150. Высказывалось предположение о том, что предпочтительность *гош*-конформации в этих молекулах служит примером более общего явления, известного как *гош*-эффект; он заключается в тенденции принимать такую структуру, которая допускает максимальное число *гош*-взаимодействий между соседними электронными парами или полярными связями. Этот эффект приписывают силам ядерно-электронного притяжения между группами или неподеленными парами, см.: *Wolfe, Rauk, Tel, Csizmadia*, J. Chem. Soc. (B), 1971, 136; *Wolfe*, Acc. Chem. Res., 5, 102—111 (1972); *Phillips, Wray*, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1973, 90; *Radom, Hehre, Pople*, J. Am. Chem. Soc., 94, 2371 (1972); *Зелфиров*. — ЖОрХ, 1974, 10, с. 1131; *Juaristi*, J. Chem. Educ., 56, 438 (1979).
151. *Griffith, Roberts*, Tetrahedron Lett., 1974, 3499.
152. *Kagarise*, J. Chem. Phys., 24, 300 (1956).
153. *Brown, Beagley*, J. Mol. Struct., 38, 167 (1977).
154. *Ritter, Hull, Cantow*, Tetrahedron Lett., 1978, 3093.
155. *Lunazzi, Macciantelli, Bernardi, Ingold*, J. Am. Chem. Soc., 99, 4573 (1977).
156. См. обзоры: *Karabatsos, Fenoglio*, Top. Stereochem., 5, 167—203 (1970). Сложные эфиры рассматриваются в обзоре: *Jones, Owen*, J. Mol. Struct., 18, 1—32 (1973). См. также *Schweizer, Dunitz*, Helv. Chim. Acta, 65, 1547 (1982); *Chakrabarti, Dunitz*, Helv. Chim. Acta, 65, 1555 (1982).
157. *Butcher, Wilson*, J. Chem. Phys., 40, 1671 (1964); *Allinger, Hickey*, J. Mol. Struct., 17, 233 (1973).
158. *Davidson, Allen*, J. Chem. Phys., 54, 2828 (1971).
159. См. обзоры: *Jensen, Bushweller*, Adv. Alicyclic Chem., 3, 139—194 (1971); *Robinson, Theobald*, Q. Rev., Chem. Soc., 21, 314—330 (1967); *Eliel*, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 4, 761—774 (1965) [Angew. Chem., 77, 784—797].
160. Углы C—C—C в циклогексане в действительности равны 111,5°, см.: *Davis, Hassel*, Acta Chem. Scand., 17, 1181 (1963); *Geise, Buys, Mijlhoff*, J. Mol. Struct., 9, 447 (1971); *Bastiansen, Fernholt, Seip, Kambara, Kuchitsu*, J. Mol. Struct., 18, 163 (1963); но это не выходит за пределы обычного тетраэдрического угла (см. разд. 1.11).
161. *Dunitz*, J. Chem. Educ., 47, 488 (1970).
162. Конформации, отличные от формы кресла, рассматриваются в обзорах: *Kellie, Riddell*, Top. Stereochem., 8, 225—269 (1974); *Balasubramanian*, Chem. Rev., 62, 591 (1962).
163. *Margrave, Frisch, Bautista, Clarke, Johnson*, J. Am. Chem. Soc., 85, 546 (1963); *Squillacote, Sheridan, Champan, Anet*, J. Am. Chem. Soc., 97, 3244 (1975).

164. *Jensen, Noyce, Sederholm, Berlin*, J. Am. Chem. Soc., **84**, 386 (1962); *Anet, Ahmad, Hall*, Proc. Chem. Soc., **1964**, 145; *Bovey, Hood, Anderson, Kornegay*, J. Chem. Phys., **41**, 2041 (1964); *Anet, Bourn*, J. Am. Chem. Soc., **89**, 760 (1967). См. также: *Strauss*, J. Chem. Educ., **48**, 221 (1971).
165. Взаимопревращения кресло — кресло см. в обзоре: *Anderson*, Top. Curr. Chem., **45**, 139—167 (1974).
166. *Jensen, Bushweller*, J. Am. Chem. Soc., **88**, 4279 (1966); **91**, 3223 (1969).
167. *Stolow*, J. Am. Chem. Soc., **83**, 2592 (1961); **86**, 2170 (1964); *Stolow, McDonagh, Bonaventura*, J. Am. Chem. Soc., **86**, 2165 (1964).
168. *Jensen, Gale*, J. Am. Chem. Soc., **81**, 6337 (1959).
169. *Anet, Krane, Kitching, Dodderel, Praeger*, Tetrahedron Lett., **1974**, 3255.
170. Если не оговорено особо, данные взяты из работы: *Jensen, Bushweller*, [159]. См. также [173].
171. См., например: *Ford, Allinger*, J. Org. Chem., **35**, 3178 (1970). Критический обзор методов, используемых для получения этих величин, см.: *Jensen, Bushweller*, [159].
172. *Atkinson, Hassel*, Acta Chem. Scand., **13**, 1737 (1959); *Abraham, Rosetti*, Tetrahedron Lett., **1972**, 4965.
173. *Schneider, Hoppen*, Tetrahedron Lett., **1974**, 579.
174. *Buchanan, Webb*, Tetrahedron Lett., **1983**, 4519.
175. *Eliel, Manoharan*, J. Org. Chem., **46**, 1959 (1981).
- 175a. *Kitching, Olszowy, Drew, Adcock*, J. Org. Chem., **47**, 5153 (1982).
176. *Booth, Everett*, J. Chem. Soc., Chem. Commun., **1976**, 278.
177. *Hirsch*, Top. Stereochem., **1**, 199—222 (1967).
178. *Hageman, Havinga*, Recl. Trav. Chim. Pays-Bas, **88**, 97 (1969); *Klaeboe*, Acta Chem. Scand., **25**, 695 (1971); *Abraham, Xodo, Cook, Cruz*, J. Chem. Soc., Perkin Trans. **2**, **1982**, 1503; см. также ссылки, приведенные в этих статьях. *транс*-1,2-Дифтороциклогексан преимущественно находится в конформации *ее*, см.: *Зефиоров, Самошин, Субботин, Сергеев*. — ЖОрХ, **1981**, **17**, с. 1462.
179. Эта идея была высказана в работе: *Winstein, Holness*, J. Am. Chem. Soc., **77**, 5562 (1955). Известно всего несколько соединений, в которых *трет*-бутильная группа занимает аксиальное положение; см., например: *Vierhapper*, Tetrahedron Lett., **1981**, 5161.
180. *Stolow*, J. Am. Chem. Soc., **81**, 5806 (1959).
181. См. обзор: *Johnson*, Chem. Rev., **68**, 375—413 (1968). См. также [135] и [159].
182. См. монографию: *Riddell*, The Conformational Analysis of Heterocyclic Compounds, Academic Press, New York, 1980, а также обзоры: *Eliel*, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., **11**, 739—750 (1972) [Angew. Chem., **84**, 779—791]; Pure Appl. Chem., **25**, 509—525 (1971); Acc. Chem. Res., **3**, 1—8 (1970); *Lambert*, Acc. Chem. Res., **4**, 87—94 (1971); *Romers, Allona, Buys, Havinga*, Top. Stereochem., **4**, 39—97 (1969); *Bushweller, Gianni*, [135], pp. 232—274.
183. Эти факторы обсуждаются в работе: *Eliel*, [182].
184. *Riddell, Robinson*, Tetrahedron, **23**, 3417 (1967); *Eliel, Knoeber*, J. Am. Chem. Soc., **90**, 3444 (1968). См. также: *Abraham, Banks, Eliel, Hofer, Kaloustian*, J. Am. Chem. Soc., **94**, 1913 (1972); *Eliel, Evans*, J. Am. Chem. Soc., **94**, 8587 (1972); *Eliel, Hofer*, J. Am. Chem. Soc., **95**, 8041 (1973); *Eliel, Alcudia*, J. Am. Chem. Soc., **96**, 1939 (1974).
185. *Hutchins, Eliel*, J. Am. Chem. Soc., **91**, 2703 (1969).
186. *Kaloustian, Dennis, Mager, Evans, Alcudia, Eliel*, J. Am. Chem. Soc., **98**, 956 (1976). См. также: *Eliel, Kandasamy, Sechrest*, J. Org. Chem., **42**, 1533 (1977).
187. См. монографии по этому вопросу: *Kirby*, The Anomeric Effect and Related Stereoelectronic Effects at Oxygen, Springer-Verlag, New York,

1983. (есть русский перевод: Кёрби Э. Аномерный эффект кислород-содержащих соединений. Пер. с англ.— М.: Мир, 1985); Szarek, *Hor-ton*, Anomeric Effect, American Chemical Society, New York, 1979. См. также обзоры: Zefirov, *Tetrahedron*, **33**, 3193—3202 (1977); Зефиров, Шехтман.— Усп. хим., 1971, **40**, с. 593—624; Lemieux, *Pure Appl. Chem.*, **27**, 527—547 (1971); Angyal, *Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl., **8**, 157—166 (1969) [*Angew. Chem.*, **81**, 172—182]; Martin, *Ann. Chim. (Paris)*, [14], **6**, 205—218 (1971).
188. См., например: Ponec, Chvalovsky, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **39**, 2613 (1974); Zhdanov, Minyaev, Minkin, *J. Mol. Struct.*, **16**, 357 (1973); Жданов, Минаев, Минкин.— ДАН СССР, 1973, **211**, с. 343; David, Eisenstein, Hehre, Salem, Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 3806 (1973); Hutchins, Kopp, Eliel, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 7174 (1968); Wolfe, Rauk, *Tel. Csizmadia*, [150], [187].
189. Стереохимия четырехчленных циклов обсуждается в обзорах: Legon, *Chem. Rev.*, **80**, 231—262 (1980); Moriarty, *Top. Stereochem.*, **8**, 271—421 (1974); Cotton, Frenz, *Tetrahedron*, **30**, 1587—1594 (1974).
190. Dows, Rich, *J. Chem. Phys.*, **47**, 333 (1967); Stone, Mills, *Mol. Phys.*, **18**, 631 (1970); Miller, Capwell, *Spectrochim. Acta*, Part A, **27**, 947 (1971); Miller, Capwell, Lord, Rea, *Spectrochim. Acta*, Part A, **28**, 603 (1972). Однако некоторые производные циклобутана плоские, по крайней мере в твердом состоянии, см., например: Margulis, Fischer, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 223 (1967); Margulis, *Chem. Commun.*, 1969, 215; *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 2193 (1971).
191. Chan, Zinn, Fernandez, Gwinn, *J. Chem. Phys.*, **33**, 1643 (1960).
192. Конформационный анализ пятичленных циклов см. в обзорах: Fuchs, *Top. Stereochem.*, **10**, 1—94 (1978); Legon, [189].
193. Willy, Binsch, Eliel, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 5394 (1970); Lipnick, *J. Mol. Struct.*, **21**, 423 (1974).
194. Kilpatrick, Pitzer, Spitzer, *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 2438 (1947); Pitzer, Donath, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 3213 (1959); Durig, Wertz, *J. Chem. Phys.*, **49**, 2118 (1968); Lipnick, *J. Mol. Struct.*, **21**, 411 (1974); Poupko, Luz, Zimmermann, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 5307 (1982).
195. Carreira, Jiang, Person, Willis, *J. Chem. Phys.*, **56**, 1440 (1972).
196. Конформации больших циклов обсуждаются в обзорах: Casanova, Waegell, *Bull. Soc. Chim. France*, 1975, 911—921; Anet, *Top. Curr. Chem.*, **45**, 169—220 (1974); Dunitz, *Pure Appl. Chem.*, **25**, 495—508 (1971); *Perspect. Struct. Chem.*, **2**, 1—70 (1968); Tochtermann, *Fortschr. Chem. Forsch.*, **15**, 378—444 (1970); Dale, *Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl., **5**, 1000—1020 (1966) [*Angew. Chem.*, **78**, 1070—1093]; Dunitz, *Prelog, Angew. Chem.*, **72**, 1896—902 (1960); *Prelog, Pure Appl. Chem.*, **6**, 545—560 (1963); Sicher, *Prog. Stereochem.*, **3**, 202—264 (1962). См. также монографии: Hanack и Eliel, *Allinger, Angyal, Morrison*, [135].
197. Валентные углы в циклических системах рассматриваются в работе: Cremer, *Isr. J. Chem.*, **20**, 12 (1980).
198. См. монографию: Greenberg, Liebman, *Strained Organic Molecules*, Academic Press, New York, 1978 и обзор: Liebman, Greenberg, *Chem. Rev.*, **76**, 311—365 (1976).
199. См. обзор: Vogel, *Angew. Chem.*, **72**, 4—25 (1960).
200. Циклопропанам посвящен обзор: Лукина.— Усп. хим., 1962, **31**, с. 901—939.
201. Ogg, Priest, *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 217 (1938).
202. Shortridge, Craig, Greenlee, Derfer, Boord, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 946 (1948).
203. Пиролиз трех- и четырехчленных циклов обсуждается в обзоре: Frey, *Adv. Phys. Org. Chem.*, **4**, 147—193 (1966).

204. Характер связей в циклопропанах обсуждается в работах: *Bernett*, J. Chem. Educ., 44, 17—24 (1967); *de Meijere*, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 18, 809—826 (1979) [Angew. Chem., 91, 867—884]; *Honegger*, *Heilbronner*, *Schmelzer*, Nouveau J. Chem., 6, 519 (1982); [207].
205. *Randić*, *Maksić*, Theor. Chim. Acta, 3, 59 (1965); *Foot*, Tetrahedron Lett., 1963, 579; *Weigert*, *Roberts*, J. Am. Chem. Soc., 89, 5962 (1967).
206. *Coulson*, *Goodwin*, J. Chem. Soc., 1962, 2851; 1963, 3161; *Peters*, Tetrahedron, 19, 1539 (1963); *Hoffmann*, *Davidson*, J. Am. Chem. Soc., 93, 5699 (1971).
207. См. обзор: *Charton*, in: *Zabicky*, The Chemistry of Alkenes, vol. 2, pp. 511—610, Interscience, New York, 1970.
208. См., например: *Cromwell*, *Hudson*, J. Am. Chem. Soc., 75, 872 (1953); *Kosower*, *Ito*, Proc. Chem. Soc., 1962, 25; *Dauben*, *Berezin*, J. Am. Chem. Soc., 89, 3449 (1967); *Jorgenson*, *Leung*, J. Am. Chem. Soc., 90, 3769 (1968); *Heatcock*, *Poulter*, J. Am. Chem. Soc., 90, 3766 (1968); *Bischof*, *Gleiter*, *Heilbronner*, *Hornung*, *Schröder*, Helv. Chim. Acta, 53, 1645 (1970); *Tsuji*, *Shibata*, *Hienuki*, *Nishida*, J. Am. Chem. Soc., 100, 1806 (1978).
209. *Staley*, J. Am. Chem. Soc., 89, 1532 (1967); *Pews*, *Ojha*, J. Am. Chem. Soc., 91, 5769 (1969). См., однако: *Noe*, *Young*, J. Am. Chem. Soc., 104, 6218 (1982).
210. *Clark*, *Fiato*, J. Am. Chem. Soc., 92, 4736 (1970); *Staley*, *Howard*, *Harmony*, *Mathur*, *Kattija-Ari*, *Choe*, *Lind*, J. Am. Chem. Soc., 102, 3639 (1980).
211. См. обзор: *Wilson*, *Goldhamer*, J. Chem. Educ., 40, 504—517 (1963).
212. Свойства подобных соединений обсуждаются в обзорах: *Jefford*, J. Chem. Educ., 53, 477—482 (1976); *Seebach*, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 4, 121—131 (1965) [Angew. Chem., 77, 119—129]; *Greenberg*, *Liebman*, [198], pp. 210—220. Бицикло[*n.m.0*]алканы рассматриваются в обзоре: *Wiberg*, Adv. Alicyclic Chem., 2, 185—254 (1968).
213. Удобная классификация напряженных полициклических систем изложена в работе: *Gund*, *Gund*, J. Am. Chem. Soc., 103, 4458 (1981).
214. *Lemel*, *Menger*, *Clark*, J. Am. Chem. Soc., 85, 2529 (1963); *Wiberg*, *Lampman*, Tetrahedron Lett., 1963, 2173. Получение и реакции бициклобутана см. в обзорах: *Wiberg*, *Lampman*, *Ciula*, *Connor*, *Schertler*, *Lavanish*, Tetrahedron, 21, 2749—2769 (1965); *Wiberg*, Rec. Chem. Prog., 26, 143—154 (1965); *Wiberg*, [212].
215. *Wiberg*, *Connor*, *Lampman*, Tetrahedron Lett., 1964, 531; *Wiberg*, *Connor*, J. Am. Chem. Soc., 88, 4437 (1966); *Meinwald*, *Szkrybalo*, *Dimmel*, Tetrahedron Lett., 1967, 731; *Chiang*, *Bauer*, J. Am. Chem. Soc., 92, 1614 (1970); *Almenningen*, *Andersen*, *Nyhus*, Acta Chem. Scand., 25, 1217 (1971). Обзор по [1.1.1]-системам см.: *Meinwald*, *Meinwald*, Adv. Alicyclic Chem., 1, 1—51 (1966).
216. *Casanova*, *Bragin*, *Cottrell*, J. Am. Chem. Soc., 100, 2264 (1978).
217. *Maier*, *Pfriem*, *Schäfer*, *Malsch*, *Matusch*, Chem. Ber., 114, 3965 (1981); *Maier*, *Pfriem*, *Malsch*, *Kalinowski*, *Dehnicke*, Chem. Ber., 114, 3988 (1981). Попытки синтеза тетраэдрана описаны в работе: *Зефи́ров*, *Козьмин*, *Абраменков*. — Усп. хим., 1978, 47, с. 289—306. См. также: *Rauscher*, *Clark*, *Poppinger*, *Schleyer*, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 17, 276 (1978) [Angew. Chem., 90, 306]; *Zefirov*, *Kirin*, *Yur'eva*, *Koz'min*, *Kulik*, *Luzikov*, Tetrahedron Lett., 1979, 1925.
218. *Meinwald*, *Mioduski*, Tetrahedron Lett., 1974, 4137. См. также: *Perin*, *Hsia*, Tetrahedron Lett., 1975, 751; *Monti*, *Harless*, J. Am. Chem. Soc., 99, 2690 (1977).
219. *Wiberg*, *Walker*, J. Am. Chem. Soc., 104, 5239 (1982); *Michl*, *Radziszewski*, *Downing*, *Wiberg*, *Walker*, *Miller*, *Kovacic*, *Jawdosiuik*, *Bonacic-Koutecky*, Pure Appl. Chem., 55, 315 (1983). См. также: *Jackson*, *Allen*, J. Am. Chem. Soc., 106, 591 (1984).

220. *Katz, Acton*, J. Am. Chem. Soc., 95, 2738 (1973). См. также: *Viehe, Mérenyi, Oth, Senders, Valange*, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 3, 755 (1964) [Angew. Chem., 76, 923]; *Lemal, Lokensgard*, J. Am. Chem. Soc., 88, 5934 (1966); *Wilzbach, Kaplan*, J. Am. Chem. Soc., 87, 4004 (1965); *Griegee, Askani*, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 5, 519 (1966) [Angew. Chem., 78, 494].
221. *Eaton, Cole*, J. Am. Chem. Soc., 86, 3157 (1964); *Barborak, Watts, Pettit*, J. Am. Chem. Soc., 88, 1328 (1966).
222. *Eaton, Or, Branca*, J. Am. Chem. Soc., 103, 2134 (1981); *Dauben, Cunningham*, J. Org. Chem., 48, 2842 (1983).
223. *Musso, Biethan*, Chem. Ber., 100, 119 (1967).
224. *Allred, Beck*, J. Am. Chem. Soc., 95, 2393 (1973).
225. *Haller, Srinivasan*, J. Chem. Phys., 41, 2745 (1964).
226. *Schulman, Fisanick*, J. Am. Chem. Soc., 92, 6653 (1970). См. также: *Iringartinger, Goldmann*, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 21, 775 (1982) [Angew. Chem., 94, 786].
227. *Wiberg, Hiatt, Burgmaier*, Tetrahedron Lett., 1968, 5855. См. также обсуждение в работе: *Greenberg, Liebman*, [198], pp. 342—375.
228. *Pincock, Torupka*, J. Am. Chem. Soc., 91, 4593 (1969). *Pincock, Schmidt, Scott, Torupka*, Can. J. Chem., 50, 3958, (1972); *Scott, Pincock*, J. Am. Chem. Soc., 95, 2040 (1973).
229. *Gibbons, Trotter*, Can. J. Chem., 51, 87 (1973).
230. См. обзоры: *Гольдфарб, Бельский*.—Усп. хим., 1960, 29, с. 470—507; *Raphael, Proc. Chem. Soc.*, 1962, 97—105; *Sicher, Prog. Stereochem.*, 3, 202—264 (1962).
231. *Huber-Buser, Dunitz*, Helv. Chim. Acta, 43, 760 (1960).
232. *Bryan, Dunitz*, Helv. Chim. Acta, 43, 1 (1960); *Dunitz, Venkatesan*, Helv. Chim. Acta, 44, 2033 (1961). Другие примеры углового напряжения за счет увеличения углов см. в работе: *Vögtle, Wingen*, Tetrahedron Lett., 1978, 1459.
233. *Гольдфарб, Бельский*, [230], с. 474.
234. См. обзор: *Cope, Martin, McKervey*, Q. Rev., Chem. Soc., 20, 119—152 (1966).
235. *Leonard, Fox, Oki*, J. Am. Chem. Soc., 76, 5708 (1954); *Leonard, Morrow, Rogers*, J. Am. Chem. Soc., 79, 5476 (1957).
236. Эти примеры (в указанном порядке) взяты из работ: *Prelog, Kung*, Helv. Chim. Acta, 39, 1394 (1956); *Schenker, Prelog*, Helv. Chim. Acta, 36, 896 (1953); *Sicher, Závada, Svoboda*, Collect. Czech. Chem. Commun., 27, 1927 (1962).
237. Зависимость свойств циклических систем от размера цикла обсуждается в обзоре: *Граник*.—Усп. хим., 1982, 51, с. 207—238.
238. Напряженные двойные связи рассматриваются в обзоре: *Зефиоров, Соколов*.—Усп. хим., 1967, 36, с. 243—268.
239. *Демьянов, Дояренко*.—Изв. АН СССР, 1922, 16, с. 297; Ber., 56, 2200 (1923); *Schlatter*, J. Am. Chem. Soc., 63, 1733 (1941); *Wiberg, Bartley*, J. Am. Chem. Soc., 82, 6375 (1960); *Stigliani, Laurie, Li*, J. Chem. Phys., 62, 1890 (1975);
240. Циклопропены рассматриваются в обзорах: *Closs*, Adv. Alicyclic Chem., 1, 53—127 (1966); *Carter, Frampton*, Chem. Rev., 64, 497—525 (1964). Обсуждение характера связей и гибридизации см. в работе: *Allen*, Tetrahedron, 38, 645 (1982).
241. Бензоциклопропена посвящены обзоры: *Billups*, Acc. Chem. Res., 11, 245—251 (1978); *Halton*, Chem. Rev., 73, 113—126 (1973).
242. Синтез бензоциклопропена см.: *Vogel, Grimme, Korte*, Tetrahedron Lett., 1965, 3625. См. также: *Anet, Anet*, J. Am. Chem. Soc., 86, 526 (1964).
243. транс-Циклоалкены рассматриваются в обзоре: *Marshall*, Acc. Chem. Res., 13, 213—218 (1980).

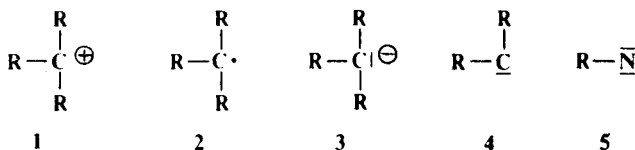
244. *Marshall, Lewellyn*, J. Am. Chem. Soc., **99**, 3508 (1977); *Nakazaki, Yamamoto, Yanagi*, J. Chem. Soc., Chem. Commun, **1977**, 346; J. Am. Chem. Soc., **101**, 147 (1979); *Marshall, Chung*, J. Org. Chem., **44**, 1566 (1979); *Marshall, Bierenbaum, Chung*, Tetrahedron Lett., **1979**, 2081; *Nakazaki, Yamamoto, Maeda*, J. Chem. Soc., Chem. Commun., **1980**, 294; *Gerè, Paolucci, Pollicino, Sandri, Fava*, J. Chem. Soc., Chem. Commun., **1980**, 755; *Marshall, Flynn*, J. Am. Chem. Soc., **105**, 3360 (1983). См. обзор [243].
245. *Bonneau, Joussot-Dubien, Salem, Yarwood*, J. Am. Chem. Soc., **98**, 4329 (1976).
246. Циклические системы с тройными связями рассматриваются в обзорах: *Krebs, Wilke*, Top. Curr. Chem., **109**, 189—233 (1983); *Nakagawa*, in: Patai, The Chemistry of the C—C Triple Bond, pt. 2, pp. 635—712, Wiley, New York, 1978; *Krebs*, in: Viehe, Acetylenes, pp. 987—1062, Marcel Dekker, New York, 1969; *Wittig*, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., **1**, 415—419 (1962) [Angew. Chem., **74**, 479—483].
247. *Blomquist, Liu*, J. Am. Chem. Soc., **75**, 2135 (1953). См. также: *Bühl, Gukel, Kolshorn, Meier*, Synthesis, **1978**, 536.
248. *Meier, Echter, Petersen*, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., **17**, 942 (1978) [Angew. Chem., **90**, 997]. См. также: *Meier, Echter*, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., **21**, 67 (1982) [Angew. Chem., **94**, 68].
249. *Krebs, Kimling*, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., **10**, 509 (1971) [Angew. Chem., **83**, 540]; *Schmidt, Schweig, Krebs*, Tetrahedron Lett., **1974**, 1471.
250. *Krebs, Kimling*, Tetrahedron Lett., **1970**, 761.
251. *Wittig, Meske-Schüller*, Liebigs Ann. Chem., **711**, 65 (1968); *Krebs, Kimling*, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., **10**, 509 (1971) [Angew. Chem., **83**, 540]; *Bottini, Frost, Anderson, Dev*, Tetrahedron, **29**, 1975 (1973).
252. См., например: *Wittig, Mayer*, Chem. Ber., **96**, 329, 342 (1963); *Wittig, Weinlich*, Chem. Ber., **98**, 471 (1965); *Bolster, Kellogg*, J. Am. Chem. Soc., **103**, 2868 (1981); *Gilbert, Baze*, J. Am. Chem. Soc., **105**, 664 (1983).
253. *Bennett, Robertson, Whimp, Yoshida*, J. Am. Chem. Soc., **93**, 3797 (1971).
254. *Moore, Bertelson*, J. Org. Chem., **27**, 4182 (1962); *Moore, Bach*, J. Am. Chem. Soc., **94**, 3148 (1972).
255. *Moore, Ward*, J. Am. Chem. Soc., **85**, 86 (1963).
256. *Marquis, Gardner*, Tetrahedron. Lett., **1966**, 2793; *Wittig, Dorsch, Meske-Schüller*, Liebigs Ann. Chem., **711**, 55 (1968); *Wittig, Fritze*, Liebigs Ann. Chem., **711**, 82 (1968); *Oda, Ito, Kitahara*, Tetrahedron Lett., **1975**, 2587; *Balci, Jones*, J. Am. Chem. Soc., **102**, 7608 (1980).
257. *Visser, Ramakers*, J. Chem. Soc., Chem. Commun., **1972**, 178.
- 257a. *Wentrup, Gross, Maquestiau, Flammang*, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., **22**, 542 (1983) [Angew. Chem., **95**, 551].
258. См. обзоры: *Shea*, Tetrahedron, **36**, 1683—1715 (1980); *Buchanan*, Chem. Soc. Rev., **3**, 41—63 (1974); *Köbrich*, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., **12**, 464—473 (1973) [Angew. Chem., **85**, 494—503]. Мостиковые олефины с двойной связью в голове моста рассматриваются в обзорах: *Szeimies*, React. Intermed. (Plenum), **3**, 299—366 (1983); *Keese*, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., **14**, 528—538 (1975) [Angew. Chem., **87**, 568—578].
259. Подробное обсуждение таких соединений, включая прогнозирование устойчивости, дано в работе: *Maier, Schleyer*, J. Am. Chem. Soc., **103**, 1891 (1981).
260. *Marshall, Faubl*, J. Am. Chem. Soc., **89**, 5965 (1967); **92**, 948 (1970); *Wiseman*, J. Am. Chem. Soc., **89**, 5966 (1967); *Wiseman, Pletcher*, J. Am. Chem. Soc., **92**, 956 (1970); *Kim, White*, J. Am. Chem. Soc., **97**, 451 (1975); *Becker*, Helv. Chim. Acta, **60**, 81 (1977). Получение оптически активного соединения **86** описано в работе: *Nakazaki, Naemura, Nakahara*, J. Org. Chem., **44**, 2438 (1979).

261. Wiseman, Chan, Ahola, J. Am. Chem. Soc., 91, 2812 (1969); Carruthers, Qureshi, Chem. Commun., 1969, 832; Becker, Tetrahedron Lett., 1975, 2207.
262. Lesko, Turner, J. Am. Chem. Soc., 90, 6888 (1968); Burkert, Chem. Ber., 110, 773 (1977).
263. Wiseman, Chong, J. Am. Chem. Soc., 91, 7775 (1969).
264. Fawcett, Chem. Rev., 47, 219—274 (1950).
265. См., например: Keese, Krebs, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 10, 262 (1971) [Angew. Chem., 83, 254]; Chong, Wiseman, J. Am. Chem. Soc., 94, 8627 (1972); Grootveld, Blomberg, Bickelhaupt, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1973, 542; Dauben, Robbins, Tetrahedron Lett., 1975, 151.
266. См. обзоры: Tidwell, Tetrahedron, 34, 1855—1868 (1978); Вороненков, Осокин.— Усп. хим., 1972, 41, с. 1366—1391.
267. Viehe, Merényi, Oth, Valange, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 3, 746 (1964) [Angew. Chem., 76, 890].
268. Arnett, Bollinger, Tetrahedron Lett., 1964, 3803.
269. Maier, Schneider, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 19, 1022 (1980) [Angew. Chem., 92, 1056]. Другие примеры приводятся в работе: Krebs, Franken, Müller, Tetrahedron Lett., 22, 1675 (1981).
270. Arnett, Sanda, Bollinger, Barber, J. Am. Chem. Soc., 89, 5389 (1967); Krüerke, Hoogzand, Hübel, Chem. Ber., 94, 2817 (1961); Dale, Chem. Ber., 94, 2821 (1961).
271. Arnett, Bollinger, J. Am. Chem. Soc., 86, 4730 (1964); Siegel, Mislow, J. Am. Chem. Soc., 105, 7763 (1983).
272. Ackerman, Laidlaw, Snyder, Tetrahedron Lett., 1969, 3879; Ackerman, Laidlaw, Tetrahedron Lett., 1969, 4487.
273. Ограниченное вращение вокруг простых связей рассматривается в обзорах: Förster, Vögtle, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 16, 429—441 (1977) [Angew. Chem., 89, 443—455]; Oki, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 15, 87—93 (1976) [Angew. Chem., 88, 67—74].
274. Clough, Roberts, J. Am. Chem. Soc., 98, 1018 (1976).
275. Bartlett, Lefferts, J. Am. Chem. Soc., 77, 2804 (1955); Bartlett, Tidwell, J. Am. Chem. Soc., 90, 4421 (1968).
276. Попытки получения три-трет-бутиламина рассматриваются в работе: Back, Barton, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, 1977, 924. Получение ди-трет-бутилметиламина и других стерически затрудненных аминов описано в работах: Kopka, Fataftah, Rathke, J. Org. Chem., 45, 4616 (1980); Audeh, Fuller, Hutchinson, Lindsay-Smith, J. Chem. Res., Synop, 1979, 270.
277. Schmidbaur, Blaschke, Zimmer-Gasser, Schubert, Chem. Ber., 113, 1612 (1980).

5

Карбокатионы, карбанионы, свободные радикалы, карбены и нитрены

В органической химии известно четыре типа частиц, в которых валентность атома углерода равна двум или трем [1]. Обычно это короткоживущие частицы, существующие (по крайней мере в растворах) только в виде интермедиатов, которые претерпевают быстрое превращение в более устойчивые молекулы. Однако некоторые частицы отличаются большей устойчивостью, и их удалось выделить; это *карбокатионы* (1), *свободные радикалы* (2), *карбанионы* (3) и *карбены* (4). Из этих четырех видов частиц только в карбанионах атом углерода



окружен полным октетом электронов. Существует много других органических ионов и радикалов, несущих заряды или неспаренные электроны на атомах, отличных от углерода, но здесь будут рассмотрены только *нитрены* (5), азотные аналоги карбенов. Эти пять типов частиц будут обсуждаться каждая в отдельном разделе, включающем краткий обзор путей образования частицы и ее реакций. Более полное рассмотрение генерирования и поведения этих частиц дано в гл. 2.

КАРБОКАТИОНЫ [2]

5.1. Номенклатура

В течение многих лет частицы типа 1 называли «карбониевыми ионами», хотя еще в 1902 г. Гомберг обратил внимание на несоответствие этого названия структуре [3], поскольку «-ониевый» обычно относится к соединению с валентностью выше, чем у нейтрального атома. Тем не менее название «карбониевый ион» укоренилось и не вызывало особых проблем до

тех пор, пока несколько лет назад Ола и сотрудники не обнаружили существования промежуточной частицы другого типа, в которой положительный заряд также находится на атоме углерода, но последний имеет формальную валентность, равную не трем, а пяти. Простейшим примером такой частицы служит метанониевый ион, или ион метония CH_5^+ (т. 2, разд. 12.5). Ола [4] предложил сохранить название «карбониевый ион» для положительно заряженного иона пятивалентного углерода, а частицы типа **1** называть «карбениевыми ионами». Ему принадлежит также термин «карбокатион» для обозначения частиц обоих типов. Эти определения были приняты ИЮПАК [5]. Некоторые авторы до сих пор называют частицы типа **1** карбониевыми ионами, тогда как другие называют их карбениевыми ионами, однако общая тенденция состоит в том, чтобы называть их *карбокатионами*, и мы будем следовать этой практике. Поскольку пятивалентные частицы встречаются намного реже трехвалентных, использование термина «карбокатион» для последних практически не вызывает недоразумений.

5.2. Устойчивость и структура

В нескольких видах реакций в качестве интермедиатов образуются карбокатионы. Наиболее устойчивы они в растворах, а в некоторых случаях их удается получить даже в виде солей. В растворе карбокатион может быть или свободным (особенно в полярных растворителях, где он сольватирован), или существовать в виде ионной пары [6], т. е. быть тесно связанным с отрицательным ионом, называемым *противоионом*. Ионные пары чаще всего образуются в неполярных растворителях.

В случае простых алкильных карбокатионов [7] устойчивость уменьшается в ряду третичные > вторичные > первичные. Известно много перегруппировок, при которых первичные или вторичные карбокатионы превращаются в третичные. Простые алкильные катионы неустойчивы в растворах обычных сильных кислот, например в H_2SO_4 , однако исследование этих частиц стало возможным, когда было обнаружено, что многие из них могут сохраняться неопределенно долгое время в растворах смесей фторсульфоновой кислоты и пентафторида сурьмы. Такие смеси, растворенные обычно в SO_2 или SO_2ClF , являются самыми сильными из известных кислых растворов и часто называются *суперкислотами*. Первоначальные эксперименты заключались в присоединении алкилфторидов к SbF_5 [8].



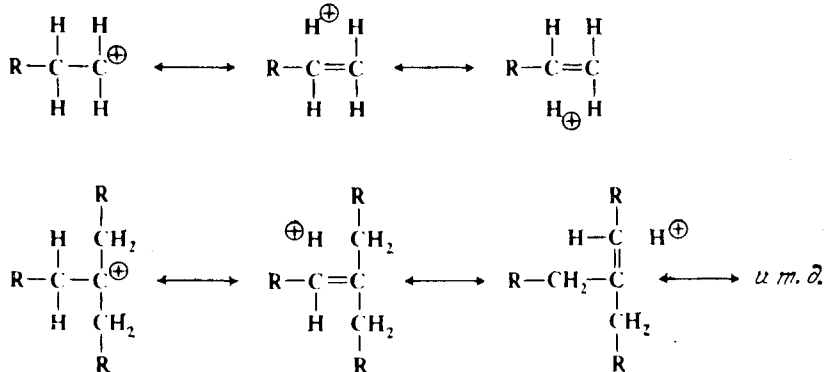
Затем было найдено, что те же катионы могут образовываться из спиртов в смеси суперкислота — SO_2 при -60°C и из алке-

нов в результате присоединения протона от суперкислоты или HF-SbF_5 в SO_2 или SO_2ClF при низких температурах [10]. Даже алканы образуют карбокатионы в суперкислоте за счет потери гидрид-иона H^- . Например, изобутан дает *трет*-бутил-катион [11]:



Независимо от способа их генерирования [12] изучение простых алкильных катионов позволило убедительно доказать приведенный выше порядок устойчивости. Оба изомера пропилфторида давали изопропил-катион; все четыре бутилфторида давали *трет*-бутил-катион [13], а все семь изученных пентилфторидов давали *трет*-пентил-катион. *n*-Бутан в суперкислоте давал только *трет*-бутил-катион. До сих пор не удалось получить ни одного первичного катиона, который просуществовал бы достаточно долго для того, чтобы его можно было зарегистрировать. Ни метил-, ни этилфторид не дают соответствующего катиона при обработке SbF_5 . При низких температурах метилфторид давал главным образом соль метилированного диоксида серы $(\text{CH}_3\text{OSO})^+\text{SbF}_6^-$ [14], тогда как этилфторид быстро образовывал *трет*-бутил- и *трет*-гексил-катионы за счет присоединения первоначально генерированного этил-катиона к молекулам этилена [15]. При комнатной температуре метилфторид также давал *трет*-бутил-катион [16]. В соответствии с порядком устойчивости гидрид-ион отрывается от алканов под действием суперкислоты легче всего из третичных и труднее всего из первичных положений.

Наблюдаемый порядок устойчивости можно объяснить гиперконъюгацией и эффектом поля. Рассматривая гиперконъюгацию [17] и сравнивая первичный карбокатион с третичным, можно видеть, что для последнего возможно намного большее число канонических форм:

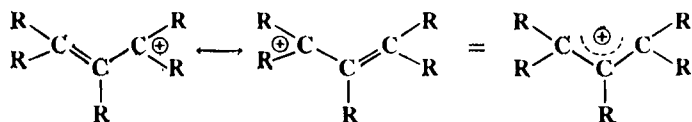


В показанных примерах первичный ион имеет только две, а третичный — шесть канонических форм, в которых наблюдается гиперконъюгация, а, как известно (см. правило 6 в разд. 2.4), чем больше число эквивалентных форм, тем выше резонансная стабилизация структуры.

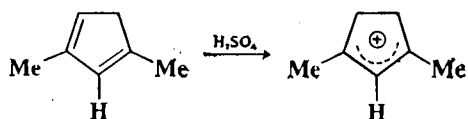
Порядок устойчивости можно также объяснить эффектом поля: в присутствии электронодонорных алкильных групп электронная плотность у заряженного атома углерода повышается, а величина заряда уменьшается и он частично оттягивается на α -углеродный атом, а, как правило, заряженная частица тем устойчивее, чем менее концентрирован заряд [18].

Среди простых алкильных катионов наиболее устойчив *трет*-бутил-катион. Все известные алкил-катионы, содержащие не менее четырех атомов углерода, при нагревании образуют *трет*-бутил-катион; это относится даже к относительно устойчивым *трет*-пентил- и *трет*-гексил-катионсодержащим фрагментам [19]. При обработке суперкислотой метан [20], этан и пропан в качестве главного продукта дают *трет*-бутил-катионы (см. реакцию 12-16); даже парафин и полиэтилен образуют *трет*-бутил-катион. Полученные из растворов суперкислот твердые соли *трет*-бутил- и *трет*-пентил-катионов, например $\text{Me}_3\text{C}^+\text{SbF}_6^-$, устойчивы при температурах ниже -20°C [21].

Если положительно заряженный атом углерода находится в сопряжении с двойной связью, устойчивость системы повышается вследствие увеличения делокализации, вызываемой резонансом, и благодаря тому, что положительный заряд принадлежит двум атомам, а не сконцентрирован на одном из них

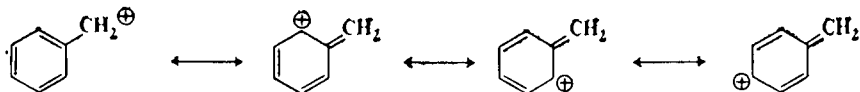


(молекулярно-орбитальное представление этой частицы см. в разд. 2.2). Заряд каждого из двух атомов равен примерно $1/2$ (или точно $1/2$, если все группы R одинаковы). При растворении сопряженных диенов в концентрированной серной кислоте получены устойчивые катионы аллильного типа [22], например [23]:



ЯМР-спектр этого иона свидетельствует о действительно равном вкладе двух канонических форм. В нем имеются только три сигнала: от шести метильных протонов, от четырех метиленовых протонов и от водорода простой связи C—H с ожидаемым соотношением интенсивностей 6:4:1 [23]. Указанным способом получают как циклические, так и ациклические аллильные катионы. Устойчивые аллильные катионы образуются также при реакции алкилгалогенидов, спиртов или олефинов с пентафторидом сурьмы в SO_2 или SO_2ClF (за счет отрыва гидрид-иона) [24]. Дивинилметил-катионы [25] более устойчивы, чем простые катионы аллильного типа; некоторые из них были получены в концентрированной серной кислоте [26]. Важным примером такого типа частиц являются аренониевые ионы (т. 2, разд. 11.1). Тривинилметил-катионы с открытой цепью устойчивы при низких температурах (-55°C) во фторосульфоновой кислоте [27]. Получен также пропаргил-катион общего вида $\text{RC}\equiv\text{CCR}_2^+$ [28].

Для бензильных катионов [29] можно написать канонические формы, аналогичные показанным выше формам для аллильных катионов, например:

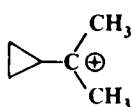


Ряд бензильных катионов получен в растворе в виде солей с SbF_6^- [30]. Еще более устойчивы диарилметил- и триарилметил-катионы. Трифенилхлорометан диссоциирует на ионы в полярных растворителях, которые не способны (в отличие, например, от воды) реагировать с карбокатионами. Так, давно известно равновесие в SO_2 :

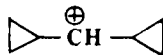


Трифенилметил- и дифенилметил-катионы были выделены в виде твердых солей [31], а соли, подобные $\text{Ph}_3\text{C}^+\text{BF}_4^-$, являются продажными реактивами. При наличии в *орто*- и *пара*-положениях электронодонорных заместителей устойчивость арилметил-катионов повышается [32].

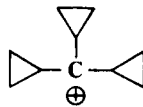
Циклопропилметил-катионы [33] даже более устойчивы, чем катионы бензильного типа. Катион 8 был получен при растворении соответствующего спирта в 96 %-ной серной кислоте [34],



6

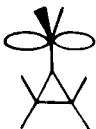


7



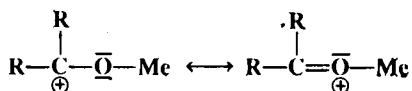
8

а катионы 6, 7 и другие, им подобные,— при растворении спиртов в $\text{FSO}_3\text{H}—\text{SO}_2—\text{SbF}_5$ [35]. Такая особая устойчивость, повышающаяся с добавлением каждой циклопропильной группы, является результатом сопряжения между изогнутыми орбиталями циклопропильных колец (разд. 4.23) и вакантной p -орбиталью катионного углеродного центра. Спектры ЯМР и другие данные показали, что вакантная p -орбиталь располагается не перпендикулярно, а параллельно связи $\text{C}(2)—\text{C}(3)$ циклопропанового кольца [36]. В этом отношении геометрия моле-



кулы аналогична геометрии циклопропанового кольца, сопряженного с двойной связью (разд. 4.23). Циклопропилметил-катионы будут обсуждаться в т. 2, разд. 10.6. Рассмотренный здесь стабилизирующий эффект характерен только для циклопропильных групп. По своему влиянию на устойчивость карбокатиона циклобутильная группа и циклические группы большего размера сравнимы с обычными алкильными группами [37].

Другой структурной особенностью, обуславливающей повышение устойчивости карбокатиона, является наличие в положении, соседнем с карбанионным центром, гетероатома, несущего неподеленную электронную пару [38], например кислорода, азота [39] или галогена [40]. Такие ионы стабилизированы за счет резонанса:



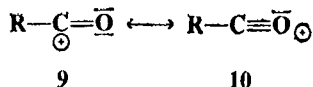
Так, метоксиметил-катион можно получить в виде устойчивого твердого вещества $\text{MeOCH}_2^+\text{SbF}_6^-$ [41].

Простые ацильные катионы RCO^+ были получены [42] в растворе и в твердом состоянии [43]. Ацетил-катион CH_3CO^+ устойчив почти так же, как *трет*-бутил-катион (см., например, табл. 5.1). Особо устойчивы (по стерическим причинам) 2,4,6-триметилбензонл- и 2,3,4,5,6-пентаметилбензонл-катионы, которые легко образуются в 96 %-ной серной кислоте [44]. Хотя положительный заряд сосредоточен главным образом на атоме углерода [45] и форма 9 дает основной вклад, эти ионы допол-

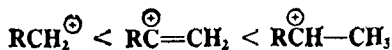
Таблица 5.1. Энергия гетеролитической диссоциации $R-Br \rightarrow R^+ + Br^-$ в газовой фазе (с точностью ± 2 ккал/моль) [52]

Ион	$D(R^+ - Br^-)$, ккал/моль	Ион	$D(R^+ - Br^-)$, ккал/моль
CH_3^+	217,7	 +	161,3
$C_2H_5^+$	181,9	CH_3CO^+	151,1
$(CH_3)_2CH^+$	162,9	$(CH_3)_3C^+$	148,7

нительно стабилизируются за счет вклада канонической формы с тройной связью (10):



В большинстве случаев устойчивость других карбокатионов может быть также объяснена резонансом; к ним относятся тропиленовый, циклопропенильный и другие ароматические катионы, рассмотренные в гл. 2. Если резонансная стабилизация полностью отсутствует, как, например, в фенил- ($C_6H_5^+$) или винил-катионах, ион обычно является очень короткоживущим или вообще не образуется [45a]. Ни винильный [46], ни фенильный катионы еще не были получены в виде устойчивых частиц в растворах [47]. Винил-катионы, по-видимому, более устойчивы, чем соответствующие первичные алкил-катионы, но менее устойчивы, чем соответствующие вторичные алкил-катионы [48]:



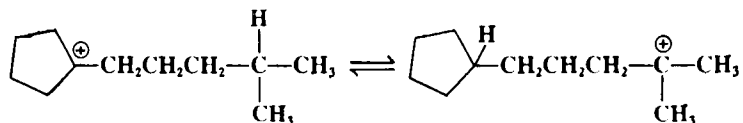
Для оценки относительной устойчивости карбокатионов разработаны различные количественные методы [49]. Один из наиболее распространенных методов, который, однако, применим только к довольно устойчивым катионам, образующимся при ионизации спиртов в кислых растворах, основан на следующем уравнении [50]:

$$H_R = pK_{R^+} - \lg \frac{C_{R^+}}{C_{ROH}}$$

где pK_{R^+} — величина pK для реакции $R^+ + 2H_2O \rightleftharpoons ROH + H_3O^+$ и служит мерой устойчивости карбокатиона. Величину H_R (ра-

нее обозначавшуюся C_0 и J_0) легко получить измерением кислотности растворителя (разд. 8.2) и pH при низких концентрациях кислоты. Чтобы получить pK_{R^+} для катиона R^+ , спирт ROH растворяют в кислом растворе с известной величиной H_R . Затем, установив концентрации R^+ и ROH, как правило, по спектральным данным, нетрудно рассчитать значение pK_{R^+} [51]. Для оценки устойчивости менее стабильных карбокатионов разработан метод с использованием ион-циклотронного резонанса, при котором измеряется энергия разрыва связи $R-Br$ с образованием R^+ и Br^- в газовой фазе [52]. Полученные величины, приведенные в табл. 5.1, служат мерой устойчивости соответствующих катионов в газовой фазе.

Одним из способов оценки относительной устойчивости карбокатиона является конкурентный отрыв гидрид-иона из двух положений в одной и той же молекуле, например:

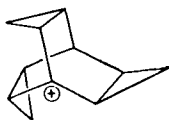


Относительную устойчивость двух ионов получают, измеряя константу равновесия K [53]. Экспериментальные данные показали, что 5-, 7- или 8-членные циклоалкильные заместители лучше стабилизируют карбокатионы, чем ациклические группы [53].

Поскольку в трехкоординированных карбокатионах у центрального атома углерода только три связи и нет других валентных электронов, эти связи имеют sp^2 -гибридизацию и должны находиться в одной плоскости [54]. Это подтверждается данными КР, ИК и ЯМР для простых алкильных катионов [55]. Другим подтверждением является тот факт, что образование карбокатионного центра в голове моста мостиковых систем если и происходит, то с большим трудом [56], так как в этом случае три связи углерода не могут лежать в одной плоскости (т. 2, разд. 10.2). Однако был получен адамантил-катион (11) в виде соли с SbF_6^- [57]. Это пример мостикового катиона не-



11

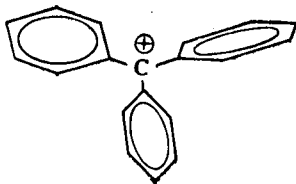


12

обычного типа, он может быть плоским или почти плоским, несмотря на то, что положительный заряд локализован в го-

лове моста. Другим примером структуры такого типа является 1-трисгомобаррелил-катион (12), полученный в растворе суперкислоты при -78°C [58]. В этом случае неустойчивость положения карбокатионного центра в голове моста уравнивается дополнительной устойчивостью за счет сопряжения с тремя циклопропильными группами.

Триарилметил-катионы [59] имеют форму пропеллера, хотя центральный атом и связанные с ним три углеродных атома циклов расположены в одной плоскости [60]:



Все три бензольных кольца не могут находиться в одной плоскости из-за стерических затруднений, несмотря на то, что если бы это было возможно, получился бы выигрыш в энергии резонанса.

Важным методом изучения структуры карбокатионов является измерение химических сдвигов положительно заряженного атома углерода в спектрах ^{13}C -ЯМР [61], так как между сдвигом и электронной плотностью углерода наблюдается неплохая корреляция. Значения химических сдвигов ^{13}C для ряда ионов приведены в табл. 5.2 [62]. Как видно из данных таб-

Таблица 5.2. Химические сдвиги ^{13}C (в м. д. от $^{13}\text{CS}_2$) для некоторых карбокатионов в растворах $\text{SO}_2\text{ClF}-\text{SbF}_6$, $\text{SO}_2-\text{FSO}_3\text{H}-\text{SbF}_6$ или SO_2-SbF_6 [62]

Ион	Химический сдвиг	Температура, $^\circ\text{C}$
Et_2MeC^+	-139,4	-20
Me_2EtC^+	-139,2	-60
Me_3C^+	-135,4	-20
Me_2CH^+	-125,0	-20
Me_2COH^+	-55,7	-50
$\text{MeC}(\text{OH})_2^+$	-1,6	-30
$\text{HC}(\text{OH})_2^+$	+17,0	-30
$\text{C}(\text{OH})_3^+$	+28,0	-50
PhMe_2C^+	-61,1	-60
PhMeCH^+	-40 [63]	
Ph_2CH^+	-5,6	-60
Ph_3C^+	-18,1	-60
Me_2 (циклопропил) C^+	-86,8	-60

лицы, замещение этила на метил или метила на водород вызывает сдвиг в более слабое поле; это указывает на то, что центральный атом углерода становится несколько более положительным. В то же время наличие гидроксильной или фенильной группы уменьшает положительный характер центрального атома углерода. Химические сдвиги ^{13}C не всегда точно соответствуют порядку устойчивости карбокатионов, определенному другими способами. Так, по величине химического сдвига трифенилметил-катион должен иметь больший положительный заряд на центральном углеродном атоме, чем дифенилметил-катион, однако первый более устойчив. Химические сдвиги 2-циклопропилпропил- и 2-фенилпропил-катионов составляют $-86,8$ и $-61,1$ м. д. соответственно, хотя, согласно другим критериям, циклопропильная группа лучше стабилизирует карбокатион, чем фенильная группа [63]. Причины такого расхождения еще не вполне поняты [61, 64].

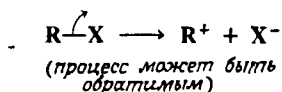
5.3. Неклассические карбокатионы

Эти частицы рассматриваются в т. 2, разд. 10.6.

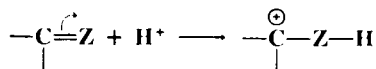
5.4. Способы получения карбокатионов и их реакции

Карбокатионы, как устойчивые, так и неустойчивые, можно генерировать одним из двух общих способов:

1. Прямой ионизацией, при которой группа, связанная с атомом углерода, уходит вместе с электронной парой (см. т. 2, гл. 10, т. 3, гл. 13 и т. 4, гл. 17 и 18):



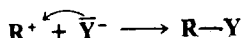
2. Присоединением протона или другой заряженной частицы к одному из атомов ненасыщенной системы, в результате чего соседний атом углерода оказывается положительно заряженным (см. т. 2, гл. 11 и т. 3, гл. 15 и 16).



Независимо от способа образования карбокатионы чаще всего представляют собой короткоживущие промежуточные частицы, которые без выделения вступают в дальнейшие реакции. Карбокатионы могут реагировать несколькими путями, давая устойчивые продукты или другие карбокатионы, способные реагировать далее с образованием устойчивых продуктов.

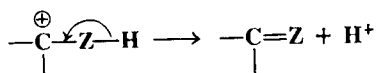
Два главных направления, по которым карбокатионы реагируют с образованием устойчивых продуктов, обратны двум рассмотренным выше путям их образования.

1. Комбинация с частицей, имеющей электронную пару (реакция кислота Льюиса — основание, см. гл. 8):



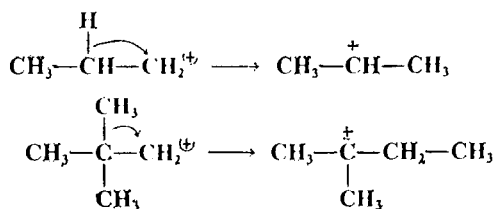
Такой частицей могут быть OH^- , галогенид-ион или любой другой отрицательный ион, а также нейтральная частица, способная отдавать электронную пару; в последнем случае продукт взаимодействия должен, конечно, нести положительный заряд (см. т. 2, гл. 10 и т. 3, гл. 13, 15 и 16).

2. Потеря атомом, соседним с карбокатионным центром, протона или, что реже, другого положительно заряженного иона (см. т. 2, гл. 11 и т. 4, гл. 17):

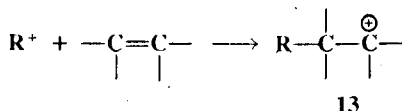


Два других описанных ниже пути приводят к образованию новых карбокатионов:

3. *Перегруппировка.* Водород, алкильная или арильная группа (иногда и другая группа) мигрирует вместе со своей электронной парой к положительному центру, в результате чего атом углерода, с которым она была связана, становится положительно заряженным (см. т. 4, гл. 18):



4. *Присоединение.* Карбокатион может присоединяться к двойной связи, при этом положительный заряд возникает в новом положении (см. т. 2, гл. 11 и т. 3, гл. 15):



Образующиеся в результате перегруппировки или присоединения новые карбокатионы обычно реагируют далее по пути 1 или 2 и таким образом стабилизируются. Однако такой карбокатион, как 13, может присоединяться к другой молекуле олефина, а образующийся при этом продукт может присоединяться к следующей молекуле и т. д. Это один из механизмов полимеризации винильных соединений.

КАРБАНИОНЫ

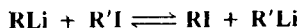
5.5. Строение и устойчивость [65]

Металлоорганическими называют соединения, в которых имеется связь между атомом углерода и атомом металла. Таких соединений известно очень много, и в настоящее время химия металлоорганических соединений превратилась в обширную область, пограничную между органической и неорганической химией. Многие связи углерод—металл, например связь углерод—ртуть, несомненно являются ковалентными, но в связях между углеродом и более активными металлами электроны расположены ближе к атому углерода. Вопрос о том, достаточно ли близко расположены электроны к атому углерода в данной связи, что позволяет назвать ее ионной, а углеродную часть молекулы карбанионом, зависит от природы металла, строения углеродной части, природы растворителя и во многих случаях является лишь предметом умозрительных предположений. В настоящем разделе обсуждаются главным образом карбанионы, а в следующем разделе будет рассмотрено строение металлоорганических соединений.

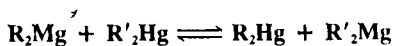
По определению каждый карбанион имеет неподеленную пару электронов и потому является основанием. Принимая протон, карбанион превращается в сопряженную кислоту (см. гл. 8). Устойчивость карбаниона прямо связана с силой сопряженной кислоты. Чем слабее кислота, тем больше сила основания и тем меньше устойчивость карбаниона [66]. Здесь под устойчивостью подразумевается устойчивость по отношению к донору протонов; чем ниже устойчивость, тем легче карбанион принимает протон от любого доступного источника и прекращает свое существование как таковой. Таким образом, определение порядка устойчивости в ряду карбанионов эквивалентно определению порядка силы сопряженных кислот, так что информацию об относительной устойчивости карбанионов можно получить из таблиц силы кислот, подобных табл. 8.1 в гл. 8.

Сопряженные кислоты простых незамещенных карбанионов очень слабые, и их силу нелегко измерить. Простые карба-

нионы очень неустойчивы в растворах; в отличие от карбокатионов все усилия получить растворы, в которых этил- или изопропил-карбанионы существовали бы в относительно свободном состоянии, пока не увенчались успехом. Тем не менее намечилось несколько подходов к этой проблеме. Эппликовист и О'Брайен [67] изучали положение равновесия для реакции



в эфире и смеси эфир — пентан. Суть эксперимента сводилась к тому, чтобы показать, что та группа R, которая образует более устойчивый карбанион, должна быть скорее связана с литием, а не с иодом. Было найдено, что устойчивость карбанионов уменьшается в ряду винил > фенил > циклопропил > этил > *n*-пропил > изобутил > неопентил > циклобутил > циклопентил. Аналогичный эксперимент провели Десси и сотр. [68]; они обрабатывали алкилмагниевые соединения алкилртутными соединениями в тетрагидрофуране и изучали равновесие



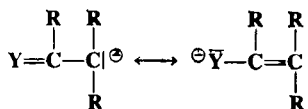
в котором группа, образующая более устойчивый карбанион, связана с магнием. Устойчивость карбанионов, определенная этим путем, уменьшалась в ряду фенил > винил > циклопропил > метил > этил > изопропил. Два приведенных выше ряда устойчивости хорошо согласуются друг с другом; они показывают, что устойчивость простых карбанионов уменьшается в ряду метил > первичный > вторичный. С помощью экспериментов Десси и сотрудников невозможно определить положение *трет*-бутила, но не вызывает сомнений, что он еще менее устойчив. Объяснить данный порядок устойчивости можно только с помощью эффекта поля, так как резонанс отсутствует. Наличие электронодонорных алкильных групп в изопропиле (по сравнению с метилом) вызывает повышение плотности отрицательного заряда на центральном атоме углерода, что влечет за собой уменьшение устойчивости. Результаты Эппликовиста и О'Брайена показывают, что разветвление в β -положении также понижает устойчивость карбаниона. Очевидно, что положение циклопропила аномально, но это может быть связано со значительным *s*-характером карбанионного атома углерода (см. ниже).

Другой подход к проблеме СН-кислотности и, следовательно, устойчивости карбанионов разработан Шатенштейном и сотрудниками и заключается в обработке углеводов дейтерированным амидом калия и измерении скоростей изотоп-

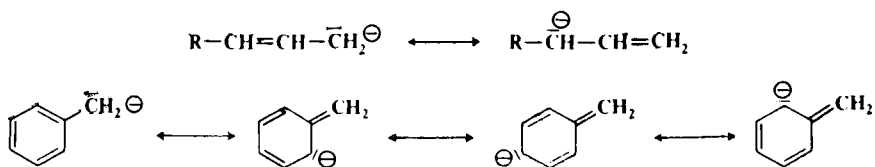
ного обмена водорода [69]. Поскольку измеряются скорости, а не константы равновесия, получают не *термодинамическую*, а *кинетическую* кислотность, т. е. получают ответ на вопрос, какие соединения быстрее отдают протон (различие между термодинамическим и кинетическим контролем продукта см. в разд. 6.6). Измерение скоростей водородного обмена дает возможность сравнить кислотность ряда кислот по отношению к данному основанию даже в тех случаях, когда положение равновесия нельзя измерить, так как оно сильно сдвинуто в сторону исходных веществ, т. е. когда кислоты слишком слабые, чтобы превратиться в сопряженные основания в измеряемых количествах. Хотя корреляция между термодинамической и кинетической кислотностью далеко не совершенна [70], результаты измерения скоростей показывают тот же порядок устойчивости карбанионов: метил > первичный > вторичный > третичный [69].

Многие карбанионы гораздо устойчивее рассмотренных выше простых типов. Повышенная устойчивость обусловлена определенными перечисленными ниже структурными особенностями.

1. *Сопряжение неподеленной пары электронов с кратной связью:*



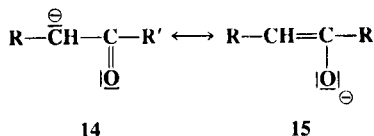
Когда двойная или тройная связь находится в α -положении к карбанионному центру, ион стабилизируется вследствие резонанса, при котором неподеленная пара перекрывается с π -электронами двойной связи; именно этим объясняется устойчивость карбанионов аллильного [71] и бензильного [72] типов:



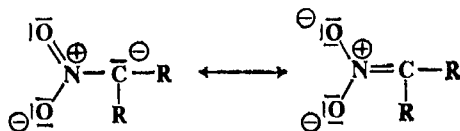
Еще более устойчивы дифенилметил- и трифенилметил-анионы, которые сохраняются в растворах неопределенно долгое время при условии абсолютного отсутствия следов воды [73].

Устойчивость ионов, в которых карбанионный центр сопряжен с кратной связью углерод — кислород или углерод — азот

(Y=O или N), превосходит устойчивость триарилметил-анионов, поскольку эти электроотрицательные атомы способны лучше удерживать отрицательный заряд, чем углерод. Однако возникает вопрос, следует ли ионы такого типа называть карбанионами. Например, в случае енолят-ионов вклад структуры 15 в резонансный гибрид больше вклада структуры 14,



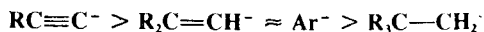
хотя реакции с такими ионами чаще идут по углероду, а не по кислороду. Енолят-ионы также устойчивы в растворах. Особенно эффективна для стабилизации отрицательного заряда на углероде соседняя нитрогруппа, и анионы простых нитроалканов существуют даже в воде. Так, pK_a для нитрометана составляет 10,2; это означает, что при pH 10,2 водный раствор нитрометана состоит из равных количеств нитрометана и его



сопряженного основания, а при более высоких значениях pH концентрация карбаниона даже выше. Еще более кислыми свойствами обладает динитрометан, pK которого равен 3,6.

В отличие от устойчивых циклопропилметил-катионов (разд. 5.2) в соответствующих карбанионах циклопропильная группа оказывает лишь слабое стабилизирующее действие на соседний карбанионный углеродный центр [74].

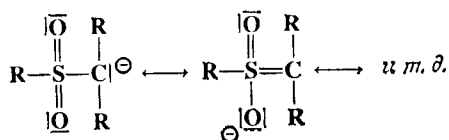
2. Повышение *s*-характера карбанионного углерода определяет возрастающую устойчивость карбанионов:



Ацетилен, в котором *sp*-гибридизованный атом углерода имеет на 50 % *s*-характер, намного более кислый, чем этилен (sp^2 , 33 %) [75], который в свою очередь более кислый, чем этан, где углерод имеет *s*-характер только на 25 %. Увеличение *s*-характера означает, что электроны ближе расположены к ядру и потому система обладает меньшей энергией. Как уже отмечалось, циклопропил-карбанионы намного устойчивее метиль-

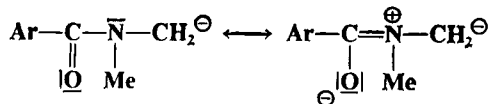
ных аналогов благодаря возрастанию *s*-характера в результате напряжения (разд. 4.23).

3. *Стабилизация серой [76] или фосфором.* Если карбанионный центр соединен с атомом серы или фосфора, устойчивость карбаниона возрастает. Причины этого явления окончательно не выяснены. Согласно одной из теорий, эффект состоит в перекрывании неподеленной пары с вакантной *d*-орбиталью [76а] (*pπ*—*dπ*-сопряжение, разд. 2.7). Например, карбанион, содержащий группу SO₂R, должен быть представлен следующим образом:



Однако имеются данные, свидетельствующие против *d*-орбитального перекрывания, и стабилизирующий эффект связывают с другими причинами [77].

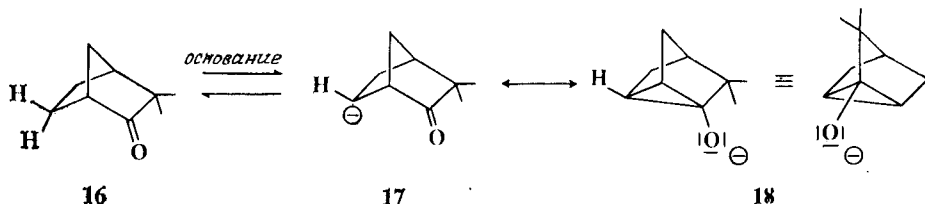
4. *Эффекты поля.* Большинство групп, стабилизирующих карбанионы за счет резонанса (как в примерах, приведенных в пп. 1 или 3), проявляют также электроноакцепторные эффекты поля, дополнительно стабилизируя карбанион путем оттягивания отрицательного заряда, и отделить эффект поля от резонансного эффекта очень трудно. Однако в илидах азота $\text{R}_3\text{N}^{\oplus}-\overset{\ominus}{\text{C}}\text{R}_2$ (разд. 2.7), где положительно заряженный атом азота располагается рядом с отрицательно заряженным атомом углерода, действует только эффект поля. Илиды более устойчивы, чем соответствующие им простые карбанионы. Карбанионы стабилизируются за счет эффекта поля в тех случаях, когда с карбанионным центром связан какой-либо гетероатом (O, N или S), и при условии, что по крайней мере в одной из дающих существенный вклад резонансных структур этот гетероатом несет положительный заряд [78], например:



5. Некоторые карбанионы устойчивы благодаря своему ароматическому характеру (см. цикlopentadiенил-анион в разд. 2.9 и другие ароматические анионы в гл. 2).

6. *Стабилизация удаленной π-связью [79].* В отличие от ситуации с карбокатионами (т. 2, разд. 10.6) имеется лишь

немного сообщений о стабилизации карбанионов за счет взаимодействия с несоседней π -связью. В качестве примера можно привести ион **18**, образующийся при обработке оптически активного камфенилона (**16**) сильным основанием (*трет*-бутилатом калия) [80]. То, что ион **18** действительно образуется, подтверждается следующими фактами: 1) произошел отрыв протона: обычные CH_2 -группы недостаточно кислы для этого основания; 2) регенерированное исходное соединение **16** было



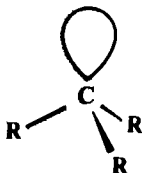
рацемическим: ион **18** симметричен и в равной мере подвержен атаке с обеих сторон; 3) при проведении реакции в дейтерированном растворителе скорость обмена дейтерия равна скорости рацемизации; 4) регенерированное исходное соединение **16** содержало до трех атомов дейтерия на молекулу, так что если бы единственным образующимся ионом был ион **17**, то было бы захвачено не более двух атомов дейтерия. Ионы такого типа, в которых отрицательно заряженный углерод стабилизирован карбонильной группой, удаленной на два атома углерода, называют *гомоенолят-ионами*.

В целом стабилизирующий эффект функциональных групп в α -положении к карбанионному центру убывает в ряду $\text{NO}_2 > \text{RCO} > \text{COOR} > \text{SO}_2 > \text{CN} \approx \text{CONH}_2 > \text{галоген} > \text{H} > \text{R}$.

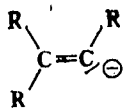
Невероятно, чтобы карбанионы могли существовать в растворе в свободном виде. Подобно карбокатионам, они обычно либо составляют ионную пару, либо сольватированы [81]. Один из экспериментов, подтверждающих это положение, заключался в обработке $\text{PhCO}^-\text{HMe}-\text{M}^+$ этилиодидом (здесь M^+ — ионы лития, натрия или калия). Периоды полупревращения составляли $31 \cdot 10^{-6}$, $0,39 \cdot 10^{-6}$ и $0,0045 \cdot 10^{-6}$ с в случае лития, натрия и калия соответственно [82], что свидетельствует о неидентичности участвующих частиц. Аналогичные результаты были получены [83] с трифенилметидами лития, натрия и цезия $\text{Ph}_3\text{C}-\text{M}^+$ [84]. Если карбанионы не образуют ионные пары, они сольватированы; это, в частности, было показано Крамом для многих растворителей [65].

Поскольку простые незамещенные карбанионы не были выделены, их строение в точности не известно, но представляется вероятным, что центральный атом углерода sp^3 -гибридизован

и неподеленная электронная пара занимает одну из вершин тетраэдра. Таким образом, карбанионы должны иметь пирамидальную структуру подобно аминам.



Если это так, то при наличии трех разных заместителей R-карбанион должен быть хиральным (см. гл. 4) и реакции, в которых он участвует как промежуточная частица, должны происходить с сохранением конфигурации. Однако попытки подтвердить это экспериментально пока не увенчались успехом. Это можно объяснить наличием такого же, как и в аминах, эффекта зонтика, когда атом углерода с неподеленной парой претерпевает быструю инверсию, проходя через плоское состояние. Но другие данные свидетельствуют в пользу тетраэдрического строения центрального атома углерода и его sp^3 -гибридизации. Атомы углерода в голове моста мостиковых систем [85] исключительно инертны в реакциях, в ходе которых они должны превратиться в карбокатионы, однако легко вступают в реакции, в которых они становятся карбанионами; устойчивые карбанионы с анионным центром в голове моста хорошо известны [86]. Реакции при винильном углероде происходят с сохранением конфигурации [87]; это указывает на то, что интермедиат **19** имеет sp^2 -гибридизацию, а не sp , как следовало бы ожидать в случае аналогичных карбокатионов. Имеются также доказательства, что циклопропил-анион (**20**) может сохранять конфигурацию [88].



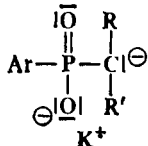
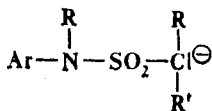
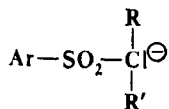
19



20

Карбанионы, в которых отрицательный заряд стабилизирован резонансом, включающим перекрывание орбитали неподеленной пары с π -электронами кратной связи, являются практически плоскими, как того и требует условие резонанса, однако несимметричная сольватация или образование ионной пары могут заставить структуру несколько отклоняться от абсолютной планарности [89]. Крам и сотрудники показали, что при

генерировании хиральных карбанионов с таким типом резонанса в зависимости от природы растворителя может наблюдаться сохранение конфигурации, инверсия или рацемизация (т. 2, разд. 12.2). Такая зависимость от природы растворителя объясняется несимметричной сольватацией плоских или почти плоских карбанионов. Однако некоторые карбанионы, стабилизированные соседним атомом серы или фосфора, например:



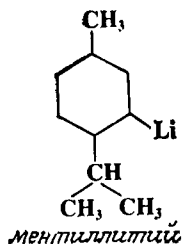
изначально хиральны, поскольку они уже образуются с сохранением конфигурации, даже в тех растворителях, которые вызывают рацемизацию или инверсию в случае других карбанионов [90]. Остается открытым вопрос, является ли эта начальная хиральность следствием того, что карбанион имеет пирамидальную структуру, не претерпевающую инверсии, или того, что плоский карбанионный центр сохраняет асимметрию благодаря затрудненному вращению вокруг связи C—S [91].

5.6. Строение металлоорганических соединений [92]

Является ли связь углерод — металл ионной или полярно-ковалентной, зависит главным образом от электроотрицательности металла и от строения органической части молекулы. Вероятность образования ионной связи возрастает, когда отрицательный заряд на связанном с металлом углероде уменьшается за счет резонанса или эффекта поля. Так, связь углерод — натрий в натриевой соли ацетоуксусного эфира более ионная, чем в метиллитии.

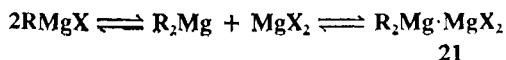
Большинство металлоорганических связей полярно-ковалентные. Только у щелочных металлов электроотрицательность достаточно низка, чтобы возможно было образование ионных связей с углеродом, но даже алкиллитиевые соединения по своим свойствам напоминают скорее ковалентные, а не ионные соединения. Простые алкильные и арильные производные натрия, калия, рубидия и цезия представляют собой нелетучие твердые вещества [93], нерастворимые в бензоле и других органических растворителях, в то же время алкильные производные лития — растворимые, хотя, как правило, тоже нелетучие твердые вещества. В таких растворителях, как эфир и углеводороды, алкиллитиевые соединения не существуют в виде мономерных частиц [94]. Наблюдения за понижением точки за-

мерзания в бензоле и циклогексане показали, что обычно алкиллитиевые соединения существуют в виде гексамерных, а при наличии стерических препятствий в виде тетрамерных агрегатов [95]. Если стерические затруднения достаточно велики, как в случае ментиллития, то в углеводородных раство-



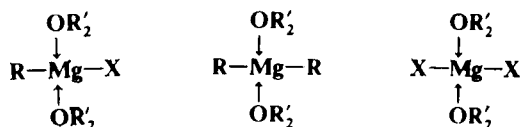
рителях обнаруживаются димерные агрегаты [96]. Такие агрегаты намного более реакционноспособны, чем обычные алкиллитиевые соединения. Наблюдения за повышением температуры кипения проводились в эфирных растворах, где алкиллитиевые агрегаты объединяют от двух до пяти молекул [97]. Алкиллитиевые агрегаты существуют даже в газовой фазе [98] и в твердом состоянии [99]. С помощью рентгеноструктурного анализа было показано, что метиллитий имеет в твердом состоянии такую же тетраэдрическую структуру, как и в эфирном растворе [99].

Определенно известно, что в реактивах Гриньяра связь C—Mg ковалентная, а не ионная. Истинная структура реактивов Гриньяра в растворах была предметом многолетних дискуссий [100]. В 1929 г. было обнаружено [101], что при добавлении диоксана к эфирному раствору реактива Гриньяра весь галогенид магния осаждается, а в растворе остается R_2Mg , т. е. в растворе уже не может содержаться $RMgX$, так как в нем нет галогенида. Для описания состава растворов реактивов Гриньяра было предложено следующее уравнение, известное теперь как *уравнение Шленка*:

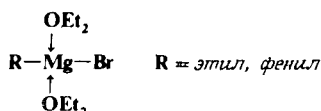


Здесь 21 — комплекс определенного типа. Многими работами было показано, что уравнение Шленка действительно справедливо и что положение равновесия зависит от природы R и X, от растворителя, концентрации и температуры [102]. Уже давно было известно, что в растворах реактивов Гриньяра магний независимо от того, входит ли он в состав $RMgX$, R_2Mg или MgX_2 ,

помимо двух ковалентных связей может образовывать две координационные связи с двумя молекулами эфира:



Рандл и сотр. [103] провели рентгеноструктурный анализ твердых диэфиратов фенол- и этилмагнийбромидов, которые были получены при охлаждении обычных эфирных растворов реактивов Гриньяра до температур, при которых начиналась кристаллизация. Анализ показал, что эфираты имеют мономерную структуру:



Аналогичные результаты были получены для фенолмагнийбромида, полученного кристаллизацией из раствора реактива Гриньяра в тетрагидрофуране [104]. Изученные твердые вещества содержали эфир или тетрагидрофуран. Когда же обычные эфирные растворы реактивов Гриньяра, полученных из метилбромида, метилхлорида, этилбромида и этилхлорида, выпаривали в вакууме при температуре около 100 °С до получения твердого остатка, не содержащего эфира, рентгеноструктурный анализ показал, что полученное вещество представляет собой не RMgX , а смесь R_2Mg и MgX_2 [105]. Эти результаты указывают на то, что в присутствии эфира предпочтительно существует структура $\text{RMgX} \cdot 2\text{Et}_2\text{O}$, тогда как потеря эфира сдвигает равновесие в уравнении Шленка в сторону продуктов $\text{R}_2\text{Mg} + \text{MgX}_2$. Однако выводы, которые следуют из изучения твердого вещества, обязательно применимы к соединениям, существующим в растворах.

Измерения повышения температуры кипения и понижения температуры замерзания показали, что в тетрагидрофуране при любых концентрациях, а в эфире при низких концентрациях (до 0,1 М) полученные из алкилбромидов и алкилиодидов реактивы Гриньяра мономерны, т. е. в этих растворах практически не содержится молекул с двумя атомами магния [106]. Таким образом, эти системы описываются только одной частью уравнения Шленка

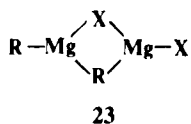
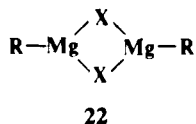


а комплекс 21 в измеримых количествах не присутствует. Смит и Беккер [107] показали, что равновесие между RMgX и R_2Mg для «этилмагнийбромид» в эфире сдвинуто далеко влево: при смешении 0,1 М эфирных растворов Et_2Mg и MgBr_2 реакция идет с выделением тепла в количестве 3,6 ккал/моль в расчете на Et_2Mg , а, согласно эбулиоскопическим измерениям, продукт имеет *мономерное* строение. Если один из растворов постепенно добавлять к другому, наблюдается равномерное выделение тепла до тех пор, пока молярное соотношение не становится равным 1:1. При добавлении избытка одного из реагентов дальнейшее выделение тепла прекращается. При смешении растворов R_2Mg и MgX_2 в тетрагидрофуране также образуется RMgX , но в этом случае выделяющееся тепло расходуется при смешении, так как тетрагидрофуран более прочно координируется с MgBr_2 , чем с EtMgBr [108]. Эти результаты свидетельствуют о том, что по крайней мере в некоторых условиях *реактивы Гриньяра состоят главным образом из молекул RMgX* , координированных с растворителем, но равновесие можно сдвинуть в сторону R_2Mg посредством полного удаления эфира или добавления диоксиана.

В случае некоторых арильных реактивов Гриньяра показана возможность различить химические сдвиги ArMgX и Ar_2Mg в ЯМР-спектрах [109]. По площади пиков можно рассчитать концентрации обеих молекул, а затем и константы равновесия для уравнения Шленка. Эти данные [109] показывают, что на положение равновесия заметно влияет природа арильной группы и растворителя, но обычные арильные реактивы Гриньяра в эфирных растворах состоят в основном из молекул ArMgX , тогда как в тетрагидрофуране их преобладание не столь выражено; а для некоторых арильных групп предпочтительнее оказываются молекулы Ar_2Mg . Разделение химических сдвигов удалось также наблюдать для алкильных реактивов Гриньяра RMgBr и R_2Mg в гексаметилфосфортриамиде (ГМФТА) [110] и в эфире при низких температурах [111]. Если реактивы Гриньяра получают из алкилбромидов или алкилхлоридов в триэтилаmine, преобладающей формой является RMgX [112]. Таким образом, самым важным фактором, определяющим положение равновесия в уравнении Шленка, оказывается природа растворителя. В случае первичных алкильных групп самое низкое значение константы равновесия для приведенной выше реакции наблюдается в триэтилаmine, более высокое в эфире и еще более высокое в тетрагидрофуране [113].

Реактивы Гриньяра, полученные из алкилбромидов или алкилиодидов в эфире при более высоких концентрациях (от 0,5 до 1 М), содержат димеры, тримеры и высшие полимеры, а реактивы, полученные из алкилхлоридов в эфире, при любых

концентрациях димерны [114], так что в растворе присутствует комплекс **21**, по-видимому, в равновесии с RMgX и R_2Mg , и такая система описывается полным уравнением Шленка. Комплекс **21** имеет, по всей вероятности, структуру **22** [115], но частично может присутствовать в структуре **23**. По данным рентгеноструктурного анализа, твердый EtMgBr , координированный с диизопропиловым эфиром или триэтиламино, имеет структуру **22** [116].



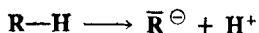
Реактив Гриньяра, полученный из 1-хлоро-3,3-диметилпентана в эфире, претерпевает быструю инверсию конфигурации у соединенного с магнием атома углерода (это показано по ЯМР-спектрам; соединение нехирально) [117]. Механизм такой инверсии не совсем ясен.

Следует отметить, что строение металлоорганических соединений с менее полярными связями установить гораздо проще. Так, Et_2Hg и EtHgCl — соединения вполне определенного строения, первое из них жидкое, а второе твердое вещество.

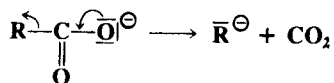
5.7. Способы получения карбанионов и их реакции

Два главных способа получения карбанионов соответствуют способам получения карбокатионов.

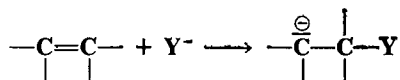
1. Группа, которая была связана с атомом углерода, уходит без электронной пары:



В качестве уходящей группы чаще всего фигурирует протон. Это простая кислотно-основная реакция, и для удаления протона требуется основание. Однако известны и другие уходящие группы (см. т. 2, гл. 12):

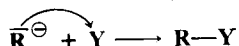


2. Отрицательный ион присоединяется к двойной или тройной углерод-углеродной связи (см. т. 3, гл. 15):

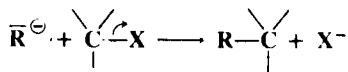


Присоединение отрицательного иона к двойной связи углерод — кислород не приводит к карбаниону, так как отрицательный заряд остается на кислороде.

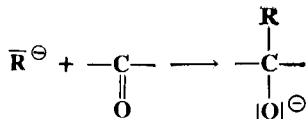
Наиболее распространенной реакцией карбанионов является их рекомбинация с положительно заряженными частицами, обычно с протоном, или с другой частицей, имеющей вакантную орбиталь на внешней оболочке (реакция между кислотой и основанием Льюиса):



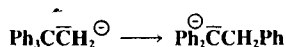
Карбанионы способны также образовывать связь с насыщенным атомом углерода, замещая одну из четырех групп (реакции $\text{S}_{\text{N}}2$, см. т. 2, гл. 10):



Подобно карбокатионам, карбанионы могут также вступать в реакции, при которых они превращаются не в нейтральные молекулы, а снова в заряженные частицы. Так, они могут присоединяться по двойным связям (обычно двойным связям $\text{C}=\text{O}$, см. т. 2, гл. 10 и т. 3, гл. 16):



могут претерпевать перегруппировку, хотя это встречается довольно редко (см. т. 4, гл. 18):



или могут окисляться до свободных радикалов [117a].

Металлоорганические соединения с полярно-ковалентными связями во многих отношениях ведут себя подобно ионным соединениям и вступают в аналогичные реакции.

СВОБОДНЫЕ РАДИКАЛЫ

5.8. Строение и устойчивость [118]

Свободные радикалы (или, как их часто называют, просто *радикалы*) можно определить как частицы, содержащие один или несколько неспаренных электронов. Следует заметить, что

такое определение включает некоторые устойчивые неорганические молекулы, такие, как NO и NO₂, а также многие индивидуальны́е атомы, например Na или Cl. Связанный со спином электрона магнитный момент может быть выражен квантовым числом $+1/2$ или $-1/2$. Согласно принципу Паули, любые два электрона, занимающие одну орбиталь, должны иметь противоположные спины, и для любой частицы, в которой все электроны спарены, суммарный магнитный момент равен нулю. Однако радикалы, в которых имеется один или несколько неспаренных электронов, обладают магнитным моментом и являются парамагнитными частицами. Поэтому свободные радикалы можно детектировать с помощью измерения магнитной восприимчивости, но для применения этого метода требуется относительно высокая концентрация радикалов. Гораздо более важным методом является метод *электронного спинового резонанса* (ЭСР), называемый также методом *электронного парамагнитного резонанса* (ЭПР) [119]. В принципе этот метод аналогичен ядерному магнитному резонансу, только вместо ядерного спина здесь фигурирует спин электрона. Будучи помещенными в сильное магнитное поле, электроны, подобно протонам, могут находиться в одном из двух спиновых состояний. Как и в ЯМР, здесь применяется сильное внешнее поле, и, принимая подходящий радиочастотный сигнал, электроны переходят из более низкого состояния в более высокое. Так как два электрона, спаренные в одной орбитали, должны иметь противоположные спины, взаимно компенсирующие друг друга, сигнал в спектре ЭПР дают только те частицы, которые имеют один или несколько неспаренных электронов, т. е. свободные радикалы.

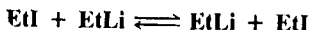
Поскольку только свободные радикалы дают ЭПР-спектры, этот метод можно использовать для их детектирования и определения их концентрации. Кроме того, по расщеплению сигналов в спектре ЭПР (за счет близости протонов) можно получить информацию о распределении электронов, а отсюда и о строении свободных радикалов [120]. Большинство свободных радикалов являются короткоживущими частицами, но, к счастью, для получения спектра ЭПР их время жизни обычно бывает достаточным. Так, удается получить спектры радикалов, время жизни которых значительно меньше 1 с [121]. Отсутствие сигнала в ЭПР-спектре еще не означает, что радикалы действительно отсутствуют, просто их концентрация может оказаться слишком низкой для прямого наблюдения. В подобных случаях применяют метод *спиновой ловушки* [122], заключающийся в добавлении такого соединения, которое, взаимодействуя с очень реакционноспособными радикалами, образует более устойчивые радикалы, регистрируемые ЭПР. В качестве

таких «ловушек» широко используются нитрозосоединения, дающие достаточно стабильные нитроксильные радикалы: $RN=O + R' \cdot \rightarrow RR'N-O \cdot$.

Поскольку спиновое квантовое число каждого неспаренного электрона с одинаковой вероятностью может быть равно $+1/2$ или $-1/2$, свободные радикалы дают в спектре два сигнала или две группы сигналов, которые часто рассматривают как *дублеты*.

Простые алкильные радикалы, так же как и соответствующие карбокатионы и карбанионы, очень реакционноспособны. Их время жизни в растворах исключительно коротко, но они могут довольно долго сохраняться, будучи замороженными в кристаллической решетке других молекул [123]. В таких матрицах были измерены многие ЭПР и другие спектры свободных радикалов [124]. Но даже в таких условиях многие радикалы неустойчивы; так, периоды полураспада метильного радикала в решетке метанола при 77 К составляют от 10 до 15 мин [125].

Для детектирования свободных радикалов имеется и другой магнитный метод, использующий обычный спектрометр ЯМР. Этот метод стал применяться после того, как было открыто явление *химически индуцированной динамической поляризации ядер* [126, 127]. Если спектр ЯМР снимать в ходе реакции, то одни сигналы могут усиливаться либо в положительном, либо в отрицательном направлении, а другие могут ослабевать. Когда это наблюдается для продукта реакции, это означает, что *по крайней мере часть такого продукта образуется через промежуточный свободный радикал* [128]. К примеру, возник вопрос, участвуют ли радикальные интермедиаты в реакции обмена между этилиодидом и этиллитием (реакция 12-38).



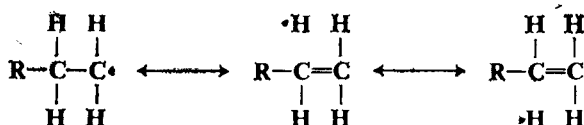
На рис. 5.1 [129] кривая *a* соответствует спектру ЯМР, снятому в ходе реакции, а кривая *b* — эталонному спектру этилиодида (δ_{CH_3} 1,85; δ_{CH_2} 3,2 м. д.). Из рисунка видно, что на кривой *a* некоторые сигналы этилиодида усилены, а другие опущены ниже базовой линии (*отрицательное усиление*, называемое также *эмиссией*). Таким образом, этилиодид, образующийся в процессе обмена, обнаруживает химически индуцируемую динамическую поляризацию ядер, а это означает, что он образуется через промежуточный свободный радикал. Такое явление поляризации возникает, когда на пути от реагентов к продуктам протоны реагирующей молекулы динамически спарива-



Рис. 5.1. Спектр ЯМР, снятый в процессе реакции между EtI и EtLi в бензоле (а), по сравнению с остальным спектром (область между 2,5 и 3,5δ сканирована с двойной амплитудой). Сигналы при 1,0 и 1,6δ относятся к бутану, некоторое количество которого также образуется в ходе реакции. Эталонный спектр EtI (б).

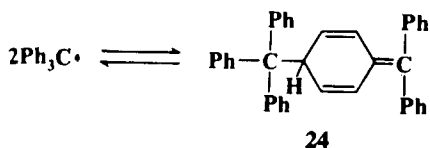
ются с неспаренным электроном. Наличие этого явления всегда означает, что в реакции участвует свободный радикал, однако его отсутствие необязательно свидетельствует о том, что свободнорадикальный интермедиат не образуется, поскольку реакция с его участием может проходить и без наблюдаемого эффекта химически индуцированной динамической поляризации ядер. Кроме того, наблюдение этого эффекта еще не говорит о том, что *весь* продукт образуется через радикальный интермедиат, а лишь указывает на то, что часть продукта образуется таким образом.

Как и в случае карбокатионов, порядок устойчивости свободных радикалов соответствует ряду третичный > вторичный > первичный, что также объясняется гиперконъюгацией (разд. 5.2)

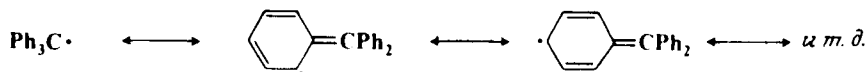


Свободные радикалы, структура которых допускает возможность резонанса, более устойчивы; некоторые из них могут сохраняться неопределенно долгое время [130]. Бензильные и аллильные радикалы, для которых можно записать канонические формы, аналогичные каноническим формам соответствующих карбокатионов (разд. 5.2) и карбанионов (разд. 5.5), более устойчивы, чем простые алкильные радикалы, но и они существуют только как промежуточные частицы. Однако трифенилметильный и подобные ему радикалы [131] уже достаточно устойчивы и сохраняются в растворе при комнатной температуре, правда в равновесии с димерной формой. Концен-

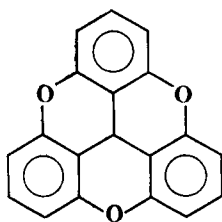
трация трифенилметильного радикала в бензоле при комнатной температуре составляет около 2 %. В течение многих лет



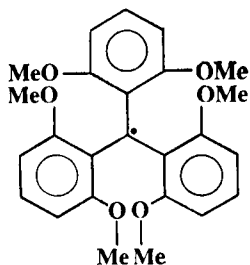
предполагалось, что $\text{Ph}_3\text{C}\cdot$, первый из известных стабильных свободных радикалов [132], димеризуется с образованием гексафенилметана ($\text{Ph}_3\text{C}-\text{CPh}_3$) [133], однако исследование УФ- и ЯМР-спектров показало, что истинной структурой димерного соединения является 24 [134]. Хотя радикалы трифенилметильного типа стабилизированы вследствие резонанса



димеризации препятствуют стерические затруднения, поэтому резонанс нельзя считать главной причиной их устойчивости [135]. Это подтверждает и факт получения радикалов типа 25 и 26 [136]. С точки зрения электронной структуры эти радикалы очень похожи, однако для плоского радикала 25 стерические затруднения димеризации намного меньше, чем для



25

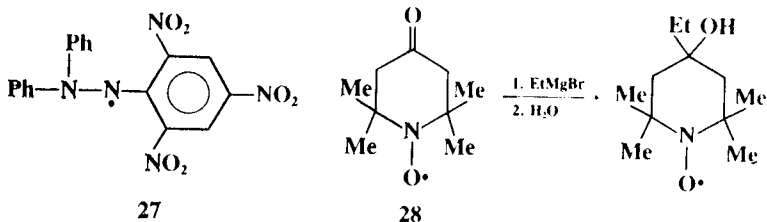


26

$\text{Ph}_3\text{C}\cdot$, тогда как в радикале 26 шесть групп в орто-положениях создают гораздо большие стерические препятствия. В то же время планарность 25 обуславливает максимальную резонансную стабилизацию, которая в 26 намного меньше, так как этот радикал еще менее плоский, чем $\text{Ph}_3\text{C}\cdot$, который сам не является плоским, а имеет форму пропеллера. Таким образом, если главной причиной устойчивости $\text{Ph}_3\text{C}\cdot$ является резонанс, ради-

кал **26** должен димеризоваться, а радикал **25** нет; но если главной причиной устойчивости является стерическое затруднение, ситуация должна быть обратной. Экспериментально было показано [136], что **26** не проявляет признаков димеризации даже в твердом состоянии, в то время как радикал **25** существует преимущественно в димерной форме, которая лишь в небольшой степени диссоциирует в растворе [137]; это указывает на то, что главная причина устойчивости триарилметильных радикалов связана со стерическим затруднением димеризации. Аналогичный вывод был сделан при изучении радикала $(\text{NC})_3\text{C}\cdot$, который легко димеризуется, хотя и значительно стабилизирован резонансом [138].

Полностью хлорированные триарилметильные радикалы более устойчивы, чем незамещенные аналоги, по-видимому, по стерическим причинам; многие из них совершенно инертны в растворах и в твердом состоянии [139]. Известны очень устойчивые радикалы, в которых неспаренный электрон помещается не на атоме углерода [140]. Так, дифенилпикрилгидразил (**27**) — твердое вещество, которое может сохраняться в течение нескольких лет. Нитроксильный радикал **28** настолько устойчив, что способен участвовать в реакциях, не затрагиваю-



щих неспаренный электрон [141]; то же справедливо и для некоторых хлорированных триарилметильных радикалов, о которых говорилось выше [141a].

Мерой относительной устойчивости свободных радикалов R служит энергия диссоциации связи R—H (величина *D*, табл. 5.3) [142]. Чем выше величина *D*, тем менее устойчив радикал.

Для простых алкильных радикалов возможны два типа структур [144]: плоские со связями sp^2 и неспаренным электроном на *p*-орбитали и пирамидальные со связями sp^3 и неспаренным электроном на sp^3 -орбитали. Спектр ЭПР и другие данные для радикала $\text{CH}_3\cdot$ и других простых алкильных радикалов свидетельствуют об их плоской структуре [145]. Это согласуется с фактом потери оптической активности в ходе образования радикала при асимметрическом атоме углерода [146]. Элек-

Таблица 5.3. Энергия диссоциации некоторых связей R—H (D_{298}) [142].
Устойчивость свободного радикала имеет обратный порядок

Радикал	D , ккал/моль	Радикал	D , ккал/моль
Ph•	110	CCl ₃ •	96
CH ₂ =CH•	≥108	Циклогексил	95,5
CF ₃ •	106	Me ₂ CH•	95
Me•	104	Me ₃ C•	92
Циклопропил [143]	101	CH ₂ =CHCH ₂ •	89
Me ₃ CCH ₂ •	100	HCO•	87
Et•	98	PhCH ₂ •	85
Pr•	98		

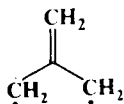
тронные спектры радикалов CH₃ и CD₃, генерированных флеш-фотолизом в газовой фазе, также определенно указывают на то, что в этих условиях радикалы плоские или почти плоские [147]. Аналогичный вывод следует из ИК-спектров CH₃•, снятых в матрице аргона в твердом состоянии [148].

В отличие от карбокатионов свободнорадикальные центры часто образуются в голове моста мостиковых систем, хотя и с меньшей скоростью, чем соответствующие радикалы с открытой цепью [149]. Установлено, что плоская конфигурация в этих случаях более устойчива, но не исключена и пирамидальная структура. В целом имеющиеся данные показывают, что простые алкильные свободные радикалы предпочитают плоскую или почти плоскую форму, однако разность энергий плоских и пирамидальных свободных радикалов невелика. Но те свободные радикалы, в которых углерод связан с электроотрицательными атомами, например CF₃• [150], предпочитают пирамидальную форму [151]; чем выше электроотрицательность соседнего атома, тем больше отклонение от планарности [152].

Свободные радикалы, структура которых допускает резонанс, имеют плоскую форму, хотя радикалы трифенилметильного типа, подобно соответствующим карбокатионам (разд. 5.2), имеют форму пропеллера [153].

Известно большое число бирадикалов и устойчивых, и существующих в качестве интермедиатов [154]. Если неспаренные электроны в бирадикале достаточно удалены друг от друга, как в радикале •CH₂CH₂CH₂CH₂•, в спектре наблюдается два дублета. Если неспаренные электроны расположены достаточно близко друг к другу, так что они могут взаимодействовать или взаимодействуют через ненасыщенную систему (как в триметиленметане (29) [155]), суммарное спиновое число может принимать значения +1, 0 или -1, поскольку каждый электрон имеет спин или +1/2, или -1/2. В результате в спектре появля-

ется *триплет* [156], каждый составляющий сигнал которого соответствует одной из трех возможностей. В триплетных *молекулах* два неспаренных электрона имеют одинаковый спин. Бирадикалы, в которых оба неспаренных электрона локализованы на одном атоме углерода, рассматриваются в разделе, посвященном карбенам (разд. 5.11).

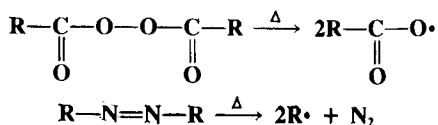


29

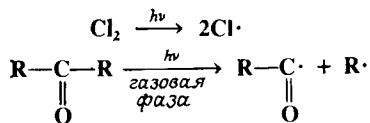
5.9. Способы получения свободных радикалов и их реакции [157]

Свободные радикалы образуются из молекул в результате разрыва связи, при котором на каждом фрагменте остается по электрону [158]. В зависимости от источника энергии для такого разрыва связи различают два типа расщепления молекулы.

1. *Термическое расщепление.* При достаточно высоких температурах в газовой фазе любая органическая молекула дает свободные радикалы. При энергии связей от 20 до 40 ккал/моль расщепление можно вызвать и в жидкой фазе. Типичными примерами служат расщепление ацилпероксидов [158a] и азосоединений [159]:

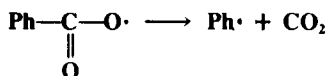


2. *Фотохимическое расщепление* (разд. 7.5). Энергия света с длиной волны от 600 до 300 нм составляет от 48 до 96 ккал/моль, что соответствует энергии ковалентных связей. Типичным примером фотохимического расщепления служит образование радикалов из хлора и кетонов:



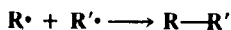
Свободные радикалы могут также образовываться из других свободных радикалов либо при реакции между радикалом и молекулой (при этом *должен* образовываться новый радикал,

так как общее число электронов нечетное), либо при расщеплении радикала, например:

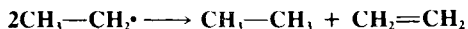


Кроме того, свободные радикалы получают при окислении и восстановлении, в том числе электролитическими методами.

При реакциях свободных радикалов могут образовываться либо устойчивые продукты (реакции обрыва цепи), либо другие реакционноспособные радикалы, вступающие в дальнейшую реакцию (реакции роста цепи). Наиболее распространенные реакции обрыва цепи заключаются в комбинации одинаковых или разных радикалов:

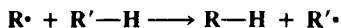


Возможен также обрыв цепи путем диспропорционирования [160]:

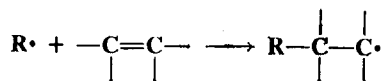


Известно четыре главных типа реакций роста цепи, из которых наиболее распространены первые два.

1. *Отрыв радикалом атома или группы от молекулы, обычно атома водорода* (см. т. 3, гл. 14):



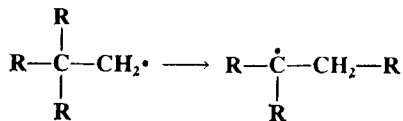
2. *Присоединение радикала к кратной связи* (см. т. 3, гл. 15):



Образующийся при этом радикал может снова присоединяться к кратной связи и т. д. Это один из главных механизмов полимеризации винильных соединений.

3. *Разложение*. Примером служит разложение бензокси-радикала (см. выше в этом разделе).

4. *Перегруппировка*:

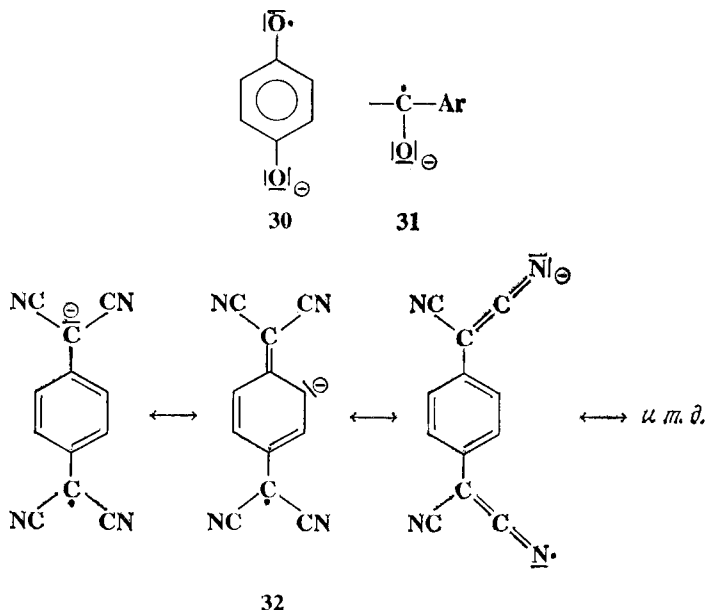


Перегруппировки свободных радикалов встречаются реже, чем перегруппировки карбокатионов, и не наблюдаются при R = алкил или водород (см. т. 4, гл. 18).

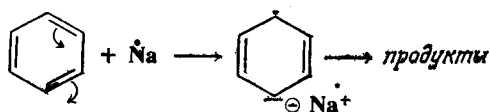
Кроме того, радикалы могут окисляться до карбокатионов и восстанавливаться до карбанионов [161].

5.10. Ион-радикалы [162]

Известно несколько типов ион-радикалов, причем и неспаренный электрон, и заряд могут находиться на атомах, отличных от углерода. Важными примерами являются семихиноны (30) и кетилы (31). Лишь в немногих ион-радикалах и неспаренный электрон, и заряд находятся на атомах углерода; примером устойчивого радикала такого типа служит 32 [164]. Ре-



акции восстановления щелочными металлами часто происходят через промежуточное образование ион-радикалов, например реакция 15-11:



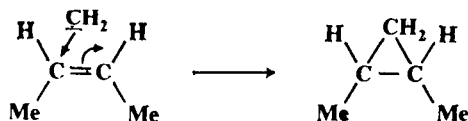
Известно также несколько типов катион-радикалов [164].

КАРБЕНЫ

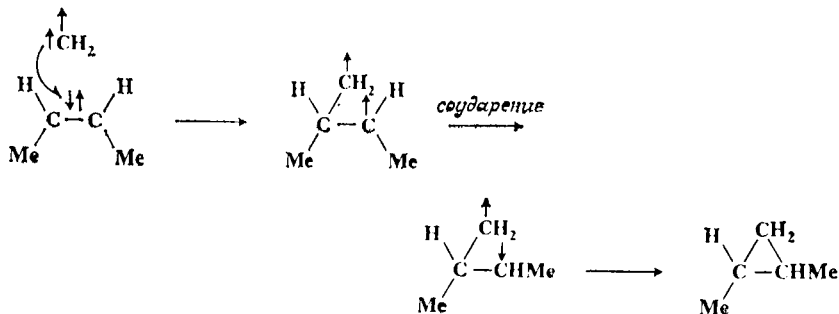
5.11. Строение и устойчивость [165]

Карбены высоко реакционноспособные частицы; практически у всех карбенов период полупревращения значительно меньше 1 с, их удается получить только в матрицах при низких температурах (77 К и ниже) [166]. Родоначальный карбен CH_2 называют обычно *метиленом*, а для наименования производных чаще используется собственная номенклатура карбенов. Так, CCl_2 называют, как правило, дихлорокарбеном, хотя его можно также назвать дихлорометиленом.

Два несвязывающих электрона в карбенах могут быть либо спаренными, либо неспаренными. Спаренные электроны дают в спектре *синглет*, тогда как два неспаренных электрона, как уже говорилось (разд. 5.8), дают *триплет*. Простой метод распознавания синглетных и триплетных частиц, разработанный Скеллом [167], основан на известной реакции присоединения карбенов по двойной связи с образованием производных циклопропана (реакция 15-49). Если к *цис*-2-бутену присоединяется синглетная частица, образующийся циклопропан должен представлять собой *цис*-изомер, поскольку перенос двух пар элек-



тронов должен происходить либо одновременно, либо в быстрой последовательности. При атаке триплетной частицей новая ковалентная связь *не может быть образована* обоими неспаренными электронами, так как, согласно правилу Гунда, они имеют параллельные спины. Неспаренные электроны могут образовать связь с электроном двойной связи, имеющим противоположный спин; при этом остаются два неспаренных элек-

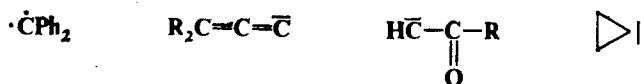


трона с одинаковым спином, которые не могут образовать связь сразу, а должны ждать процесса соударения, при котором один из электронов поменяет свой спин на противоположный. За это время происходит свободное вращение вокруг связи C—C, и в результате образуется смесь *цис*- и *транс*-1,2-диметилциклопропанов [168].

Экспериментально было показано, что сам метилен обычно образуется в виде синглетной частицы, которая превращается в триплетную частицу с более низкой энергией; расчет по методу молекулярных орбиталей показывает, что разность энергий синглетного и триплетного CH_2 составляет 9—11 ккал/моль [169]. Однако триплетный CH_2 можно получить и прямым способом — фотохимическим разложением диазометана [170]. Метилен настолько реакционноспособен, что обычно сразу реагирует в синглетном состоянии еще до превращения в триплетное [171]. Что касается других карбенов, то одни реагируют в триплетном состоянии, некоторые в синглетном, а некоторые и в том и в другом в зависимости от того, каким способом они образовались. Генерируя карбен в присутствии инертного газа, можно повысить количество карбена, реагирующего в триплетном состоянии в газовой фазе, так как при соударении с молекулами инертного газа синглетные карбены превращаются в триплетные [172].

Использование стереоспецифического присоединения в качестве диагностического теста на синглетный или триплетный карбен имеет свои ограничения [173]. Карбены, генерируемые фотолитически, часто находятся в очень возбужденном синглетном состоянии. Их присоединение к двойной связи происходит стереоспецифически, но образующийся при этом циклопропан обладает избыточной энергией, т. е. сам находится в возбужденном состоянии. Как было показано, в некоторых условиях (при низких давлениях в газовой фазе) возбужденный циклопропан может подвергаться *цис*—*транс*-изомеризации уже *после* своего образования, так что создается впечатление, что в реакции участвовал триплетный карбен, хотя в действительности реагировал синглетный [174].

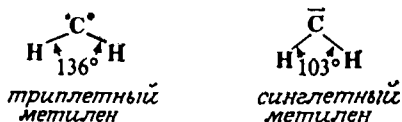
Наиболее распространенными карбенами являются CH_2 и CCl_2 [175]; сообщалось о получении и многих других карбенов, например [176]:



Исследование ИК-спектра CCl_2 в твердой аргонной матрице при низких температурах показывает, что в основном состоя-

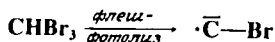
нии эта частица синглетна [177]. Дикарбен $\bar{C}=C=\bar{C}$ является главной составной частью паров углерода [178].

Триплетный метилен представляет собой бирадикал, его геометрию можно исследовать с помощью ЭПР-спектров [178a]. Измерение спектров триплетного CH_2 в матрицах при очень низких температурах (4 К) показывает, что он представляет собой изогнутую молекулу с валентным углом около 136° [179]. Синглетный CH_2 не дает сигнала в ЭПР-спектре, но из электронных спектров CH_2 , образующегося при флеш-фотолизе диазометана, следует, что эта молекула изогнута под углом около 103° [180]. В синглетных карбенах CCl_2 [177] и CBF_2 [181] углы



составляют около 100 и 114° соответственно. Давно известно, что триплетные арильные карбены также имеют изогнутую форму [182].

При флеш-фотолизе $CHBr_3$ наблюдается промежуточное образование частицы CBr [183], называемой *карбином*. Аналогич-

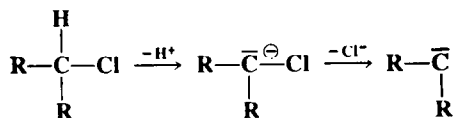


ным образом из $CHBr_2$ и $CHClBr_2$ генерируют интермедиаты CF и CCl соответственно.

5.12. Способы получения карбенов и их реакции [184]

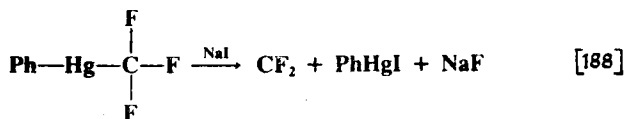
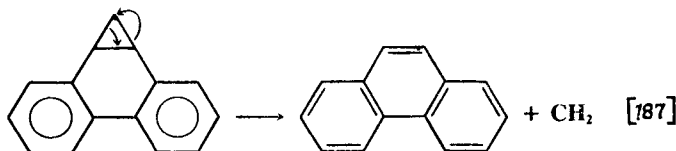
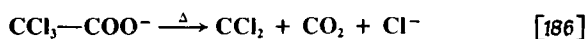
Известно несколько способов получения карбенов, но наиболее распространены следующие два способа:

1. При α -элиминировании от углерода сначала отщепляется группа без электронной пары, обычно протон, а затем группа с электронной парой, обычно галогенид-ион [185]:



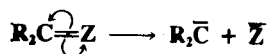
Типичным примером служит образование дихлорокарбена при обработке хлороформа основанием (т. 2, реакция 10-3), но

известно и много других примеров; некоторые из них приводятся ниже:

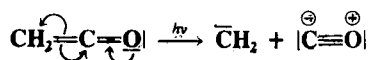


Обычно положительно заряженная группа уходит первой, но известны случаи α -элиминирования, при которых первой отщепляется отрицательно заряженная группа [189] или обе группы уходят одновременно.

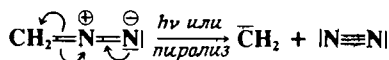
2. Распад соединений, содержащих определенные типы двойных связей:



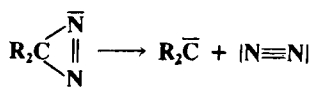
Важнейшими способами получения метилена являются фотолиз кетена



и изoeлектронное разложение диазометана



Изомерные диазоалканам диазирины также образуют карбены [190]:



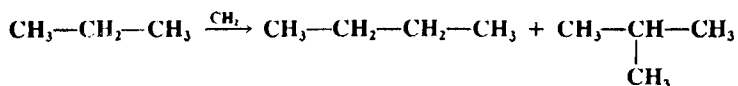
Из-за высокой реакционной способности карбенов часто бывает очень трудно доказать, что они действительно участвуют

в данной реакции. Во многих случаях, когда карбен, *по-видимому*, должен образовываться в ходе α -элиминирования или распада неопределенного соединения, не имеется никаких прямых доказательств присутствия свободного карбена. В тех случаях, когда известно, что свободный карбен не участвует в реакции или когда имеются сомнения по этому поводу, используют нейтральный термин *карбеноид*. α -Галогенозамещенные металлоорганические соединения R_2CXM часто называют карбеноидами, так как они легко вступают в реакции α -элиминирования [191] (см. пример в т. 2, реакция 12-38).

Реакции карбенов более разнообразны, чем реакции других частиц, рассмотренных в данной главе.

1. Присоединение к двойным углерод-углеродным связям уже упоминалось. Карбены также присоединяются к ароматическим системам, но образующиеся при этом продукты сразу же перегруппировываются, обычно с расширением цикла (т. 3, реакция 15-49). Сообщалось о присоединении карбенов к другим двойным связям, например к связи $C=N$ (т. 3, реакции 16-63 и 16-64), а также к тройным связям.

2. Необычной реакцией является внедрение карбенов по связи $C-H$ (т. 2, реакция 12-18). Так, при взаимодействии CH_2 с метаном образуется этан, а при взаимодействии с пропаном — *n*-бутан и изобутан. Хотя эта реакция непригодна в целях синтеза, она иллюстрирует исключительную реакционную



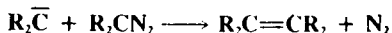
способность карбена. При реакции алканов, например пентана, в жидкой фазе с карбеном, получаемым фотолизом диазометана, образуются все три возможных продукта в статистическом соотношении [192], что указывает на отсутствие селективности. Многие годы общепринятым было мнение, что чем ниже селективность, тем выше реакционная способность, однако в последние годы это положение подверглось сомнению, так как стало известно много исключений [193]. По-видимому, самой реакционноспособной из известных органических частиц является синглетный CH_2 , генерированный фотолизом диазометана; триплетный CH_2 несколько менее реакционноспособен, а другие карбены еще менее реакционноспособны. На основании различий в реакциях внедрения и присоединения был предложен следующий порядок реакционной способности карбенов: $CH_2 > >HCCOOR > PhCH > BrCH \approx ClCH$ [194]. Дигалогенокарбены, как правило, вообще не вступают в реакции внедрения. Было

показано, что карбены способны внедряться и по другим связям, отличным от связей C—H, но не по связям C—C [195].

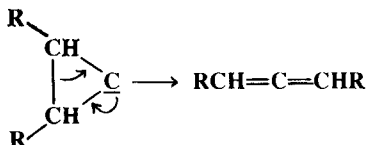
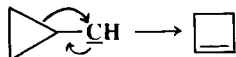
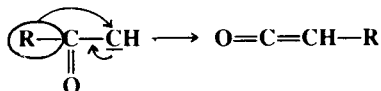
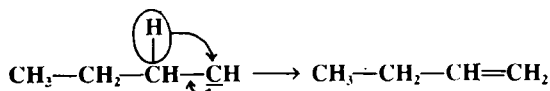
3. Казалось бы, характерной реакцией для карбенов должна быть димеризация, но это не так, поскольку реакцион-



ная способность карбенов настолько высока, что они не успевают взаимодействовать друг с другом. Кроме того, подобный димер должен обладать слишком большой энергией и потому сразу же снова диссоциировать. В некоторых случаях наблюдаемая димеризация только кажущаяся; в действительности продукт образуется не за счет димеризации двух карбенов, а за счет атаки карбеном молекулы своего предшественника, например:



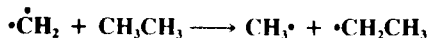
4. Алкилкарбены могут подвергаться перегруппировкам с миграцией алкила или водорода [196]. Обычно эти перегруппировки настолько быстрые, что реакции внедрения или присоединения к кратной связи, столь характерные для CH_2 , в случае алкил- и диалкилкарбенов встречаются редко. В отличие от ранее упоминавшихся перегруппировок других активных частиц перегруппировки карбенов в большинстве случаев сразу же приводят к устойчивым молекулам, например [197]:



Превращение ацилкарбенов в кетены известно как перегруппировка Вольфа (т. 4, реакция 18-9). Известно несколько случаев,

когда карбены перегруппировываются в другие карбены [198]. Конечно, вновь образующиеся карбены должны стабилизироваться одним из рассмотренных ранее способов.

Триpletные карбены способны отрывать от молекулы водород или другие атомы, давая свободные радикалы, например:



Это не вызывает удивления, поскольку tripletные карбены сами являются свободными радикалами. В такие реакции могут вступать и синглетные карбены, но они способны отрывать только атомы галогенов, но не водород [199]. Известно много других реакций карбенов, но они не имеют большого значения для химии этого класса соединений.

НИТРЕНЫ

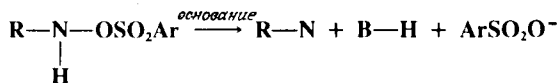
Нитрены $\text{R}-\text{N}$ [200] являются азотными аналогами карбенов, и к ним можно отнести большую часть того, что говорилось о карбенах. Нитрены также очень реакционноспособны, и их невозможно выделить в обычных условиях. Алкилнитрены были получены в матрицах при 4 К [201], менее реакционноспособные арилнитрены можно получить в матрицах при 77 К [202]. В основном состоянии NH и, по-видимому, большинство других нитренов tripletны, но их можно генерировать как



в tripletном, так и в синглетном состоянии. Так, в реакции присоединения $\text{EtOOC}-\text{N}$ по двойной связи $\text{C}=\text{C}$ участвуют обе частицы, причем одна из них присоединяется стереоспецифично, а другая нет. По аналогии с предположением Скелла относительно карбенов (разд. 5.11) считается, что стереоспецифически присоединяется синглетный нитрен [203].

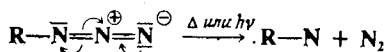
Два главных способа получения нитренов аналогичны соответствующим способам получения карбенов.

1. *Элиминирование.* Примером служит реакция



2. *Распад некоторых соединений с двойной связью.* Наиболее распространенным методом получения нитренов является

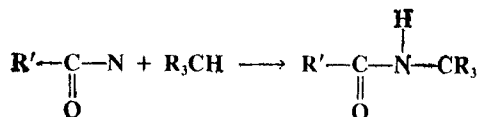
фотолитическое или термическое разложение азидов [204]:



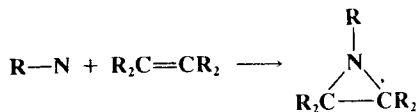
Незамещенный нитрен NH генерируется при фотолизе или при пропускании электрического разряда через NH_3 , N_2H_4 или HN_3 .

Реакции нитренов также аналогичны реакциям карбенов. Как и в последних, во многих реакциях, где можно предположить промежуточное образование нитренов, свободные нитрены, по-видимому, не участвуют. Часто в конкретном случае очень трудно получить какие-либо доказательства за или против.

1. *Внедрение* (т. 2, реакция 12-11). Нитрены, особенно ацил- и сульфонилнитрены, могут внедряться по связи C—N и по некоторым другим связям, например:

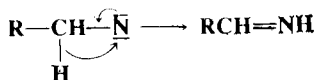


2. *Присоединение по связям C=C* (см. т. 3, реакцию 15-42):



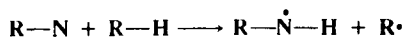
Эта реакция наиболее типична для ацилнитренов. Однозначных данных о том, что арилнитрены могут присоединяться по двойным связям, не имеется [205]. Во многих случаях при реакции получают азиридины, но они могут образовываться другим путем, не включающим участия свободных нитренов [206].

3. *Перегруппировки* [196]. Как правило, алкилнитрены не вступают в приведенные выше реакции, так как процесс перегруппировки оказывается более быстрым, например:



Скорость подобных перегруппировок настолько высока, что обычно трудно полностью исключить возможность участия свободного нитрена, так как миграция происходит в тот же момент, как образуется нитрен [207] (см. т. 4, реакция 18-16).

4. *Отрыв протона*, например:

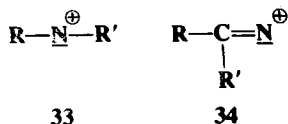


5. *Димеризация*. Одной из важнейших реакций NH является димеризация с образованием диимида N_2H_2 . При реакциях с участием арилнитренов часто образуются азобензолы:

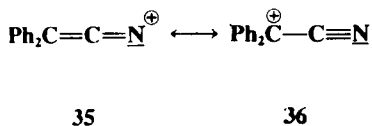


Таким образом, в химии нитренов димеризация более важна, чем в химии карбенов, однако и здесь участие свободных нитренов не доказано.

В качестве промежуточных частиц могут существовать по крайней мере два типа *нитрениевых ионов*, азотных аналогов карбокатионов, но работ в этой области значительно меньше, чем в области карбокатионов. В нитрениевых ионах атом азота может быть связан с двумя другими атомами, как в **33**, или с одним атомом, как в **34** [208]. При $R=H$ частицу **33** называют



протонированным нитреном. Подобно карбенам и нитренам, нитрениевые ионы могут находиться в синглетном или триплетном состоянии [209]. В растворе суперкислоты при $-78^\circ C$ был получен устойчивый нитрениевый ион **35**, находящийся в резонансном взаимодействии с цианокарбокатионом **36** [210]:



ЛИТЕРАТУРА И ПРИМЕЧАНИЯ

1. Ссылки на работы общего характера см. в монографиях: *Isaacs*, *Reactive Intermediates in Organic Chemistry*, Wiley, New York, 1974; *McManus*, *Organic Reactive Intermediates*, Academic Press, New York, 1973. Обзорные статьи по данному вопросу имеются в серийных публикациях: *Reactive Intermediates* (Wiley), *Reactive Intermediates* (Plenum), *Reviews of Chemical Intermediates*.
2. В качестве учебного пособия можно рекомендовать: *Olah*, *Schleyer*; *Carbonium Ions*, 5 vols., Wiley, New York, 1968—76. См. также моно-

- графию: *Bethell, Gold*, Carbonium Ions, Academic Press, New York, 1967 (есть русский перевод: *Бетел Д., Голд В.* Карбониевые ионы. Пер. с англ.— М.: Мир, 1970) и обзоры: *Isaacs*, [1], pp. 92—199; *McManus, Pittman*, in: *McManus*, [1], pp. 193—335; *Bethell, Whittaker*, React. Intermed. (Wiley), 2, 211—250 (1981); *Bethell*, React. Intermed. (Wiley), 1, 117—161 (1978); *Olah*, Chem. Scr., 18, 97—125 (1981); Top. Curr. Chem., 80, 19—88 (1979); Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 12, 173—212 (1973) [Angew. Chem., 85, 183—225] (последний обзор выпущен также отдельным изданием: *Olah*, Carbocations and Electrophilic Reactions, Wiley, New York, 1974); *Buss, Schleyer, Allen*, Top. Stereochem., 7, 253—293 (1973); *Olah, Pittman*, Adv. Phys. Org. Chem., 4, 305—347 (1966); *Deno*, Prog. Phys. Org. Chem., 2, 129—193 (1964); Chem. Eng. News, 42, (40), 88 (Oct. 5, 1964). Карбокатионы рассматриваются в обзоре: *Prakash, Rawdah, Olah*, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 22, 390—401 (1983) [Angew. Chem., 95, 356—367].
3. *Gomberg*, Ber., 35, 2397 (1902).
 4. *Olah*, CHEMTECH, 1, 566 (1971); J. Am. Chem. Soc., 94, 808 (1972).
 5. *Gold*, «IUPAC Glossary of Terms Used in Physical Organic Chemistry», Pure Appl. Chem., 55, 1281—1371 (1983), pp. 1296—1297 *.
 6. См. монографию: *Szwarc*, Ions and Ions Pairs in Organic Reactions, 2 vols., Wiley, New York, 1972—1974 (есть русский перевод: Ионы и ионные пары в органических реакциях. Пер. с англ./Под ред. М. Шварца.— М.: Мир, 1975).
 7. См. обзоры: *Olah, Olah*, in: *Olah, Schleyer*, [3], vol. 2, pp. 715—782; *Olah*, Chem. Eng. News, 45 (14), 77—88 (Mar. 27, 1967).
 8. *Olah, Baker, Evans, Tolgyesi, McIntyre, Bastien*, J. Am. Chem. Soc., 86, 1360 (1964); *Brouwer, Mackor*, Proc. Chem. Soc., 1964, 147; *Kramer*, J. Am. Chem. Soc., 91, 4819 (1969).
 9. *Olah, Comisarow, Cupas, Pittman*, J. Am. Chem. Soc., 87, 2997 (1965); *Olah, Sommer, Namanworth*, J. Am. Chem. Soc., 89, 3576 (1967).
 10. *Olah, Halpern*, J. Org. Chem., 36, 2354 (1971). См. также: *Herlem*, Pure Appl. Chem., 49, 107 (1977).
 11. *Olah, Lukas*, J. Am. Chem. Soc., 89, 2227, 4739 (1967).
 12. Удобный метод получения описан в работе: *Kelly, Brown*, Aust. J. Chem., 29, 957 (1976).
 13. втор-Бутил-катион был получен двумя способами: при медленном добавлении втор-бутилхлорида к раствору $\text{SbF}_5 - \text{SO}_2\text{ClF}$ при -110°C [*Saunders, Hagen, Rosenfeld*, J. Am. Chem. Soc., 90, 6882 (1968)] и при столкновении молекулярных пучков реагентов с очень холодной поверхностью [*Saunders, Cox, Ohlmstead*, J. Am. Chem. Soc., 95, 3018 (1973); *Saunders, Cox, Lloyd*, J. Am. Chem. Soc., 101, 6656 (1979); *Myhre, Yannoni*, J. Am. Chem. Soc., 103, 230 (1981)].
 14. *Peterson, Brockington, Vidrine*, J. Am. Chem. Soc., 98, 2660 (1976); *Olah, Donovan, Lin*, J. Am. Chem. Soc., 98, 2661 (1976); *Calves, Gillespie*, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1976, 506; *Olah, Donovan*, J. Am. Chem. Soc., 100, 5163 (1978).
 15. *Olah, Olah*, [7], p. 722.
 16. *Olah, DeMember, Schlosberg*, J. Am. Chem. Soc., 91, 6914 (1971).
 17. Теория молекулярных орбиталей применительно к карбокатионам излагается в обзоре: *Radom, Poppinger, Haddon*, in: *Olah, Schleyer*, [2], vol. 5, pp. 2303—2426.

* См. также: ЖОрХ, 1983, 19, с. 1562—1589, 1789—1812, 1988—2013; Номенклатурные правила ИЮПАК по химии. Том. 5.— М.: ВИНТИ, 1985.— Прим. перев.

18. Сообщалось об исключении из этого правила: метилзамещенные оксокарбокатионы оказывались более устойчивыми, чем соответствующие фенилзамещенные катионы, несмотря на то, что концентрация заряда в последних должна быть ниже, см.: *Larsen, Bouis, Riddle, J. Org. Chem.*, **45**, 4969 (1980).
19. [11]; *Olah, Olah*, [7], pp. 750—764.
20. *Olah, Klopman, Schlosberg, J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 3261 (1969). См. также: *Hogveeen, Gaasbeek, Recl. Trav. Chim., Pays-Bas*, **87**, 319 (1968).
21. *Olah, Svoboda, Ku, Synthesis*, **1973**, 492. См. также [11].
22. См. обзоры: *Deno*, in: *Olah, Schleyer*, [2], vol. 2, pp. 783—806; *Richey*, in: *Zabicky, The Chemistry of Alkenes*, vol. 2, pp. 39—114, Interscience, New York, 1970.
23. *Deno, Richey, Hodge, Wisotsky, J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 1498 (1962); *Deno, Richey, Friedman, Hodge, Houser, Pittman, J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 2991 (1963).
24. *Olah, Comisarow, J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 5682 (1964); *Olah, Clifford, Halpern, Johanson, J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 4219 (1971); *Olah, Liang, Mo, J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 3544 (1972); *Saunders, Berger, J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 4049 (1972); *Olah, Liang, J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 6434 (1972); *Olah, Spear, J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 1539 (1975).
25. Дивинилметил- и тривинилметил-катионы рассматриваются в обзоре: *Sorensen*, in: *Olah, Schleyer*, [2], vol. 2, pp. 807—835.
26. *Deno, Pittman, J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 1871 (1964).
27. *Sorensen, Can. J. Chem.*, **43**, 2744 (1965).
28. *Pittman, Olah, J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 5632 (1965); *Olah, Spear, Westerman, Denis, J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 5855 (1974).
29. Бензилные, диарилметильные и триарилметильные катионы рассматриваются в обзоре: *Freedman*, in: *Olah, Schleyer*, [2], vol. 4, pp. 1501—1578.
30. *Bollinger, Comisarow, Cupas, Olah, J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 5687 (1967); *Olah, Porter, Jeuell, White, J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 2044 (1972).
31. *Volz, Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **2**, 622 (1963) [*Angew. Chem.*, **75**, 921]; *Volz, Schnell, Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **4**, 873 (1965) [*Angew. Chem.*, **77**, 864].
32. *Goldacre, Phillips, J. Chem. Soc.*, **1949**, 1724; *Deno, Schriesheim, J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 3051 (1955).
33. См. обзоры: *Olah, Schleyer*, [2], vol. 3: *Richey*, pp. 1201—1294; *Wiberg, Hess, Ashe*, pp. 1295—1345.
34. *Deno, Richey, Liu, Hodge, Houser, Wisotsky, J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 2016 (1962).
35. *Pittman, Olah, J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 2998 (1965); *Deno, Liu, Turner, Lincoln, Fruit, J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 3000 (1965).
36. См., например: *Ree, Nartin, J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 1660 (1970); *Kabakoff, Namanworth, J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 3234 (1970); *Buss, Gleiter, Schleyer, J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 3927 (1971); *Poulter, Spillner, J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 7591 (1974); [34].
37. *Sorensen, Miller, Ranganayakulu, Aust. J. Chem.*, **26**, 311 (1973).
38. Устойчивые растворы таких ионов описаны в работах: *Kabuss, Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **5**, 675 (1966) [*Angew. Chem.*, **78**, 714]; *Dimroth, Heinrich, Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **5**, 676 (1966) [*Angew. Chem.*, **78**, 715]; *Tomalia, Hart, Tetrahedron Lett.*, **1966**, 3389; *Ramsey, Taft, J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 3058 (1966); *Olah, Bollinger, J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 2993 (1967); *Olah, Liang, Mo, J. Org. Chem.*, **39**, 2394 (1974); *Borch, J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 5303 (1968); *Dusseau, Schaafsma, Steinberg, de Boer, Tetrahedron Lett.*, **1969**, 467; *Rabinovitz, Bruck, Tetrahedron Lett.*, **1971**, 245.
39. Азотсодержащие карбокатионы рассматриваются в обзоре: *Scott, Butler*, in: *Olah, Schleyer*, [2], vol. 4, pp. 1643—1696.

40. Карбокатионы, в которых гетероатомом служит галоген, описаны в обзорах: *Olah, Mo*, in: *Olah, Schleyer*, [2], vol. 5, pp. 2135—2262; *Adv. Fluorine Chem.*, 7, 69—112 (1973).
41. *Olah, Svoboda*, *Synthesis*, 1973, 52.
42. См. обзор по ацил-катионам: *Olah, Germain, White*, in: *Olah, Schleyer*, [2], vol. 5, pp. 2049—2133. Получение ацил-катионов из ацилгалогенидов и кислот Льюиса описано в обзоре: *Lindner*, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 9, 114—123 (1970) [*Angew. Chem.*, 82, 143—153].
43. См., например: *Olah, Kuhn, Tolgyesi, Baker*, *J. Am. Chem. Soc.*, 84, 2733 (1962); *Deno, Pittman, Wisotsky*, *J. Am. Chem. Soc.*, 86, 4370 (1964); *Olah, Dunne, Mo, Szilagyi*, *J. Am. Chem. Soc.*, 94, 4200 (1972); *Olah, Svoboda*, *Synthesis*, 1972, 306.
44. *Hammett, Deyrup*, *J. Am. Chem. Soc.*, 55, 1900 (1933); *Newman, Deno*, *J. Am. Chem. Soc.*, 73, 3651 (1951).
45. *Boer*, *J. Am. Chem. Soc.*, 90, 6706 (1968); *Le Carpentier, Weiss*, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 1972, 1430. См. также: *Mateescu, Riemenschneider, Svoboda, Olah*, *J. Am. Chem. Soc.*, 94, 7191 (1972); *Olah, Westerman*, *J. Am. Chem. Soc.* 95, 3706 (1973).
- 45a. Дестабилизированные карбокатионы рассматриваются в обзоре: *Tidwell*, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 23, 20—32 (1984) [*Angew. Chem.*, 96, 16—28].
46. Сообщалось, что растворы арилзамещенных винил-катионов устойчивы при низких температурах по крайней мере в течение непродолжительного времени. Получены их ЯМР-спектры: *Abram, Watts*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1974, 857; *Siehl, Carnahan, Eckes, Hanack*, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 13, 675 (1974) [*Angew. Chem.*, 86, 677]. Сообщалось также, что 1-циклобутенил-катион устойчив в газовой фазе: *Franke, Schwarz, Stahl*, *J. Org. Chem.*, 45, 3493 (1980).
47. См. монографию: *Stang, Rappoport, Hanack, Subramanian*, *Vinyl Cations*, Academic Press, New York, 1979. Арил- и (или) винил-катионы рассматриваются в обзорах: *Rappoport, Reactiv. Intermed. (Plenum)*, 3, 427—615 (1983); *Ambroz, Kemp*, *Chem. Soc. Rev.*, 8, 353—365 (1979); *Hanack*, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 17, 333—341 (1978) [*Angew. Chem.*, 90, 346—359]; *Acc. Chem. Res.*, 9, 364—371 (1976); *Richey, Richey*, in: *Olah, Schleyer*, [2], vol. 2, pp. 899—957; *Richey*, [22], pp. 42—49; *Modena, Tonellato*, *Adv. Phys. Org. Chem.*, 9, 185—280 (1971); *Stang, Prog. Phys. Org. Chem.*, 10, 205—325 (1973).
48. *Richey*, [22], p. 44; Устойчивость винил-катиона обсуждается в обзоре: *Rappoport*, [47], pp. 523—531.
49. См. обзор: *Bethell, Gold*, [2], pp. 59—87.
50. *Deno, Jaruzelski, Schriesheim*, *J. Am. Chem. Soc.*, 77, 3044 (1955); *Deno, Berkhimer, Evans, Peterson*, *J. Am. Chem. Soc.*, 81, 2344 (1959).
51. Перечень 39 типичных карбокатионов в порядке их устойчивости приводится в работе: *Arnett, Hofelich*, *J. Am. Chem. Soc.* 105, 2889 (1983).
52. *Staley, Wieting, Beauchamp*, *J. Am. Chem. Soc.*, 99, 5964 (1977). См. также: *Arnett, Petro*, *J. Am. Chem. Soc.*, 100, 5408 (1978); *Arnett, Pienta*, *J. Am. Chem. Soc.*, 102, 3329 (1980).
53. *Okazawa, Sorensen*, *Can. J. Chem.*, 60, 2180 (1982).
54. Стереохимия карбокатионов обсуждается в обзорах: *Henderson*, *Chem. Soc. Rev.*, 2, 397—413 (1973); *Buss, Schleyer, Allen*, [2]; *Schleyer*, in: *Chiorodoglu*, *Conformational Analysis*, pp. 241—249, Academic Press, New York, 1971; *Hehre*, *Acc. Chem. Res.*, 8, 369—376 (1975); [29], pp. 1561—1574.
55. *Olah, DeMember, Commeyras, Briles*, *J. Am. Chem. Soc.*, 93, 459 (1971); *Olah et al.*, [8].
56. Мостиковые системы с карбокатионным центром в голове моста обсуждаются в обзоре: *Fort*, in: *Olah, Schleyer*, [2], vol. 4, pp. 1783—1835.

57. *Schleyer, Fort, Watts, Comisarow, Olah*, J. Am. Chem. Soc., **86**, 4195 (1964).
58. *deMeijere, Schollner*, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., **12**, 399 (1973) [Angew. Chem., **85**, 400].
59. Кристаллографические определения структуры триарилметил-катионов и других карбокатионов, которые удается выделить в твердом состоянии, рассматриваются в обзоре: *Sundaralingam, Chwang*, in: *Olah, Schleyer*, [2], vol. 5, pp. 2427—2476.
60. *Sharp, Sheppard*, J. Chem. Soc., 1957, 674; *Gomes de Mesquita, MacGillavry, Eriks*, Acta Crystallogr., **18**, 437 (1965); *Schuster, Colter, Kurland*, J. Am. Chem. Soc. **90**, 4679 (1968).
61. ЯМР-спектрам карбокатионов посвящены обзоры: *Young*, Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc., **12**, 261—286 (1979); *Farnum*, Adv. Phys. Org. Chem., **11**, 123—175 (1975).
62. *Olah, White*, J. Am. Chem. Soc., **90**, 1884 (1968); **91**, 5801 (1969). Данные по ^{13}C -ЯМР-спектрам других ионов см.: *Olah, Donovan*, J. Am. Chem. Soc., **99**, 5026 (1977); *Olah, Prakash, Liang*, J. Org. Chem., **42**, 2666 (1977).
63. *Olah, Porter, Kelly*, J. Am. Chem. Soc., **93**, 464 (1971).
64. См. обсуждение в работах: *Brown, Peters*, J. Am. Chem. Soc., **95**, 2400 (1973); **99**, 1712 (1977); *Olah, Westerman, Nishimura*, J. Am. Chem. Soc., **96**, 3548 (1974); *Wolf, Harch, Taft, Hehre*, J. Am. Chem. Soc., **97**, 2902 (1975); *Fliszar*, Can. J. Chem., **54**, 2839 (1976); *Kitching, Adcock, Aldous*, J. Org. Chem., **44**, 2652 (1979). См. также: *Larsen, Bouis*, J. Am. Chem. Soc., **97**, 4418 (1975); *Volz, Shin, Streicher*, Tetrahedron Lett., 1975, 1297; *Larsen*, J. Am. Chem. Soc., **100**, 330 (1978).
65. См. монографии: *Bates, Ogle*, Carbanion Chemistry, Springer-Verlag, New York, 1983; *Buncel, Durst*, Comprehensive Carbanion Chemistry, pt. A, Elsevier, New York, 1980; *Stowell*, Carbanions in Organic Synthesis, Wiley, New York, 1979; *Cram*, Fundamentals of Carbanion Chemistry, Academic Press, New York, 1965 (есть русский перевод: *Крам Д.* Основы химии карбанионов. Пер. с англ.—М.: Мир, 1967). См. также обзоры: *Соловьянов, Белецкая*.—Усп. хим., 1978, **47**, с. 819—846; *Staley, Dustman*, React. Intermed. (Wiley), **2**, 15—57 (1981); *le Noble, React. Intermed.* (Wiley), **1**, 27—67 (1978); *Isaacs*, [1], pp. 234—293; *Kaiser, Slocum*, in: McManus, [1], pp. 337—422; *Ebel*, Fortchr. Chem. Forsch., **12**, 387—439 (1969); *Cram*, Surv. Prog. Chem., **4**, 45—68 (1968); *Pure Appl. Chem.*, **7**, 155—172 (1963); *Реутов, Белецкая, Соколов*. Механизмы реакций металлоорганических соединений.—М.: Химия, 1972; *Streitwieser, Hammons*, Prog. Phys. Org. Chem., **3**, 41—80 (1965). ЯМР-спектры карбанионов рассматриваются в обзорах: *Young*, [61]; *O'Brien*, in: Comprehensive Carbanion Chemistry, pp. 271—322.
66. См. монографию по кислотности СН-кислот: *Реутов, Белецкая, Бутин*. СН-Кислоты.—М.: Наука, 1980. См. также обзор: *Fischer, Rewicki*, Prog. Org. Chem., **7**, 116—161 (1968).
67. *Applequist, O'Brien*, J. Am. Chem. Soc., **85**, 743 (1963).
68. *Dessy, Kitching, Psarras, Salinger, Chen, Chivers*, J. Am. Chem. Soc., **88**, 460 (1966).
69. См. обзоры: *Jones*, Surv. Prog. Chem., **6**, 83—112 (1973); *Шатенштейн, Шануро*.—Усп. хим., 1968, **37**, с. 1946—1964; *Shatenshtein*, Adv. Phys. Org. Chem., **1**, 153—201 (1963).
70. См., например: *Bordwell, Matthews, Vanier*, J. Am. Chem. Soc., **97**, 442 (1975).
71. Аллильные анионы рассматриваются в обзоре: *Richey*, [22], pp. 67—77.
72. Хотя бензильные карбанионы устойчивее простых алкильных анионов, выделить их до настоящего времени не удалось. Образование бензильного карбаниона наблюдали в субмикросекундной шкале времени, см.: *Bockrath, Dorfman*, J. Am. Chem. Soc., **96**, 5708 (1974).

73. Спектрофотометрическое исследование карбанионов такого типа описано в обзоре: *Buncel, Menon*, in: *Buncel, Durst*, [65], pp. 97—124.
74. *Perkins, Ward*, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, 1974, 667; *Perkins, Peynircioglu, Smith*, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 1978, 1025.
75. Винильные анионы рассматриваются в обзоре: *Richey*, [22], pp. 49—56.
76. α -Сульфинил-карбанионы рассматриваются в обзорах: *Block*, *Reactions of Organosulfur Compounds*, pp. 42—56, Academic Press, New York, 1978; *Durst, Viau*, Intra-Sci. Chem. Rep., 7 (3), 63—74 (1973).
- 76a. Данные в пользу этого положения см. в работах: *Wolfe, LaJohn, Bernardi, Mangini, Tonachini*, *Tetrahedron Lett.*, 1983, 3789; *Wolfe, Stelow, LaJohn*, *Tetrahedron Lett.*, 1983, 4071.
77. *Bernardi, Csizmadia, Mangini, Schlegel, Whangbo, Wolfe*, J. Am. Chem. Soc., 97, 2209 (1975); *Epiotis, Yates, Bernardi, Wolfe*, J. Am. Chem. Soc., 98, 5435 (1976); *Lehn, Wipff*, J. Am. Chem. Soc., 98, 7498 (1976); *Borden, Davidson, Andersen, Denniston, Epiotis*, J. Am. Chem. Soc., 100, 1604 (1978).
78. Карбанионы, содержащие гетероатомы, рассматриваются в обзоре: *Beak, Reitz*, Chem. Rev., 78, 275—316 (1978). См. также: *Rondan, Houk, Beak, Zajdel, Chandrasekhar, Schleyer*, J. Org. Chem., 46, 4108 (1981).
79. См. обзоры: *Werstiuk*, *Tetrahedron*, 39, 205—268 (1983); *Hunter, Stothers, Warnhoff*, in: de Mayo, *Rearrangements in Ground and Excited States*, vol. 1, pp. 410—437, Academic Press, New York, 1980.
80. *Nickon, Lambert*, J. Am. Chem. Soc., 88, 1905 (1966). См. также: *Brown, Ocolowitz*, Chem. Commun., 1965, 376; *Winstein, Ogliaruso, Sakai, Nicholson*, J. Am. Chem. Soc., 89, 3656 (1967); *Grutzner, Winstein*, J. Am. Chem. Soc., 90, 6562 (1968); *Staley, Reichard*, J. Am. Chem. Soc., 91, 3998 (1969); *Hunter, Johnson, Stothers, Nickon, Lambert, Covey*, J. Am. Chem. Soc., 94, 8582 (1972); *Miller*, J. Am. Chem. Soc., 91, 751 (1969); *Werstiuk*, Can. J. Chem., 53, 2211 (1975); *Werstiuk, Yeroushalmi, Timmins*, Can. J. Chem., 61, 1945 (1983).
81. Ионные пары, образуемые с участием карбанионов, рассматриваются в обзорах: *Hogen-Esch*, Adv. Phys. Org. Chem., 15, 153—266 (1977); *Jackman, Lange*, *Tetrahedron*, 33, 2737—2769 (1977). См. также [6].
82. *Zook, Gumby*, J. Am. Chem. Soc., 82, 1386 (1960).
83. *Соловьянов, Карпюк, Белецкая, Рейтов*.—ЖОрХ, 1981, 17, с. 381.
84. Доказательства существования карбанионных ионных пар см.: *Hogen-Esch, Smid*, J. Am. Chem. Soc., 88, 307, 318 (1966); 91, 4580 (1969); *Abatjoglou, Eliel, Kuiper*, J. Am. Chem. Soc., 99, 8262 (1977); *Соловьянов, Карпюк, Белецкая, Рейтов*.—ДАН СССР, 1977, 237, с. 360; *DePalma, Arnett*, J. Am. Chem. Soc., 100, 3514 (1978); *Buncel, Menon*, J. Org. Chem., 44, 317 (1979); *O'Brien, Russell, Hart*, J. Am. Chem. Soc., 101, 633 (1979); *Streitwieser, Shen*, *Tetrahedron Lett.*, 1979, 327.
85. В случае простых карбанионов никогда не наблюдалось сохранение конфигурации. Крайне было показано сохранение конфигурации в случае карбанионов, стабилизированных вследствие резонанса; однако эти карбанионы плоские или почти плоские, и сохранение конфигурации в них связано с асимметрической сольватацией (см. т. 2, гл. 12, разд. 12.2).
86. Дополнительное подтверждение пирамидального строения карбанионов см.: *Streitwieser, Young*, J. Am. Chem. Soc., 91, 529 (1969); *Peoples, Grutzner*, J. Am. Chem. Soc., 102, 4709 (1980).
87. *Curtin, Harris*, J. Am. Chem. Soc., 73, 2716, 4519 (1951); *Braude, Coles*, J. Chem. Soc., 1951, 2078; *Nesmeyanov, Borisov*, *Tetrahedron*, 1, 158 (1957). См. также: *Miller, Lee*, J. Am. Chem. Soc., 81, 6313 (1959); *Hunter, Cram*, J. Am. Chem. Soc., 86, 5478 (1964); *Walborsky, Turner*, J. Am. Chem. Soc., 94, 2273 (1972); *Arnett, Walborsky*, J. Org. Chem., 37, 3678 (1972).
88. *Walborsky, Motes*, J. Am. Chem. Soc., 92, 2445 (1970); *Motes, Walborsky*,

- J. Am. Chem. Soc., 92, 3697 (1970); см. также ссылки, цитированные в этих статьях.
89. См. обсуждение в книге: *Cram, Fundamentals of Carbanion Chemistry*, pp. 85—105, Academic Press, New York, 1965 (есть русский перевод: *Крам Д.* Основы химии карбанионов. Пер. с англ.—М.: Мир, 1967).
 90. *Cram, Nielsen, Rickborn*, J. Am. Chem. Soc., 82, 6415 (1960); *Cram, Wingrove*, J. Am. Chem. Soc., 84, 1496 (1962); *Corey, Kaiser*, J. Am. Chem. Soc., 83, 490 (1961); *Goering, Towns, Dittmer*, J. Org. Chem., 27, 736 (1962); *Corey, Lowry*, Tetrahedron Lett., 1965, 803; *Bordwell, Phillips, Williams*, J. Am. Chem. Soc., 90, 426 (1968); *Annunziata, Cinquini, Colonna, Cozzi*, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1981, 1005; *Chassaing, Marquet, Corset, Froment*, J. Organomet. Chem., 232, 293 (1982). См. также обсуждение в работе [89], pp. 105—113.
 91. *Rauk, Wolfe, Csizmadia*, Can. J. Chem., 47, 113 (1969); *Fraser, Schubert*, Chem. Commun., 1969, 1474; *Brown, Cook, Hutchinson, Katritzky*, Tetrahedron, 27, 593 (1971); *Paquette, Freeman, Wyvratt*, J. Am. Chem. Soc., 93, 3216 (1971); *Henderson*, [54].
 92. См. обзоры: *Coates, Green, Wade*, Organometallic Compounds, 3d ed., vol. 1, Methuen, London, 1967; *Schlosser*, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 3, 287—306 (1964) [Angew. Chem., 76, 124—143].
 93. Рентгеноструктурный анализ метильных производных калия, рубидия и цезия показывает, что эти соединения имеют полностью ионную кристаллическую решетку, см.: *Weiss, Sauermann*, Chem. Ber., 103, 265 (1970); *Weiss, Köster*, Chem. Ber., 110, 717 (1977). Рентгеноструктурные данные по метильным производным натрия и лития см. в работе: *Weiss, Sauermann, Thirase*, Chem. Ber., 116, 74 (1983).
 94. Строение алкиллитиевых соединений обсуждается в обзорах: *Schleyer*, Pure Appl. Chem., 56, 151—162 (1984); *Wakefield*, The Chemistry of Organolithium Compounds, pp. 3—18, Pergamon, New York, 1974; *Brown*, Pure Appl. Chem., 23, 447—462 (1970); *Adv. Organomet. Chem.*, 3, 365—395 (1965); *Косырижчик, Штатенштейн*.—Усп. хим., 1969, 38, с. 1836—1851.
 95. *Lewis, Brown*, J. Am. Chem. Soc., 92, 4664 (1970); *Brown, Rogers*, J. Am. Chem. Soc., 79, 1859 (1957); *Weiner, Vogel, West*, Inorg. Chem., 1, 654 (1962). См. также: *Fraenkel, Henrichs, Hewitt, Su*, J. Am. Chem. Soc., 106, 255 (1984).
 96. *Glaze, Freeman*, J. Am. Chem. Soc., 91, 7198 (1969).
 97. *Witting, Meyer, Lange*, Liebigs Ann. Chem., 571, 167 (1951).
 98. *Berkowitz, Bafus, Brown*, J. Phys. Chem., 65, 1380 (1961); *Brown, Dickerhoof, Bafus*, J. Am. Chem. Soc., 84, 1371 (1962).
 99. *Dietrich*, Acta Crystallogr., 16, 681 (1963); *Weiss, Lucken*, J. Organomet. Chem., 2, 197 (1964); *Weiss, Sauermann, Thirase*, [93]. См. также: *Hope, Power*, J. Am. Chem. Soc., 105, 5320 (1983).
 100. См. обзоры: *Ashby*, Bull. Soc. Chim. France, 1972, 2133—2142; *Q. Rev. Chem. Soc.*, 21, 259—285 (1967); *Wakefield*, Organomet. Chim. Rev., 1, 131—156 (1966); *Bell*, Educ. Chem., 1973, 143—145; *Salinger*, Surv. Prog. Chem., 1, 301—324 (1963).
 101. *Schlenk, Schlenk*, Ber., 62B, 920 (1929).
 102. *Parris, Ashby*, J. Am. Chem. Soc., 93, 1206 (1971); *Salinger, Mosher*, J. Am. Chem. Soc., 86, 1782 (1964); *Kirrman, Hamelin, Hayes*, Bull. Soc. Chim. France, 1963, 1395.
 103. *Guggenberger, Rundle*, J. Am. Chem. Soc., 90, 5375 (1968); *Stucky, Rundle*, J. Am. Chem. Soc., 86, 4825 (1964).
 104. *Schröder*, Chem. Ber., 102, 2035 (1969).
 105. *Weiss*, Chem. Ber., 98, 2805 (1965).
 106. *Ashby, Becker*, J. Am. Chem. Soc., 85, 118 (1963); *Ashby, Smith*, J. Am. Chem. Soc., 86, 4363 (1964); *Vreugdenhil, Blomberg*, Recl. Trav. Chim. Pays-Bas, 82, 453, 461 (1963).

107. *Smith, Becker*, Tetrahedron, 22, 3027 (1966).
108. *Smith, Becker*, Tetrahedron, 23, 4215 (1967).
109. *Evans, Khan*, J. Chem. Soc. (A), 1967, 1643; *Evans, Fazakerley*, Chem. Commun., 1968, 974.
110. *Ducom*, Bull. Chem. Soc. France, 1971, 3518, 3523, 3529.
111. *Ashby, Parris, Walker*, Chem. Commun., 1969, 1464; *Parris, Ashby*, [102].
112. *Ashby, Walker*, J. Org. Chem., 33, 3821 (1968).
113. *Parris, Ashby*, [102].
114. *Ashby, Smith*, [106].
115. *Walker, Ashby*, J. Am. Chem. Soc., 91, 3845 (1969).
116. *Toney, Stucky*, Chem. Commun., 1967, 1168; *Spek, Voorbergen, Schat, Blomberg, Bickelhaupt*, J. Organomet. Chem., 77, 147 (1974).
117. *Whitesides, Witanowski, Roberts*, J. Am. Chem. Soc., 87, 2854 (1965); *Whitesides, Roberts*, J. Am. Chem. Soc., 87, 4878 (1965). См. также: *Witanowski, Roberts*, J. Am. Chem. Soc., 88, 737 (1966); *Fraenkel, Dix*, J. Am. Chem. Soc., 88, 979 (1966); *Fraenkel, Cottrell, Dix*, J. Am. Chem. Soc., 93, 1704 (1971); *Pechhold, Adams, Fraenkel*, J. Org. Chem., 36, 1368 (1971); *Maercker, Geuss*, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 10, 270 (1971) [Angew. Chem., 83, 288].
- 117a. См. обзор: *Guthrie*, in: Buncel, Durst, [65], pp. 197—269.
118. См. монографии: *Nonhebel, Tedder, Walton*, Radicals, Cambridge University Press, Cambridge, 1979; *Nonhebel, Walton*, Free-Radical Chemistry, Cambridge University Press, London, 1974 (есть русский перевод: *Нонхивел Д., Уолтон Дж.* Химия свободных радикалов. Структура и механизм реакций. Пер. с англ.— М.: Мир, 1977); *Kochi*, Free Radicals, 2 vols., Wiley, New York, 1973; *Hay*, Reactive Free Radicals, Academic Press, New York, 1974; *Pryor*, Free Radicals, McGraw-Hill, New York, 1966 (есть русский перевод: *Прайер У.* Свободные радикалы. Пер. с англ.— М.: Атомиздат, 1970). См. обзоры: *Kaplan*, React. Intermed. (Wiley), 2, 251—314 (1981); 1, 163—196 (1978); *Griller, Ingold*, Acc. Chem. Res., 9, 13—19 (1976); *Huysen*, in: McManus, [1], pp. 1—59; *Isaacs*, [1], pp. 294—374.
119. См. монографии: *Wertz, Bolton*, Electron Spin Resonance, McGraw-Hill, New York, 1972; *Assenheim*, Introduction to Electron Spin Resonance, Plenum, New York, 1967; *Bersohn, Baird*, An Introduction to Electron Paramagnetic Resonance, W. A. Benjamin, New York, 1966. См. обзоры: *Griller, Ingold*, Acc. Chem. Res., 13, 193—200 (1980); *Norman*, Chem. Soc. Rev., 8, 1—27 (1980); *Fischer*, in: Kochi, [118], vol. 2, pp. 435—491; *Russell*, in: Nachod, Zuckerman, Determination of Organic Structures by Physical Methods, vol. 3, pp. 293—341, Academic Press, New York, 1971; *Rassat*, Pure Appl. Chem. 25, 623—634 (1971); *Kevan*, Methods Free-Radical Chem., 1, 1—33 (1969); *Geske*, Prog. Phys. Org. Chem., 4, 125—211 (1967); *Norman, Gilbert*, Adv. Phys. Org. Chem., 5, 53—119 (1967); *Schneider, Möbius, Plato*, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 4, 856—867 (1965) [Angew. Chem., 77, 888—900]; *Carrington*, Q. Rev., Chem. Soc., 17, 67—99 (1963); *Symons*, Adv. Phys. Org. Chem., 1, 284—363 (1963). Применение ЭПР-спектроскопии в фотохимии см. в обзоре: *Wan*, Adv. Photochem., 9, 1—145 (1974). См. также: *Poole*, Electron Spin Resonance. A Comprehensive Treatise on Experimental Techniques, 2nd ed., Wiley, New York, 1983.
120. Установление структуры с помощью ЭПР-спектров см. в обзоре: *Kochi*, Adv. Free-Radical Chem., 5, 189—317 (1975). ЭПР-спектры множества свободных радикалов см.: *Bielski, Gebicki*, Atlas of Electron Spin Resonance Spectra, Academic Press, New York, 1967.
121. См., например: *Kochi, Krusic*, J. Am. Chem. Soc., 91, 3940 (1969).
122. См. обзоры: *Perkins*, Adv. Phys. Org. Chem., 17, 1—64 (1980); *Зубарев, Белевский, Бугаенко*.— Усп. хим., 1979, 48, с. 1361—1392; *Evans*,

- Aldrichimica Acta, 12, 23—29 (1979); Janzen, Acc. Chem. Rev., 4, 31—40 (1971). См. также подборку статей по этому вопросу в работе: Can. J. Chem., 60, 1379—1636 (1982).
123. Использование матриц для изучения радикалов и других неустойчивых частиц описано в обзорах: Dunkin, Chem. Soc. Rev., 9, 1—23 (1980); Jasco, Rev. Chem. Intermed., 2, 1—36 (1978). Исследованию радикалов при низких температурах посвящен обзор: Mile, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 7, 507—519 (1968) [Angew. Chem., 80, 519—531].
 124. Инфракрасные спектры радикалов, фиксированных в матрицах, обсуждаются в обзоре: Andrews, Annu. Rev. Phys. Chem., 22, 109—132 (1971).
 125. Sullivan, Koski, J. Am. Chem. Soc., 85, 384 (1963).
 126. Ward, Lawler, J. Am. Chem. Soc., 89, 5518 (1967); Ward, Lawler, Cooper, J. Am. Chem. Soc., 91, 746 (1969); Bargon, Fischer, Johnsen, Z. Naturforsch., Teil A, 22, 1551 (1967); Bargon, Fischer, Z. Naturforsch., Teil A, 22, 1556 (1967); Lepley, J. Am. Chem. Soc., 90, 2710 (1968); 91, 749 (1969); Lepley, Landau, J. Am. Chem. Soc., 91, 748 (1969).
 127. Химически индуцированной динамической поляризации ядер посвящена монография: Lepley, Closs, Chemically Induced Magnetic Polarization, Wiley, New York, 1973. См. также обзоры: Lawler, Ward, in: Nachod, Zimmerman, Determination of Organic Structures by Physical Methods, vol. 5, pp. 99—150, Academic Press, New York, 1973; Ward, in: Kochi, [118], vol. 1, pp. 239—273; Acc. Chem. Res., 5, 18—24 (1972); Closs, Adv. Magn. Reson., 7, 157—229 (1974); Lawler, Acc. Chem. Res., 5, 25—32 (1972); Kaptein, Adv. Free-Radical Chem., 5, 319—380 (1975); Bethell, Brinkman, Adv. Phys. Org. Chem., 10, 53—128 (1973).
 128. Известен родственный метод, называемый химически индуцированной динамической поляризацией электронов; см. обзор: Hore, Joslin, McLaughlan, Chem. Soc. Rev., 8, 29—61 (1979).
 129. Ward, Lawler, Cooper, [126].
 130. См. монографию, посвященную стабильным радикалам, в том числе и тем, в которых неспаренный электрон находится на атоме, отличном от углерода: Forrester, Hay, Thomson, Organic Chemistry of Stable Free Radicals, Academic Press, New York, 1968.
 131. См. обзор: Шолле, Розанцев. — Усп. хим., 1973, 42, с. 2176—2193.
 132. Gomberg, J. Am. Chem. Soc., 22, 757 (1900); Ber., 33, 3150 (1900).
 133. Гексафенилэтан пока не получен, но, как показано с помощью рентгеноструктурного анализа, замещенное соединение гексакис(2,6-диптерм-бутил-4-дифенил)этан является немостиковым гексаарилэтаном, см.: Stein, Winter, Rieker, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 17, 692 (1978) [Angew. Chem., 90, 737].
 134. Lankamp, Nauta, MacLean, Tetrahedron Lett., 1968, 249; Staab, Brettschneider, Brunner, Chem. Ber., 103, 1101 (1970); Volz, Lotsch, Schnell, Tetrahedron, 26, 5343 (1970); McBride, Tetrahedron, 30, 2009 (1974). См. также: Guthrie, Weisman, Chem. Commun., 1969, 1316; Takeuchi, Nagai, Tokura, Bull. Chem. Soc. Japan, 44, 753 (1971).
 135. Влияние стерических эффектов на химию свободных радикалов рассматривается в обзоре: Rüchardt, Top. Curr. Chem., 88, 1—32 (1980).
 136. Sabacky, Johnson, Smith, Gutowsky, Martin, J. Am. Chem. Soc., 89, 2054 (1967).
 137. Müller, Moosmayer, Rieker, Scheffler, Tetrahedron Lett., 1967, 3877. См. также: Neugebauer, Hellwinkel, Aulmich, Tetrahedron Lett., 1978, 4871.
 138. Kaba, Ingold, J. Am. Chem. Soc., 98, 523 (1976).
 139. Ballester, Castañer, Riera, Ibáñez, Pujadas, J. Org. Chem., 47, 259 (1982).
 140. Радикалы, несущие неспаренный электрон на атомах, отличных от углерода, рассматриваются в обзорах: Kochi, [118], vol. 2; Nelson, pp. 527—593 (на атоме азота); Bentrude, pp. 595—663 (на атоме фосфора); Kochi, pp. 665—710 (на атоме кислорода); Kice, pp. 711—740

- (на атоме серы); *Sakurai*, pp. 741—807 (на атомах кремния, германия, олова, свинца).
141. *Neiman, Rozantsev, Mamedova*, *Nature*, **200**, 256 (1963). Нитроксильным радикалам посвящены обзоры: *Aurich*, in: *Patai, The Chemistry of Functional Groups, Supplement F*, pt. 1, pp. 565—622, Wiley, New York, 1982; *Rozantsev, Sholle*, *Synthesis*, **1971**, 190—202, 401—414.
- 141a. *Ballester, Veciana, Riera, Castaner, Armet, Rovira*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1983**, 982.
142. Данные взяты из работы: *Kerr, Trotman-Dickenson*, in: *Weast, Handbook of Chemistry and Physics*, 61st ed., pp. F233—F234, CRC Press, Boca Raton, Fla., 1980. См. также: *Castelhamo, Criller*, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 3655 (1982).
143. Циклопропил-радикалы см.: *Walborsky*, *Tetrahedron*, **37**, 1625—1651 (1981).
144. См. обзор: *Kaplan*, in: *Kochi*, [118], vol. 2, pp. 361—434.
145. См., например: *Cole, Pritchard, Davidson, McConnell*, *Mol. Phys.*, **1**, 406 (1958); *Fessenden, Schuler*, *J. Chem. Phys.*, **39**, 2147 (1963); *Symons*, *Nature*, **222**, 1123 (1969); *Tetrahedron Lett.*, **1973**, 207; *Bonazzola, Leray, Roncin*, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 8348 (1977); *Giese, Beckhaus*, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **17**, 594 (1978) [*Angew. Chem.*, **90**, 635]; *Ellison, Engelking, Lineberger*, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 2556 (1978). Однако см.: *Paddon-Row, Houk*, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 5047 (1981).
146. Известно несколько исключений, см. гл. 14, разд. 14.4.
147. *Herzberg, Shoosmith*, *Can. J. Phys.*, **34**, 523 (1956); *Herzberg*, *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, **262**, 291 (1961).
148. *Andrews, Pimentel*, *J. Chem. Phys.*, **47**, 3637 (1967); *Milligan, Jacox*, *J. Chem. Phys.*, **47**, 5146 (1967). См. также: *Tan, Winer, Pimentel*, *J. Chem. Phys.*, **57**, 4028 (1972).
149. *Lorand, Chodroff, Wallace*, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 5266 (1968); *Fort, Franklin*, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 5267 (1968); *Humphrey, Hodgson, Pincock*, *Can. J. Chem.*, **46**, 3099 (1968); *Oberlinner, Rüchardt*, *Tetrahedron Lett.*, **1969**, 4685; *Danen, Tipton, Saunders*, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 5186 (1971); *Fort, Hiti*, *J. Org. Chem.*, **42**, 3968 (1977).
150. *Fessenden, Schuler*, *J. Chem. Phys.*, **43**, 2704 (1965); *Rogers, Kispert*, *J. Chem. Phys.*, **46**, 3193 (1967).
151. *Pauling*, *J. Chem. Phys.*, **51**, 2767 (1969).
152. Например, структура 1,1-дихлороалкильных радикалов больше приближается к планарной, чем структура соответствующих 1,1-дифтороалкильных радикалов, хотя они еще не плоские, см.: *Chen, Tang, Montgomery, Kochi*, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 2201 (1974). См. также обсуждение в работе: *Krusic, Bingham*, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 230 (1976).
153. *Adrian*, *J. Chem. Phys.*, **28**, 608 (1958); *Andersen*, *Acta Chem. Scand.*, **19**, 629 (1965).
154. См. монографию: *Borden, Diradicals*, Wiley, New York, 1982. См. обзоры: *Borden*, *React. Intermed.* (Wiley), **2**, 175—209 (1981); *Salem, Rowland*, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **11**, 92—111 (1972) [*Angew. Chem.*, **84**, 86—106]; *Salem*, *Pure Appl. Chem.*, **33**, 317—328 (1973); *Jones*, *J. Chem. Educ.*, **51**, 175—181 (1974); *Морозова, Дяткина*. — Усп. хим., **1968**, **37**, с. 865—897. См. также: *Döhnert, Koutecký*, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 1879 (1980). Серия статей по бирадикалам опубликована в работе: *Tetrahedron*, **38**, 735—867 (1982).
155. Триметиленметану посвящены обзоры: *Borden, Davidson*, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **30**, 125—153 (1979); *Bergman*, in: *Kochi*, [118], vol. 1, pp. 141—149.
156. Триpletное состояние обсуждается в работах: *Wagner, Hammond*, *Adv. Photochem.*, **5**, 21—156 (1968); *Turro*, *J. Chem. Educ.*, **46**, 2—6 (1969). ЭПР-спектры tripletного состояния обсуждаются в обзоре: *Wasserman, Hutton*, *Acc. Chem. Res.*, **10**, 27—32 (1977).

157. Образование свободных радикалов рассматривается в обзоре: *Walling*, *Free Radicals in Solution*, pp. 467—563, Wiley, New York, 1957 (есть русский перевод: *Уоллинг Ч.* Свободные радикалы в растворе. Пер. с англ.— М.: ИЛ, 1960).
158. Свободные радикалы могут также образоваться при соударении двух нерадикальных частиц; см. обзор: *Harmony*, *Methods Free-Radical Chem.*, 5, 101—176 (1974).
- 158a. Свободнорадикальные механизмы реакций пероксидов в растворах обсуждаются в обзоре: *Howard*, in: *Patai, The Chemistry of Peroxides*, pp. 235—258, Wiley, New York, 1983. О пиролизе пероксидов в газовой фазе см. в обзоре: *Batt, Liu*, in: *Patai, The Chemistry of Peroxides*, pp. 685—710, Wiley, New York, 1983.
159. Расщепление азоалканов рассматривается в обзоре: *Engel*, *Chem. Rev.*, 80, 99—150 (1980).
160. Реакции с обрывом цепи рассматриваются также в обзорах: *Худяков, Левин, Кузьмин*.— *Усп. хим.*, 1980, 49, с. 1990—2031; *Gibian, Gorley*, *Chem. Rev.*, 73, 441—464 (1973).
161. Окисление и восстановление свободных радикалов см. в обзоре: *Худяков, Кузьмин*.— *Усп. хим.*, 1978, 47, с. 39—82.
162. См. монографию: *Kaiser, Kevan*, *Radical Ions*, Interscience, New York, 1968, См. обзоры: *Russell, Norris*, in: *McManus*, [1], pp. 423—448; *Holy, Marcum*, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 10, 115—124 (1971) [*Angew. Chem.*, 83, 132—142]; *Билевич, Охлобыстин*.— *Усп. хим.*, 1968, 37, с. 2161—2191; *Szwarc*, *Prog. Phys. Org. Chem.*, 6, 322—438 (1968); *McClelland*, *Chem. Rev.*, 64, 301—315 (1964).
163. *Melby, Harder, Hertler, Mahler, Benson, Mochel*, *J. Am. Chem. Soc.*, 84, 3374 (1962).
164. См. обзор: *Bard, Ledwith, Shine*, *Adv. Phys. Org. Chem.*, 13, 155—278 (1976).
165. См. монографии: *Jones, Moss*, *Carbenes*, 2 vols., Wiley, New York, 1973—1975; *Kirmse*, *Carbene Chemistry*, 2nd ed., Academic Press, New York, 1971 (есть русский перевод: *Кирмсе В.* Химия карбенов. Пер. с англ.— М.: Мир, 1966); *Rees, Gilchrist*, *Carbenes, Nitrenes, and Arynes*, Nelson, London, 1969; *Hine*, *Divalent Carbon*, Ronald Press, New York, 1964. См. обзоры: *Moss, Jones*, *React. Intermed. (Wiley)*, 2, 59—133 (1981); *I*, 69—115 (1978); *Isaacs*, [1], pp. 375—407; *Bethell*, *Adv. Phys. Org. Chem.*, 7, 153—209 (1969); *Bethell*, in: *McManus*, [1], pp. 61—126; *Closs*, *Top. Stereochem.*, 3, 193—235 (1968); *Herold, Gaspar*, *Fortschr. Chem. Forsch.*, 5, 89—146 (1966); *Розанцев, Файнзильберг, Новиков*.— *Усп. хим.*, 1965, 34, с. 177—218; *Schreck*, *J. Chem. Educ.*, 42, 260 (1965); *Chinoporos*, *Chem. Rev.*, 63, 235—255 (1963).
166. См., например: *Murray, Trozzolo, Wasserman, Yager*, *J. Am. Chem. Soc.*, 84, 3213 (1962); *Brandon, Closs, Hutchinson*, *J. Chem. Phys.*, 37, 1878 (1962); *Milligan, Mann, Jacox, Mitsch*, *J. Chem. Phys.*, 41, 1199 (1964); *Trozzolo*, *Acc. Chem. Res.*, 1, 329—335 (1968); *Nefedov, Maltsev, Mikaelyan*, *Tetrahedron Lett.*, 1971, 4125; *Gano, Wettach, Platz, Senithlnathan*, *J. Am. Chem. Soc.*, 104, 2326 (1982).
167. *Skell, Woodworth*, *J. Am. Chem. Soc.*, 78, 4496 (1956).
168. Эти выводы являются общепринятыми, хотя данное здесь обоснование может оказаться слишком упрощенным; см. обсуждение в работах: *Closs*, [165], pp. 203—210; *Bethell*, *Adv. Phys. Org. Chem.*, [165], pp. 194—200; *Hoffmann*, *J. Am. Chem. Soc.*, 90, 1475 (1968).
169. См., например: *Bender, Schaefer, Franceschetti, Allen*, *J. Am. Chem. Soc.*, 94, 6888 (1972); *Hay, Hunt, Goddard*, *Chem. Phys. Lett.*, 13, 30 (1972); *Dewar, Haddon, Weiner*, *J. Am. Chem. Soc.*, 96, 253 (1974); *Frey*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1972, 1024; *Frey, Kennedy*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1975, 233; *Lucchese, Schaefer*, *J. Am. Chem. Soc.*,

- 99, 6765 (1977); *Roos, Siegbahn*, J. Am. Chem. Soc., 99, 7716 (1977), *Borden, Davidson*, [155], pp. 128—134.
170. *Kopecky, Hammond, Leermakers*, J. Am. Chem. Soc., 83, 2397 (1961); 84, 1015 (1962); *Duncan, Cvetanovic*, J. Am. Chem. Soc., 84, 3593 (1962);
171. Кинетика реакций карбена обсуждается в обзоре: *Laufer*, Rev. Chem. Intermed., 4, 225—257 (1981).
172. *Frey*, J. Am. Chem. Soc., 82, 5947 (1960); *Braun, Bass, Pilling*, J. Chem. Phys., 52, 5131 (1970).
173. Другие методы, позволяющие отличить синглетные карбены от триплетных, рассматриваются в работах: *Hendrich, Jones*, Tetrahedron Lett., 1978, 4249; *Creary*, J. Am. Chem. Soc., 102, 1611 (1980).
174. *Rabinovitch, Tschuikow-Roux, Schlag*, J. Am. Chem. Soc., 81, 1081 (1959); *Frey*, Proc. R. Soc. London, Ser. A, 251, 575 (1959). Сообщалось, что синглетный карбен (CBr_2) может присоединяться нестереоспецифично: *Lambert, Larson, Bosch*, Tetrahedron Lett., 1983, 3799.
175. См. обзоры по CH_2 : *Bell*, Prog. Phys. Org. Chem., 2, 1—61 (1964); *DeMore, Benson*, Adv. Photochem. 2, 219—261 (1964); по галогенокарбенам: *Burton, Hahnfeld*, Fluorine Chem. Rev., 8, 119—188 (1977); *Margrave, Sharp, Wilson*, Fort. Chem. Forsch., 26, 1—35 (1972), pp. 3—13; *Parham, Schweizer*, Org. React., 13, 55—90 (1963).
176. См. обзоры по ненасыщенным карбенам: *Stang*, Acc. Chem. Res., 15, 348—354 (1982); Chem. Rev., 78, 383—403 (1978); по карбалкоксихарбенам: *Marchand, Brockway*, Chem. Rev., 74, 431—469 (1974); по карбенам с соседним гетероатомом: *Taylor*, Tetrahedron, 38, 2751—2772 (1982).
177. *Andrews*, J. Chem. Phys., 48, 979 (1968).
178. *Skell, Wescott*, J. Am. Chem. Soc., 85, 1023 (1963).
- 178a. Для определения промежуточных триплетных карбенов был применен метод спиновой ловушки (разд. 5.8). *Forrester, Sadd*, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 1982, 1273.
179. *Wasserman, Kuck, Hutton, Yager*, J. Am. Chem. Soc., 92, 7491 (1970); *Wasserman, Kuck*, Chem. Phys. Lett., 7, 409 (1970); *Wasserman, Kuck, Hutton, Anderson, Yager*, J. Chem. Phys., 54, 4120 (1971); *Bernheim, Bernard, Wang, Wood, Skell*, J. Chem. Phys., 53, 1280 (1970); 54, 3223 (1971).
180. *Herzberg, Shoosmith*, Nature, 183, 1801 (1959); *Herzberg*, Proc. R. Soc. London, Ser. A, 262, 291 (1961); *Herzberg, Johns*, Proc. R. Soc. London, Ser. A, 295, 107 (1967); *Herzberg, Johns*, J. Chem. Phys., 54, 2276 (1971).
181. *Ivey, Schulze, Leggett, Kohl*, J. Chem. Phys., 60, 3174 (1974).
182. *Trozzolo, Wasserman, Yager*, J. Am. Chem. Soc., 87, 129 (1965); *Senthilnathan, Platz*, J. Am. Chem. Soc., 103, 5503 (1981).
183. *Ruzsicska, Jodhan, Choi, Strausz*, J. Am. Chem. Soc., 105, 2489 (1983).
184. См. обзоры: *Jones*, Acc. Chem. Res., 7, 415—421 (1974); *Kirmse*, in: Bamford, Tipper, Comprehensive Chemical Kinetics, vol. 9, pp. 373—415. Elsevier, New York, 1973; [165].
185. Образование карбенов таким способом рассматривается в обзоре: *Kirmse*, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 4, 1—10 (1965) [Angew. Chem., 77, 1—10].
186. *Wagner*, Proc. Chem. Soc., 1959, 229.
187. *Richardson, Durrett, Martin, Putnam, Slaymaker, Dvoretzky*, J. Am. Chem. Soc., 87, 2763 (1965). Реакции такого типа рассматриваются в обзорах: *Hoffmann*, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 10, 529—537 (1971) [Angew. Chem., 83, 595—603]; *Griffin*, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 10, 537—547 (1971) [Angew. Chem., 83, 604—613].
188. *Seyferth, Hopper, Darragh*, J. Am. Chem. Soc. 91, 6536 (1969); *Seyferth*, Acc. Chem. Res., 5, 65—74 (1972).
189. См., например: *Olofson, Walinsky, Marino, Jernow*, J. Am. Chem. Soc., 90, 6554 (1968).
190. См. обзоры: *Liu*, Chem. Soc. Rev., 11, 127—140 (1982); *Frey*, Adv. Photochem., 4, 225—256 (1966).

191. См. обзор: *Нефедов, Дьяченко, Прокофьев*. — Усп. хим., 1977, 46, с. 1787—1834.
192. *Doering, Buttery, Laughlin, Chaudhuri*, J. Am. Chem. Soc., 78, 3224 (1956); *Richardson, Simmons, Dvoretzky*, J. Am. Chem. Soc., 83, 1934 (1961); *Halberstadt, McNesby*, J. Am. Chem. Soc., 89, 3417 (1967).
193. Этот вопрос обсуждается в обзорах: *Johnson*, Tetrahedron, 36, 3461—3480 (1980); Chem. Rev., 75, 755—765 (1975); *Giese*, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 16, 125—136 (1977) [Angew. Chem., 89, 162—173]; *Pross*, Adv. Phys. Org. Chem., 14, 69—132 (1977). См. также: *Ritchie, Sawada*, J. Am. Chem. Soc., 99, 3754 (1977); *Bordwell, Hughes*, J. Org. Chem., 45, 3320 (1980); *Buncel, Chuaqui*, J. Org. Chem., 45, 2825 (1980); *Argile, Ruasse*, Tetrahedron Lett., 1980, 1327; *Godfrey*, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 1981, 645; *Kurz, El-Nasr*, J. Am. Chem. Soc., 104, 5823 (1982).
194. *Closs, Coyle*, J. Am. Chem. Soc., 87, 4270 (1965).
195. См., например: *Doering, Knox, Jones*, J. Org. Chem., 24, 136 (1959); *Franzen, Liebigs Ann. Chem.*, 627, 22 (1959); *Bradley, Ledwith*, J. Chem. Soc., 1961, 1495; *Frey, Voisey*, Chem. Commun., 1966, 454; *Seyferth, Damrauer, Mui, Julia*, J. Am. Chem. Soc., 90, 2944 (1968).
196. Перегруппировки карбенов и нитренов рассматриваются в обзорах: *Wentrup*, Adv. Heterocycl. Chem., 28, 231—361 (1981); React. Intermed. (Plenum), 1, 263—319 (1980); Top. Curr. Chem., 62, 173—251 (1976); *Jones*, in: de Mayo, [79], vol. 1, pp. 95—160; *Schaefer*, Acc. Chem. Res., 12, 288—296 (1979); *Kirmse*, [165], pp. 457—496.
197. *Kirmse, Doering*, Tetrahedron, 11, 266 (1960); *Friedman, Berger*, J. Am. Chem. Soc., 83, 492, 500 (1961); *Friedman, Shechter*, J. Am. Chem. Soc., 82, 1002 (1960); *Moore, Ward*, J. Org. Chem., 27, 4179 (1962).
198. См. обзор: *Jones*, Acc. Chem. Res., 10, 353—359 (1977).
199. *Roth*, J. Am. Chem. Soc., 93, 1527, 4935 (1971); Acc. Chem. Res., 10, 85—91 (1977).
200. См. монографию: *Lwowski*, Nitrenes, Interscience, New York, 1970. См. обзоры: *Scriven*, React. Intermed. (Plenum), 2, 1—54 (1982); *Lwowski*, React. Intermed. (Wiley), 2, 315—334 (1981); 1, 197—227 (1978); Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 6, 897—906 (1967) [Angew. Chem., 79, 922—931]; *Abramovitch*, in: McManus, [1], pp. 127—192; *Hünig*, Helv. Chim. Acta, 54, 1721—1747 (1971); *Belloli*, J. Chem. Educ., 48, 422—426 (1971); *Abramovitch, Davis*, Chem. Rev., 64, 149—185 (1964); *Horner, Christmann*, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 2, 599—608 (1963) [Angew. Chem., 75, 707—716]; *Abramovitch, Sutherland*, Fortsch. Chem. Forsch., 16, 1—33 (1970) (сульфонилнитрены); *Иоффе, Кузнецов*. — Усп. хим., 1972, 41, с. 241—271 (N-нитрены).
201. *Wasserman, Smolinsky, Yager*, J. Am. Chem. Soc., 86, 3166 (1964).
202. *Smolinsky, Wasserman, Yager*, J. Am. Chem. Soc., 84, 3220 (1962).
203. *McConaghy, Lwowski*, J. Am. Chem. Soc., 89, 2357, 4450; (1967); *Mishra, Rice, Lwowski*, J. Org. Chem., 33, 481 (1968).
204. См. обзоры: *Dyall*, in: Patai, Rappoport, The Chemistry of Functional Groups, Supplement D, Wiley, New York, 1983; *Dürr, Kober*, Top. Curr. Chem., 66, 89—114 (1976); *L'Abbe*, Chem. Rev., 69, 345—363 (1969).
205. *Smith*, in: Lwowski, Nitrenes, [200], p. 112. См., однако: *Abramovitch, Challand*, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1972, 1160.
206. Например, через триазолиновые интермедиаты, см. реакцию 15-42.
207. См., например: *Moriarty, Reardon*, Tetrahedron, 26, 1379 (1970); *Abramovitch, Kyba*, J. Am. Chem. Soc., 93, 1537 (1971).
208. Соединение 34 рассматривается в обзоре: *Gassman*, Acc. Chem. Res., 3, 26—33 (1970). Соединение 35 рассматривается в обзоре: *Lansbury*, in: Lwowski, Nitrenes, [200], pp. 405—419.
209. *Gassman, Cryberg*, J. Am. Chem. Soc., 91, 5176 (1969).
210. *Olah, Prakash, Arvanaghi*, J. Am. Chem. Soc., 102, 6640 (1980).

6

Механизмы реакций и методы их определения

Истинный процесс, по которому протекает химическая реакция, называют механизмом; он включает данные о том, какие связи разрываются и в каком порядке, из скольких стадий состоит реакция, каковы относительные скорости каждой стадии и т. д. Чтобы полностью установить механизм, необходимо определить положения всех атомов, в том числе и входящих в молекулы растворителя, и энергию системы в каждый момент процесса. Предполагаемый механизм должен учитывать все имеющиеся факты, и с появлением новых данных механизм всегда претерпевает изменения. Обычно подход к постулированию механизма состоит в следующем: сначала обрисовывают его общие особенности, а затем подробнее рассматривают более тонкие детали, с тем чтобы по возможности дать наиболее точное описание.

В настоящее время для большинства реакций можно написать общий механизм с достаточной степенью достоверности, однако нет ни одного механизма, который был бы известен полностью. Обычно тончайшие подробности механизма остаются неясными, а для некоторых реакций пока не установлен даже общий механизм. Проблема осложняется тем, что существует много вариантов механизмов. Так, известно множество реакций, которые в зависимости от условий следуют разными путями. В некоторых случаях для одной и той же реакции предложено несколько механизмов, каждый из которых полностью объясняет все имеющиеся данные.

6.1. Типы механизмов реакций

В большинстве органических реакций происходит разрыв одной или нескольких ковалентных связей. В зависимости от того, каким образом разрывается связь, механизмы органических реакций можно разделить на три типа.

1. Если при разрыве связи оба электрона остаются на одном из фрагментов, механизм называют *гетеролитическим*. Та-

кне реакции обычно включают ионные интермедиаты, хотя это и необязательно. Важным моментом этого типа механизмов является то, что электроны никогда не бывают неспаренными. Для удобства принято одно из реагирующих веществ называть *атакующим реагентом*, а другое — *субстратом*. В настоящей книге субстратом всегда будет обозначаться та молекула, которая поставляет атом углерода для новой связи. Если углерод-углеродная связь уже образована, то субстрат или атакующий реагент называют произвольно. В гетеролитических реакциях реагент обычно или отдает электронную пару субстрату, или принимает ее от него. Те реагенты, которые отдают электронную пару, называют *нуклеофилами*, а их реакции — *нуклеофильными*. Реагенты, которые принимают электронную пару, называют *электрофилами* и их реакции *электрофильными*. При расщеплении молекулы субстрата часть ее, не содержащую углерода, называют *уходящей группой*. Уходящую группу, которая уносит электронную пару, называют *нуклеофугом*, а группу, уходящую без электронной пары, — *электрофугом*.

2. Если при разрыве связи образуются фрагменты, каждый из которых несет по одному электрону, т. е. свободные радикалы, механизм называют *гомолитическим* или *свободнорадикальным*.

3. Казалось бы, разрыв любых связей должен происходить одним из указанных выше способов, однако имеется и третий тип механизма, при котором электроны (которых обычно шесть, но может быть и другое число) движутся по замкнутому кольцу. В этих реакциях не образуются интермедиаты, ионы или свободные радикалы, и невозможно сказать, спарены или неспарены движущиеся электроны. Реакции с механизмом такого типа называют *перициклическими* [1].

В следующем разделе приводятся примеры реакций с механизмами всех трех типов.

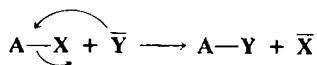
6.2. Типы реакций

Органических реакций так много и они столь разнообразны, что, кажется, их невозможно классифицировать; однако в действительности все реакции можно отнести лишь к шести категориям. В приводимом ниже описании шести типов реакций показаны продукты, которые образуются непосредственно в результате реакции, хотя многие из них могут вступать в дальнейшие реакции. Все частицы показаны без зарядов, поскольку различно заряженные реагенты могут подвергаться аналогичным изменениям. Данное здесь описание чисто формальное и служит только для целей классификации и сравнения. Все под-

робности будут обсуждаться в части 2, т. 2—4 настоящей книги.

1. *Замещение*. Если замещение гетеролитическое, оно может быть нуклеофильным или электрофильным в зависимости от того, какой реагент рассматривать как субстрат, а какой — как атакующий агент (очень часто Y сначала должен образоваться за счет предшествующего разрыва связи).

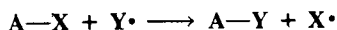
а. Нуклеофильное замещение (т. 2, гл. 10 и т. 3, гл. 13).



б. Электрофильное замещение (т. 2, гл. 11, 12).



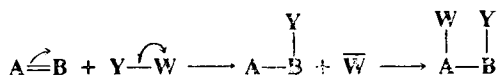
в. Свободнорадикальное замещение (т. 3, гл. 14).



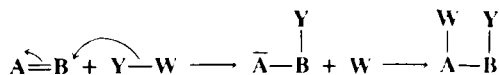
При свободнорадикальном замещении Y• обычно получается *in situ*, а X• вступает в дальнейшую реакцию.

2. *Присоединение к кратным связям* (т. 3, гл. 15, 16). Реакции присоединения могут происходить по всем трем возможным механизмам.

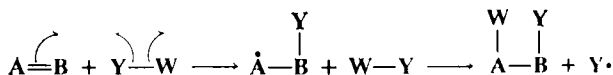
а. Электрофильное присоединение (гетеролитическое).



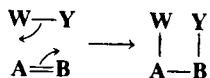
б. Нуклеофильное присоединение (гетеролитическое).



в. Свободнорадикальное присоединение (гомолитическое).

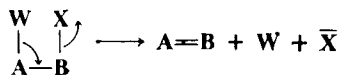


г. Синхронное присоединение (перициклическое).



В показанных примерах группы Y и W берутся из одной и той же молекулы, но очень часто (за исключением синхронного присоединения) эти группы поступают из разных молекул. Кроме того, здесь показано, что связь Y—W расщепляется в тот же самый момент, когда Y связывается с B, но часто (опять же за исключением синхронного присоединения) эта связь расщепляется раньше.

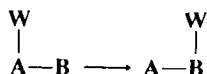
3. β -Элиминирование (т. 4, гл. 17).



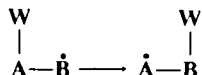
Эти реакции могут происходить либо по гетеролитическому, либо по перициклическому механизму (примеры см. т. 4, разд. 17.12). Свободнорадикальное β -элиминирование наблюдается исключительно редко. При гетеролитическом элиминировании группы W и X могут уходить или одновременно, или последовательно, а также они могут либо объединяться, либо не объединяться.

4. *Перегруппировки* (т. 4, гл. 18). Многие перегруппировки включают миграцию атома или группы от одного атома к другому. В зависимости от того, сколько электронов находится на мигрирующей группе или атоме, различают три типа перегруппировок.

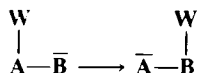
а. Миграция с электронной парой (нуклеофильная).



б. Миграция с одним электроном (свободнорадикальная).



в. Миграция без электронов (электрофильная, встречается редко).



В приведенных примерах показаны 1,2-перегруппировки, при которых мигрирующая группа перемещается к соседнему атому. Это наиболее распространенный вид перегруппировок, но известны также перегруппировки с перемещением групп

в более удаленные положения. Некоторые перегруппировки вообще не включают простой миграции (см. т. 4, гл. 18); часть таких процессов происходит по перициклическому механизму.

5. *Окисление и восстановление* (т. 4, гл. 19). Многие реакции окисления и восстановления попадают, естественно, в один из четырех типов механизмов, указанных выше, но большое число других идут иными путями. Механизмы окислительно-восстановительных реакций рассматриваются в т. 4, начало гл. 19.

6. Сочетание нескольких типов реакций, представленных выше.

Следует отметить, что при написании схемы реакции стрелки используются только для обозначения перемещения электронов и никогда не относятся к движению ядер или других частиц. Обычная стрелка изображает перемещение электронной пары, а полустрелка — перемещение неспаренного электрона. При написании схем перициклических реакций для удобства также пользуются обычными стрелками, хотя в действительности не известно, как и в каком направлении движутся электроны.

6.3. Термодинамические условия реакций

Для того чтобы реакция произошла спонтанно, необходимо, чтобы свободная энергия продуктов была меньше свободной энергии реагентов, т. е. ΔG должно быть отрицательно. Конечно, реакция может идти и другим путем, но лишь при условии высвобождения свободной энергии. Подобно тому как вода на поверхности земли в естественном состоянии течет только вниз и никогда вверх, так и молекулы стремятся к состоянию с наименьшей возможной потенциальной энергией. Свободная энергия складывается из двух компонентов: энтальпии H и энтропии S , связанных уравнением

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Изменение энтальпии реакции является, по существу, разностью энергий связей реагентов и продуктов, включая энергию резонанса, напряжения и сольватации. Изменение энтальпии можно рассчитать, суммируя энергии всех разрывающихся связей и вычитая из этой суммы энергии всех образующихся связей, прибавив все изменения в энергии резонанса, напряжения или сольватации. Изменение энтропии совершенно иное, оно относится к разупорядочиванию системы. Чем менее упорядочена система, тем больше ее энтропия. Природа предпочитает такие условия, при которых энтальпия *низка*, а энтропия *высока*; в соответствии с этим принципом в реакци-

рующих системах энтальпия спонтанно уменьшается, тогда как энтропия спонтанно растет.

Влияние энтропии на большинство реакций мало, и возможность спонтанного протекания реакции зависит главным образом от энтальпии. Однако в некоторых типах реакций доминирующим оказывается влияние энтропии, а не энтальпии. Рассмотрим несколько примеров.

1. Как правило, жидкость имеет более низкую энтропию, чем газ, поскольку молекулы в газовой фазе менее упорядочены и имеют больше степеней свободы. В твердой фазе энтропия, конечно, еще ниже, чем в жидкости. Поэтому любая реакция, в которой все реагенты жидкие, а один или несколько продуктов газообразные, термодинамически выгодна, так как в результате такой реакции энтропия возрастает. Константа равновесия такой реакции будет выше, чем в обратной ситуации. Точно так же энтропия газообразного вещества всегда выше энтропии того же вещества в растворе.

2. В тех реакциях, где число молекул продуктов и реагентов одинаково, т. е. в реакциях типа $A + B \rightarrow C + D$, влияние энтропии обычно мало, но если в результате реакции число молекул увеличивается, т. е. в реакциях $A \rightarrow B + C$, наблюдается большой выигрыш в энтропии, так как чем больше молекул, тем больше вариантов различного их расположения в пространстве. Таким образом, реакции, при которых одна молекула распадается на две или несколько частей, термодинамически выгодны за счет роста энтропийного фактора. Напротив, в реакциях, где число молекул продуктов меньше, чем реагентов, энтропия уменьшается, и чтобы такая реакция имела место, необходимо достаточное уменьшение энтальпии, которое перекрыло бы нежелательное изменение энтропии.

3. Хотя реакции, при которых одна молекула распадается на две или несколько частей, выгодны с точки зрения роста энтропии, они зачастую не происходят из-за слишком большого потенциального увеличения энтальпии. Примером служит расщепление этана на два метильных радикала, при котором происходит разрыв связи с энергией около 79 ккал/моль и не образуется новая связь, что могло бы компенсировать увеличение энтальпии. Однако расщепление этана можно осуществить при очень высоких температурах. Это подтверждает принципиальное положение о том, что *с ростом температуры значение энтропии увеличивается*, как это и следует из уравнения $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$. Энтальпийный член в этом уравнении не зависит от температуры, тогда как энтропийный член прямо пропорционален абсолютной температуре.

4. Молекулы с открытой цепью обладают большей энтропией, чем соответствующие циклические молекулы, так как до-

пускают большее число возможных конформаций (сравним для примера гексан и циклогексан). Поэтому раскрытие цикла всегда означает выигрыш в энтропии, а замыкание цикла — ее потерю.

6.4. Кинетические условия реакций

Тот факт, что реакция характеризуется отрицательной величиной ΔG , сам по себе еще не означает, что реакция будет происходить в обозримый период времени. Отрицательная величина ΔG является *необходимым*, но не *достаточным* условием для спонтанного протекания реакции. Например, реакция между H_2 и O_2 с образованием H_2O характеризуется отрицательной величиной ΔG , однако смесь водорода и кислорода может столетиями храниться при комнатной температуре без каких-либо признаков взаимодействия. Для того чтобы эта реакция произошла, необходима *свободная энергия активации* $\Delta G^\ddagger$ [2]. Это наглядно показано на рис. 6.1 [3], где изображен профиль свободной энергии [4] для одностадийной реакции без интермедиата. На таких диаграммах горизонтальная ось соответствует пути реакции. Величина $\Delta G_f^\ddagger$ означает свободную энергию активации прямой реакции; если реакция обратима, величина $\Delta G_r^\ddagger$ должна быть больше величины $\Delta G_f^\ddagger$, так как представляет собой сумму последней и величины ΔG .

Когда реакция между двумя или несколькими молекулами приближается к точке, соответствующей вершине кривой, положение ядер и электронов описывают с помощью термина *переходное состояние*. Переходное состояние характеризуется определенной геометрией и определенным распределением заря-

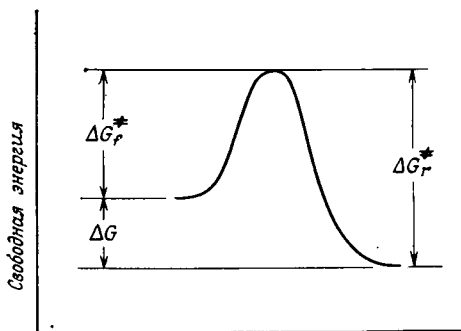


Рис. 6.1. Диаграмма свободной энергии для реакции, в ходе которой интермедиат не образуется. Продукты обладают меньшей свободной энергией, чем реагенты.

дов, но оно существует очень короткий промежуток времени. Всю систему в этот момент называют *активированным комплексом*.

В *теории переходного состояния* считается, что исходные вещества и активированный комплекс находятся в равновесии с константой равновесия, обозначаемой $K^\ddagger$. Согласно этой теории, все активированные комплексы превращаются в продукт с одинаковой скоростью (хотя на первый взгляд это может показаться удивительным, на самом деле в этом нет ничего странного, если учесть, что все активированные комплексы «скатываются с горы»), так что константа скорости (разд. 6.14) реакции зависит только от положения равновесия между исходными веществами и активированным комплексом, т. е. от величины $K^\ddagger$, которая связана с величиной $\Delta G^\ddagger$ уравнением

$$\Delta G^\ddagger = -2,3RT \lg K^\ddagger$$

из которого видно, что чем больше величина $\Delta G^\ddagger$, тем меньше константа скорости. Скорость подавляющего большинства реакций возрастает с повышением температуры, поскольку сообщаемая системе дополнительная энергия помогает молекулам преодолеть энергетический барьер активации. Некоторые реакции вообще не имеют свободной энергии активации; это означает, что $K^\ddagger$ имеет бесконечно большую величину и практически все соударения ведут к реакции. О таких процессах говорят, что они *контролируются диффузией*.

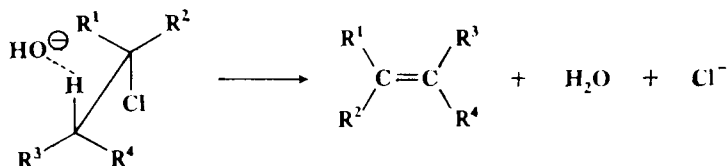
Подобно ΔG , величина $\Delta G^\ddagger$ состоит из энтальпийного и энтропийного членов:

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

Величину $\Delta H^\ddagger$ называют *энтальпией активации*; она представляет собой разность энергий исходных соединений и *переходного состояния*, включая энергию напряжения, резонанса и сольватации. Во многих реакциях к моменту достижения переходного состояния связи уже полностью или частично разорваны; необходимая для этого энергия и выражается величиной $\Delta H^\ddagger$. Образование новых связей сообщает дополнительную энергию системе, но если это происходит после переходного состояния, то дополнительная энергия может повлиять только на величину ΔH , но не на $\Delta H^\ddagger$.

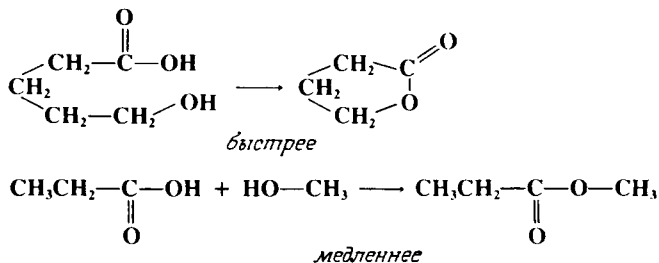
Энтропия активации $\Delta S^\ddagger$ представляет собой разность энтропий исходного соединения и переходного состояния. Эта величина становится важной в тех случаях, когда для того, чтобы произошла реакция, две реагирующие молекулы должны приблизиться друг к другу в определенной ориентации. Например, взаимодействие между простым нециклическим алкилхлоридом и ионом гидроксила только тогда приводит к образованию алкена (т. 4, реакция 17-14), когда в переходном состоянии реа-

генты ориентированы показанным ниже образом. Гидроксильная группа не только должна находиться вблизи атома водорода, но этот атом водорода должен находиться в *анти*-поло-



жении по отношению к атому хлора [5]. Если же в момент соударения гидроксильная группа окажется расположенной ближе к атому хлора или к группам R^1 или R^2 , реакция может не произойти. Чтобы реакция имела место, число степеней свободы, допускающих обычно множество возможных положений молекул в пространстве, должно быть ограничено, т. е. энтропия должна уменьшиться и величина $\Delta S^\ddagger$ должна быть отрицательной.

Энтропия активации ответственна также за трудность замыкания циклов с числом членов больше шести [6]. Рассмотрим, к примеру, реакцию замыкания цикла, при которой две группы, которые должны взаимодействовать, находятся на концах десятиуглеродной цепочки. Чтобы произошла реакция, эти две группы должны столкнуться друг с другом, но это возможно только при нескольких конформациях цепи, а у нее их огромное множество. Поэтому для образования переходного состояния в таких случаях требуется большая потеря энтропии [7]. Этот фактор действует так же, хотя и в меньшей степени, при замыкании циклов с числом членов равным шести или менее (за исключением трехчленных циклов), но здесь потеря энтропии меньше, чем при объединении двух индивидуальных молекул. Например, реакция между группами OH и COOH в одной и той же молекуле с образованием пяти- или шести-членных циклических лактонов происходит намного быстрее, чем такая же реакция между двумя молекулами, одна из которых содержит группу OH , а другая — группу COOH . Хотя



в обеих реакциях величины $\Delta H^\ddagger$ почти одинаковы, величина $\Delta S^\ddagger$ в первом случае намного меньше. Однако, когда речь идет о замыкании трех- или четырехчленных циклов, где имеется существенное угловое напряжение, выигрыш в $\Delta S^\ddagger$ может оказаться недостаточным, чтобы компенсировать невыгодное изменение $\Delta H^\ddagger$. В табл. 6.1 приведены относительные кон-

Таблица 6.1. Относительные константы скорости для реакции замыкания цикла:

$\text{Br}(\text{CH}_2)_{n-2}\text{CO}_2^- \rightarrow (\text{CH}_2)_{n-2} \begin{array}{c} \text{---} \text{C}=\text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array}$ при 50 °C (константа скорости для

замыкания восьмичленного цикла принята равной 1; n — размер цикла [8])

Размер цикла	Относительная скорость	Размер цикла	Относительная скорость
3	21,7	11	8,51
4	$5,4 \cdot 10^3$	12	10,6
5	$1,5 \cdot 10^6$	13	32,2
6	$1,7 \cdot 10^4$	14	41,9
7	97,3	15	45,1
8	1,00	16	52,0
9	1,12	18	51,2
10	3,35	23	60,4

станты скорости для замыкания циклов с числом членов от 3 до 23 с помощью одной и той же реакции [8]. Те реакции, в которых переходное состояние менее упорядочено, чем исходное, например пиролизитическое превращение циклопропана в пропен, характеризуются положительной величиной $\Delta S^\ddagger$ и потому выгодны с точки зрения энтропийного эффекта.

Реакции, в которых образуются интермедиаты, являются двухстадийными (или многостадийными) процессами. Для них характерно наличие так называемой энергетической ямы и двух переходных состояний, каждое из которых обладает более высокой энергией, чем интермедиат (рис. 6.2). Чем глубже яма, тем устойчивее интермедиат. На рис. 6.2,а второй пик выше первого, а на рис. 6.2,б изображена обратная ситуация. Следует отметить, что в реакциях, где второй пик выше первого, общая величина $\Delta G^\ddagger$ меньше суммы величин $\Delta G^\ddagger$ для двух стадий. Минимумы на диаграмме свободной энергии соответствуют реальным частицам, имеющим хотя и очень короткое, но конечное время жизни. Это могут быть карбокатионы, карбанионы, свободные радикалы и тому подобные частицы, рассмотренные в гл. 5, а также молекулы с обычными валентностями составляющих их атомов. В любом случае в условиях реакции это короткоживущие частицы (так как $\Delta G_2^\ddagger$ мало), которые быстро превращаются в продукты. Однако максимумы

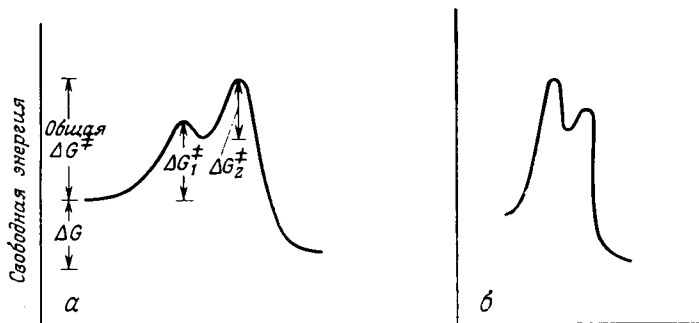
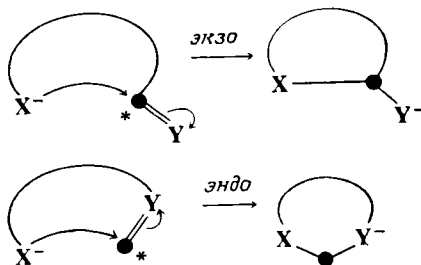


Рис. 6.2. а — диаграмма свободной энергии для реакции, в ходе которой образуется интермедиат ($\Delta G_1^\ddagger$ и $\Delta G_2^\ddagger$ — свободные энергии активации в первой и во второй стадиях соответственно); б — диаграмма свободной энергии для реакции с образованием интермедиата, в которой свободная энергия активации в первой стадии больше, чем во второй.

на кривых соответствуют не реальным частицам, а переходным состояниям, в которых связи частично разорваны и (или) частично образованы. Переходные состояния существуют только как переходные, их время жизни близко к нулю.

6.5. Правила Болдуина для замыкания цикла

В предыдущих разделах мы коснулись в общем виде кинетических и термодинамических аспектов реакций замыкания цикла. Дж. Е. Болдуин предложил определенный набор правил для реакций замыкания циклов с числом членов от 3 до 7 [9]. Согласно этим правилам, различают два типа замыкания цикла, *экзо* и *эндо*,



и три вида атомов в положении, отмеченном звездочкой: *тет* для sp^3 , *триг* для sp^2 и *диг* для sp . Тогда правила замыкания 3—7-членных циклов формулируются следующим образом:

Правило 1. Тетраэдрические системы.

- а) 3—7-экзо-тет: выгодны
- б) 5—6-эндо-тет: невыгодны

Правило 2. Тригональные системы.

- а) 3—7-экзо-триг: выгодны
- б) 3—5-эндо-триг: невыгодны
- в) 6—7-эндо-триг: выгодны

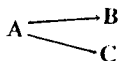
Правило 3. Диагональные системы.

- а) 3—4-экзо-диг: невыгодны
- б) 5—7-экзо-диг: выгодны
- в) 3—7-эндо-диг: выгодны

«Невыгодный» не означает, что процесс не может быть осуществлен, просто он идет с большим трудом, чем «выгодный» процесс. Эти правила эмпирические и основаны на рассмотрении стереохимии. Выгодные пути замыкания цикла — это те, при которых длина и природа связывающего звена таковы, что конечные атомы могут достигнуть подходящей для реакции геометрии. При невыгодных путях требуется некоторое нарушение обычных валентных углов и межатомных расстояний. Многие известные примеры реакций замыкания цикла хорошо согласуются с правилами Болдуина.

6.6. Кинетический и термодинамический контроль

Очень часто одно и то же соединение в данных условиях реакции может подвергаться конкурентным реакциям с образованием различных продуктов:



На рис. 6.3 приведен профиль свободной энергии для реакции, в которой продукт В термодинамически более устойчив, чем С (величина ΔG ниже), но продукт С образуется быстрее (величина $\Delta G^\ddagger$ ниже). Если ни одна из конкурентных реакций не является обратимой, то продукт С должен образовываться в большем количестве, поскольку он образуется

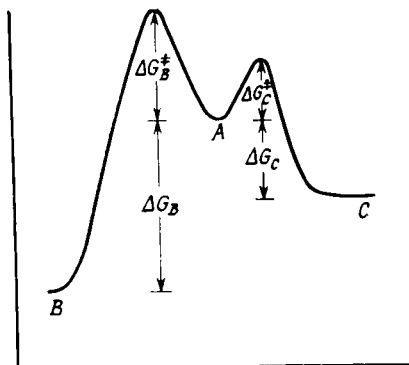


Рис. 6.3. Диаграмма свободной энергии реакции, иллюстрирующая кинетический и термодинамический контроль продукта. Исходный реагент А может давать или продукт В, или продукт С.

быстрее. Такой продукт называют *кинетически контролируемым*. Однако если реакции обратимы, соотношение продуктов может быть и иным. Если остановить процесс задолго до достижения равновесия, реакция будет кинетически контролируемой, так как в смеси присутствует больше того продукта, который образуется быстрее. Но если позволить реакции достичь положения равновесия, преобладающим или даже единственным продуктом будет В. В этих условиях продукт С, образующийся первым, претерпевает обратное превращение в А, тогда как более устойчивый продукт В в меньшей степени подвержен обратной реакции. В таких случаях речь идет о *термодинамически контролируемом* продукте [9а]. Рисунок 6.3, конечно, не отражает все случаи, при которых соединение А может давать два разных продукта. Часто более устойчивый продукт одновременно является и тем продуктом, который образуется быстрее; тогда один и тот же продукт будет и кинетически, и термодинамически контролируемым.

6.7. Постулат Хэммонда

Поскольку переходные состояния имеют практически нулевое время жизни, их невозможно наблюдать непосредственно и об их геометрии можно только делать заключения на основании косвенных данных. Часто такие заключения бывают вполне основательны. Например, в реакции типа S_N2 (разд. 10.1) между CH_3I и I^- (реакция, при которой продукт идентичен исходному соединению) переходное состояние должно быть совершенно симметричным. Однако во многих случаях невозможно прийти к таким легким выводам, и тогда на помощь приходит *постулат Хэммонда* [10], который гласит: *геометрия переходного состояния похожа на геометрию тех веществ, к которым оно ближе по свободной энергии*, и это относится к каждой стадии реакции. Так, в случае экзотермической реакции, подобной изображенной на рис. 6.1, переходное состояние больше похоже на реагенты, чем на продукты, хотя здесь разница не слишком велика, так как величина $\Delta G^\ddagger$ с обеих сторон значительна. Этот постулат очень полезен при рассмотрении реакций, в ходе которых образуются интермедиаты. В реакции, показанной на рис. 6.2, а, первое переходное состояние по энергии намного ближе к интермедиату, чем к реагентам, поэтому можно предполагать, что и геометрия его больше похожа на геометрию интермедиата, а не на геометрию реагентов. Точно так же второе переходное состояние по величине свободной энергии намного ближе к интермедиату, чем к продуктам, и потому по геометрии больше похоже на интермедиат, а не на продукты. О структуре интермедиатов обычно известно больше, чем о структуре переходных состоя-

ний, поэтому сведения об интермедиатах часто используются для того, чтобы сделать заключения о переходных состояниях (см. примеры в т. 2, разд. 10.10 и т. 3, разд. 15.7).

6.8. Принцип микроскопической обратимости

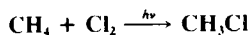
В ходе реакции ядра и электроны занимают положения, которые в каждый момент соответствуют наименьшей возможной свободной энергии. Если реакция обратима, эти положения должны быть одинаковы в прямом и обратном процессах. Это означает, что прямая и обратная реакции (при соблюдении одинаковых условий) должны происходить по одному и тому же механизму. В этом заключается *принцип микроскопической обратимости*. Например, если в реакции $A \rightarrow B$ образуется интермедиат C , то C должен также быть интермедиатом в реакции $B \rightarrow A$. Этот принцип помогает установить механизм реакции в тех случаях, когда равновесие сильно сдвинуто в одну сторону. Обратимые фотохимические реакции являются редким исключением, так как молекула, возбужденная фотохимически, не должна терять энергию тем же путем (см. гл. 7).

МЕТОДЫ УСТАНОВЛЕНИЯ МЕХАНИЗМОВ РЕАКЦИЙ

Существует большое число общепринятых методов для определения механизма реакций [11], однако в большинстве случаев одного метода бывает недостаточно, и проблема требует разностороннего подхода.

6.9. Идентификация продуктов

Очевидно, что любой постулируемый для реакции механизм должен учитывать все полученные продукты и их относительное содержание, включая продукты, образующиеся в результате побочных реакций. В противном случае могут возникнуть неверные представления. Так, в течение многих лет для реакции Рихтера (реакция 13-26) были приняты неточные механизмы, так как не учитывалось, что главным продуктом реакции является азот. Предполагаемый механизм не может быть верным, если он не позволяет предсказать образование продуктов хотя бы приблизительно в том соотношении, которое наблюдается экспериментально. Например, для реакции



не может быть верным ни один механизм, не учитывающий образование небольшого количества этана (т. 3, реакция 14-1).

6.10. Определение наличия интермедиата

Во многих случаях механизм реакции предполагает образование интермедиата. Существует несколько способов, помогающих узнать, действительно ли в реакции образуется интермедиат, и если это так, то попытаться установить его структуру, однако ни один из этих способов не может дать исчерпывающие доказательства.

1. *Выделение интермедиата.* Иногда удается выделить интермедиат из реакционной смеси, остановив реакцию через короткое время или проводя ее в очень мягких условиях. Например, был выделен интермедиат RCONHBr , образующийся в реакции 18-16 (т. 4). Если далее удастся показать, что выде-



ленное соединение дает тот же продукт в условиях реакции и со скоростью, не меньшей, чем исходные вещества, это служит веским доказательством в пользу предположения об участии этого соединения в реакции в качестве интермедиата, однако это доказательство нельзя считать окончательным, поскольку выделенное соединение может образовываться альтернативным путем или может случайно давать тот же продукт.

2. *Детектирование интермедиата.* Во многих случаях интермедиат нельзя выделить, но его наличие можно определить с помощью ИК-, ЯМР- или других спектров [11a]. Так, при нитровании бензола (т. 2, реакция 11-2) детектирование иона NO_2^+ с помощью КР-спектров убедительно подтверждает образование этого иона в качестве интермедиата. Образование свободнорадикальных и триплетных интермедиатов часто можно зафиксировать с помощью спектров ЭПР и химически индуцируемой динамической поляризации ядер (см. гл. 5).

3. *Улавливание интермедиата.* В некоторых случаях, когда известно, что предполагаемый интермедиат определенным образом реагирует с некоторыми соединениями, его можно детектировать, проводя реакцию в присутствии подходящего соединения. Например, известно, что дегидробензолы (т. 3, разд. 13.3) вступают в реакцию Дильса—Альдера с диенами (т. 3, реакция 15-47). Если предполагается, что в какой-либо реакции дегидробензол участвует в качестве интермедиата, то образование аддукта Дильса—Альдера при добавлении в реакционную смесь диена будет служить подтверждением сделанного предположения.

4. *Введение в реакцию предполагаемого интермедиата.* Если предполагаемый интермедиат можно получить независимыми способами, то при проведении реакции с этим соедине-

нием в тех же условиях должны получаться те же продукты. Подобный эксперимент может привести к отрицательным выводам: если нужные продукты не образуются, предполагаемое соединение не является интермедиатом в данной реакции. С другой стороны, факт получения нужного продукта не служит неопровержимым доказательством участия в реакции предполагаемого интермедиата, так как возможно простое совпадение. Здесь снова наглядным примером является реакция Рихтера (т. 3, реакция 13-26). Многие годы считалось, что интермедиатом в этой реакции является арилцианид, поскольку цианиды легко гидролизуются до карбоновых кислот (т. 3, реакция 16-5). Так, в 1954 г. было показано, что *n*-хлоробензонитрил дает *n*-хлоробензойную кислоту в обычных условиях реакции Рихтера [12]. Однако при проведении эксперимента с 1-цианонафталином 1-нафтойная кислота не образовывалась, хотя 2-нитронафталин в тех же условиях давал 13 % 1-нафтойной кислоты [13]. Эти данные свидетельствуют о том, что превращение 2-нитронафталина в 1-нафтойную кислоту не включает промежуточное образование 1-цианонафталина. Кроме того, это показывает, что следует подвергнуть сомнению вывод о том, что при превращении *m*-нитрохлоробензола в *n*-хлоробензойную кислоту в качестве интермедиата образуется *n*-хлоробензонитрил, поскольку совершенно невероятно, чтобы при переходе от нафталиновой системы к бензольной механизм той же реакции мог столь резко измениться.

6.11. Изучение катализа [14]

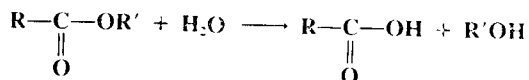
Существенную информацию о механизме реакции можно получить на основании изучения каталитических процессов и прежде всего данных о том, какие вещества катализируют реакцию, какие ингибируют, а какие не влияют на ее скорость. Точно так же, как в механизм реакции должны укладываться получаемые продукты, с механизмом должны быть совместимы и участвующие в реакции катализаторы. Как правило, роль катализатора заключается в том, чтобы обеспечить альтернативный путь реакции, при котором величина $\Delta G^\ddagger$ меньше, чем она была бы в отсутствие катализатора. На величину ΔG присутствие катализатора не влияет.

6.12. Изотопная метка [15]

Очень полезную информацию о механизмах дает использование изотопно меченных соединений, позволяющих проследить путь реакции. Например, чтобы решить вопрос, образуется ли цианогруппа продукта из BrCN в реакции



использовали меченный ^{14}C реагент $\text{R}^{14}\text{CO}_2\cdot$ и получили однозначный ответ, поскольку продукт RCN был *радиоактивным* [16]. Этот удивительный результат позволил сэкономить массу времени и труда, так как исключил механизм замещения группы CO_2 цианогруппой (т. 3, реакция 16-61). Для изотопной метки часто используются и другие радиоактивные изотопы, а также некоторые стабильные изотопы. Примером служит гидролиз сложных эфиров:



Для того чтобы установить, какая именно связь разрывается в сложном эфире, ацил—O или алкил—O, использовали меченый реагент H_2^{18}O . Если рвется связь ацил—O, меченый кислород должен появиться в молекуле кислоты, если же рвется связь алкил—O, он появится в молекуле спирта (т. 2, реакция 10-11). Хотя в реакции не участвуют радиоактивные соединения, наличие ^{18}O в той или иной молекуле можно определить масс-спектрометрически. Аналогичным образом для метки водорода используется дейтерий; в этом случае отпадает необходимость в масс-спектрометрических определениях, так как замещение дейтерием можно установить по ИК- и ЯМР-спектрам.

Достоинством метода является и то, что, как правило, не обязательно использовать полностью замещенные изотопом соединения, а достаточно частично замещенных.

6.13. Стереохимические доказательства [17]

Если продукты реакции способны существовать в стереоизомерных формах, та или иная форма полученного продукта может дать определенную информацию о механизме реакции. Так, Вальден [18] обнаружил, что (+)-яблочная кислота при обработке PCl_5 дает (—)-хлораянтарную кислоту, а при обработке SOCl_2 — ее (+)-энантиомер. Это показывает, что механизмы двух сходных превращений не могут быть одинаковыми (т. 2, разд. 10.1 и 10.7). Подобные эксперименты дали немало ценной информации о реакциях присоединения, нуклеофильного замещения, элиминирования, некоторых перегруппировках. Изомерные продукты не обязательно должны быть энантиомерами. Так, тот факт, что из *цис*-2-бутена при обработке KMnO_4 образуется *мезо*-2,3-бутандиол, а не рацемическая смесь, свидетельствует о том, что две гидроксильные группы атакуют двойную связь с одной и той же стороны (т. 3, реакция 15-36).

6.14. Кинетические доказательства [19]

Скорость гомогенной реакции [20] определяется скоростью расходования реагентов или скоростью появления продуктов. Почти всегда скорость реакции меняется во времени, так как обычно она пропорциональна концентрации, а концентрация реагентов со временем уменьшается. Однако не всегда скорость реакции пропорциональна концентрации всех реагентов. В некоторых случаях изменение концентрации какого-либо реагента не оказывает никакого влияния на скорость, в то же время в других случаях скорость может быть пропорциональна концентрации вещества (например, катализатора), которое даже не фигурирует в стехиометрическом уравнении реакции. Изучение вопроса о том, какие именно реагенты оказывают влияние на скорость, может очень много сказать о механизме реакции.

Если скорость пропорциональна изменению концентрации только одного реагента, А, закон скорости (скорость изменения концентрации А за время t) имеет вид

$$\text{скорость} = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]$$

где коэффициент k — константа скорости реакции. Знак минус означает, что концентрация А уменьшается во времени. Реакции, которые следуют приведенному закону скорости, называют *реакциями первого порядка*. Единицей измерения k в реакциях первого порядка служит с^{-1} . Скорость реакции второго порядка пропорциональна концентрации двух реагентов или квадрату концентрации одного реагента:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A][B] \quad \text{или} \quad -\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2$$

Единицей измерения k в реакции второго порядка является $\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ или другие единицы, выражающие обратную величину концентрации или давления в единичный интервал времени.

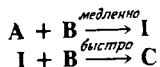
Аналогичное выражение можно написать и для реакций третьего порядка. Если скорость реакции пропорциональна [А] и [В], говорят, что реакция имеет первый порядок по А и по В и второй общий порядок. Скорость реакции можно измерять либо по реагенту, либо по продукту, но определенные таким образом скорости необязательно будут одинаковы. Например, если стехиометрическое уравнение реакции имеет вид $2A + B \rightarrow C + D$, то, исходя из молярного соотношения, реа-

гент А должен расходоваться в два раза быстрее реагента В, так что выражения $-d[A]/dt$ и $-d[B]/dt$ не равны, а первое вдвое больше второго.

Закон скорости реакции — это экспериментально устанавливаемый факт. Из него пытаются узнать *молекулярность* реакции, которую можно определить как число молекул, объединяющихся для образования активированного комплекса. Если удастся узнать, сколько молекул и какие именно участвуют в образовании активированного комплекса, это уже много говорит о механизме реакции. Экспериментально определяемый порядок реакции необязательно совпадает с молекулярностью. Любая реакция независимо от того, сколько стадий она включает, подчиняется только одному закону скорости, но каждая стадия механизма имеет свою собственную молекулярность. Для одностадийных реакций (идущих без образования интермедиатов) порядок — это то же самое, что молекулярность. Одностадийная реакция первого порядка всегда мономолекулярная; одностадийная реакция второго порядка по А всегда включает две молекулы А; если реакция имеет первый порядок по А и по В, молекула А реагирует с одной молекулой В и т. д. Если реакция происходит в две или несколько стадий, порядок каждой стадии — это то же самое, что молекулярность *той же стадии*. Это позволяет прогнозировать закон скорости для любого предполагаемого механизма, хотя такие расчеты могут оказаться трудоемкими [21]. Если одна из стадий механизма значительно медленнее всех остальных, что встречается очень часто, то скорость реакции по существу будет такой же, как скорость самой медленной стадии, которую поэтому называют *определяющей скоростью*, или *лимитирующей* стадией [22].

Все многостадийные реакции можно разделить на две большие группы.

1. Первая стадия медленнее, чем все последующие, и потому является лимитирующей. В таких случаях закон скорости включает реагенты, участвующие в медленной стадии. Например, если реакция $A + 2B \rightarrow C$ имеет механизм



где I — интермедиат, — это реакция второго порядка, и закон скорости имеет вид

$$\text{скорость} = \frac{-d[A]}{dt} = k [A] [B]$$

2. Если первая стадия не является лимитирующей, вывести закон скорости намного сложнее. Рассмотрим, например, механизм



где на первой стадии быстро устанавливается равновесие, после чего следует медленная реакция, приводящая к образованию С. Скорость расходования реагента А описывается выражением

$$-\frac{d[\text{A}]}{dt} = k_1 [\text{A}] [\text{B}] - k_{-1} [\text{I}]$$

Это выражение должно включать оба члена, поскольку А не только расходуется в прямой реакции, но и образуется в обратной реакции. В такой форме уравнение мало полезно, потому что мы не можем измерить концентрацию интермедиата. Однако можно записать объединенное выражение закона скорости для образования и расходования I:

$$\frac{d[\text{I}]}{dt} = k_1 [\text{A}] [\text{B}] - k_{-1} [\text{I}] - k_2 [\text{I}] [\text{B}]$$

На первый взгляд это уравнение выглядит ничем не лучше предыдущего, но можно ввести допущение о том, что *концентрация I не меняется во времени*, поскольку I — интермедиат, который расходуется (превращаясь либо в А+В, либо в С) так же быстро, как образуется. Это допущение, называемое допущением *стационарного состояния*, позволяет приравнять выражение $d[\text{I}]/dt$ нулю и затем найти [I] через измеряемые величины [A] и [B]:

$$[\text{I}] = \frac{k_1 [\text{A}] [\text{B}]}{k_2 [\text{B}] + k_{-1}}$$

Подставив найденное значение [I] в исходное выражение скорости, получим

$$-\frac{d[\text{A}]}{dt} = \frac{k_1 k_2 [\text{A}] [\text{B}]^2}{k_2 [\text{B}] + k_{-1}}$$

Следует отметить, что этот закон скорости справедлив при любых значениях k_1 , k_{-1} и k_2 . Однако вначале наши рассуждения основывались на гипотезе, что первая стадия быстрее, чем вторая, т. е.

$$k_1 [\text{A}] [\text{B}] \gg k_2 [\text{I}] [\text{B}]$$

Поскольку первая стадия представляет собой равновесие

$$k_1 [A] [B] = k_{-1} [I]$$

значит,

$$k_{-1} [I] \gg k_2 [I] [B]$$

Сокращая [I], получаем

$$k_{-1} \gg k_2 [B]$$

Таким образом, величиной $k_2[B]$ можно пренебречь, и тогда

$$\frac{-d[A]}{dt} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} [A] [B]^2$$

Общая скорость реакции имеет третий порядок: первый по А и второй по В. Если первая стадия окажется лимитирующей, как в предыдущем случае, то

$$k_2 [B] \gg k_{-1} \quad \text{и} \quad \frac{-d[A]}{dt} = k_1 [A] [B]$$

т. е. мы получаем тот же закон скорости, который был выведен для случая лимитирующей первой стадии и который включает только участвующие в ней реагенты.

В лимитирующей стадии реакции могут участвовать реагенты А и В, хотя в уравнении скорости появляется только [А]. Это происходит при наличии большого избытка В, скажем, в 100 раз превышающего А по молярному объему. При этом на реакцию с А расходуется только 1 моль В, а 99 молей В остаются неизрасходованными. В таких случаях очень трудно измерить изменение концентрации В во времени, и это редко пытаются делать, особенно если В одновременно является растворителем. Поскольку концентрация избыточного реагента В практически не меняется во времени, реакция имеет кажущийся первый порядок по А, хотя в действительности и А и В участвуют в лимитирующей стадии. Такие реакции часто называют реакциями *псевдопервого порядка*. Псевдопорядок реакции возникает также в тех случаях, когда одним из реагентов является катализатор, концентрация которого не меняется во времени, так как он регенерируется так же быстро, как и расходуется, или когда реакцию проводят в среде, где поддерживается постоянная концентрация реагента, например в буферном растворе, где реагентами являются H^+ или OH^- . Условия псевдопервого порядка часто используются в кинетических исследованиях для удобства проведения экспериментов и расчетов.

Реальному измерению поддается изменение во времени концентрации продукта или реагента, присутствующего не в из-

быточной концентрации. Для таких измерений существует множество методов, и выбор метода зависит от его удобства применительно к изучаемой реакции. Упомянем наиболее распространенные методы [23].

1. *Периодическая или непрерывная запись спектра.* Во многих случаях реакцию можно провести в кювете, помещенной в прибор, и тогда задача сводится к периодическому или непрерывному считыванию показаний прибора. Для этих целей широко используются поляриметрия, ИК-, УФ-, ЯМР- и ЭПР-спектроскопия [24].

2. *Остановка реакции и анализ реакционной смеси.* Проводят серию реакций и каждую останавливают через разные промежутки времени (например, резким понижением температуры или добавлением ингибитора). Реакционную смесь анализируют, используя титрование, газовую хроматографию, поляризацию, спектральные и другие методы.

3. *Взятие аликвотных проб через определенные интервалы времени.* Каждую аликвотную пробу анализируют упомянутыми в п. 2 методами.

4. *Для газофазных реакций измеряют изменения общего давления* [25].

5. *Калориметрические методы.* Через определенные интервалы времени измеряют количество выделившегося или поглощенного тепла.

Для кинетических измерений очень быстрых реакций существуют специальные методы [26].

В результате таких измерений обычно получают график, показывающий изменение концентрации во времени. Чтобы вывести закон скорости и значение k , полученные данные нужно правильно интерпретировать [27]. Если реакция следует простой кинетике первого или второго порядка, интерпретация данных, как правило, не вызывает трудностей. Например, если в начальный момент времени концентрация реагента была A_0 , то уравнение скорости первого порядка

$$\frac{-d[A]}{dt} = k[A] \quad \text{или} \quad \frac{-d[A]}{[A]} = kdt$$

можно проинтегрировать от $t=0$ до $t=t$ и получить

$$-\ln \frac{[A]}{A_0} = kt \quad \text{или} \quad \ln[A] = -kt + \ln A_0$$

Если график зависимости $\ln[A]$ от t линейный, реакция имеет первый порядок, и величину k можно найти по наклону прямой. В случае реакций первого порядка принято выражать скорость не только через константу скорости, но и через время полупревращения, т. е. через время, необходимое для того,

чтобы половина любого данного количества реагента была израсходована. Поскольку время полупревращения $t_{1/2}$ — это время, необходимое, чтобы величина $[A]$ достигла значения $A_0/2$, можно записать

$$\ln \frac{A_0}{2} = -kt_{1/2} + \ln A_0$$

откуда

$$t_{1/2} = \frac{\ln \frac{A_0}{A_0/2}}{k} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0,693}{k}$$

Для тех случаев, когда реакция имеет первый порядок по А и по В и второй общий порядок, интегрирование значительно усложняется, однако его можно упростить, если использовать эквимольные количества А и В, т. е. $A_0 = B_0$. Тогда

$$\frac{-d[A]}{dt} = k[A][B]$$

эквивалентно выражению

$$\frac{-d[A]}{dt} = k[A]^2 \quad \text{или} \quad \frac{-d[A]}{[A]^2} = kdt$$

и интегрирование дает

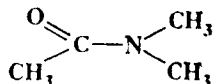
$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A_0]} = kt$$

Таким образом, при условии эквимольности реагентов, если график зависимости $1/[A]$ от t линейный, реакция имеет второй порядок, и наклон прямой соответствует величине k . Очевидно, что то же самое будет справедливо и для реакции второго порядка по А [28].

При изучении скоростей реакций часто получают линейные графики, которые несложно интерпретировать, однако во многих случаях результаты не столь просты. Так, иногда реакция может иметь первый порядок при низких концентрациях, но второй при высоких. Иногда получают дробный или даже отрицательный порядок реакции. Интерпретация сложных кинетических данных требует большого искусства и значительных усилий. Даже относительно простая кинетика часто вызывает проблемы при интерпретации данных, связанные с трудностью проведения достаточно точных измерений [29].

Кинетическую информацию можно получить с помощью одного из специальных методов. ЯМР-спектроскопии, основанного на изучении формы линий. Такая возможность связана с тем,

что спектр ЯМР имеет собственный временной фактор: если протон меняет свое окружение медленнее чем 10^3 с^{-1} , в спектре наблюдаются отдельные сигналы для каждого положения протона. Например, если скорость вращения вокруг связи C—N в N,N-диметилацетамиде не превышает 10^3 оборотов в секунду, две N-метильные группы будут иметь разные химические сдвиги, так как они неэквивалентны: одна из них нахо-



дится в *цис*-, а другая в *транс*-положении к атому кислорода. Однако если окружение метильных протонов меняется со скоростью, превышающей 10^3 с^{-1} , в спектре появится только один сигнал с химическим сдвигом, усредненным между двумя индивидуальными положениями. Во многих случаях при низких температурах наблюдаются отдельные сигналы, которые при повышении температуры сливаются, так как при этом скорость взаимопревращений увеличивается, преодолевая рубеж 10^3 с^{-1} . Следя за изменением формы линий в зависимости от температуры, очень часто можно рассчитать скорость реакций или конформационных превращений [30]. Метод применим к форме сигналов не только протонов, но и других атомов, дающих сигналы в ЯМР-спектрах, а также к спектрам ЭПР.

Из кинетических данных можно получить различного типа информацию о механизмах реакций.

1. По порядку реакции можно судить о том, какие молекулы и в каком количестве участвуют в лимитирующей стадии. Такая информация очень полезна и часто оказывается решающей для выяснения механизма реакции. Для любого механизма, постулируемого для данной реакции, можно вывести соответствующий закон скорости, пользуясь описанными выше методами. Если полученный экспериментально закон с ним не согласуется, значит предполагаемый механизм ошибочен. Однако часто бывает трудно связать порядок реакции с ее механизмом, особенно когда порядок дробный или отрицательный. Кроме того, часто встречаются случаи, когда два или несколько предполагаемых механизмов кинетически неразличимы, так как им соответствует один и тот же закон скорости.

2. По-видимому, самыми полезными кинетическими данными являются сами константы скорости, поскольку по ним можно судить о влиянии на скорость реакции таких факторов, как строение реагентов (см. гл. 9), природа растворителя, ионная сила, катализатор и др.

3. При измерении скорости при разных температурах в большинстве случаев получают линейный график зависимости $\ln k$ от $1/T$ (где T — абсолютная температура) [30а] с отрицательным наклоном, который соответствует уравнению

$$\ln k = \frac{-E_a}{RT} + \ln A$$

где R — газовая постоянная, A — константа, называемая *частотным фактором*. По этому уравнению можно рассчитать E_a — аррениусовскую энергию активации реакции. Величину $\Delta H^\ddagger$ можно получить из уравнения

$$E_a = \Delta H^\ddagger + RT$$

Имеющиеся данные можно также использовать для расчета величины $\Delta S^\ddagger$ по формуле [31]

$$\frac{\Delta S^\ddagger}{4,576} = \lg k - 10,753 - \lg T + \frac{E_a}{4,576T}$$

После этого нетрудно получить величину $\Delta G^\ddagger$, пользуясь известным равенством $\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger$.

6.15. Изотопные эффекты

Замена водорода в молекуле реагента атомом дейтерия часто приводит к изменению скорости реакции. Такие изменения известны как *изотопные эффекты дейтерия* [32], которые выражаются отношением k_H/k_D . В основном состоянии колебательная энергия связи (называемая энергией нулевых колебаний) зависит от массы атомов и при увеличении приведенной массы понижается [33]. Поэтому связи D—C, D—O, D—N и др. в основном состоянии имеют более низкую энергию, чем соответствующие связи H—C, H—O, H—N и др. Следовательно, полная диссоциация связи в дейтерированном соединении требует больше энергии, чем в соответствующем изотопно незамещенном соединении (рис. 6.4). Если связи H—C, H—O или H—N вообще не разрываются в ходе реакции или разрываются не в лимитирующей стадии, замещение водорода дейтерием практически не оказывает никакого влияния на скорость (об исключениях будет сказано ниже), но если эти связи разрываются в лимитирующей стадии, то скорость при замещении дейтерием понижается.

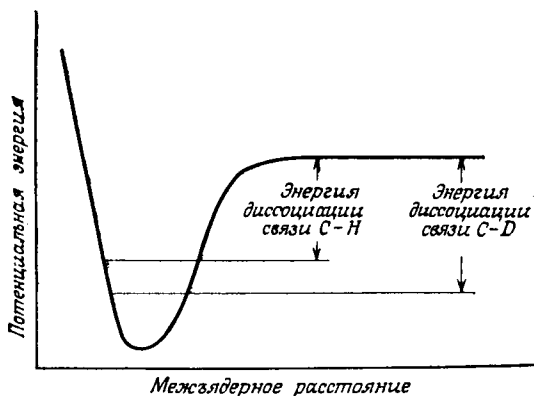
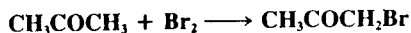
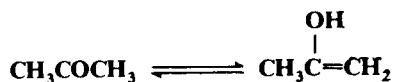


Рис. 6.4. Связь C—D имеет более низкую энергию нулевых колебаний, и соответственно более высокую энергию диссоциации, чем связь C—H.

Изотопные эффекты представляют ценный диагностический инструмент для определения механизмов реакций. Например, тот факт, что скорость бромирования ацетона (т. 2, реакция 12-4)

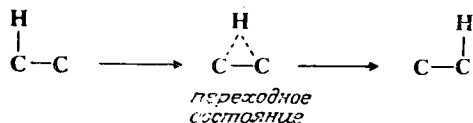


не зависит от концентрации брома, приводит к предположению о том, что лимитирующей стадией реакции является таутомеризация ацетона:

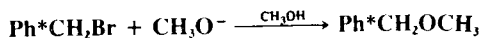


В свою очередь лимитирующая стадия таутомеризации заключается в разрыве связи C—H (т. 2, реакция 12-3). Поэтому при бромировании дейтерированного ацетона должен наблюдаться значительный изотопный эффект. Действительно, было найдено, что величина $k_{\text{H}}/k_{\text{D}}$ составляет около 7 [34]. Обычно изотопные эффекты дейтерия меняются от 1 (отсутствие эффекта) до 7—8, однако в некоторых случаях наблюдались и гораздо большие значения [35]. Отношения $k_{\text{H}}/k_{\text{D}}$ с величинами меньше 1 называют *обратными изотопными эффектами*. Максимальные изотопные эффекты наблюдаются в тех случаях, когда в переходном состоянии водород симметрично связан с атомами, между которыми осуществляется его перенос [36]. Расчеты также показывают, что изотопные эффекты наибольшие, если водород

в переходном состоянии располагается на прямой, соединяющей два атома, между которыми осуществляется его перенос, и что в случае достаточно нелинейных конфигураций величина k_H/k_D уменьшается и принимает значения от 1 до 2 [37]. Конечно, в системах с открытой цепью переходное состояние обычно линейно, но в большинстве внутримолекулярных превращений это не так, например при 1,2-миграции водорода:

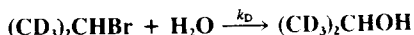
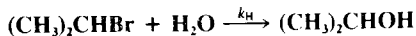


При замещении водорода тритием величина изотопных эффектов превышает соответствующие эффекты дейтерия [38]. Изотопные эффекты других элементов намного меньше, порядка 1,02—1,10. Например, $k_{^{12}\text{C}}/k_{^{13}\text{C}}$ для реакции



составляет 1,053 [39]. Несмотря на небольшую величину, изотопные эффекты тяжелых атомов весьма полезны, так как их можно измерить очень точно [40].

Изотопные эффекты дейтерия наблюдаются иногда даже в тех случаях, когда в реакции вообще не происходит разрыва связи С—Н. Такие эффекты называют *вторичными изотопными эффектами* [41]; соответственно рассмотренные ранее эффекты относят к типу *первичных изотопных эффектов*. Вторичные изотопные эффекты можно разделить на α - и β -эффекты в соответствии с положением дейтерия по отношению к разрывающейся связи. Примером вторичного изотопного эффекта β -дейтерия, вызывающего замедление реакции, служит сольволиз изопропилбромиды:



Отношение k_H/k_D для этой реакции равно 1,34 [42]. Природа изотопных эффектов β -дейтерия была предметом многих дискуссий; наиболее вероятным представляется объяснение с точки зрения гиперконъюгации в переходном состоянии. Эти эффекты возрастают, когда переходное состояние имеет значительный карбокатионный характер [43]. Хотя рассматриваемая связь С—Н не разрывается в переходном состоянии, карбокатион стабилизируется вследствие гиперконъюгации, в которой эта

связь участвует. Благодаря гиперконъюгации разность колебательной энергии между связями C—H и C—D в переходном состоянии меньше, чем в основном состоянии, поэтому при замещении водорода дейтерием реакция замедляется.

В пользу предположения, что главной причиной изотопных эффектов β -дейтерия является гиперконъюгация, свидетельствует тот факт, что максимальный эффект наблюдается, когда дейтерий находится в *анти*-положении к уходящей группе [44] (так как все атомы в резонансной системе должны быть копланарны, планарность системы D—C—C—X должна значительно увеличивать гиперконъюгацию), а также тот факт, что вторичные изотопные эффекты могут передаваться через ненасыщенные системы [45]. Имеются данные о том, что по крайней мере некоторые изотопные эффекты β -дейтерия имеют стерическое происхождение [46] (так, группа CD₃ отличается меньшими стерическими требованиями, чем группа CH₃); предлагалось также объяснение, основанное на учете эффектов поля (группа CD₃ обладает, по-видимому, лучшими электронодонорными свойствами, чем группа CH₃ [47]); тем не менее в большинстве случаев наиболее вероятной причиной этих эффектов следует считать гиперконъюгацию [48]. Трудности объяснения вторичных изотопных эффектов отчасти связаны с их небольшой величиной, не превышающей обычно 1,5. Кроме того, дополнительные осложнения возникают из-за их изменения с температурой. Описан, например, случай, когда величина k_H/k_D составляла $1,00 \pm 0,01$ при 0 °C, $0,90 + 0,01$ при 25 °C и $1,15 \pm 0,09$ при 65 °C [49]. Какова бы ни была причина вторичных изотопных эффектов β -дейтерия, их величина хорошо коррелирует с карбокатионным характером переходного состояния, и они служат полезным инструментом для исследования механизмов реакции.

Другого типа вторичные изотопные эффекты возникают в результате замещения водорода дейтерием у атома углерода, соединенного с уходящей группой. Эти *вторичные изотопные эффекты* α -дейтерия имеют величину от 0,87 до 1,26 [50]. Они также коррелируют с карбокатионным характером переходного состояния. В реакциях нуклеофильного замещения, где карбокатионный интермедиат не образуется (реакции типа S_N2), изотопный эффект α -дейтерия близок к единице [51]. В тех реакциях, в которых действительно промежуточно образуются карбокатионы (реакции типа S_N1), наблюдается более высокий эффект, зависящий от природы уходящей группы [52]. Природу изотопного эффекта α -дейтерия принято объяснять тем, что замещение водорода дейтерием оказывает более или менее сильное влияние на деформационные колебания связи C—H в переходном, а не в основном состоянии [53], и в зависимости от природы переходного состояния скорость реакции может или

увеличиваться, или уменьшаться. Сообщалось также об изотопных эффектах γ -дейтерия [54].

Еще одним видом изотопных эффектов является *изотопный эффект растворителя* [55]. Очень часто скорость реакции меняется при переходе от обычного растворителя к дейтерированному, например при замене H_2O на D_2O или ROH на ROD . Возникающие изменения могут быть связаны с одним из трех перечисленных ниже факторов или с действием всех трех факторов.

1. Растворитель может одновременно быть реагентом. Если связь O—H в молекуле растворителя разрывается в лимитирующей стадии, возникает первичный изотопный эффект. Если в реакции участвуют молекулы D_2O или D_3O^+ , может также наблюдаться вторичный изотопный эффект дейтерия, при котором связь O—D не разрывается.

2. За счет быстрого обмена водорода молекулы субстрата могут стать мечеными и разрываться в лимитирующей стадии.

3. Характер взаимодействий растворенное вещество — растворитель и степень этого взаимодействия могут быть различны в дейтерированном и в недейтерированном растворителе; это может вызвать изменения в энергии переходного состояния, а следовательно, и в энергии активации реакции. Тогда возникают вторичные изотопные эффекты. Для объяснения подобных эффектов предложены две физические модели [56]. Очевидно, что во многих случаях одновременно действуют по крайней мере два фактора, первый и третий, а часто и все три. Предпринимались попытки разделить эти факторы [57].

Описанные в настоящей главе методы служат не только средством установления механизмов реакций. Пытаясь выяснить механизм реакции, исследователь имеет неограниченные возможности проявить свою изобретательность и искусство.

ЛИТЕРАТУРА И ПРИМЕЧАНИЯ

1. Классификация перициклических реакций дана в обзоре: *Hendrickson*, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **13**, 46—76 (1974) [*Angew. Chem.*, **86**, 71—100].
2. В случае смеси H_2 и O_2 это можно сделать зажиганием спички.
3. Строго говоря, на этом рисунке показан профиль свободной энергии для реакции типа $\text{XY} + \text{Z} \rightarrow \text{X} + \text{YZ}$; однако в первом приближении он применим и к другим реакциям.
4. Более подробное обсуждение см. в работах: *Moore, Pearson*, *Kinetics and Mechanism*, 3rd ed., Wiley, New York, 1981, pp. 137—181; *Klumpp*, *Reactivity in Organic Chemistry*, Wiley, New York, 1982, pp. 227—378.
5. Как мы увидим в гл. 17, некоторые молекулы могут подвергаться элиминированию также и при *син*-, а не *анти*-ориентации водорода по отношению к атому хлора. Конечно, такая ориентация тоже требует значительной потери энтропии.

6. Энтропия и энтальпия реакций замыкания цикла обсуждается в работе: *De Tar, Luthra*, J. Am. Chem. Soc., 102, 4505 (1980).
7. Вопросы циклизации и конформаций углеводородных цепей рассматриваются в обзоре: *Winnik*, Chem. Rev., 81, 491—524 (1981). Стерические и электронные эффекты в гетеролитических реакциях замыкания цикла рассматриваются в обзоре: *Вальтерс*.— Усп. хим., 1982, 51, с. 1374—1397.
8. Данные для 4-, 5- и 6-членных циклов взяты из работы: *Mandolini*, J. Am. Chem. Soc., 100, 550 (1978); остальные данные — из работы: *Galli, Illuminati, Mandolini, Tamborra*, J. Am. Chem. Soc., 99, 2591 (1977). См. также: *Illuminati, Mandolini*, Acc. Chem. Res., 14, 95—102 (1981). См., однако, работу: *Benedetti, Stirling*, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1983, 1374.
9. *Baldwin*, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1976, 734; *Baldwin*, in: Further Perspectives in Organic Chemistry (Ciba Foundation Symposium 53), pp. 85—99, Elsevier North Holland, Amsterdam, 1979. См. также: *Baldwin, Kruse*, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1977, 233; *Baldwin, Thomas, Kruse, Silberman*, J. Org. Chem., 42, 3846 (1977); *Baldwin, Lusch*, Tetrahedron, 38, 2939 (1982); *Anselme*, Tetrahedron Lett., 1977, 3615; *Fountain, Gerhardt*, Tetrahedron Lett., 1978, 3985.
- 9а. Термодинамический контроль в сравнении с кинетическим обсуждается в работе: *Klump*, [4], pp. 36—89.
10. *Hammond*, J. Am. Chem. Soc., 77, 334 (1955). См. также обсуждение в работе: *Farcasiu*, J. Chem. Educ., 52, 76—79 (1975).
11. В качестве учебного пособия можно рекомендовать книгу: *Lewis, Hammett*, Investigation of Rates and Mechanisms of Reactions, 3rd ed. (vol. 6 of Weissberger, Techniques of Chemistry), 2 pts., Wiley, New York, 1974. См. также монографию: *Carpenter*, Determination of Organic Reaction Mechanisms, Wiley, New York, 1984.
- 11а. Электрохимические методы детектирования интермедиатов рассматриваются в обзоре: *Parker*, Advan. Phys. Org. Chem., 19, 131—222 (1983).
12. *Bunnett, Rauhut, Knutson, Bussell*, J. Am. Chem. Soc., 76, 5755 (1954).
13. *Bunnett, Rauhut*, J. Org. Chem., 21, 944 (1956).
14. См. монографии: *Jencks*, Catalysis in Chemistry and Enzymology, McGraw-Hill, New York, 1969 (есть русский перевод: *Дженкс В.* Катализ в химии и энзимологии. Пер. с англ.— М.: Мир, 1972); *Bender*, Mechanisms of Homogeneous Catalysis from Protons to Proteins, Wiley, New York, 1971. См. также обзор: *Coenen*, Recl: J. R. Neth. Chem. Soc., 102, 57—64 (1983).
15. См. обзоры: *Collins*, Adv. Phys. Org. Chem., 2, 3—91 (1964); *Raaen*, in: [11], pt. 1, pp. 257—284.
16. *Douglas, Eccles, Almond*, Can. J. Chem., 31, 1127 (1953); *Douglas, Burditt*, Can. J. Chem., 36, 1256 (1958).
17. Подробное рассмотрение соотношений между стереохимией и механизмом реакции дано в работах: *Elie*, Stereochemistry of Carbon Compounds, McGraw-Hill, New York, 1962 (есть русский перевод: *Илиел Э.* Стереохимия соединений углерода. Пер. с англ.— М.: Мир, 1965); *Newman*, Steric Effects in Organic Chemistry, Wiley, New York, 1956 (есть русский перевод: Пространственные эффекты в органической химии. Пер. с англ./Под ред. М. Ньюмена.— М.: ИЛ, 1960); *Stevens, Billups*, *Lacobsen* in: [11], pt. 1, pp. 285—366.
18. *Walden*, Ber., 29, 136 (1896); 30, 3149 (1897); 32, 1833 (1899).
19. Кинетические методы определения механизмов реакций рассматриваются в работах: *Drenth, Kwart*, Kinetics Applied to Organic Reactions, Marcel Dekker, New York, 1980; *Hammett*, Physical Organic Chemistry, 2nd ed., pp. 53—100, McGraw-Hill, New York, 1970 (есть русский перевод: *Гаммет Л.* Основы физической органической химии. Пер. с англ.— М.:

- Мир, 1972); *Gardiner*, Rates and Mechanisms of Chemical Reactions, W. A. Benjamin, New York, 1969; *Leffler*, *Grunwald*, Rates and Equilibria of Organic Reactions, Wiley, New York, 1963; *Jencks*, [14], pp. 555—614; [4]; [11].
20. Под гомогенными понимают реакции, происходящие в одной фазе. Кинетика гетерогенных реакций изучена намного меньше.
 21. Связь между порядком реакции и молекулярностью в ряде сложных ситуаций обсуждается в работе: *Szabó*, in: Bamford, Tipper, Comprehensive Chemical Kinetics, vol. 2, pp. 1—80, Elsevier, New York, 1969.
 22. Многие химики предпочитают использовать термин *лимитирующая*, а не определяющая скорость стадия для обозначения самой медленной стадии реакции. См. определения в работе: *Gold*, IUPAC Glossary of Terms Used in Physical Organic Chemistry, Pure Appl. Chem., 55, 1281—1371 (1983), p. 1352.
 23. См. обсуждение: *Batt*, in: Bamford, Tipper, Comprehensive Chemical Kinetics, vol. 1, pp. 1—111, Elsevier, New York, 1969.
 24. Измерение кинетики с помощью ЭПР см. в обзоре: *Norman*, Chem. Soc. Rev., 8, 1—27 (1979).
 25. Кинетика реакций в растворах при высоких давлениях рассматривается в обзоре: *le Noble*, Prog. Phys. Org. Chem., 5, 207—330 (1967).
 26. См. обзоры: *Krüger*, Chem. Soc. Rev., 11, 227—255 (1982); *Hague*, in: Bamford, Tipper, Comprehensive Chemical Kinetics, vol. 1, pp. 112—179, Elsevier, New York, 1969; [11], pt. 2.
 27. Более подробно методы интерпретации кинетических данных рассматриваются в работах: *Margerison*, in: Bamford, Tipper, Comprehensive Chemical Kinetics, vol. 1, pp. 343—421, Elsevier, New York, 1969; [4], pp. 12—81; *Bunnett*, in: [11], pt. 1, pp. 367—488.
 28. Данное здесь интегральное уравнение относится к простой кинетике первого и второго порядков. Интегральные уравнения скорости для реакций других типов см.: *Margerison*, [27], p. 361.
 29. См.: *Hammitt*, [19], pp. 62—70.
 30. См. обзоры: *Roberts*, Pure Appl. Chem., 51, 1037—1047 (1979); *Binsch*, Top. Stereochem., 3, 97—192 (1968); *Johnson*, Adv. Magn. Reson., 1, 33—102 (1965). См. также: *Allerhand*, *Gutowsky*, *Jonas*, *Meinzer*, J. Am. Chem. Soc., 88, 3185 (1966).
 - 30a. Примеры нелинейных зависимостей см. в обзоре: *Blandamer*, *Burgess*, *Robertson*, *Scott*, Chem. Rev., 82, 259—286 (1982).
 31. Вывод уравнения см. в работе: *Bunnett*, in: [11], pt. 1, p. 404.
 32. См. монографию: *Melander*, *Saunders*, Reaction Rates of Isotopic Molecules, Wiley, New York, 1980 (есть русский перевод: *Меландер Л.*, *Сондерс У.* Скорости реакций изотопных молекул. Пер. с англ.—М.: Мир, 1983). См. также: *Lewis*, Top. Curr. Chem., 74, 31—44 (1978); *Saunders*, in: [11], pp. 211—255; *Wolfsberg*, Annu. Rev. Phys. Chem., 20, 449—478 (1969); *Bigeleisen*, *Lee*, *Mandel*, Annu. Rev. Phys. Chem., 24, 407—440 (1973); *Saunders*, Surv. Prog. Chem., 3, 109—146 (1966); *Simon*, *Palm*, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 5, 920—933 (1966) [Angew. Chem., 78, 993—1007]; *Bell*, The Proton in Chemistry, 2nd ed., pp. 226—296, Cornell University Press, Ithaca, N. Y., 1973 (есть русский перевод: *Белл Р.* Протон в химии. Пер. с англ.—М.: Мир, 1977); Chem. Soc. Rev., 3, 513—544 (1974); *Jencks*, [14], pp. 243—281. Температурная зависимость первичных изотопных эффектов как критерий для установления механизма реакции рассматривается в обзоре: *Kwart*, Acc. Chem. Res., 15, 401—408 (1982). См. также серию: *Isotopes in Organic Chemistry*.
 33. Приведенная масса μ двух атомов, соединенных ковалентной связью, рассчитывается по формуле $\mu = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$.
 34. *Reiz*, *Kopp*, Z. Phys. Chem., Abt. A 184, 429 (1939).

35. Пример реакции, в которой изотопный эффект дейтерия достигает величины 24,2, приводится в работе: *Lewis, Funderburk*, J. Am. Chem. Soc., 89, 2322 (1967). Большой изотопный эффект в этом случае связывают с туннелированием протона: будучи столь малым, водородный атом может иногда проникать сквозь узкий потенциальный барьер, не преодолевая его, т. е. не требуя обычно необходимой энергии активации. Дейтерий, обладающий большей массой, менее склонен к туннелированию. Это явление — следствие принципа неопределенности. Величина k_H/k_T для той же реакции составляет 79; см.: *Lewis, Robinson*, J. Am. Chem. Soc., 90, 4337 (1968). Высокие изотопные эффекты рассматриваются также в работах: *Kresge, Powell*, J. Am. Chem. Soc., 103, 201 (1981); *Caldin, Mateo, Warrick*, J. Am. Chem. Soc., 103, 202 (1981). Аргументы в пользу того, что высокие изотопные эффекты могут быть вызваны другими причинами, отличными от туннелирования, приводятся в работе: *McLennan*, Aust. J. Chem., 32, 1883 (1979).
36. *Kwart, Latimore*, J. Am. Chem. Soc., 93, 3770 (1971); *Pryor, Kneipp*, J. Am. Chem. Soc., 93, 5584 (1971); *Bell, Cox*, J. Chem. Soc. (B), 1971, 783; *Bethell, Hare, Kearny*, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 1981, 684 и приведенные в этих статьях ссылки. См., однако, работу: *Motell, Boone, Fink*, Tetrahedron, 34, 1619 (1978).
37. *More O'Ferrall*, J. Chem. Soc. (B), 1970, 785 и ссылки, приведенные в этой статье.
38. Изотопные эффекты трития обсуждаются в обзоре: *Якушин*. — Усп. хим., 1962, 31, с. 241—256.
39. *Stothers, Bourns*, Can. J. Chem., 40, 2007 (1962); *Ando, Yamataka, Tamura, Hanafusa*, J. Am. Chem. Soc., 104, 5493 (1982).
40. Изотопные эффекты углерода рассматриваются в обзоре: *Willi*, Isot. Org. Chem., 3, 237—283 (1977).
41. См. обзоры: *Sunko, Hehre*, Prog. Phys. Org. Chem., 14, 205—246 (1983); *Shinner*, in: Collins, Bowman, Isotope Effects in Chemical Reactions, Van Nostrand-Reinhold, Princeton, 1970, pp. 90—159; *Laszlo, Welvari*, Bull. Soc. Chim. France, 1966, 2412—2438; *Halevi*, Prog. Phys. Org. Chem., 1, 109—221 (1963).
42. *Leffek, Llewellyn, Robertson*, Can. J. Chem., 38, 2171 (1960).
43. *Bender, Feng*, J. Am. Chem. Soc., 82, 6318 (1960); *Jones, Bender*, J. Am. Chem. Soc., 82, 6322 (1960).
44. *Shiner, Murr, Heinemann*, J. Am. Chem. Soc., 85, 2413 (1963); *Shiner, Humphrey*, J. Am. Chem. Soc., 85, 2416 (1963); *Shiner, Jewett*, J. Am. Chem. Soc., 86, 945 (1964); *DeFrees, Hehre, Sunko*, J. Am. Chem. Soc., 101, 2323 (1979).
45. *Shiner, Kriz*, J. Am. Chem. Soc., 86, 2643 (1964). См. также: *Shiner, Buddenbaum, Murr, Lamaty*, J. Am. Chem. Soc., 90, 418 (1968).
46. *Bartell*, J. Am. Chem. Soc., 83, 3567 (1961); *Brown, McDonald*, J. Am. Chem. Soc., 88, 2514 (1966); *Brown, Azzaro, Koelling, McDonald*, J. Am. Chem. Soc., 88, 2520 (1966); *Kaplan, Thornton*, J. Am. Chem. Soc., 89, 6644 (1967); *Carler, Dahlgren*, Acta Chem. Scand., 24, 633 (1970); *Leffek, Matheson*, Can. J. Chem., 49, 439 (1971); *Sherrod, Boekelheide*, J. Am. Chem. Soc., 94, 5513 (1972).
47. *Halevi, Nussim, Ron*, J. Chem. Soc., 1963, 866; *Halevi, Nussim*, J. Chem. Soc., 1963, 876.
48. *Karabatsos, Sonnichsen, Papaioannou, Scheppele, Shone*, J. Am. Chem. Soc., 89, 463 (1967); *Kresge, Preto*, J. Am. Chem. Soc., 89, 5510 (1967); *Jewett, Dunlap*, J. Am. Chem. Soc., 90, 809 (1968); *Sunko, Szele, Hehre*, J. Am. Chem. Soc., 99, 5000 (1977).
49. *Halevi, Margolin*, Proc. Chem. Soc., 1964, 174.
50. *Shiner, Buddenbaum, Murr, Lamaty*, [45]; *Harris, Hall, Schleyer*, J. Am. Chem. Soc., 93, 2551 (1971).

51. Исключения см. в работах: *Tanaka, Kaji, Hayami*, Chem. Lett., 1972, 1223; *Westaway*, Tetrahedron Lett., 1975, 4229.
52. *Shiner, Dowd*, J. Am. Chem. Soc., 93, 1029 (1971); *Shiner, Fisher*, J. Am. Chem. Soc., 93, 2553 (1971); *Willi, Ho, Ghanabarpour*, J. Org. Chem., 37, 1185 (1972); *Shiner, Neumann, Fisher*, J. Am. Chem. Soc., 104, 354 (1982); см. также ссылки, приведенные в этих статьях.
53. *Streitwieser, Jagow, Fahey, Suzuki*, J. Am. Chem. Soc., 80, 2326 (1958).
54. *Leffek, Llewellyn, Robertson*, J. Am. Chem. Soc., 82, 6315 (1960); Chem. Ind. (London), 1960, 588; *Werstiuk, Timmins, Cappelli*, Can. J. Chem., 58, 1738 (1980).
55. См. обзоры: *Schowen*, Prog. Phys. Org. Chem., 9, 275—332 (1972); *Gold*, Adv. Phys. Org. Chem., 7, 259—331 (1969); *Laughton, Robertson*, in: Goetzee, Ritchie, Solute-Solvent Interactions, pp. 399—538, Marcel Dekker, New York, 1969. Влияние изотопного замещения в растворителе на свойства нереагирующих растворенных веществ обсуждается в обзоре: *Arnett, McKelvey*, in: Goetzee, Ritchie, pp. 343—398.
56. *Swain, Bader*, Tetrahedron, 10, 182 (1960); *Swain, Bader, Thornton*, Tetrahedron, 10, 200 (1960); *Bunton, Shiner*, J. Am. Chem. Soc., 82, 42, 3207, 3214 (1961); *Swain, Thornton*, J. Am. Chem. Soc., 83, 3884, 3890 (1961). См. также: *Mitton, Gresser, Schowen*, J. Am. Chem. Soc., 91, 2045 (1969).
57. *More O'Ferrall, Koeppl, Kresge*, J. Am. Chem. Soc., 93, 9 (1971).

ФОТОХИМИЯ

Большинство органических реакций проводят с молекулами, находящимися в основном электронном состоянии. Специальную область составляют *фотохимические реакции* [1], при которых реагирующие молекулы предварительно облучают светом, переводя их в электронно-возбужденное состояние. Молекула не может находиться в возбужденном состоянии долгое время, она должна потерять избыточную энергию тем или иным способом. Однако химическая реакция является не единственным способом высвобождения дополнительной энергии. В данной главе сначала рассматриваются электронно-возбужденные состояния и процессы, приводящие к переходу в такие состояния. Затем обсуждаются возможные пути превращения возбужденных молекул, в первую очередь физические, а потом химические. С фотохимией тесно связана электронная спектроскопия.

7.1. Возбужденные и основное состояния

Если молекуле сообщить извне дополнительную энергию, электроны могут переходить с основного энергетического уровня на уровень с более высокой энергией. В фотохимических процессах для этой цели используется энергия света, которая выражается формулой $E = h\nu$, где ν — частота света (ν равно скорости света c , деленной на длину волны λ), h — постоянная Планка. Поскольку энергетические уровни в молекуле квантованы, количество энергии, необходимое для перевода электрона в данной молекуле с одного уровня на более высокий, строго фиксировано. Только свет с длиной волны, точно соответствующей этому количеству энергии, может вызвать переход электрона на более высокий уровень. Если образец вещества облучать светом с другой частотой (более высокой или более низкой), он пройдет через вещество, не теряя своей интенсивности, так как не поглощается молекулами. Однако если пропускать через образец свет с нужной частотой, его энергия будет расходоваться на переход электронов на более высокие энергетиче-

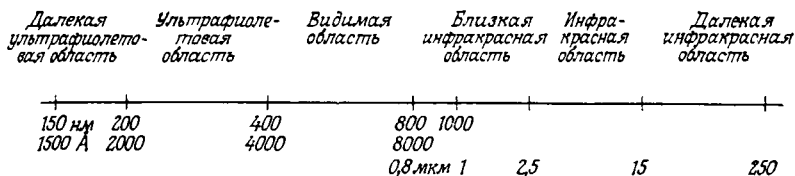


Рис. 7.1. Ультрафиолетовая, видимая и инфракрасная части спектра.

ческие уровни, поэтому выходящий из образца свет будет иметь меньшую интенсивность или может полностью поглотиться. Количество пропущенного веществом света, т. е. света, не поглощенного молекулами, измеряют специальным прибором, называемым *спектрофотометром*, в котором с помощью фотоэлемента сравнивается интенсивность падающего и пропущенного света. В автоматических спектрофотометрах постепенно меняется частота и производится непрерывная запись зависимости поглощения от частоты или от длины волны света.

Энергия электронных переходов соответствует свету в видимой, ультрафиолетовой и далекой ультрафиолетовой областях спектра (рис. 7.1). Положение перехода обычно выражается в единицах длин волн, ангстремах (Å) или нанометрах (нм) [2]. Соединения, поглощающие в видимой области, окрашены, причем они имеют цвет, комплементарный цвету поглощаемого света [3]. Так, соединение, поглощающее фиолетовый свет, имеет желтую окраску. В отличие от видимой и обычной ультрафиолетовой областей далекая ультрафиолетовая область реже изучается химиками-органиками, так как это требует специальной вакуумной техники, поскольку в этих областях поглощают кислород и азот.

Казалось бы, электронный спектр должен состоять из одного или нескольких острых пиков, каждый из которых соответствует переходу электрона с одного электронного уровня на другой. Однако в обычных условиях редко наблюдаются острые пики. Чтобы это понять, необходимо представить себе молекулу находящейся в постоянных вращательных и колебательных движениях, которые также квантованы. В каждый данный момент времени молекула находится не только в определенном электронном состоянии, но в определенном колебательном и вращательном состояниях. Разница между двумя соседними колебательными уровнями намного меньше разницы между соседними электронными уровнями, а разница между соседними вращательными уровнями еще меньше. Типичная ситуация изображена на рис. 7.2. При переходе электрона с одного электронного уровня на другой он переходит с данного колеба-

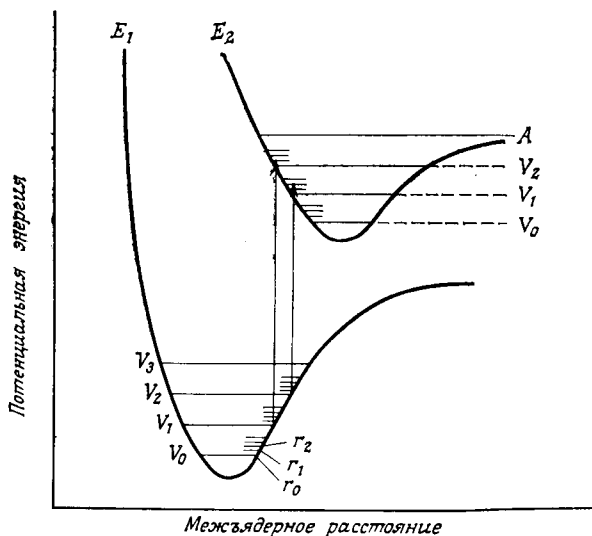


Рис. 7.2. Диаграммы энергии двухатомной молекулы. Показаны два возможных перехода. Если электрон возбужден до уровня А, молекула может распадаться (разд. 7.5).

тельного и вращательного уровня в пределах одного электронного уровня на некоторый колебательный и вращательный уровень следующего электронного уровня. Каждый образец вещества содержит большое число молекул; даже если все они находятся в основном электронном состоянии, они еще распределены по вращательным и колебательным состояниям (хотя наиболее заселенным является основное колебательное состояние V_0). Это означает, что молекула будет поглощать свет не только с одной определенной длиной волны, но и с близкими длинами волн, причем наиболее вероятному переходу будет соответствовать наиболее интенсивный пик. В многоатомных молекулах так много возможных переходов и они так близко расположены друг к другу, что в спектре наблюдается довольно широкая полоса. Высота пика зависит от числа молекул, в которых происходит переход электрона, и пропорциональна величине $l\epsilon c$, где ϵ — коэффициент экстинкции. Коэффициент экстинкции можно выразить отношением $\epsilon = E/cl$, где c — концентрация в молях на литр, l — длина кюветы в сантиметрах, а $E = \lg(I_0/I)$, где I_0 — интенсивность падающего света, I — интенсивность прошедшего через образец света. Длина волны обычно замеряется на высоте пика и обозначается $\lambda_{\text{макс}}$. Чисто

колебательные переходы, такие, как переход между V_0 и V_1 , требуют намного меньшей энергии и лежат в инфракрасной области, а чисто вращательные переходы лежат в далекой инфракрасной и микроволновой областях.

Поглощение в ультрафиолетовой и видимой областях вызвано переходом электрона с одной орбитали (обычно орбитали основного состояния) на более высокую орбиталь. Количество энергии, необходимое для такого перехода, зависит главным образом от природы этих двух орбиталей и в гораздо меньшей степени от остальной молекулы. Поэтому поглощение простых функциональных групп, таких, как связь $C=C$, всегда наблюдается в одной и той же области. Такие группы называются *хромофорами*.

7.2. Синглетные и триплетные состояния. «Запрещенные» переходы

В большинстве органических молекул все электроны в основном состоянии спарены, и, согласно принципу Паули, электроны внутри пары имеют противоположные спины. Когда один электрон из пары переходит на орбиталь с более высокой энергией, в принципе возможны две ситуации: этот электрон может иметь такой же спин, как и его бывший партнер, или противоположный спин. Как уже говорилось в гл. 5, состояние молекулы, в которой два неспаренных электрона имеют одинаковый спин, называется *триплетным состоянием*, а состояние молекулы, в которой все спины спарены, называется *синглетным*. Так что в принципе каждому возбужденному синглетному состоянию должно соответствовать триплетное состояние. В большинстве случаев в соответствии с правилом Гунда триплетное состояние обладает более низкой энергией, чем соответствующее ему синглетное состояние. Поэтому для перевода электрона из основного состояния (которое почти всегда синглетно) в возбужденное синглетное или триплетное состояние требуется разное количество энергии и, следовательно, свет разной длины волны.

Таким образом, может показаться, что переход данного электрона в синглетное или триплетное состояние зависит от количества энергии, сообщаемой молекуле. Однако это не так, поскольку переходы между энергетическими уровнями подчиняются определенным правилам отбора, согласно которым некоторые переходы «запрещены». Среди нескольких типов запрещенных переходов отметим два, наиболее важные.

1. *Спин-запрещенные переходы*. Переходы, при которых меняется спин электрона, запрещены, поскольку изменение спина на противоположный влечет за собой изменение углового мо-

мента, что нарушило бы закон сохранения углового момента. Поэтому синглет-триплетные и триплет-синглетные переходы являются запрещенными, а синглет-синглетные и триплет-триплетные — разрешенными.

2. *Переходы, запрещенные симметрией.* К этому классу относятся переходы в молекулах, имеющих центр симметрии. Запрещены переходы $g \rightarrow g$ или $u \rightarrow u$ (разд. 1.1), тогда как разрешены переходы $g \rightarrow u$ и $u \rightarrow g$.

Слово «запрещенный» часто пишут в кавычках, поскольку в действительности эти переходы не запрещены, а мало вероятны. В большинстве случаев переходы из основного синглетного состояния в возбужденное триплетное настолько невероятны, что практически никогда не наблюдаются, поэтому можно с уверенностью утверждать, что в большинстве молекул происходят только синглет-синглетные переходы. Однако в некоторых случаях это правило нарушается, в частности когда в молекуле присутствуют тяжелые атомы, такие, как иод; тогда по спектрам можно показать наличие переходов синглет — триплет [4]. Часто можно наблюдать запрещенные симметрией переходы, но обычно соответствующие им пики имеют низкую интенсивность.

7.3. Типы возбуждения

При возбуждении молекулы электрон (обычно один), как правило, переходит на самую низшую вакантную орбиталь, хотя возможны также переходы и на более высокие орбитали, если они доступны. Электронные переходы в органических молекулах можно разделить на четыре типа.

1. $\sigma \rightarrow \sigma^*$. Алканы, не имеющие ни n -, ни π -электронов, могут возбуждаться только таким образом [5].

2. $n \rightarrow \sigma^*$. Спирты, амины, простые эфиры и т. д. могут возбуждаться таким образом.

3. $\pi \rightarrow \pi^*$. Этот путь возбуждения характерен для алкенов, а также для альдегидов, сложных эфиров и подобных соединений.

4. $n \rightarrow \pi^*$. Эти переходы, а также три предыдущих характерны для альдегидов, кетонов, сложных эфиров и др.

Четыре типа электронных переходов приведены в порядке уменьшения энергии. Самая высокая энергия света (дальний ультрафиолет) требуется для перехода $\sigma \rightarrow \sigma^*$, тогда как переходы $n \rightarrow \pi^*$ могут быть вызваны обычным ультрафиолетовым облучением. Однако этот порядок может иногда меняться в зависимости от природы растворителя.

В соединениях с двумя сопряженными двойными связями, например в 1,3-бутадиене, имеются две π - и две π^* -орбитали (разд. 2.2). Разность энергии между высшей π (χ_2) и низшей π^* (χ_3) орбиталями меньше, чем разность энергии между π - и

π^* -орбиталями этилена. Поэтому для перехода электрона в 1,3-бутадиене требуется меньше энергии и, следовательно, достаточно света с большей длиной волны, чем для перехода электрона в этилене. Это явление носит общий характер, и можно утверждать, что, как правило, *чем больше сопряжение в молекуле, тем в большей мере поглощение смещается в сторону больших длин волн* (см. табл. 7.1) [6]. Если хромофор поглощает при некоторой определенной длине волны и замещение одной группы на другую вызывает смещение поглощения в длинноволновую область, говорят, что имеет место *батохромный сдвиг*. Противоположное смещение называют *гипсохромным сдвигом*.

Таблица 7.1. Поглощение в ультрафиолетовой области [6] для молекул $\text{CH}_3 - (\text{CH} = \text{CH})_n - \text{CH}_3$

n	λ , нм
2	227
3	263
6	352
9	413

Наиболее важными в органической фотохимии являются переходы $\pi \rightarrow \pi^*$ и $n \rightarrow \pi^*$. Так, для соединений, содержащих группы $\text{C}=\text{O}$, возможны оба эти типа переходов, и в спектре наблюдаются по крайней мере два пика, которые часто удается различить, поскольку переходы $\pi \rightarrow \pi^*$ лежат в более далекой ультрафиолетовой области и, как правило, имеют большую интенсивность (величина ϵ для $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходов составляет обычно от 100 до 100 000, тогда как ϵ для переходов $n \rightarrow \pi^*$ составляет от 10 до 1000). Однако во многих случаях эти полосы разделить трудно; тогда прибегают к различным вспомогательным мето-

Таблица 7.2. Поглощение замещенных бензолов в воде или в воде со следами метанола (для повышения растворимости). Ауксохромные заместители сдвигают полосы поглощения и обычно повышают их интенсивность [9]

Замещенный бензол	Первичная полоса		Вторичная полоса	
	$\lambda_{\text{макс}}$, нм	$\epsilon_{\text{макс}}$	$\lambda_{\text{макс}}$, нм	$\epsilon_{\text{макс}}$
PhH	203,5	7 400	254	204
PhCl	209,5	7 400	263,5	190
PhOH	210,5	6 200	270	1450
PhOMe	217	6 400	269	1480
PhCN	224	13 000	271	1000
PhCOOH	230	11 600	273	970
PhNH ₂	230	8 600	280	1430
PhO ⁻	235	9 400	287	2600
PhAc	245,5	9 800		
PhCHO	249,5	11 400		
PhNO ₂	268,5	7 800		

дам, прежде всего к измерению спектра в разных растворителях [7]. Повышение полярности растворителя вызывает обычно гипсохромный сдвиг $n \rightarrow \pi^*$ -переходов [7а] и батохромный сдвиг $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходов.

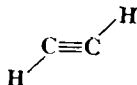
Как уже говорилось, группу, обуславливающую поглощение света молекулой, называют хромофором. Примерами хромофоров в видимой и ультрафиолетовой областях служат группы $C=O$, $N=N$ [8], Ph и NO_2 , в далекой ультрафиолетовой области (ниже 200 нм) — группы $C=C$, $C \equiv C$, Cl и OH . В той же самой молекуле могут присутствовать заместители, которые смещают полосы поглощения хромофорной группы (за счет резонансного взаимодействия) и повышают интенсивность поглощения; такие заместители называют *ауксохромами*. К ним относятся группы Cl , OH и NH_2 , в присутствии которых полосы поглощения таких хромофоров, как Ph или $C=O$, в ультрафиолетовой и видимой областях претерпевают батохромный сдвиг (табл. 7.2) [9]. Поскольку ауксохромы сами являются хромофорами, поглощающими обычно в далекой ультрафиолетовой области, иногда бывает трудно решить, какая группа в молекуле ауксохромная, а какая — хромофорная. Например, что служит хромофором в молекуле ацетофенона ($PhCOMe$), группа Ph или $C=O$? В подобных случаях отнесение к той или иной группе становится бессмысленным.

7.4. Номенклатура возбужденных состояний и их свойства

Возбужденное состояние молекулы можно рассматривать как определенную химическую разновидность, отличную от основного состояния той же молекулы и от других возбужденных состояний. Очевидно, что для наименования и обозначения возбужденных состояний необходима определенная система. К сожалению, в некоторых родственных областях — фотохимии, спектроскопии или теории молекулярных орбиталей — используют различные обозначения [10]. Чаще всего исходную и новую орбитали обозначают буквой с надстрочным значком, указывающим на синглетное или триплетное состояние, или без него. Так, синглетное состояние при переходе с π -орбитали на π^* -орбиталь в этилене обозначают как $^1(\pi, \pi^*)$ - или π, π^* -синглетное состояние. Другие общепринятые обозначения можно использовать даже в тех случаях, когда точно не известно, какие именно орбитали участвуют в переходе. Возбужденное состояние с наименьшей энергией обозначают S_1 , следующее синглетное состояние — S_2 и т. д., а триплетные состояния в порядке увеличения энергии обозначают T_1 , T_2 , T_3 и т. д. Основное состояние в этой системе обозначается как S_0 . Известны и другие системы обозначений.

но в этой книге будут использоваться только две вышеупомянутые.

Свойства возбужденных состояний нелегко охарактеризовать из-за короткого времени жизни и низких концентраций, однако в целом ряде работ показано, что возбужденные состояния часто отличаются от основного состояния по геометрии, дипольному моменту, кислотно-основным свойствам [11]. Например, ацетилен, линейный в основном состоянии, в состоянии $^1(\pi, \pi^*)$ имеет *транс*-геометрию



с почти sp^2 -гибридизацией атомов углерода [12]. Аналогичным образом этилен в состояниях $^1(\pi, \pi^*)$ и $^3(\pi, \pi^*)$ имеет не плоскую, а перпендикулярную геометрию [13], а молекула формальдегида в состояниях $^1(n, \pi^*)$ и $^3(n, \pi^*)$ пирамидальна [14]. Триплетные частицы стремятся стабилизироваться, деформируясь так, чтобы уменьшить взаимодействие между неспаренными электронами. Очевидно, что разной геометрии соответствуют и разные дипольные моменты, а при изменении геометрии и распределения электронов часто меняется также сила кислот или оснований [15]. Например, 2-нафтол в состоянии S_1 является намного более сильной кислотой ($pK=3,1$), чем в основном состоянии S_0 ($pK=9,5$) [16].

7.5. Фотолитическое расщепление

Как уже говорилось, когда молекула поглощает квант света, она переходит в возбужденное состояние. Однако это не единственный возможный результат. Поскольку энергия видимого и ультрафиолетового света имеет тот же порядок величины, что и энергия ковалентной связи (рис. 7.3), молекула под действием света может расщепиться на две части; этот процесс носит название *фотолиза*. Он возможен в трех случаях.

1. Переход электрона может привести молекулу на очень высокий колебательный уровень (на рис. 7.2 он обозначен линией А, расположенной выше правой ветви кривой E_2). Тогда возбужденная молекула расщепляется при первом же колебании.

2. Молекула может расщепляться даже в тех случаях, когда переход электрона приводит ее на более низкий колебательный уровень, расположенный в пределах правой ветви кривой E_2 (например, уровни V_1 или V_2). Как видно из рис. 7.2, равновесные расстояния в возбужденном состоянии больше, чем в основном. Согласно принципу *Франка — Кондона*, переход электрона происходит намного быстрее, чем одиночное колебание, а именно за 10^{-15} и 10^{-12} с соответственно. Поэтому сразу после

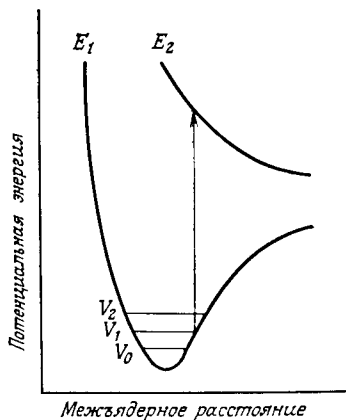


Рис. 7.3. Переход в диссоциативное состояние приводит к расщеплению связи.

Таблица 7.3. Типичные величины энергии некоторых простых ковалентных связей (см. табл. 1.6) и соответствующие им приблизительные значения длин волн

Связь	E , ккал/моль	λ , нм
C—H	95	300
C—O	88	325
C—C	83	345
Cl—Cl	58	495
O—O	35	820

перехода электрона, даже на низкий колебательный уровень, расстояние между атомами по существу остается прежним, и молекула оказывается в сжатом состоянии, выйти из которого она может только путем разрыва связи.

3. В некоторых случаях возбужденное состояние оказывается полностью диссоциативным (рис. 7.3), т. е. атомы находятся на таком расстоянии друг от друга, при котором притяжение не может пересилить отталкивание; в этом случае молекула должна разорваться. Так, в молекуле водорода переход $\sigma \rightarrow \sigma^*$ всегда приводит к расщеплению связи.

При фотолитическом расщеплении могут образоваться две меньшие молекулы или два свободных радикала (разд. 7.7); образование двух ионов наблюдается крайне редко. Свободные радикалы, образующиеся при фотолизе, ведут себя так же, как и свободные радикалы, полученные любым другим путем (гл. 5), за исключением тех случаев, когда они находятся в возбужденном состоянии.

Таблица 7.4. Физические процессы, которым подвергаются возбужденные молекулы (надстрочный значок v указывает на колебательно-возбужденное состояние; возбужденные состояния выше S_1 или T_1 опущены)

$S_0 + h\nu \rightarrow S_1^v$	Возбуждение
$S_1^v \rightsquigarrow S_1 + \text{выделение тепла}$	Колебательная релаксация
$S_1 \rightarrow S_0 + h\nu$	Флуоресценция
$S_1 \rightsquigarrow S_0 + \text{выделение тепла}$	Внутренняя конверсия
$S_1 \rightsquigarrow T_1^v$	Интеркомбинационная конверсия
$T_1^v \rightsquigarrow T_1 + \text{выделение тепла}$	Колебательная релаксация
$T_1 \rightarrow S_0 + h\nu$	Фосфоресценция
$T_1 \rightsquigarrow S_0 + \text{выделение тепла}$	Интеркомбинационная конверсия
$S_1 + A_{(S_0)} \rightarrow S_0 + A_{(S_1)}$	Синглет-синглетный переход (фотосенсибилизация)
$T_1 + A_{(S_0)} \rightarrow S_0 + A_{(T_1)}$	Триплет-триплетный переход (фотосенсибилизация)

7.6. Превращения возбужденных молекул. Физические процессы

Фотохимически возбужденная молекула не может пребывать в этом состоянии долгое время. Обычно происходят переходы из состояния S_0 в состояние S_1 . Как уже говорилось, переходы из состояния S_0 в триплетные состояния «запрещены». Могут происходить переходы в S_2 и более высокие синглетные состояния, однако в жидкостях и твердых телах молекулы обычно быстро возвращаются из этих высоковозбужденных состояний в состояние S_1 за время порядка 10^{-13} — 10^{-11} с. Выделяющаяся при этом энергия малыми порциями передается в окружающее пространство при соударении с соседними молекулами. Такой процесс называют *энергетическим каскадом*. Аналогичным образом при возбуждении до более высоких синглетных состояний и спаде до состояния S_1 сначала заселяется множество колебательных подуровней S_1 , но все они, также каскадно, переходят к самому низкому колебательному уровню S_1 , который в большинстве случаев оказывается единственным важным возбужденным синглетным состоянием [17]. Молекула в таком состоянии может подвергаться различным физическим и химическим превращениям. В табл. 7.4 представлены физические пути превращения молекул в состоянии S_1 и в возбужденных триплетных состояниях; эти пути показаны также на модифицированной диаграмме Яблонского (рис. 7.4).

1. Молекула в состоянии S_1 может отдавать свою энергию небольшими порциями, переходя с более высоких колебательных уровней на более низкие и в конце концов возвращаясь в основное состояние. Поскольку в исходном состоянии моле-

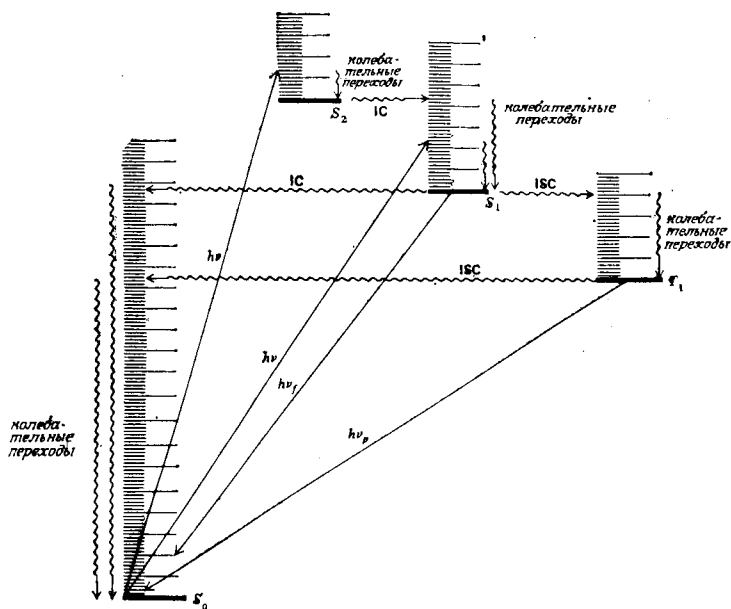


Рис. 7.4. Модифицированная диаграмма Яблонского, показывающая переходы из основного состояния в возбужденные.

Прямые линии показаны излучательные переходы, волнистыми линиями — безызлучательные переходы. IC — внутренняя конверсия, ISC — интеркомбинационная конверсия, $h\nu_f$ — флуоресценция, $h\nu_p$ — фосфоресценция.

кула обладает большим запасом энергии, этот процесс, называемый *внутренней конверсией* (IC), происходит довольно медленно, и большая часть молекул в состоянии S_1 претерпевает другие превращения [18].

2. Молекулы в состоянии S_1 могут сразу перейти на один из низких колебательных уровней состояния S_0 , отдав всю избыточную энергию в форме света. Этот процесс, происходящий обычно за время порядка 10^{-9} с, называется *флуоресценцией*. Этот относительно медленный процесс характерен главным образом для малых молекул, например двухатомных, и молекул с жесткой конфигурацией, например ароматических. Для большинства других соединений флуоресценция очень слабая, и часто ее невозможно детектировать. Спектры флуоресцентного излучения обычно представляют собой зеркальное отображение спектров поглощения. Однако это отображение не точное, а приблизительное, поскольку флуоресцирующие молекулы переходят с самого низкого колебательного уровня состояния S_1 на различные колебательные подуровни состояния S_0 , тогда как

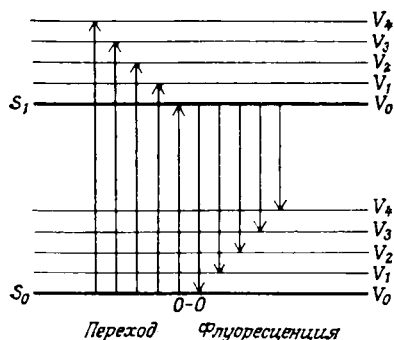


Рис. 7.5. Переход и флуоресценция между состояниями S_1 и S_0 .

при возбуждении молекулы переходят с самого низкого колебательного уровня S_0 на различные колебательные подуровни S_1 (рис. 7.5). Единственным общим пиком является пик, соответствующий переходам между самыми низкими колебательными уровнями двух состояний, т. е.

между уровнем V_0 одного состояния и уровнем V_0 другого состояния; этот общий пик обозначают обычно 0—0. В растворах даже пики 0—0 могут не совпадать, так как два состояния сольватируются по-разному. Флуоресценция почти всегда вызвана переходом $S_1 \rightarrow S_0$; исключение составляет азулен и его простые производные (разд. 2.10) [19], флуоресцентное излучение в которых связано с переходами $S_2 \rightarrow S_0$.

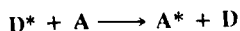
Любые химические реакции в состоянии S_1 должны происходить очень быстро, иначе их опередит процесс флуоресценции.

3. Большинство молекул в состоянии S_1 (хотя, конечно, далеко не все) могут претерпевать *интеркомбинационную конверсию* (ISC), переходя в самое низкое триплетное состояние T_1 [20]. Показательным примером служит бензофенон, в котором почти 100 % молекул, возбужденных до состояния S_1 , переходят в состояние T_1 [21]. Интеркомбинационная конверсия из синглетного состояния в триплетное относится к разряду спин-запрещенных, так как она связана с изменением угловых моментов (разд. 7.2), но она часто происходит за счет компенсации внутри системы без потери энергии. Синглетное состояние обычно имеет более высокую энергию, чем соответствующее ему триплетное состояние; один из путей высвобождения избыточной энергии состоит в переходе молекулы из состояния S_1 на высокий колебательный уровень состояния T_1 , а затем в переходе по колебательным уровням состояния T_1 к самому низкому уровню (см. рис. 7.4). Этот каскадный переход происходит очень быстро, за 10^{-12} с. Если заселены состояния T_2 и другие, более высокие, они также быстро каскадируют к самому низкому колебательному уровню состояния T_1 .

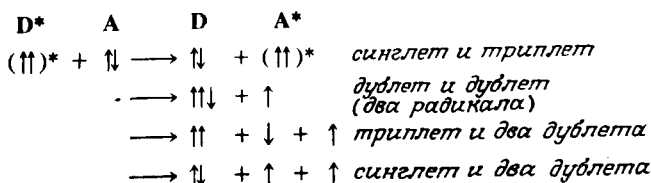
4. Молекула в состоянии T_1 может вернуться в основное состояние S_0 путем выделения энергии в виде тепла (интеркомбинационная конверсия) или света (*фосфоресценция*) [22]. Конечно, и здесь существуют препятствия, связанные с угловыми

моментами, так что оба процесса, и интеркомбинационная конверсия, и фосфоресценция, очень медленные ($\sim 10^{-3}$ — 10^1 с). Это означает, что состояния T_1 имеют намного большие времена жизни, чем состояния S_1 . Если оба процесса происходят в одной и той же молекуле, фосфоресценция наблюдается при более низких частотах, чем флуоресценция (поскольку разность энергии между состояниями S_1 и S_0 больше, чем между состояниями T_1 и S_0), и в течение более длительного времени (благодаря большому времени жизни состояния T_1).

5. Если ни один из описанных выше процессов не успевает произойти, молекула в возбужденном состоянии (S_1 или T_1) может передать всю избыточную энергию соседней молекуле; этот процесс носит название *фотосенсибилизации* [23]. При этом возбужденная молекула [донор (D)] переходит в состояние S_0 , тогда как другая молекула [акцептор (A)] становится возбужденной:



Таким образом, молекула может достичь возбужденного состояния *двумя* путями — поглотив квант света или получив энергию от другой возбужденной молекулы [24]. Молекулу-донор в этих случаях называют также *фотосенсибилизатором*. Перенос энергии от возбужденной молекулы подчиняется *правилу сохранения спина Вигнера*; это правило является частным случаем закона сохранения момента, о котором говорилось ранее. Согласно правилу Вигнера, суммарный спин системы не меняется в результате переноса энергии. Например, при взаимодействии триплетной и синглетной частиц возможны следующие варианты [25]:



Во всех случаях распределение спинов в продуктах точно такое же, как в исходных молекулах (три спина направлены «вверх», четыре — «вниз»). Другие варианты, скажем образование двух триплетов ($\uparrow\uparrow + \downarrow\downarrow$) или двух синглетов ($\uparrow\downarrow + \uparrow\downarrow$), как в основном, так и в возбужденном состоянии противоречили бы правилу.

Два типичных случая фотосенсибилизации, согласующихся с правилом Вигнера, заключаются в переходах триплет — триплет и синглет — синглет:



Синглет-синглетные переходы могут происходить на относительно больших расстояниях, до 40 Å, а для триплетных переходов обычно требуется столкновение молекул [26]. С помощью фотосенсибилизации обоих типов можно получить возбужденные состояния в тех случаях, когда их трудно генерировать прямым облучением, что делает фотосенсибилизацию важным методом проведения фотохимических реакций. Особенно это касается триплет-триплетных переходов, поскольку триплетные состояния гораздо труднее, а иногда и невозможно получить прямым облучением и поскольку перенос энергии путем фотосенсибилизации намного вероятнее для триплетных состояний, имеющих большее время жизни, чем синглетные состояния.

Фотосенсибилизация возможна лишь в тех случаях, когда энергия донора D^* превышает энергию возбужденного акцептора A^* и избыток энергии переходит в кинетическую энергию продуктов D и A^* . Так что прежде, чем проводить фотосенсибилизацию, следует выяснить энергию этих состояний. В табл. 7.5 приведены значения энергий некоторых триплетных состояний [27]. Выбирая фотосенсибилизатор, следует избегать тех соединений, которые поглощают в той же области, что и акцептор, так как в противном случае последний будет конкурентно поглощать свет [28]. Примеры использования фотосенсибилизации для проведения реакций см. т. 3, реакции 15-38 и 15-48.

Таблица 7.5. Энергии некоторых триплетных состояний [27]

Соединение	Энергия, ккал/моль	Соединение	Энергия, ккал/моль
Бензол	84	Диацетил	55
Ацетофенон	74	Бензил	54
Бензофенон	69	Пирен	49
Нафталин	61	Антрацен	47
Хризен	57		

7.7. Превращения возбужденных молекул. Химические процессы

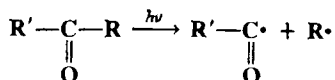
Как синглетные, так и триплетные частицы в возбужденном состоянии могут подвергаться химическим реакциям, однако это более характерно для триплетных состояний просто потому, что они, как правило, имеют намного большее время жизни. Возбужденные синглетные частицы, время жизни которых в большинстве случаев не превышает 10^{-10} с, претерпевают одно из физических превращений, описанных выше, прежде чем успевают вступить в химическую реакцию. Поэтому фотохимия является в основном химией триплетных состояний [29]. В табл. 7.6 [30] приведены возможные типы химических превращений воз-

Таблица 7.6. Первичные фотохимические реакции возбужденной молекулы А—В—С [30]. Примеры даны в тексте; наиболее типичны реакции, относящиеся к категориям 1 и 2, а также — в присутствии подходящей молекулы-акцептора — к категории 7

1. $(A-B-C) \rightarrow A-B\cdot + C\cdot$	Расщепление на свободные радикалы
2. $(A-B-C) \rightarrow E + F$	Распад на молекулы
3. $(A-B-C) \rightarrow A-C-B$	Внутримолекулярная перегруппировка
4. $(A-B-C) \rightarrow A-B-C'$	Фотизомеризация
5. $(A-B-C) \xrightarrow{RH} \xrightarrow{RH} A-B-C-H + R\cdot$	Отрыв водорода
6. $(A-B-C) \rightarrow (ABC)_2$	Фотодимеризация
7. $(A-B-C) \xrightarrow{A} ABC + A^*$	Фотосенсибилизация

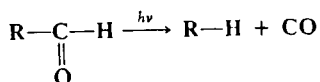
бужденных молекул [31]. Первые четыре типа относятся к мономолекулярным, а остальные к бимолекулярным реакциям. В последнем случае речь идет о реакции между возбужденной молекулой и невозбужденной молекулой одного и того же или разных веществ; взаимодействие двух возбужденных молекул друг с другом наблюдается редко, так как концентрация возбужденных частиц в любой момент времени обычно низка. Приведенные в табл. 7.6 реакции относятся к первичным процессам; за ними часто следуют вторичные реакции, поскольку первичные продукты могут быть очень реакционноспособными, как, например, свободные радикалы или карбены. Даже если в результате первичной реакции образуются обычные молекулы, они часто находятся на высших колебательных уровнях и потому обладают избытком энергии. В большинстве случаев первичные продукты фотохимических реакций находятся в основном состоянии, однако известны и исключения [32]. Из реакций, приведенных в табл. 7.6, наиболее распространенными являются расщепление на свободные радикалы (1), распад на молекулы (2), а также (в присутствии подходящего акцептора) фотосенсибилизация (7), которая уже обсуждалась ранее. Ниже приведены типичные примеры реакций из категорий 1—6; другие примеры рассматриваются во второй части настоящей книги.

Категория 1. Расщепление на свободные радикалы. Альдегиды и кетоны поглощают в области от 230 до 330 нм; считается, что при этом происходит синглет-синглетный переход $n \rightarrow \pi^*$. Затем возбужденный альдегид или кетон может расщепляться с образованием свободных радикалов [33]:

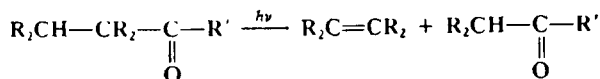


Применительно к кетонам этот процесс называется *расщеплением типа I по Норришу*, или просто *расщеплением типа I*. В результате вторичной реакции ацил-радикал $R'-CO\cdot$ может терять CO с образованием радикалов $R'\cdot$. Другим примером реакций категории 1 служит расщепление Cl_2 с образованием двух атомов хлора. Легко поддаются фотолитическому расщеплению также связи O—O в пероксисоединениях и C—N в алифатических азосоединениях $R-N=N-R$ [34]. Последний процесс представляет важный метод получения радикалов $R\cdot$, так как вторым продуктом реакции является очень устойчивая молекула N_2 .

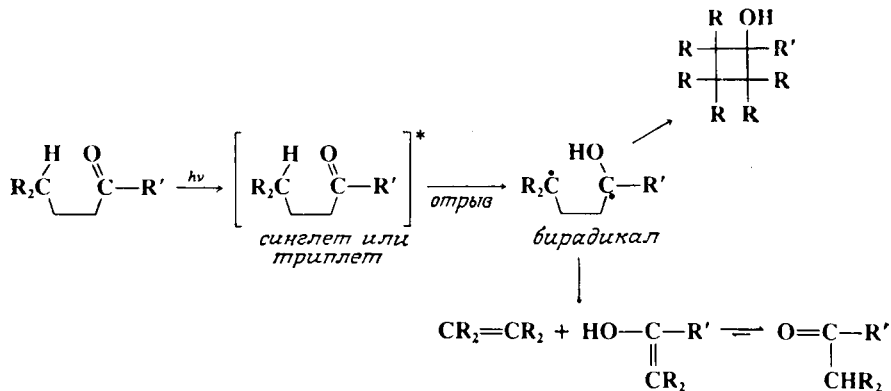
Категория 2. Распад на молекулы. Альдегиды (но не кетоны) могут также подвергаться распаду до молекул; этот процесс носит название реакции экструзии (т. 4, гл. 17):



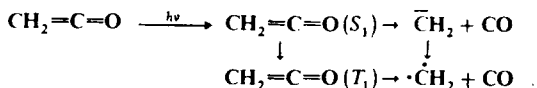
Альдегиды и кетоны с атомом водорода в γ -положении могут претерпевать и другой вид расщепления, а именно β -элиминирование (т. 4, гл. 17):



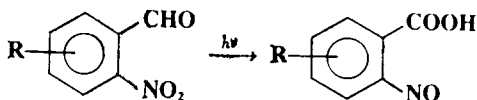
Эта реакция, называемая *расщеплением типа II по Норришу* [35], заключается во внутримолекулярном отрыве атома водорода из γ -положения и последующем расщеплении образующегося бирадикала [36] (вторичная реакция) с образованием енола, который таутомеризуется в альдегид или кетон [37]. В эту



реакцию вступают молекулы как в синглетном, так и в триплетном состоянии n, π^* [38]. Промежуточный бирадикал может также циклизироваться с образованием циклобутанола, который часто является побочным продуктом. В реакцию могут вступать также сложные эфиры, ангидриды кислот и другие карбонильные соединения [39]. Еще одним примером реакции из категории 2 служит фотолиз кетена с образованием карбена в синглетном и триплетном состояниях (разд. 5.12), причем последнее получается двумя путями:

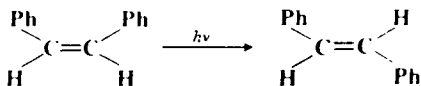


Категория 3. Внутримолекулярная перегруппировка. При облучении *o*-нитробензальдегидов образуются *o*-нитрозобензойные кислоты [40]:



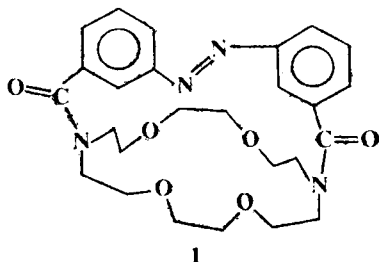
Возможно, этот процесс не одностадийный, а состоит в отщеплении кислорода от группы NO_2 и последующем взаимодействии его с группой CHO .

Категория 4. Фотоизомеризация. Самой типичной реакцией из этой категории является фотохимическая *цис*—*транс*-изомеризация [41], например превращение *цис*-стильбена в *транс*-изомер:

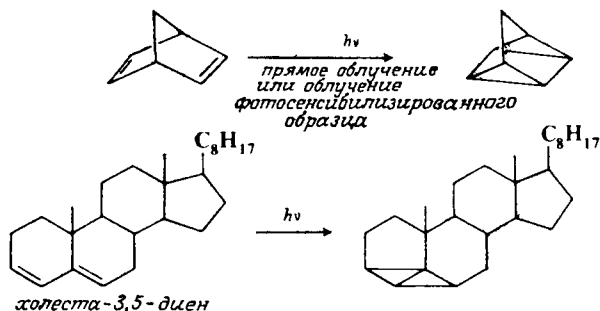


Многие олефины в возбужденных состояниях, как S_1 , так и T_1 , имеют не плоскую, а перпендикулярную форму (разд. 7.4), при которой исчезает *цис*—*транс*-изомерия, поэтому при возвращении молекулы в состояние S_0 может образоваться любой из двух изомеров. Показательным примером служит фотохимическое превращение *цис*-циклооктена в гораздо менее устойчивый *транс*-изомер [42]. Другой интересный пример представляет изомеризация азокраун-эфиров. Так, краун-эфир 1, в котором связь $\text{N}=\text{N}$ имеет *анти*-конфигурацию, преимущественно связывает ионы $^+\text{NH}_4$, Li^+ и Na^+ , тогда как *син*-изомер связывает главным образом ионы K^+ и Rb^+ (разд. 3.2). Таким образом, просто

включая или выключая источник света, можно селективно вы-

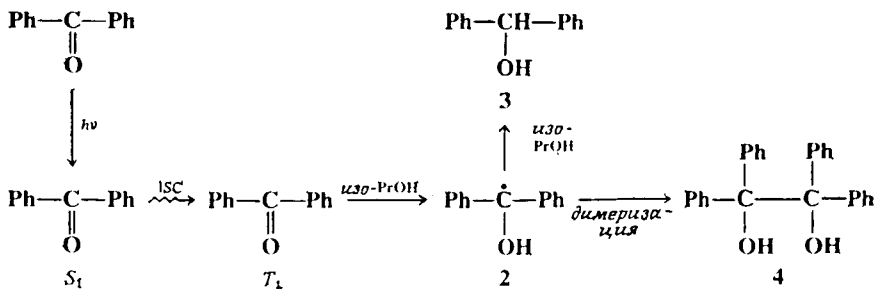


делять нужные ионы или ввести их в раствор [43]. К категории 4 относятся также следующие реакции [44]:



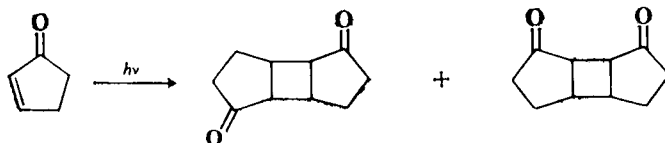
Эти примеры показывают, что с помощью фотохимических реакций можно очень легко получить соединения, синтез которых вызывает большие трудности. Сходные реакции рассматриваются на примере реакции 15-48.

Категория 5. Отрыв атома водорода. При облучении бензофенона в изопропиловом спирте сначала генерируется состояние S_1 , переходящее затем в состояние T_1 , и происходит отрыв водорода от молекулы растворителя с образованием кетил-радикала 2. Этот радикал отрывает еще один атом водорода, давая бензгидрол (3), или димеризуется до бензпинакона (4):



Пример внутримолекулярного отрыва водорода приводился выше при рассмотрении реакций категории 2.

Категория 6. Фотодимеризация. Примером служит димеризация циклопентенона [45]:



Эта и сходные реакции обсуждаются в т. 3, гл. 15, реакция 15-48.

7.8. Установление механизмов фотохимических реакций [46]

В идеале, для установления механизма фотохимической реакции следовало бы знать состояния всех молекул, участвующих в реакции, их энергию и время жизни, а также все побочные реакции. Практически далеко не все эти данные бывают доступны. «Установление истинных путей превращения всех молекул, поглотивших квант света, и всех свободных радикалов, образующихся в фотохимическом процессе, представляет собой аналитическую задачу, решение которой до настоящего времени едва ли было возможно...» [47]. Методы определения механизмов фотохимических реакций по существу не отличаются от методов определения механизмов обычных органических реакций (гл. 6): идентификация продуктов, изотопная метка, детектирование и улавливание интермедиатов, изучение кинетики. Однако в случае фотохимических реакций появляется ряд новых факторов: 1) образование большого числа продуктов, до 10—15 соединений; 2) возможность изучать кинетику реакции в зависимости от большего числа переменных, так как на скорость реакции влияет интенсивность или длина волны падающего света; 3) возможность детектировать исключительно короткоживущие интермедиаты, используя технику *флеш-фотолиза*. Кроме того, имеются еще два специальных метода.

1. Наряду со спектрами поглощения используется также флуоресцентное и фосфоресцентное излучение. По этим спектрам можно не только детектировать синглетное или триплетное состояния возбужденной молекулы, но и рассчитать их энергию и время жизни.

2. Определение *квантового выхода*, т. е. той доли поглощенного света, которая вызывает превращение молекулы образца. Различают несколько типов квантовых выходов. Так, *первичный квантовый выход* (обозначаемый обычно ϕ) — это та доля

поглотивших свет молекул, которые участвуют в этом конкретном процессе. Например, если 10 % всех молекул, возбужденных до состояния S_1 , переходят в состояние T_1 , первичный квантовый выход этого процесса составляет 0,10. Однако величины первичных квантовых выходов обычно трудно измерить. *Квантовый выход продукта* Φ для продукта P , образующегося в результате фотохимической реакции первоначально возбужденной молекулы A , выражается отношением

$$\Phi = \frac{\text{число молекул } P}{\text{число квантов, поглощенных молекулой } A}$$

Квантовый выход продукта нетрудно измерить. Число падающих квантов света можно измерить специальным прибором, называемым *актинометром*, который представляет собой стандартную фотохимическую систему с известным квантовым выходом. Квантовый выход дает ценную информацию о фотохимической реакции. Так, если квантовый выход продукта — конечная величина, не меняющаяся при изменении условий эксперимента, продукт, по всей вероятности, образуется в результате первичного процесса, который и определяет скорость. Если квантовый выход продукта превышает единицу (в некоторых случаях он доходит до 1000), это указывает на цепную реакцию. Эти реакции рассматриваются в т. 3, разд. 14.1.

ЛИТЕРАТУРА И ПРИМЕЧАНИЯ

1. Имеется множество монографий по фотохимии и среди недавних: *Margaretha*, Preparative Organic Photochemistry, Top. Curr. Chem., 103 (1982); *Turro*, Modern Molecular Photochemistry, Benjamin/Cummings, Menlo Park, Calif., 1978 (есть русский перевод более ранней работы этого автора: *Турро Н.* Молекулярная фотохимия. Пер. с англ. — М.: Мир, 1967); *Rohatgi-Mukherjee*, Fundamentals of Photochemistry, Wiley, New York, 1978; *Cowan, Drisko*, Elements of Organic Photochemistry, Plenum, New York, 1976; *Horspool*, Aspects of Organic Photochemistry, Academic Press, New York, 1976; *Barttrop, Coyle*, Excited States in Organic Chemistry, Wiley, New York, 1975 (есть русский перевод: *Балтрон Дж., Койл Дж.* Возбужденные состояния в органической химии. Пер. с англ. — М.: Мир, 1978). Из более ранних пособий можно рекомендовать: *Calvert, Pitts*, Photochemistry, Wiley, New York, 1966 (есть русский перевод: *Калверт Дж., Питтс Дж.* Фотохимия. Пер. с англ. — М.: Мир, 1968). См. также серии: *Advances in Photochemistry*, *Organic Photochemistry*.
2. Ранее в качестве единиц длин волн часто использовали миллимикроны (мкм), численно равные нанометрам.
3. См. монографию: *Griffiths*, Colour and Constitution of Organic Molecules, Academic Press, New York, 1976.
4. Фотохимические эффекты в молекулах, содержащих тяжелые атомы, рассматриваются в обзоре: *Kozlar, Cowan*, Acc. Chem. Res., 11, 334—341 (1978).
5. Под n электроном понимают один электрон в неподеленной паре.

6. *Bohlmann, Mannhardt*, Chem. Ber., 89, 1307 (1956).
7. См.: *Calvert, Pitts*, [1], pp. 260—262.
- 7a. Происхождение этого сдвига обсуждается в работе: *Taylor*, J. Am. Chem. Soc., 104, 5248 (1982).
8. Азогруппа в качестве хромофора рассматривается в обзоре: *Rau*, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 12, 224—235 (1973) [Angew. Chem., 85, 245—258].
9. Данные взяты из монографии: *Jaffé, Orchin*, Theory and Applications of Ultraviolet Spectroscopy, p. 257, Wiley, New York, 1962.
10. Обозначение возбужденных состояний и другие вопросы терминологии в области фотохимии обсуждаются в работах: *Pitts, Wilkinson, Hammond*, Adv. Photochem., 1, 1—21 (1963); *Porter, Balzani, Moggi*, Adv. Photochem., 9, 147—196 (1974).
11. Структура возбужденных состояний рассматривается в обзоре: *Brand, Williamson*, Adv. Phys. Org. Chem., 1, 365—423 (1963).
12. *Ingold, King*, J. Chem. Soc., 1953, 2702, 2704, 2708, 2725, 2745.
13. *Merer, Mulliken*, Chem. Rev., 69, 639—656 (1969).
14. *Robinson, DiGiorgio*, Can. J. Chem., 36, 31 (1958); *Buenker, Peyerimhoff*, J. Chem. Phys., 53, 1368 (1970); *Garrison, Schaefer, Lester*, J. Chem. Phys., 61, 3039 (1974). Возбужденным состояниям формальдегида посвящены обзоры: *Buck*, Recl. J. R. Neth. Chem. Soc., 101, 193—198, 225—233 (1982); *Moule, Walsh*, Chem. Rev., 75, 67—84 (1975).
15. Кислотно-основные свойства возбужденных состояний рассматриваются в обзоре: *Ireland, Wyatt*, Adv. Phys. Org. Chem., 12, 131—221 (1976).
16. *Weller*, Z. Phys. Chem. (Frankfurt am Main), 3, 238 (1955); Discuss. Faraday Soc., 27, 28 (1959).
17. Физические и химические процессы в высоковозбужденных состояниях рассматриваются в обзоре: *Turro, Ramamurthy, Cherry, Farneth*, Chem. Rev., 78, 125—145 (1978).
18. Безызлучательным переходам посвящена монография: *Lin*, Radiationless Transitions, Academic Press, New York, 1980. См. также обзоры: *Kommandeur*, Recl. J. R. Neth. Chem. Soc., 102, 421—428 (1983); *Freed*, Acc. Chem. Res., 11, 74—80 (1978).
19. Другие исключения приводятся в работе: *Gregory, Hirayama, Lipsky*, J. Chem. Phys., 58, 4697 (1973) и цитированных в ней ссылках. См. также [17], pp. 126—129.
20. Сообщалось также, что некоторые ароматические молекулы могут претерпевать интеркомбинационную конверсию из состояния S_1 в T_2 и более высокие триплетные состояния, см.: *Li, Lim*, J. Chem. Phys., 57, 605 (1972); *Sharf, Silbey*, Chem. Phys. Lett., 5, 314 (1970). См. также: *Schlag, Schneider, Fischer*, Annu. Rev. Phys. Chem., 22, 465—526 (1971), pp. 490—494.
21. *Moore, Hammond, Foss*, J. Am. Chem. Soc., 83, 2789 (1961).
22. Физические процессы в триплетных состояниях обсуждаются в обзоре: *Lower, El-Sayed*, Chem. Rev., 66, 199—241 (1966). Физическим и химическим процессам в триплетных состояниях посвящен обзор: *Wagner, Hammond*, Adv. Photochem., 5, 21—156 (1968). Фосфоресценция рассматривается в обзоре: *Parker*, Adv. Photochem., 2, 305—383 (1964).
23. См. обзоры: *Albini*, Synthesis, 1981, 249—264; *Wilkinson*, Adv. Photochem., 3, 241—268 (1964); *Turro, Dalton, Weiss*, Org. Photochem., 2, 1—62 (1969).
24. Существует и третий путь: иногда возбужденное состояние может продуцироваться непосредственно в обычной реакции, см., например: *White, Miano, Watkins, Breaux*, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 13, 229—243 (1974) [Angew. Chem., 86, 292—307].
25. См. также подобную таблицу в работе: *Calvert, Pitts*, [1], p. 89.
26. В некоторых случаях наблюдаются триплет-триплетные переходы на расстоянии, см.: *Bennett, Schwenker, Kellogg*, J. Chem. Phys., 41, 3040

- (1964); *Ермолаев, Свешникова*. — Изв. АН СССР, сер. физ., 1962, с. 29; Оптика и спектроскопия, 1964, 16, с. 587.
27. Данные взяты из работы: *Turro*, [1], p. 352. См. также; *Calvert, Pitts*, [1], pp. 297—298.
28. Другие осложнения, которые могут встречаться в фотосенсибилизированных реакциях, рассматриваются в обзоре: *Engel, Monroe*, Adv. Photochem., 8, 245—313 (1971).
29. Химические реакции в триплетных состояниях обсуждаются в обзоре: *Wagner, Hammond*, [22]. См. также обзоры по триплетным состояниям, опубликованные в: Top. Curr. Chem., 54 и 55 (1975).
30. Данные взяты из работы: *Calvert, Pitts*, [1], p. 367.
31. Разные подходы к классификации фотохимических реакций изложены в обзоре: *Dauben, Salem, Turro*, Acc. Chem. Res., 8, 41—54 (1975).
32. *Turro, Lechtken, Lyons, Hautala, Carnahan, Katz*, J. Am. Chem. Soc., 95, 2035 (1973).
33. Процессы фотодиссоциации альдегидов и кетонов подробно обсуждаются в работах: *Calvert, Pitts*, [1], pp. 368—427; *Coyle, Carless*, Chem. Soc. Rev., 1, 465—480 (1972); *Pitts, Wan*, in: Patai, The Chemistry of the Carbonyl Group, pp. 823—916, Wiley-Interscience, New York, 1966; *Dalton, Turro*, Annu. Rev. Phys. Chem., 21, 499—560 (1970); *Bércecs*, in: Bamford, Tipper, Comprehensive Chemical Kinetics, vol. 5, pp. 277—380, Elsevier, New York, 1972; *Turro, Dalton, Dawes, Farrington, Hautala, Morton, Niemczyk, Shore*, Acc. Chem. Res., 5, 92—101 (1972); *Wagner*, Top. Curr. Chem., 66, 1—52 (1976); *Wagner, Hammond*, [22], pp. 87—129. Фотохимии циклических кетонов посвящены обзоры: *Weiss*, Org. Photochem., 5, 347—420 (1981); *Chapman, Weiss*, Org. Photochem., 3, 197—288 (1973); *Morton, Turro*, Adv. Photochem., 9, 197—309 (1974); фотохимии α -дикетонов — обзоры: *Rubin*, Fortschr. Chem. Forsch., 13, 251—306 (1969); *Monroe*, Adv. Photochem., 8, 77—108 (1971); фотохимии протонированных ненасыщенных карбонильных соединений — обзор: *Childs*, Rev. Chem. Intermed., 3, 285—314 (1980).
34. Фотохимия азосоединений рассматривается в обзорах: *Dürr, Ruge*, Top. Curr. Chem., 66, 53—87 (1976); *Drewer*, in: Patai, The Chemistry of Hydrazo, Azo, and Azoxy Groups, pt. 2, pp. 935—1015, Wiley, New York, 1975.
35. Всестороннее обсуждение механизма дано в обзорах: *Wagner*, in: de Mayo, Rearrangements in Ground and Excited States, vol. 3, pp. 381—444, Academic Press, New York, 1980; Acc. Chem. Res., 4, 168—177 (1971); *Dalton, Turro*, [33], pp. 526—538.
36. Бирадикалы, образующиеся в этой реакции, рассматриваются в обзоре: *Scaiano, Lissi, Encina*, Rev. Chem. Intermed., 2, 139—196 (1978).
37. Этот механизм был предложен в работе: *Yang, Yang*, J. Am. Chem. Soc., 80, 2913 (1958). Одним из доказательств в пользу такого механизма служит тот факт, что промежуточный бирадикал был зафиксирован с помощью реакции присоединения к меркаптанам, см.: *Wagner, Zepp*, J. Am. Chem. Soc., 94, 287 (1972); *Wagner, Kelso, Zepp*, J. Am. Chem. Soc., 94, 7480 (1972). См. также: *Zepp, Wagner*, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1972, 167.
38. *Wagner, Hammond*, J. Am. Chem. Soc., 87, 4009 (1965); *Dougherty*, J. Am. Chem. Soc., 87, 4011 (1965); *Ausloos, Rebbert*, J. Am. Chem. Soc., 86, 4512 (1964); *Casey, Boggs*, J. Am. Chem. Soc., 94, 6457 (1972).
39. Фотохимия карбоновых кислот и их производных рассматривается в обзоре: *Givens, Levi*, in: Patai, The Chemistry of Acid Derivatives, pt. 1, pp. 641—753, Wiley, New York, 1979.
40. Эта и другие родственные реакции рассматриваются в обзоре: *Morrison*, in: Feuer, The Chemistry of the Nitro and Nitroso Groups, pt. 1, pp. 165—213, 185—191, Wiley-Interscience, New York, 1969 (есть русский

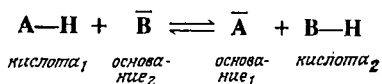
- перевод: Химия нитро- и нитрозогрупп. В 2-х томах. Пер. с англ./Под ред. Фойера Г.— М.: Мир, т. 1, 1972, т. 2, 1973). Фотохимическим перегруппировкам производных бензола посвящен обзор: *Kaupp*, *Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl., **19**, 243—275 (1980) [*Angew. Chem.*, **92**, 245—276].
41. *цис—транс*-Изомеризация обсуждается в обзорах: *Sonnet*, *Tetrahedron*, **36**, 557—604 (1980); *Schulte-Frohlinde*, *Görner*, *Pure Appl. Chem.*, **51**, 279—297 (1979); *Saltiel*, *Charlton*, in: de Mayo, [35], pp. 25—89; *Saltiel*, *Charlton*, in: Patai, [39], pp. 25—89; *Saltiel*, *Chang*, *Megarity*, *Rousseau*, *Shannon*, *Thomas*, *Uriarte*, *Pure Appl. Chem.*, **41**, 559—579 (1975); *Saltiel*, *D'Agostino*, *Megarity*, *Metts*, *Neuberger*, *Wrighton*, *Zafiriou*, *Org. Photochem.*, **3**, 1—113 (1973); *Saltiel*, *Surv. Prog. Chem.*, **2**, 239—328 (1964), pp. 254—264. Фотохимии алкенов посвящены работы: *Mattes*, *Farid*, *Org. Photochem.*, **6**, 233—326 (1984); *Kropp*, *Org. Photochem.*, **4**, 1—142 (1979); *Morrison*, *Org. Photochem.*, **4**, 143—190 (1979); *Kaupp*, *Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl., **17**, 150—168 (1978) [*Angew. Chem.*, **90**, 161—179].
 42. *Deyrup*, *Betkouski*, *J. Org. Chem.*, **37**, 3561 (1972).
 43. *Shinkai*, *Nakaji*, *Nishida*, *Ogawa*, *Manabe*, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 5860 (1980). См. также: *Shinkai*, *Kouno*, *Kusano*, *Manabe*, *J. Chem. Soc.*, *Perkin Trans. 1*, **1982**, 2741; *Shinkai*, *Honda*, *Minami*, *Ueda*, *Manabe*, *Tashiro*, *Bull. Chem. Soc. Japan* **56**, 1700 (1983). См. обзоры: *Shinkai*, *Manabe*, *Top. Curr. Chem.*, **121**, 67—104 (1984).
 44. *Hammond*, *Turro*, *Fischer*, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 4674 (1961); *Dauben*, *Cargilli*, *Tetrahedron*, **15**, 197 (1961); *Dauben*, *Willey*, *Tetrahedron Lett.*, **1962**, 893; *Dauben*, *Wipke*, *Pure Appl. Chem.*, **9**, 539 (1964).
 45. *Eaton*, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 2344, 2454 (1962); *Acc. Chem. Rev.*, **1**, 50 (1968).
 46. См. обзор: *Calvert*, *Pitts*, [1], pp. 580—670.
 47. *Calvert*, *Pitts*, [1], p. 581.

Кислоты и основания

В современной органической химии используются две теории кислот и оснований: теория Брёнстеда и теория Льюиса [1]. Эти теории не противоречат друг другу и применяются для разных целей [2].

8.1. Теория Брёнстеда

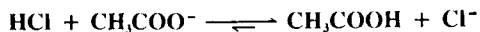
Согласно этой теории, кислота является *донором протона*, а основание — *акцептором протона*. Для взаимодействия с протоном основание должно иметь пару электронов; обычно это неподеленная электронная пара, но иногда это π -орбиталь. Кисотно-основная реакция состоит в переносе протона от кислоты к основанию. (Протон не существует в растворах в свободном виде, а должен быть прикреплен к электронной паре.) Когда кислота отдает протон, остающаяся частица все еще сохраняет электронную пару, которая ранее образовывала связь с протоном. Эта вновь образовавшаяся частица, по крайней мере теоретически, может снова захватить протон и потому является основанием. Его называют *сопряженным основанием* кислоты. Всем кислотам соответствуют сопряженные основания, а всем основаниям — *сопряженные кислоты*. Любую кислотно-основную реакцию можно описать уравнением



В этом уравнении не показаны заряды, но кислота всегда имеет заряд, превышающий заряд сопряженного основания на +1, независимо от того, является ли кислота положительно заряженной, отрицательно заряженной или нейтральной. Многие вещества могут одновременно обладать свойствами и основания и кислоты; такие соединения называются *амфотерными*.

Силу кислоты можно определить как меру способности отдавать протон, а *силу основания* — как меру способности при-

нимать протон. Кислотно-основные реакции происходят благодаря тому, что сила разных кислот неодинакова. Если, например, такую кислоту, как HCl , ввести в контакт с сопряженным основанием более слабой кислоты, скажем с ацетат-ионом, то будет происходить перенос протона, так как HCl более склонна терять протон, чем уксусная кислота. Таким образом, равновесие реакции



сильно сдвинуто вправо. В то же время при обработке уксусной кислоты хлорид-ионом реакция практически не протекает, так как более слабая кислота уже имеет протон.

Подобная картина всегда наблюдается в случае двух разных кислот, поэтому, определяя положение равновесия, можно измерить относительную силу кислот и оснований [3]. Конечно, если две кислоты близки по силе, реакции будут наблюдаться с обеих сторон, хотя положение равновесия будет все же сдвинуто в сторону более слабой кислоты (если только кислотности не окажутся одинаковыми в пределах ошибки эксперимента). Таким образом, все известные кислоты можно расположить в определенном порядке по мере уменьшения силы кислот (табл. 8.1) [4]. Для каждой кислоты приводится ее сопряженное основание. Очевидно, что если кислоты расположить в порядке *уменьшения* их силы, то основания окажутся расположенными в порядке *увеличения* силы оснований, поскольку чем сильнее кислота, тем слабее должно быть ее сопряженное основание. Наиболее точные значения pK_a приведены в средней части табл. 8.1. Для очень сильных и очень слабых кислот гораздо труднее измерить величины pK_a [5], поэтому их следует расценивать как приблизительные. Качественно можно определить, что HClO_4 — более сильная кислота, чем H_2SO_4 , так как ее можно полностью оттитровать в присутствии серной кислоты в метилизобутилкетоне [6]. Аналогичным образом можно показать, что HClO_4 — более сильная кислота, чем HNO_3 или HCl . Однако эти данные не количественные, и приведенная в таблице величина $pK_a = -10$ не более чем догадка, основанная на качественной оценке. Соответствующие величины для RNO_2H^+ , ArNO_2H^+ , HI , RCNH^+ и RSH_2^+ также следует рассматривать как чисто умозрительные [7]. В зависимости от метода измерения величины pK_a сопряженных кислот меняются в широком интервале значений даже в случаях таких простых оснований, как ацетон (от $-0,24$ до $-7,2$), диэтиловый эфир (от $-0,30$ до $-6,2$), этанол (от $-0,33$ до $-4,8$), метанол (от $-0,34$ до $-4,9$) и 2-пропанол (от $-0,35$ до $-5,2$) [8]. Только для кислот более слабых, чем гидроние-

Таблица 8.1. Величины pK_a для кислот различных типов. Жирным шрифтом выделены точные значения, остальные являются приблизительными, особенно когда они выше 18 и ниже -2 [13]

Кислота	Основание	Величина pK_a (по отношению к воде)	Литература
Суперкислоты			
$HF-SbF_5$	SbF_6^-		18
$FSO_3H-SbF_5-SO_3$			11
FSO_3H-SbF_5			11, 18
FSO_3H	FSO_3^-		11
RNO_2H^+	RNO_2	-12	19
$ArNO_2H^+$	$ArNO_2$	-11	19
$HClO_4$	ClO_4^-	-10	20
HI	I^-	-10	20
$RCNH^+$	RCN	-10	21
$R-\overset{\overset{ }{O}}{C}-H$	$R-\overset{\overset{ }{O}}{C}-H$	-10	22
H_2SO_4	HSO_4^-		
HBr	Br^-	-9	20
$Ar-\overset{\overset{ }{O}}{C}-OR$ [16]	$Ar-\overset{\overset{ }{O}}{C}-OR$	$-7,4$	19
HCl	Cl^-	-7	20
RSH_2^+	RSH	-7	19
$Ar-\overset{\overset{ }{O}}{C}-OH$ [16]	$Ar-\overset{\overset{ }{O}}{C}-OH$	-7	24
$Ar-\overset{\overset{ }{O}}{C}-H$	$Ar-\overset{\overset{ }{O}}{C}-H$	-7	25
$R-\overset{\overset{ }{O}}{C}-R$	$R-\overset{\overset{ }{O}}{C}-R$	-7	21, 26
$ArSO_3H$	$ArSO_3^-$	$-6,5$	27
$R-\overset{\overset{ }{O}}{C}-OR$ [16]	$R-\overset{\overset{ }{O}}{C}-OR$	$-6,5$	19
$ArOH_2^+$	$ArOH$	$-6,4$	23

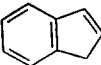
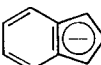
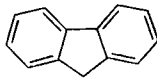
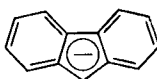
Продолжение табл. 8.1

Кислота	Основание	Величина pK_a (по отношению к воде)	Литература
$R-C(=O)OH$ [16]	$R-C(=O)OH$	—6	19
$Ar-C(=O)OH$	$Ar-C(=O)OH$	—6	25, 28
$Ar-OH$	$Ar-OH$	—6	23, 29
$CH(CN)_3$	$-C(CN)_3$	—5	30
Ar_3NH^+	Ar_3N	—5	31
$H-C(=O)OH$	$H-C(=O)OH$	—4	32
$R-OH$	$R-OH$	—3,5	14, 21, 29
$R_3COH_2^+$	R_3COH	—2	14
$R_2CHOH_2^+$	R_2CHOH	—2	14
$RCH_2OH_2^+$	RCH_2OH	—2	14, 15, 21
H_3O^+	H_2O	—1,74	
$Ar-C(=O)NH_2$ [16]	$Ar-C(=O)NH_2$	—1,5	35
HNO_3	NO_3^-	—1,4	20
$R-C(=O)NH_2$ [16]	$R-C(=O)NH_2$	—0,5	35
$Ar_2NH_2^+$	Ar_2NH	1	31
HSO_4^-	SO_4^{2-}	1,99	36
HF	F^-	3,17	36
$HONO$	NO_2^-	3,29	36
$ArNH_3^+$	$ArNH_2$	3—5	37
$ArNR_2H^+$	$ArNR_2$	3—5	37
$RCOOH$	$RCOO^-$	4—5	37

Продолжение табл. 8.1

Кислота	Основание	Величина pK_a (по отношению к воде)	Литература
HCOCH_2CHO	HCOCH^-CHO	5	38
H_2CO_3 [17]	HCO_3^-	6,35	36
H_2S	HS^-	7,00	36
ArSH	ArS^-	6—8	39
$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3$	$\text{CH}_3\text{COCH}^-\text{COCH}_3$	9	38
NH_4^+	NH_3	9,24	36
ArOH	ArO^-	8—11	40
RCH_2NO_2	RCH^-NO_2	10	41
R_3NH^+	R_3N	10—11	37
RNH_3^+	RNH_2	10—11	37
HCO_3^-	CO_3^{2-}	10,33	36
RSH	RS^-	10—11	39
R_2NH_2^+	R_2NH	11	37
NCCH_2CN	NCCH^-CN	11	38, 42
$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COOR}$	$\text{CH}_3\text{COCH}^-\text{COOR}$	11	38
$\text{CH}_3\text{SO}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{CH}_3$	$\text{CH}_3\text{SO}_2\text{CH}^-\text{SO}_2\text{CH}_3$	12,5	43
$\text{EtOOCCH}_2\text{COOEt}$	$\text{EtOOCCH}^-\text{COOEt}$	13	38
CH_3OH	CH_3O^-	15,2	47, 48
H_2O	OH^-	15,74	44
		16	45
RCH_2OH	RCH_2O^-	16	47
R_2CHOH	R_2CHO^-	16,5	47
R_3COH	R_3CO^-	17	47
RCONH_2	RCONH^-	17	46
RCOCH_2R	RCOCH^-R	19—20	34, 49

Продолжение табл. 8.1

Кислота	Основание	Величина pK_a (по отношению к воде)	Литература
		20	50, 51
		23	50, 51
$ROOCCH_2R$	$ROOC\overset{\ominus}{C}HR$	24,5	38
RCH_2CN	$R\overset{\ominus}{C}HCN$	25	38
$HC\equiv CH$	$HC\equiv C^-$	25	52
Ar_3CH	Ar_3C^-	31,5	50, 53
Ar_2CH_2	Ar_2CH^-	33,5	50, 53
H_2	H^-	35	54
NH_3	NH_2^-	38	55
$PhCH_3$	$PhCH_2^-$	41	56
$CH_2=CHCH_3$	$[CH_2=CH-CH_2]^-$	43	57
PhH	Ph^-	43	58
$CH_2=CH_2$	$CH_2=CH^-$	44	59
цикло- C_3H_6	цикло- $C_3H_5^-$	46	60
CH_4	CH_3^-	48	61
C_2H_6	$C_2H_5^-$	50	62
$(CH_3)_2CH_2$	$(CH_3)_2CH^-$	51	62
$(CH_3)_3CH$	$(CH_3)_3C^-$	—	33

вый ион, и более сильных, чем вода, можно получить очень точные значения pK_a .

В нижней части табл. 8.1 приведены очень слабые кислоты [9] (pK_a выше 17). Большинство из них, в которых протон отрывается от атома углерода, относятся к так называемым *CН-кислотам*. Величины pK_a для таких слабых кислот очень трудно измерить, и они оцениваются лишь приблизительно. Методы определения их относительного положения в ряду кислот рассматривались в гл. 5 [10]. Кислотность CН-кислот пропорциональна устойчивости карбанионов, которые являются их сопряженными основаниями (разд. 5.5).

Исключительно сильные кислоты, помещенные в верхней части таблицы, известны под названием *суперкислот* (разд. 5.2). По всей вероятности, в смеси $\text{FSO}_3\text{H}-\text{SbF}_5$ в действительности присутствуют частицы $\text{H}[\text{SbF}_5(\text{SO}_3\text{F})]$ и $\text{H}[\text{SbF}_2(\text{SO}_3\text{F})_4]$ [11]. При добавлении к смеси SO_3 образуются еще более сильные кислоты: $\text{H}[\text{SbF}_4(\text{SO}_3\text{F})_2]$, $\text{H}[\text{SbF}_3(\text{SO}_3\text{F})_3]$ и $\text{H}[(\text{SbF}_5)_2(\text{SO}_3\text{F})]$ [11].

С помощью подобных таблиц можно определить, будет ли данная кислота реагировать с данным основанием. Если в таблице кислоты расположены в порядке уменьшения их силы, то справедливо правило: *любая кислота будет реагировать с любым основанием, расположенным в таблице ниже ее, и не будет реагировать ни с одним основанием, расположенным в таблице выше ее* [12]. Следует подчеркнуть, что принятый в табл. 8.1 порядок силы кислот относится к взаимодействию данной кислоты с данным основанием либо без растворителя, либо (если это возможно) в воде. В других растворителях порядок расположения может существенно отличаться (разд. 8.6). Порядок кислотности может быть сильно отличаться в газовой фазе, где эффекты сольватации полностью или почти полностью отсутствуют. Например, в газовой фазе толуол — более сильная кислота, чем вода, а *трет*-бутоксид-ион — более слабое основание, чем метоксид-ион [63] (см. также разд. 8.6). Порядок кислотности может также меняться с изменением температуры. Например, при температурах выше 50°C порядок силы оснований соответствует ряду $\text{BuOH} > \text{H}_2\text{O} > \text{Bu}_2\text{O}$, при температурах от 1 до 50°C — ряду $\text{BuOH} > \text{Bu}_2\text{O} > \text{H}_2\text{O}$, а при температурах ниже 1°C принимает вид $\text{Bu}_2\text{O} > \text{BuOH} > \text{H}_2\text{O}$ [64].

8.2. Измерение кислотности растворителей [65]

При растворении вещества в кислом растворителе оно может протонироваться. Если растворителем служит вода и концентрация растворенного вещества не слишком велика, pH раствора является хорошей мерой протонодонорной способности растворителя. К сожалению, это не распространяется на концентрированные растворы, в которых коэффициенты активности отличаются от единицы. Измерение кислотности растворителя нужно как при работе с концентрированными растворами, так и со смесями растворителей. В случае кислых растворов с высокой диэлектрической проницаемостью используется функция кислотности Гаммета [66, 67]. Для любого растворителя, в том числе для смесей известного состава, эта величина, обозначаемая как H_0 , выражается уравнением

$$H_0 = pK_{\text{BH}^+_{\text{w}}} - \lg \frac{[\text{BH}]}{[\text{B}]}$$

Величину H_0 измеряют, используя «индикаторы»; ими служат слабые основания (В), которые в кислом растворителе частично превращаются в сопряженные кислоты BH^+ . К типичным индикаторам относятся *o*-нитроанилиниевый ион, pK в воде которого составляет $-0,29$, и 2,4-динитроанилиниевый ион, pK которого в воде равен $-4,53$. Отношение $[BH^+]/[B]$ измеряют для каждого данного растворителя по отношению к одному индикатору обычно с помощью спектрофотометрического метода. Затем, используя известное значение pK в воде (pK_{BH^+}) для этого индикатора, можно рассчитать величину H_0 для данной системы растворителя. Практически используют несколько индикаторов и берут среднее значение H_0 . Когда известно H_0 для данной системы растворителя, можно вычислить величины pK_a в этом растворителе для любой пары кислота — основание.

С функцией кислотности связана величина h_0 , определяемая отношением

$$h_0 = \frac{a_{H^+} f_I}{f_{H^+}}$$

где a_{H^+} — активность протона, а f_I и f_{H^+} — коэффициенты активности индикатора и сопряженной кислоты индикатора соответственно [68]. Связь H_0 и h_0 выражается уравнением

$$H_0 = -\lg h_0$$

Таким образом, величина H_0 аналогична pH , а величина h_0 аналогична $[H^+]$; действительно, в разбавленных водных растворах $H_0 = pH$.

Величина H_0 отражает способность системы растворителя отдавать протоны, но она применима только для кислых растворов с высокой диэлектрической проницаемостью, главным образом к смесям воды с такими кислотами, как азотная, серная, хлорная и т. п. Очевидно, что использование величины H_0 представляет ценность только в тех случаях, когда отношение f_I/f_{H^+} не зависит от природы основания (индикатора). Но это условие выполняется лишь тогда, когда основания структурно сходны, поэтому использование функции кислотности H_0 имеет известные ограничения. Даже при сравнении структурно сходных оснований наблюдается много отклонений [69]. Разработаны и другие шкалы кислотности [69а], среди них: шкала H_- для оснований с зарядом, равным -1 ; шкала H_R для арилкарбинолов [70], шкала $H_{R'}$ для арилолефинов и других молекул, сопряженные кислоты которых представляют собой устойчивые карбокатионы, не образующие водородных связей с растворителем [71], шкала H_C для оснований, протонирующих атом углерода [72], шкала H_E для алифатических сложных эфиров [73]

и шкала H_A для незамещенных амидов [74]. Совершенно ясно, что единой шкалы кислотности, применимой к сериям смесей растворителей безотносительно к используемому основанию, не существует [75].

Большинство функций кислотности применимы только к кислым растворам, однако известно несколько работ, посвященных сильно основным растворам. Так, функцию кислотности H_- , применяемую к растворам сильных кислот, можно использовать также для растворов сильных оснований с зарядом, равным -1 ; в этом случае она служит мерой способности растворителей отрывать протон от нейтральной кислоты ВІІ [76].

Другой подход к проблеме оценки кислотности был предложен Баннетом и Олсеном [77], которые вывели уравнение

$$\lg \frac{[\text{SH}^+]}{[\text{S}]} + H_0 = \phi (H_0 + \lg [\text{H}^+]) + pK_{\text{SH}^+}$$

где S — основание, которое протонируется кислым растворителем. Таким образом, наклон графика зависимости $\lg ([\text{SH}^+]/[\text{S}]) + H_0$ от $H_0 + \lg [\text{H}^+]$ есть параметр ϕ , тогда как точка пересечения соответствует величине pK_a кислоты SH^+ (по отношению к бесконечному разбавлению в воде). Величина ϕ характеризует ответную реакцию равновесия $S + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{SH}^+$ на изменение концентрации кислоты. Отрицательное значение ϕ указывает на то, что с увеличением концентрации кислоты логарифм отношения $[\text{SH}^+]/[\text{S}]$ растет быстрее, чем величина $-H_0$; положительное значение ϕ указывает на обратную ситуацию. Приведенное выше уравнение Баннета — Олсена представляет собой линейное соотношение свободных энергий (разд. 9.3) применительно к равновесиям кислота — основание. Соответствующее уравнение, применимое к кинетическим данным, имеет вид

$$\lg k_\phi + H_0 = \phi (H_0 + \lg [\text{H}^+]) + \lg k_2^0$$

где k_ϕ — константа скорости псевдопервого порядка для реакции слабоосновного субстрата, протекающей в кислом растворе, а k_2^0 — константа скорости второго порядка при бесконечном разбавлении в воде. В этом случае величина ϕ характеризует отклик скорости реакции на изменение концентрации кислоты растворителя. Подход Баннета — Олсена был применен также к основным средам. При изучении девяти реакций в концентрированных растворах NaOMe не было обнаружено корреляции между скоростью реакции и H_- или стехиометрической концентрацией основания, однако скорости хорошо коррелировали с линейным соотношением свободных энергий, аналогичным приведенному выше [78].

Для реакций в умеренно концентрированных кислых растворах Баннет [79] предложил систему классификации другого

типа. Строится график зависимости $\lg k_{\phi} + H_0$ от $\lg a_{H_2O}$, где k_{ϕ} — константа скорости псевдопервого порядка для протонированных частиц, a_{H_2O} — активность воды. Большинство таких графиков линейны или почти линейны. Согласно концепции Баннета, по наклону прямой w можно судить о механизме реакции. Если значения w лежат между $-2,5$ и 0 , вода не участвует в лимитирующей стадии; при значениях w от $1,2$ до $3,3$ вода играет роль нуклеофила в лимитирующей стадии; если же значения w лежат в интервале от $3,3$ до 7 , вода служит переносчиком протона. Эти правила справедливы для кислот, в которых протон связан с кислородом или азотом [80].

8.3. Кислотный и основной катализ [81]

Традиционное представление о том, что катализатор просто повышает скорость реакции, которая происходит и в его отсутствие, но только медленнее, оказывается несостоятельным для большинства реакций, катализируемых кислотой или основанием. В этих случаях в отсутствие по крайней мере некоторых катализаторов реакция вообще не происходит. Многие заблуждения в старых работах связаны с тем, что часто для реакции необходимы лишь следы катализатора. Катализатор участвует в самой существенной стадии реакции; чаще всего это первая стадия, заключающаяся в переносе протона между катализатором и субстратом.

Кислота или основание могут катализировать реакции двумя разными путями; речь идет об *общем* и *специфическом катализе*. Если скорость катализируемой кислотой реакции в растворителе S пропорциональна величине $[SH^+]$, говорят, что имеет место *специфический кислотный катализ*, а кислотой является SH^+ . Кислота, вводимая в растворитель, может быть сильнее или слабее, чем SH^+ , но скорость пропорциональна только величине $[SH^+]$, соответствующей действительной концентрации SH^+ в растворе (выведенной из равновесия $S + HA \rightleftharpoons SH^+ + A^-$). Природа кислоты HA не имеет значения, за исключением тех случаев, когда она определяет положение равновесия и отсюда величину $[SH^+]$. Большинство измерений было проведено в воде, где SH^+ служит молекула H_3O^+ .

В случае *общего кислотного катализа* скорость реакции возрастает не только при увеличении концентрации SH^+ , но и при увеличении концентрации других кислот (например, фенолов или карбоновых кислот в воде). Эти и другие кислоты повышают скорость реакции даже тогда, когда $[SH^+]$ остается постоянной. При катализе такого типа самые сильные кислоты оказывают наибольшее каталитическое действие; так, в приведенном примере повышение концентрации фенола катализирует

реакцию в гораздо меньшей степени, чем соответствующее повышение концентрации H_3O^+ . Соотношение между силой кислоты для катализатора и его каталитической способностью выражается *каталитическим уравнением Брёнстеда* [82]

$$\lg k = \alpha \lg K_a + C$$

где k — константа скорости реакции, катализируемой кислотой с константой ионизации K_a . В соответствии с этим уравнением график зависимости $\lg k$ от $\lg K_a$ для катализа данной реакции рядом кислот должен представлять собой прямую с наклоном α и пересечением C . Во многих случаях действительно получаются прямые линии, но при сравнении кислот различных типов наблюдаются отклонения от линейной зависимости. Например, в ряду замещенных фенолов соблюдается линейная зависимость, но она нарушается, если в состав сравниваемых молекул кислот кроме фенолов входят карбоновые кислоты. Уравнение Брёнстеда является еще одним видом линейного соотношения свободных энергий (разд. 9.3).

Аналогичным образом различают *общий* и *специфический* (S^- из кислого растворителя SH) *основной катализ*. Уравнение Брёнстеда для основного катализа имеет вид

$$\lg k = \beta \lg K_b + C$$

Данные о том, имеет ли место общий или специфический катализ, дают информацию о механизме реакции. Любую реакцию, катализируемую кислотой, можно изобразить схемой



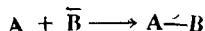
Если наблюдается только специфический катализ кислотой SH^+ , стадия 1 должна быть быстрой, а стадия 2 — лимитирующей, поскольку между A и наиболее сильной кислотой, присутствующей в растворе, а именно SH^+ , быстро устанавливается равновесие. В то же время, если более быстрой является стадия 2, равновесие не успевает установиться и лимитирующей должна быть стадия 1. На эту стадию влияют все присутствующие в системе кислоты, и скорость отражает их суммарный эффект (общий кислотный катализ). Общий кислотный катализ наблюдается также в тех случаях, когда медленной стадией является реакция комплекса с водородными связями $\text{A} \cdots \text{HB}$, поскольку каждый комплекс реагирует с основанием с разной скоростью. Аналогичным образом можно рассматривать общий и специфический основной катализ [83]. Дополнительную информацию можно получить из значений α и β в каталитических уравнениях

Брёнстеда, которые являются приблизительной мерой степени переноса протона в переходном состоянии. В большинстве случаев эти величины лежат в интервале от 1 до 0. Если значение α или β близко к 0, это обычно означает, что переходное состояние похоже на реагенты, т. е. степень переноса протона мала. При значениях α или β , близких 1, ситуация обратная, т. е. в переходном состоянии достигнут почти полный перенос протона. Однако известны примеры, когда эти обобщения не выполняются [84]. Как правило, в переходном состоянии протон расположен ближе к более слабому основанию.

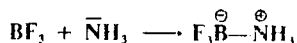
8.4. Кислоты и основания Льюиса.

Жесткие и мягкие кислоты и основания

Почти одновременно с Брёнстедом Льюис предложил более широкую теорию кислот и оснований. Согласно этой теории, основанием, как и в теории Брёнстеда, считается соединение с доступной парой электронов, либо неподеленной, либо находящейся на π -орбиталях. Однако *кислотой Льюиса* считается любая частица с вакантной орбиталью [85]. В кислотно-основной реакции Льюиса электронная пара основания образует ковалентную связь с вакантной орбиталью кислоты, что в общем виде можно выразить уравнением

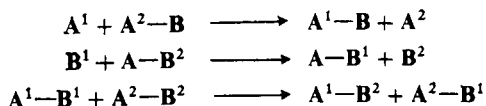


в котором заряды не показаны, так как они могут быть различными. Примером служит реакция



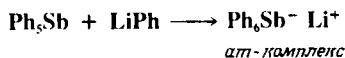
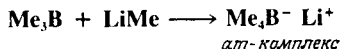
В представлении Брёнстеда кислота — это донор протона, а в представлении Льюиса сам протон является кислотой, так как он имеет вакантную орбиталь. В теории Льюиса кислота Брёнстеда становится соединением, которое даст настоящую кислоту. Преимущество теории Льюиса состоит в том, что с ее помощью можно коррелировать поведение гораздо большего числа процессов. Например, такие соединения, как $AlCl_3$ и BF_3 , являются кислотами Льюиса, поскольку, имея шесть электронов на внешней оболочке, они способны принять электронную пару. Соединения олова и серы, например $SnCl_4$ и SO_3 , имеют восемь электронов на внешней оболочке, но, поскольку эти элементы не относятся ко второму периоду периодической таблицы, они способны принять до десяти или двенадцати электронов. К кислотам Льюиса относятся также простые катионы, например Ag^+ . Для органической химии не очень характерны такие простые

реакции, как $A + \overline{B} \rightarrow A-B$, но к кислотно-основным реакциям Льюиса относятся многие типы реакций, распространенных в органической химии:

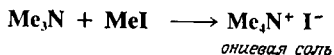


Действительно, все реакции, в которых ковалентная связь образуется в результате взаимодействия частицы, имеющей заполненную орбиталь, с частицей, имеющей вакантную орбиталь могут рассматриваться как кислотно-основные реакции Льюиса.

Если кислота Льюиса образует с основанием отрицательно заряженный ион, в котором центральный атом имеет валентность выше обычной, образующуюся соль называют *ат-комплексом* [86]. Примерами служат реакции:



Ат-комплексы аналогичны ониевым солям, образующимся с увеличением валентности основания Льюиса, например:



Что касается количественных измерений кислотности, то для кислот Льюиса их сделано намного меньше, чем для кислот Брэнстеда [87]. Для кислот Льюиса невозможно составить такую же простую таблицу, как табл. 8.1 для кислот Брэнстеда, так как их кислотность зависит от природы основания. Предложена качественная приблизительная последовательность кислотности для кислот Льюиса типа MX_n , где X — галоген или неорганический радикал: $BX_3 > AlX_3 > FeX_3 > GaX_3 > SbX_5 > SnX_4 > AsX_5 > ZnX_2 > HgX_2$.

Легкость протекания кислотно-основной реакции зависит, конечно, от силы кислоты и основания, но она зависит также и от другого свойства, называемого *жесткостью* или *мягкостью* кислоты или основания [88]. Это свойство нельзя точно измерить, его можно только качественно описать [88a]. Оно имеет следующие характеристики:

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

Жесткие основания. Атомы-доноры имеют высокую электроотрицательность и низкую поляризуемость; окисляются с трудом; валентные электроны удерживаются прочно.

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

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

По жесткости и мягкости кислоты и основания можно расположить в определенном порядке (приблизительно); например, мягкость оснований убывает в ряду $I^- > Br^- > Cl^- > F^-$ и в ряду $CH_3^- > NH_2^- > OH^- > F^-$. Однако, поскольку это свойство не имеет точного количественного выражения, целесообразнее разделить их на три группы: жесткие, мягкие и промежуточные (табл. 8.2) [89]. При такой классификации протон, участвующий во всех кислотно-основных реакциях Брэнстеда, относят к группе жестких кислот.

Таблица 8.2. Жесткие и мягкие кислоты и основания

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

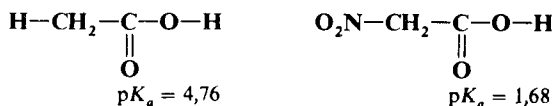
Разделив кислоты и основания по указанным группам, можно руководствоваться простым правилом: *жесткие кислоты преимущественно взаимодействуют с жесткими основаниями, а мягкие кислоты — с мягкими основаниями (принцип ЖМКО)*. Это правило не касается силы кислоты или основания, а говорит только о том, что комплекс А—В будет обладать дополнительной устойчивостью, если и А и В относятся оба к одной группе. Правило не имеет теоретической основы, а является обобщением, выведенным из экспериментальных данных [89а].

Один из примеров применения этого правила относится к комплексам алкенов или ароматических соединений с ионами металлов (разд. 3.1). Являясь мягкими основаниями, алкены и ароматические циклы должны преимущественно образовывать комплексы с мягкими кислотами, поэтому часто встречаются комплексы с Ag^+ , Pt^{2+} и Hg^{2+} , но очень редко с Na^+ , Mg^{2+} или Al^{3+} . Распространены также комплексы с хромом, но в них хром находится на низком или нулевом окислительном уровне (что делает его более мягкой кислотой) или связан еще с другими мягкими лигандами. Другие примеры действия принципа ЖМКО рассматриваются в т. 2, разд. 10.12.

8.5. Влияние строения на силу кислот и оснований [90]

Строение молекулы может оказывать самое различное влияние на ее кислотность или основность. Обычно в большинстве молекул одновременно действуют два или несколько эффектов, а также эффекты растворителя; поэтому очень трудно, а иногда невозможно сказать, какой вклад вносит каждый эффект в силу кислоты или основания. Особенно трудно интерпретировать небольшую разницу в кислотности или основности структурно сходных молекул; относить ее к какому-то конкретному эффекту следует с большой осторожностью.

1. *Эффект поля*. Этот эффект рассматривался в разд. 1.9. В качестве примера влияния эффекта поля на кислотность можно сравнить pK_a уксусной и нитроуксусной кислот:



Различие в строении этих молекул состоит лишь в том, что водород метильной группы замещен на группу NO_2 . Будучи сильным акцептором электронов, нитрогруппа оттягивает электронную плотность от отрицательно заряженной группы COO^- в анионе нитроуксусной кислоты, в результате чего эта

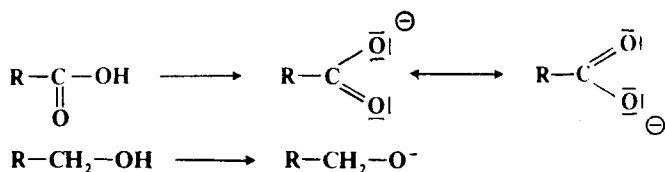
Таблица 8.3. Величины pK некоторых кислот [92]

Кислота	pK	Кислота	pK
$HCOOH$	3,77	$ClCH_2COOH$	2,86
CH_3COOH	4,76	$Cl_2CHCOOH$	1,29
CH_3CH_2COOH	4,88	Cl_3CCOOH	0,65
$CH_3(CH_2)_nCOOH$ (n — от 2 до 7)	4,82—4,95	O_2NCH_2COOH	1,68
$(CH_3)_2CHCOOH$	4,86	$(CH_3)_3N^+CH_2COOH$	1,83
$(CH_3)_3CCOOH$	5,05	$HOOCCH_2COOH$	2,83
FCH_2COOH	2,66	$PhCH_2COOH$	4,31
$ClCH_2COOH$	2,86	$OOCCH_2COOH$	5,69
$BrCH_2COOH$	2,86	O_3SCH_2COOH	4,05
ICH_2COOH	3,12	$HOCH_2COOH$	3,83
$ClCH_2CH_2CH_2COOH$	4,52	$H_2C=CHCH_2COOH$	4,35
$CH_3CHClCH_2COOH$	4,06		
$ClI_3CH_2CHClCOOH$	2,84		

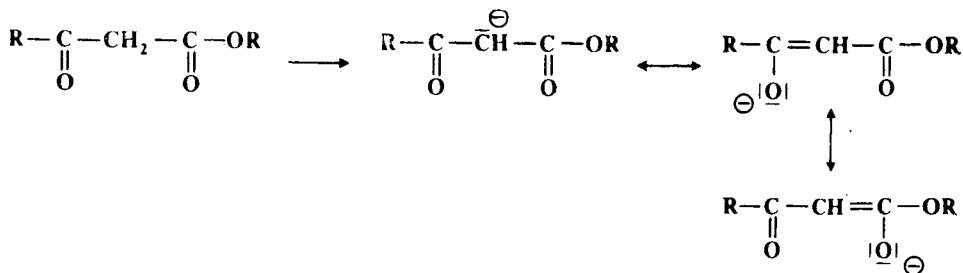
кислота оказывается почти в 1000 раз более сильной, чем уксусная кислота [90a]. Любой эффект, выражающийся в оттягивании электронов от отрицательно заряженного центра, является стабилизирующим, поскольку он размывает заряд и, следовательно, понижает электронную плотность. Таким образом, $-I$ -группы повышают кислотность незаряженных кислот, подобно уксусной, так как они оттягивают отрицательный заряд аниона. Однако $-I$ -группы повышают также кислотность любой кислоты независимо от того, заряжена она или нет. Например, если кислота имеет заряд, равный $+1$ (и ее сопряженное основание поэтому незаряжено), $-I$ -группа дестабилизирует положительно заряженный центр, повышая величину и концентрацию заряда; такая дестабилизация будет компенсироваться при потере протона. В общем случае можно утверждать, что *группы, оттягивающие электроны за счет эффекта поля, повышают кислотность и понижают основность, тогда как электронодонорные группы действуют в противоположном направлении*. Другим примером служит молекула $(C_6F_5)_3CH$, в которой имеются три сильные электроноакцепторные группы C_6F_5 и pK_a составляет 16 [91], что почти в 10^{15} раз превышает кислотность Ph_3CH с $pK_a=31,5$ (табл. 8.1). Величины pK_a для некоторых кислот приведены в табл. 8.3 [92]; по этим данным можно получить приближительное представление об эффекте поля. Так, на примере хлорзамещенных масляных кислот видно, как эффект поля

уменьшается с изменением расстояния между электроотрицательным заместителем и кислотной функцией. Следует, однако, помнить, что не только эффект поля вызывает наблюдаемые изменения кислотности, во многих случаях более важными могут оказаться эффекты растворителя (разд. 8.6) [93].

2. *Резонансные эффекты.* Резонанс, который стабилизирует основание, но не его сопряженную кислоту, повышает кислотность, и наоборот. Примером служит более высокая кислотность карбоновых кислот по сравнению со спиртами:



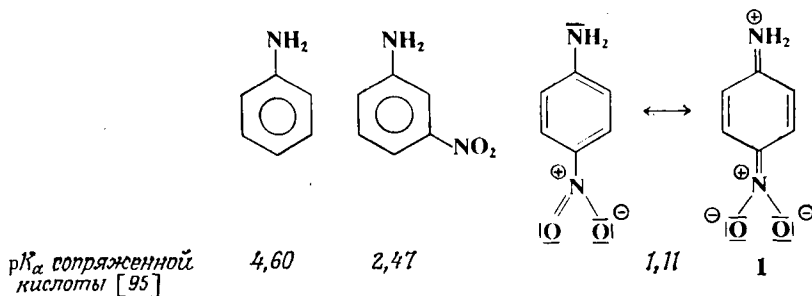
Ион RCOO^- стабилизирован резонансом в отличие от иона RCH_2O^- или молекулы RCOOH . Следует отметить, что ион RCOO^- стабилизирован не только за счет вклада двух эквивалентных канонических форм, но и за счет того, что отрицательный заряд распределен между двумя атомами кислорода и потому менее концентрирован, чем в RCH_2O^- . Такой же эффект наблюдается и в других соединениях, содержащих группы $\text{C}=\text{O}$ или $\text{C}\equiv\text{N}$. Так, кислотность амидов RCONH_2 выше, чем аминов RCH_2NH_2 , кислотность сложных эфиров $\text{RCH}_2\text{COOR}'$ выше, чем простых эфиров $\text{RCH}_2\text{CH}_2\text{OR}'$, а кислотность кетонов $\text{RCH}_2\text{COR}'$ выше, чем алканов $\text{RCH}_2\text{CH}_2\text{R}'$ (табл. 8.1). В случае молекул с двумя карбонильными группами при одном атоме углерода эффект увеличивается благодаря дополнительному резонансу и размазыванию заряда; например, сложные β -кетозиферы более кислые, чем простые кетоны или сложные эфиры (табл. 8.1).



Ярким примером рассматриваемого эффекта являются молекулы трицианометана $(\text{NC})_3\text{CH}$, $pK_a = -5$, и 2-(дицианоме-

тилен)-1,1,3,3-тетрацианопропена $(\text{NC})_2\text{C}=\text{C}[\text{CH}(\text{CN})_2]_2$, для которого величина pK_a первичной ионизации ниже $-8,5$, а вторичной равна $-2,5$.

Резонансные эффекты играют важную роль также для ароматических аминов. *м*-Нитроанилин — более слабое основание, чем анилин; этот факт можно было бы объяснить $-I$ -эффектом нитрогруппы, но *п*-нитроанилин — еще более слабое основание, хотя $-I$ -эффект для него должен быть меньше из-за большего расстояния. Понижение основности *п*-нитроанилина становится понятным при рассмотрении канонической формы **1**, вклад которой в резонансный гибрид [94] снижает электронную плотность неподеленной пары по срав-



нению с парой *м*-нитроанилина, для которого резонансная форма типа **1** невозможна. Понижение основности *пара*-замещенных ароматических аминов имеет две причины, и обе они вызваны одним и тем же эффектом: 1) неподеленная пара менее доступна для атаки протоном, 2) при образовании сопряженной кислоты резонансная стабилизация, обусловленная вкладом формы **1**, исчезает, поскольку электронная пара перестает быть неподеленной, а включается в связь с протоном. Аналогичным образом влияют заместители на кислотность фенолов.

Как правило, резонансные эффекты приводят к тем же результатам, что и эффекты поля: электроноакцепторные группы повышают кислотность и понижают основность, а электронодонорные группы оказывают противоположное действие. Оба эффекта вызывают перераспределение заряда, ведущее к повышению устойчивости.

3. *Корреляция с периодической системой элементов.* При сравнении кислот и оснований Брэнстеда, отличающихся положением элемента в периодической таблице, наблюдаются следующие закономерности.

а. При движении вдоль ряда периодической таблицы слева направо кислотность повышается, а основность понижается.

Таким образом, кислотность повышается в ряду $\text{CH}_4 < \text{NH}_3 < < \text{H}_2\text{O} < \text{HF}$, а основность уменьшается в ряду $\text{CH}_3^- > \text{NH}_2^- > > \text{OH}^- > \text{F}^-$. Такую закономерность можно объяснить увеличением электроотрицательности элементов при переходе от левой части таблицы к правой. Именно этот фактор обуславливает большую разницу в кислотности между карбоновыми кислотами, амидами и кетонами: $\text{RCOOH} \gg \text{RCONH}_2 \gg \text{RCOCH}_3$.

б. Кислотность повышается, а основность понижается при движении сверху вниз в группах периодической таблицы, несмотря на то, что электроотрицательность при этом уменьшается. Так, кислотность повышается в ряду $\text{HF} < \text{HCl} < < \text{HBr} < \text{HI}$ и $\text{H}_2\text{O} < \text{H}_2\text{S}$, а основность уменьшается в ряду $\text{NH}_3 > \text{PH}_3 > \text{AsH}_3$. Эта закономерность связана с увеличением размера элемента. Так, к примеру, F^- , намного меньший по размеру, чем I^- , гораздо сильнее притягивает протон, так как его отрицательный заряд, занимая меньший объем, является более концентрированным (кроме того, F^- гораздо более жесткое основание, чем I^- , и потому легче взаимодействует с жесткой кислотой, каковой является протон, (разд. 8.4). Это правило не всегда выполняется для положительно заряженных кислот. Так, порядок кислотности для гидридов элементов VIA группы имеет вид $\text{H}_2\text{O} < \text{H}_2\text{S} < \text{H}_2\text{Se}$, однако порядок кислотности положительно заряженных ионов обратный: $\text{H}_3\text{O}^+ > \text{H}_3\text{S}^+ > \text{H}_3\text{Se}^+$ [95a].

Закономерности изменения кислотности Льюиса также связаны с положением элемента в периодической таблице; это видно из сравнения силы льюисовских кислот общей формулы MX_n [87].

в. Те кислоты, которым требуется только одна электронная пара для завершения валентной оболочки, оказываются более сильными, чем кислоты, которым для этого нужны две электронные пары. Так, GaCl_3 — более сильная кислота, чем ZnCl_2 . Это связано с относительно меньшим выигрышем энергии при соединении только одной из двух нужных электронных пар и с возникновением отрицательного заряда при присоединении двух электронных пар.

г. При прочих равных условиях кислотность MX_n уменьшается с увеличением размера элемента, т. е. при движении сверху вниз по периодической таблице, так как притяжение между положительным ядром и входящей электронной парой ослабевает. Так, BCl_3 — более сильная кислота, чем AlCl_3 [96].

4. *Статистические эффекты.* В случае симметричных двух-основных кислот константа первичной диссоциации вдвое больше ожидаемой, поскольку имеются два эквивалентных атома водорода, способных к ионизации; константа же

вторичной диссоциации только наполовину больше ожидаемой, так как сопряженное основание может акцептировать протон по двум эквивалентным положениям. Таким образом, отношение K_1/K_2 должно равняться 4; приблизительно такая величина наблюдается для дикарбоновых кислот, в молекулах которых две кислотные функции достаточно удалены друг от друга. Аналогичные аргументы справедливы и для молекул с двумя эквивалентными основными группами [97].

5. *Водородная связь*. На силу кислот или оснований могут оказывать большое влияние внутримолекулярные водородные связи. Например, величина pK *о*-гидроксibenзойной кислоты составляет 2,98, тогда как для *пара*-изомера она равна 4,58. Такая разница объясняется тем, что внутримолекулярная водородная связь между группами OH и COO⁻ сопряженного основания *орто*-изомера стабилизирует его и тем самым вызывает повышение кислотности.

6. *Пространственные эффекты*. [98]. Прямые стерические затруднения редко встречаются при переносе протона, поскольку сам протон очень мал. Стерические эффекты гораздо более выражены в кислотно-основных реакциях Льюиса с участием кислот больших размеров. При варьировании размеров кислот были наглядно продемонстрированы изменения порядка основности. В табл. 8.4 показано изменение силы оснований для простых аминов при сравнении с кислотами разных размеров [99]. Из этих данных видно, что при использовании кислот достаточно больших размеров обычный порядок основности аминов (по отношению к протону) может измениться на обратный. Напряжение, вызываемое образованием ковалентной связи между двумя атомами, каждый из которых имеет три объемных заместителя, называют *лицевым* (face) *напряжением*, или *F-напряжением*.

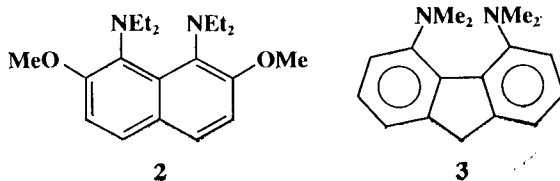
Стерические эффекты могут влиять на кислотность или основность не прямо, а посредством резонанса (разд. 2.6). Например, *о*-трет-бутилбензойная кислота почти в 10 раз

Таблица 8.4. Увеличение силы оснований по отношению к некоторым эталонным кислотам [100]

Сила оснований возрастает сверху вниз	Эталонная кислота		
	H ⁺ или BMe ₃	BMe ₃	B(CMe ₃) ₃
↓	NH ₃ Me ₃ N MeNH ₂ Me ₂ NH	Et ₃ N NH ₃ Et ₂ NH EtNH ₂	Me ₃ N Et ₃ N Me ₂ NH Et ₂ NH NH ₃ EtNH ₂ MeNH ₂ NH ₃

сильнее *пара*-изомера, благодаря тому что карбоксильная группа выталкивается из плоскости соседней *трет*-бутильной группой. В конечном счете все *орто*-бензойные кислоты сильнее соответствующих *пара*-изомеров независимо от того, являются ли заместители в кольце электронодонорными или электроноакцепторными.

Стерические эффекты могут быть вызваны также напряжением других типов. 1,8-*бис*-(Диэтиламино)-2,7-диметокси-нафталин (2) — исключительно сильное основание в ряду третичных аминов (pK_a сопряженной кислоты равно 16,3 по сравнению с pK_a N,N-диметиланилина, равным 5,1), но перенос протона от атома азота и к нему происходит настолько медленно, что за этим процессом можно следить с помощью УФ-спектрофотометра [101]. Значительное напряжение в молекуле 2 вызвано тем, что неподеленные электронные пары атомов азота вынуждены находиться рядом друг с другом. При протонировании напряжение ослабевает, так как одна из неподеленных пар образует связь с водородом, который в свою очередь образует водородную связь со второй неподеленной парой. Аналогичный эффект наблюдается в 4,5-*бис*-(диметиламино)флуорене (3) [101a].



7. *Гибридизация.* Поскольку энергия *s*-орбитали ниже энергии *p*-орбитали, то чем больший *s*-характер будут иметь гибридная орбиталь, тем ниже будет ее энергия. Отсюда следует, что карбанион при *sp*-углеродном атоме должен быть более устойчив, чем карбанион при *sp*²-углероде. Так, HC≡C⁻, неподеленная пара в котором имеет больший *s*-характер, чем в CH₂=CH⁻ или CH₃CH₂⁻ (гибридизация *sp*, *sp*² и *sp*³ соответственно), — намного более слабое основание, чем другие два аниона. Этим объясняется относительно высокая кислотность ацетиленов и HCN. Другим примером служат спирты и простые эфиры, где неподеленная электронная пара кислорода имеет *sp*³-гибридизацию; они являются более сильными основаниями, чем карбонильные соединения, в которых неподеленная пара имеет гибридизацию *sp*² (табл. 8.1).

8.6. Влияние среды на силу кислот и оснований

На кислотность или основность оказывают влияние не только структурные особенности молекул; одно и то же соединение может менять свои кислотно-основные свойства при перемене условий. О влиянии температуры уже говорилось в разд. 8.1. Еще более важны эффекты растворителя, заключающиеся в различной сольватации, вызывающей часто очень значительные изменения силы кислоты или основания [102]. Если основание сольватируется в большей степени, чем его сопряженная кислота, его устойчивость по сравнению с сопряженной кислотой повышается. Как видно из табл. 8.4, метиламин по отношению к протону, т. е. в отсутствие стерических эффектов, — более сильное основание, чем аммиак, а диметиламин — еще более сильное основание [103]. Это легко понять, если допустить, что метильные группы являются электронодонорными. Однако триметиламин, который должен был бы быть еще более сильным основанием, в действительности более слабое основание, чем диметиламин и метиламин. Это кажущееся аномальным явление можно объяснить различной гидратацией [104]. Молекула NH_4^+ благодаря наличию положительного заряда намного лучше гидратирована (за счет образования водородных связей с молекулами воды), чем молекула NH_3 [105]. Установлено, что в результате этого эффекта сила основания в случае аммиака повышается на 11 единиц pK [106]. При замещении водорода метильными группами это различие в гидратации становится меньше [107], и разница в силе основания для триметиламина составляет только 6 единиц pK [106]. Таким образом, имеет место действие двух эффектов в противоположном направлении: за счет эффекта поля основность повышается при увеличении числа метильных групп, а за счет эффекта гидратации она уменьшается. Если два эффекта суммируются, самым сильным основанием оказывается диметиламин, а самым слабым — аммиак. В случае электронодонорных алкильных групп следует ожидать, что в газовой фазе [108], где эффекты сольватации отсутствуют, основность аминов по отношению к протону будет уменьшаться в ряду $\text{R}_3\text{N} > \text{R}_2\text{NH} > \text{RNH}_2 > \text{NH}_3$; этот порядок получил экспериментальное подтверждение для $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{Pr}$ [109]. В газовой фазе анилин также является более сильным основанием, чем аммиак [110], так что его намного более низкая основность в водных растворах (pK_a для PhNH_3^+ составляет 4,60 по сравнению с $pK_a = 9,24$ для NH_4^+ в воде) вызвана аналогичными эффектами сольватации, а не резонансом или эффектами поля электроноакцепторной фенильной группы, как принято было считать. Точно так же пиридин [111] и пиррол [112] намного менее основны,

чем аммиак в водных растворах (пиррол в водном растворе вообще нейтрален), но *более* основны в газовой фазе. Эти примеры наглядно показывают, какую осторожность следует проявлять, связывая относительную кислотность или основность с каким-нибудь конкретным эффектом.

Порядок *кислотности* простых спиртов в газовой фазе полностью противоположен порядку в водных растворах. Если в растворе кислотность уменьшается в ряду $\text{H}_2\text{O} > \text{MeCH}_2\text{OH} > \text{Me}_2\text{CHOH} > \text{Me}_3\text{COH}$, то в газовой фазе она в том же ряду увеличивается [113]. Объяснить такое различие снова помогают эффекты сольватации. Сравним два крайних случая, H_2O и Me_3COH ; очевидно, что ион OH^- очень хорошо сольватируется водой, тогда как ион Me_3CO^- , гораздо более объемный, сольватирован намного слабее, так как молекулы воды не могут близко подойти к его атому кислорода. Поэтому в жидкой фазе молекула H_2O легко отдает протон. В отсутствие эффектов растворителя проявляется истинная кислотность, присущая данному соединению, и Me_3COH является более сильной кислотой, чем H_2O . Эти данные показывают, что простые алкильные группы нельзя рассматривать просто как электронодонорные. Если метильная группа электронодонорная, Me_3COH по природе своей должен быть более слабой кислотой, чем H_2O , а в действительности это более сильная кислота. Причина заключается в том, что в этом, как и в других сходных случаях, алкильные группы могут быть электронодонорными, если они связаны с ненасыщенной системой, а в других системах они могут либо вообще не проявлять эффекта, либо быть электроноакцепторными. Порядок истинной кислотности спиртов и основности аминов в газовой фазе объясняется тем, что алкильные группы благодаря своей поляризуемости могут нести как положительный, так и отрицательный заряд [115]. Расчетные данные свидетельствуют о том, что даже в случае спиртов обычные эффекты поля алкильных групп продолжают действовать, но они подавляются более выраженными эффектами поляризации [116]. Для кислотно-основных реакций в газовой фазе влияние поляризации на анионные центры играет решающую роль [117].

Проведение реакций с ионами, сольватированными в газовой фазе, показало, что сольватирование даже одной молекулой растворителя может существенно менять основность [118].

Важной стороной эффектов растворителя является ориентация молекул растворителя в процессах превращения кислоты в сопряженное основание и основания в сопряженную кислоту. Рассмотрим, к примеру, превращение кислоты RCOOH в сопряженное основание RCOO^- в водном растворе. Образуя водородные связи, молекулы растворителя располагаются вокруг

Таблица 8.5. Термодинамические величины для ионизации уксусной и хлоруксусных кислот в воде при 25 °C [120]

Кислота	pK_a	ΔG , ккал/моль	ΔH , ккал/моль	$T\Delta S$, ккал/моль
CH_3COOH	4,76	+ 6,5	-0,1	-6,6
$ClCH_2COOH$	2,86	+3,9	-1,1	-5,0
Cl_2CCOOH	0,65	+ 0,9	+ 1,5	+0,6

группы COO^- гораздо более упорядоченным образом, чем вокруг группы $COOH$ (благодаря более сильному притяжению к отрицательному заряду), что приводит к значительному уменьшению энтропии. Термодинамические измерения показывают, что в случае простых алифатических и галогенозамещенных алифатических кислот в водных растворах при комнатной температуре вклад энтропии ($T\Delta S$) в изменение свободной энергии ΔG обычно намного больше вклада энтальпии ΔH [119]. Два примера приведены в табл. 8.5 [120]. Поэтому эффекты резонанса и эффекты поля функциональных групп по-разному влияют на кислотность $RCOOH$. Они влияют на энтальпию (электроноакцепторные группы повышают кислотность, стабилизируя $RCOO^-$ за счет перераспределения заряда), но одновременно оказывают влияние и на энтропию (понижая заряд на группе COO^- и меняя распределение электронной плотности в группе $COOH$, электроноакцепторные группы изменяют ориентацию молекул растворителя как вокруг кислоты, так и вокруг иона, изменяя тем самым величину ΔS).

Из данных табл. 8.5 видно, что повышение силы кислоты в $ClCH_2COOH$ за счет введения хлора в большей мере связано с изменением энтропии и в меньшей мере с изменением энтальпии. Еще более наглядным примером служит трихлоруксусная кислота, которая почти в 10 000 раз сильнее уксусной, но которая должна быть более слабой кислотой, если бы на изменение свободной энергии влияло только изменение энтальпии (табл. 8.5). В этом случае столь огромная разница в кислотности связана с очень большим изменением энтропии. Поскольку благодаря эффекту поля составляющая отрицательный заряд электронная пара в Cl_3CCOO^- размазывается по всей молекуле, притяжение молекул растворителя к этому иону намного слабее, чем к иону CH_3COO^- , в результате чего они обладают большей свободой и, следовательно, большей энтропией. Известны и другие примеры карбоновых кислот, в которых эффекты энтальпии и энтропии действуют в противоположных направлениях, однако, как правило, независимо от того,

действуют ли эффекты в одном и том же или в разных направлениях, более важным оказывается влияние изменения энтропии.

Кислотность или основность может также меняться при переходе от протонных растворителей к апротонным, поскольку при этом меняется характер сольватации анионов (понятно, что в апротонном растворителе невозможно образование водородных связей) [121]. Этот эффект может быть очень резко выражен; так, в диметилформамиде пикриновая кислота сильнее, чем HBr [122], хотя в воде HBr намного сильнее. Подобное явление может быть связано с размерами ионов: большой ион $(\text{O}_2\text{N})_3\text{C}_6\text{H}_2\text{O}^-$ лучше сольватируется молекулами диметилформамида, чем маленький ион Br^- , тогда как в протонном растворителе, например в воде, Br^- лучше сольватируется маленьким неэкранированным протоном [123]. Кислотность или основность может меняться даже при переходе от одного апротонного растворителя к другому. Например, по отношению к 2,4-динитрофенолу порядок силы оснований имеет вид: $\text{Bu}_3\text{N} > \text{Bu}_2\text{NH} > \text{BuNH}_2$ в хлорбензоле, $\text{Bu}_2\text{NH} > \text{Bu}_3\text{N} > \text{BuNH}_2$ в бензоле и $\text{Bu}_2\text{NH} > \text{BuNH}_2 > \text{Bu}_3\text{N}$ в дибутиловом эфире [124]. На кислотность или основность оказывает также влияние ионная сила растворителя, так как в зависимости от нее меняются коэффициенты активности.

Таким образом, сольватация может оказывать сильное воздействие на кислотность и основность. В газовой фазе проявляется действие эффектов, рассмотренных в предыдущем разделе, главным образом резонансных и эффектов поля, и на них не накладываются эффекты сольватации. Как мы уже видели, электроноакцепторные группы обычно повышают кислотность и понижают основность, а электронодонорные группы вызывают противоположные изменения. В растворах, особенно в водных, эти эффекты еще продолжают действовать (именно поэтому величины pK в табл. 8.3 хорошо коррелируют с резонансными эффектами и эффектами поля), но, как правило, они значительно ослабевают, а иногда становятся обратными [93].

ЛИТЕРАТУРА И ПРИМЕЧАНИЯ

1. См. монографии: *Bell*, *The Proton in Chemistry*, 2nd ed., Cornell University Press, Ithaca, N. Y., 1973 (есть русский перевод: *Белл Р. П.* Протон в химии. Пер. с англ.— М.: Мир, 1977); *Finston, Rychman*, *A New View of Current Acid-Based Theories*, Wiley, New York, 1982. См. также обзор: *Gillespie*, in: *Olah, Friedel—Crafts and Related Reactions*, vol. 1, pp. 169—199, Interscience, New York, 1963.
2. Историческое развитие теории кислот и оснований обсуждается в работах: *Bell*, *Q. Rev., Chem. Soc.*, 1, 113—125 (1947); *Bell*, *The Proton in Chemistry*, 1st ed., pp. 7—17, Cornell University Press, Ithaca, N. Y., 1959.

3. В большинстве кислотно-основных реакций равновесие устанавливается очень быстро; так, скорость переноса протона между атомами кислорода и (или) азота с простой связью обычно контролируется диффузией. Однако в некоторых случаях процесс переноса медленный (особенно когда протон отрывается от атома углерода), и, чтобы система пришла в состояние равновесия, требуется определенное время.
4. Приведенная в табл. 8.1 термодинамическая шкала кислотности применима только к положениям равновесия. Различия между термодинамической и кинетической кислотностью см. в разд. 5.5.
5. Методы определения величин pK_a рассматриваются в обзоре: *Cookson*, *Chem. Rev.*, **74**, 5—28 (1974).
6. *Kolthoff, Bruckenstein*, in: *Kolthoff, Elving, Treatise on Analytical Chemistry*, vol. 1, pp. 475—542, Interscience, New York, 1959.
7. Органические соединения, протонированные по кислороду, азоту или сере, рассматриваются в обзорах: *Olah, White, O'Brien*, *Chem. Rev.*, **70**, 561—591 (1970); *Olah, White, O'Brien*, in: *Olah, Schleyer, Carbonium Ions*, vol. 4, pp. 1697—1781, Wiley, New York, 1973.
8. *Rochester*, *Acidity Functions*, Academic Press, New York, 1970. Основность таких соединений обсуждается в работе: *Liler*, *Reaction Mechanisms in Sulfuric Acid*, pp. 118—139, Academic Press, New York, 1971.
9. Очень слабым кислотам посвящена монография: *Реутов, Белецкая, Бутин*. СН-кислоты.— М.: Наука, 1980. См. также обсуждение в работах: *Cram*, *Fundamentals of Carbanion Chemistry*, pp. 1—45, Academic Press, New York, 1965 (есть русский перевод: *Крам Д.* Основы химии карбанионов. Пер. с англ.— М.: Мир, 1967); *Streitwieser, Hammons*, *Prog. Phys. Org. Chem.*, **3**, 41—80 (1965).
10. Методы измерения кислотности СН-кислот рассматриваются в работах: *Jones*, *Q. Rev., Chem. Soc.*, **25**, 365—378 (1971); *Fischer, Rewicki*, *Prog. Org. Chem.*, **7**, 116—161 (1968); *Реутов, Белецкая, Бутин*, [9], гл. 1 (первый вариант этой главы был опубликован в журнале: *Усп. хим.*, 1974, **43**, с. 35—63). См. также работу [5]. Кислотности СН-кислот посвящены также обзоры: *Buncel, Durst*, *Comprehensive Carbanion Chemistry*, pt. A, Elsevier, New York, 1980; *Pellerite, Brauman*, p. 55—96 (в газовой фазе); *Streitwieser, Juaristi, Nebenzahl*, pp. 323—381.
11. *Gillespie*, *Acc. Chem. Res.*, **1**, 202—209 (1968).
12. Речь идет о равновесных реакциях; правило подразумевает, что в положении равновесия преобладает более слабая кислота. Однако это нужно принимать во внимание только в тех случаях, когда кислота и основание расположены близко друг к другу в таблице (в пределах двух единиц pK).
13. Здесь не представлялось возможным дать величины pK_a для индивидуальных соединений (за некоторыми исключениями), и приведенные данные относятся к средним значениям для функциональных групп. Сводная таблица величин pK для карбоновых и других кислот, а также аминов имеется в работе [37]. Данные для более чем 5500 органических кислот можно найти в работах: *Serjeant, Dempsey*, *Ionisation Constants of Organic Acids in Aqueous Solution*, Pergamon, New York, 1979; *Kortüm, Vogel, Andrussov*, *Dissociation Constants of Organic Acids in Aqueous Solution*, Butterworth, London, 1961. Указатель 1979 г. охватывает оба тома. В работе: *Kortüm, Vogel, Andrussov*, *Pure Appl. Chem.*, **1**, 190—536 (1960) приведены данные для 631 карбоновой кислоты и 110 фенолов; в работе [19] даются сотни значений для очень сильных кислот (очень слабых оснований). Величины pK для более чем 7000 аминов и других оснований содержатся в книге: *Perrin*, *Dissociation Constants of Organic Bases in Aqueous Solution*, Butterworth, London, 1965, Supplement, 1972, величины pK почти для 800 кислот и оснований включены в работу: *Collumeau*, *Bull. Soc. Chim. France*, 1968, 5087—5112; около

- 50 слабых кислот (с pK_a ниже 7) в диметилсульфоксиде охарактеризовано в работе: *Bordwell*, *Pure Appl. Chem.*, **49**, 963—968 (1977). Данные по неорганическим кислотам и основаниям см.: *Perrin*, *Ionisation Constants of Inorganic Acids and Bases in Aqueous Solution*, 2nd ed., Pergamon, New York, 1982; *Perrin*, *Pure Appl. Chem.*, **20**, 133—236 (1969).
14. *Deno*, *Turner*, *J. Org. Chem.*, **31**, 1969 (1966).
 15. *Lee*, *Cameron*, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 4724 (1971).
 16. В таблице показано, что кислоты, сложные эфиры и амиды протонированы по карбонильному кислороду. По этому вопросу имелись противоречивые мнения, однако в настоящее время указанное направление получило веские доказательства. См., например: *Katritzky*, *Jones*, *Chem. Ind. (London)*, 1961, 722; *Ottenheim*, *van Raayen*, *Smidt*, *Groenewege*, *Veerkamp*, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, **80**, 1211 (1961); *Stewart*, *Muenter*, *Can. J. Chem.*, **39**, 401 (1961); *Smith*, *Yates*, *Can. J. Chem.*, **50**, 771 (1972); *Benedetti*, *Di Blasio*, *Baine*, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1980**, 500; [7]; *Homer*, *Johnson*, in: *Zabicky*, *The Chemistry of Amides*, pp. 188—197, Interscience, New York, 1970. Альтернативные центры протонирования рассматриваются в обзоре: *Liler*, *Adv. Phys. Org. Chem.*, **11**, 267—392 (1975).
 17. В приведенную величину вносит вклад присутствующий обычно CO_2 . Соответствующая величина для чистой H_2CO_3 равна 3,9 [20].
 18. *Brouwer*, *van Doorn*, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, **91**, 895 (1972); *Gold*, *Laali*, *Morris*, *Zdunek*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1981**, 769; *Sommer*, *Canivet*, *Schwartz*, *Rimmelin*, *Nouveau J. Chim.*, **5**, 45 (1981).
 19. *Arnett*, *Prog. Phys. Org. Chem.*, **1**, 223—403 (1963), pp. 324—325.
 20. *Bell*, [1].
 21. *Deno*, *Wisotsky*, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 1735 (1963); *Deno*, *Gaugler*, *Wisotsky*, *J. Org. Chem.*, **31**, 1967 (1966).
 22. *Levy*, *Cargioli*, *Racela*, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 6238 (1970). См., однако, работу: *Brouwer*, *van Doorn*, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, **90**, 1010 (1971).
 23. *Arnett*, *Wu*, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 5660 (1960); *Koeberg-Telder*, *Lambrechts*, *Cerfontain*, *Recl.: J. R. Neth. Chem. Soc.*, **102**, 293 (1983).
 24. *Stewart*, *Granger*, *Can. J. Chem.*, **39**, 2508 (1961).
 25. *Yates*, *Stewart*, *Can. J. Chem.*, **37**, 664 (1959); *Stewart*, *Yates*, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 6355 (1958).
 26. *Lee*, *Can. J. Chem.*, **48**, 1919 (1970).
 27. *Cerfontain*, *Koeberg-Telder*, *Kruk*, *Tetrahedron Lett.*, **1975**, 3639.
 28. *Fischer*, *Grigor*, *Packer*, *Vaughan*, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 4208 (1961).
 29. *Arnett*, *Wu*, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 4999 (1960).
 30. *Boyd*, *J. Phys. Chem.*, **67**, 737 (1963).
 31. *Arnett*, *Quirk*, *Burke*, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 1260 (1970).
 32. *McTigue*, *Sime*, *Aust. J. Chem.*, **16**, 592 (1963).
 33. Бреслоу и сотр. сообщали значение 71, однако эта величина получена другим методом, и ее нельзя сравнивать с остальными данными табл. 8.1, см.: *Breslow*, *Goodin*, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 6076 (1976); *Breslow*, *Grant*, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 7745 (1977). Для сравнения более приемлема величина 53, см.: *Jaun*, *Schwarz*, *Breslow*, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 5741 (1980).
 34. *Tapuhi*, *Jencks*, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 5758 (1982).
 35. *Cox*, *Druet*, *Klausner*, *Modro*, *Wan*, *Yates*, *Can. J. Chem.*, **59**, 1568 (1981); *Grant*, *McTigue*, *Ward*, *Aust. J. Chem.*, **36**, 2211 (1983).
 36. *Bruckenstein*, *Kolthoff*, in: *Kolthoff*, *Elving*, *Treatise on Analytical Chemistry*, vol. 1, pt. 1, pp. 432—433, Interscience, New York, 1959.
 37. *Brown*, *McDaniel*, *Häflinger*, in: *Braude*, *Nachod*, *Determination of Organic Structures by Physical Methods*, vol. 1, pp. 567—662, Academic Press, New York, 1955.

38. *Pearson, Dillon*, J. Am. Chem. Soc., 75, 2439 (1953).
39. *Grampton*, in: Patai, The Chemistry of the Thiol Group, pt. 1, pp. 396—410, Wiley, New York, 1974.
40. *Rochester*, in: Patai, The Chemistry of the Hydroxyl Group, pt. 1, p. 374, Interscience, New York, 1971.
41. *Cram*, Chem. Eng. News, 41 (33), 94 (Aug. 19, 1963).
42. *Bowden, Stewart*, Tetrahedron, 21, 261 (1965).
43. *Hine, Philips, Maxwell*, J. Org. Chem., 35, 3943 (1970). См. также: *Ang, Lee*, Aust. J. Chem., 30, 521 (1977).
44. *Harned, Robinson*, Trans. Faraday Soc., 36, 973 (1940).
45. *Streitwieser, Nebenzahl*, J. Am. Chem. Soc., 98, 2188 (1976).
46. *Homer, Johnson*, [16], pp. 238—240.
47. *Reeve, Erikson, Aluotto*, Can. J. Chem., 57, 2747 (1979).
48. См. также: *Mackay, Bohme*, J. Am. Chem. Soc., 100, 327 (1978); *Olmstead, Margolin, Bordwell*, J. Org. Chem., 45, 3295 (1980).
49. *Guthrie, Cossar, Klym*, J. Am. Chem. Soc., 106, 1351 (1984).
50. *Streitwieser, Ciuffarin, Hammons*, J. Am. Chem. Soc., 89, 63 (1967).
51. *Streitwieser, Hollyhead, Pudjaatmaka, Owens, Kruger, Rubenstein, MacQuarrie, Brokaw, Chu, Niemeyer*, J. Am. Chem. Soc., 93, 5088 (1971).
52. *Cram*, [9], p. 19. См. также: *Dessy, Kitching, Psarras, Salinger, Chen, Chivers*, J. Am. Chem. Soc., 88, 460 (1966).
53. *Streitwieser, Hollyhead, Sonnichsen, Pudjaatmaka, Chang, Kruger*, J. Am. Chem. Soc., 93, 5096 (1971).
54. *Buncel, Menon*, J. Am. Chem. Soc., 99, 4457 (1977).
55. *Buncel, Menon*, J. Organomet. Chem., 141, 1 (1977).
56. *Streitwieser, Granger, Mares, Wolf*, J. Am. Chem. Soc., 95, 4257 (1973); *Streitwieser, Guibé*, J. Am. Chem. Soc., 100, 4532 (1978); *Algrim, Bares, Branca, Bordwell*, J. Org. Chem., 43, 5024 (1978).
57. *Boerth, Streitwieser*, J. Am. Chem. Soc., 103, 6443 (1981).
58. *Streitwieser, Scannon, Niemeyer*, J. Am. Chem. Soc., 94, 7936 (1972).
59. *Maskornick, Streitwieser*, Tetrahedron Lett., 1972, 1625; *Streitwieser, Boerth*, J. Am. Chem. Soc., 100, 755 (1978).
60. Эта величина рассчитана по результатам, данным в работе: *Streitwieser, Caldwell, Young*, J. Am. Chem. Soc., 91, 529 (1969).
61. Рассчитано по результатам, приведенным в работе: *Streitwieser, Taylor*, J. Chem. Soc. (D), 1970, 1248.
62. Эти величины основаны на данных работы [41], но исправлены в соответствии с новой шкалой, предложенной Стрейтвизером; см. также [56, 58, 59].
63. *Brauman, Blair*, J. Am. Chem. Soc., 92, 5986 (1970); *Bohme, Lee-Ruff, Young*, J. Am. Chem. Soc., 94, 4608, 5153 (1972).
64. *Gerrard, Macklen*, Chem. Rev., 59, 1105—1123 (1959). Другие примеры см. в работах: *Calder, Barton*, J. Chem. Educ., 48, 338 (1971); *Hambly*, Rev. Pure Appl. Chem., 15, 87—100 (1965), p. 88.
65. Более глубокое рассмотрение см. в работах: *Hammett*, Physical Organic Chemistry, 2nd ed., pp. 263—313, McGraw-Hill, New York, 1970 (есть русский перевод: *Гаммет Л.* Основы физической органической химии. Пер. с англ.— М.: Мир, 1972); *Jones*, Physical and Mechanistic Organic Chemistry, 2nd ed., pp. 83—93, Cambridge University Press, Cambridge, 1984; *Arnett, Scorrano*, Adv. Phys. Org. Chem., 13, 83—153 (1976); [6], pp. 485—499; *Deno*, Surv. Prog. Chem., 2, 155—187 (1964), pp. 169—178; *Arnett*, Prog. Phys. Org. Chem., 1, 223—403 (1963), pp. 233—258.
66. *Hammett, Deyrup*, J. Am. Chem. Soc., 54, 2721 (1932).
67. Функции кислотности рассматриваются в монографии: *Rochester*, [8]. См. также обзоры: [65]; *Cox, Yates*, Can. J. Chem., 61, 2225—2243 (1983); *Boyd*, in: Goetzee, Ritchie, Solute-Solvent Interactions, pp. 97—218,

- Marcel Dekker, New York, 1969; *Liler*, [8], pp. 26—58; *Винник*.— Усп. хим., 1966, 35, с. 1922—1952.
68. Коэффициенты активности индикаторов в растворах кислот рассматриваются в обзоре: *Yates, McClelland*, *Prog. Phys. Org. Chem.*, 11, 323—420 (1974).
 69. См., например: *Kresge, Barry, Charles, Chiang*, *J. Am. Chem. Soc.*, 84, 4343 (1962); *Katritzky, Waring, Yates*, *Tetrahedron*, 19, 465 (1963); *Arnett, Mach*, *J. Am. Chem. Soc.*, 86, 2671 (1964); *Jorgenson, Hartter*, *J. Am. Chem. Soc.*, 85, 878 (1963); *Kreevoy, Baughman*, *J. Am. Chem. Soc.*, 95, 8178 (1973); [31]. См. также обсуждение в работе: *Arnett*, [65], pp. 236—242.
 - 69a. Сводные таблицы значений кислотности в разных шкалах со ссылками на источники даны в работе: *Cox, Yates*, [67]. Уравнение, объединяющее большинство главных функций кислотности, приведено в статье: *Zalewski, Sarkice, Geltz*, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1983, 1059.
 70. *Deno, Jaruzelski, Schriesheim*, *J. Am. Chem. Soc.*, 77, 3044 (1955); *Deno, Berkheimer, Evans, Peterson*, *J. Am. Chem. Soc.*, 81, 2344 (1959).
 71. *Deno, Groves, Saines*, *J. Am. Chem. Soc.*, 81, 5790 (1959); *Deno, Groves, Jaruzelski, Lugasch*, *J. Am. Chem. Soc.*, 82, 4719 (1960).
 72. *Reagan*, *J. Am. Chem. Soc.*, 91, 5506 (1969).
 73. *Lee, Sadar*, *J. Am. Chem. Soc.*, 95, 2862 (1974).
 74. *Yates, Stevens, Katritzky*, *Can. J. Chem.*, 42, 1957 (1964); *Yates, Riordan*, *Can. J. Chem.*, 43, 2328 (1965); *Edward, Wong*, *Can. J. Chem.*, 55, 2492 (1977); *Liler, Marković*, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1982, 551.
 75. *Hammett*, [65], p. 278; *Rochester*, [8], p. 21.
 76. См. обзоры: *Rochester*, *Q. Rev., Chem. Soc.*, 20, 511—525 (1966); *Rochester*, [8], pp. 234—264; *Bowden*, *Chem. Rev.*, 66, 119—131 (1966) (последний обзор перепечатан в работе: *Goetzee, Ritchie*, [67], pp. 186—215).
 77. *Bunnett, Olsen*, *Can. J. Chem.*, 44, 1899, 1917 (1966); *Bunnett, McDonald, Olsen*, *J. Am. Chem. Soc.*, 96, 2855 (1974); *Lucchini, Modena, Scorrano, Cox, Yates*, *J. Am. Chem. Soc.*, 104, 1958 (1982).
 78. *More O'Ferrall*, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1972, 976.
 79. *Bunnett*, *J. Am. Chem. Soc.*, 83, 4956, 4968, 4973, 4978 (1961).
 80. Предложенный Баннетом критерий ω был подвергнут критике, см.: *Long, Bakule*, *J. Am. Chem. Soc.*, 85, 2313 (1963).
 81. См. обзоры: *Hammett*, [65], pp. 315—345; *Willi*, in: *Bamford, Tipper*, *Comprehensive Chemical Kinetics*, vol. 8, pp. 1—95, Elsevier, New York, 1977; *Jones*, [65], pp. 72—82; *Bell*, [1], pp. 159—193; *Jencks*, *Catalysis in Chemistry and Enzymology*, pp. 163—242, McGraw-Hill, New York, 1969 (есть русский перевод: *Дженкс В.* Катализ в химии и энзимологии. Пер. с англ.— М.: Мир, 1972); *Bender*, *Mechanisms of Homogeneous Catalysis from Protons to Proteins*, pp. 19—144, Wiley, New York, 1971.
 82. См. обзоры: *Klumpp*, *Reactivity in Organic Chemistry*, pp. 167—179, Wiley, New York, 1982; *Bell*, in: *Chapman, Shorter*, *Correlation Analysis in Chemistry: Recent Advances*, pp. 55—84, Plenum Press, 1978; *Kresge*, *Chem. Soc. Rev.*, 2, 475—503 (1973).
 83. Вопрос о том, когда следует ожидать общий, а когда специфический кислотный или основной катализ, обсуждается в работах: *Jencks*, *Acc. Chem. Res.*, 9, 425—432 (1976); *Stewart, Srinivasan*, *Acc. Chem. Res.*, 11, 271—277 (1978); *Gurthie*, *J. Am. Chem. Soc.*, 102, 5286 (1980).
 84. См., например: *Bordwell, Boyle*, *J. Am. Chem. Soc.*, 94, 3907 (1972); *Davies*, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1974, 1018; *Hanna, Jermini, Loewenschuss, Zollinger*, *J. Am. Chem. Soc.*, 96, 7222 (1974); *Agmon*, *J. Am. Chem. Soc.*, 102, 2164 (1980); *Pross*, *Tetrahedron Lett.*, 1983, 835.
 85. Теория кислот и оснований Льюиса излагается в монографии: *Jensen*, *The Lewis Acid-Base Concept*, Wiley, New York, 1980. Определение льюисовских кислот и оснований обсуждается в работе: *Jensen*, *Chem. Rev.*, 78, 1—22 (1978).

86. Ат-комплексы рассматриваются в обзоре: *Wittig*, Q. Rev., Chem. Soc., 20, 191—210 (1966).
87. Количественные характеристики кислотности Льюиса рассматриваются в обзорах: *Satchell*, *Saichell*, Q. Rev., Chem. Soc., 25, 171—199 (1971); Chem. Rev., 69, 251—278 (1969).
88. *Pearson*, J. Am. Chem. Soc., 85, 3533 (1963); Science, 151, 172; *Pearson*, *Songstad*, J. Am. Chem. Soc., 89, 1827 (1967). Этой концепции посвящена монография: *Ho*, Hard and Soft Acids and Bases Principle in Organic Chemistry, Academic Press, New York, 1977. См. также обзоры: *Ho*, J. Chem. Educ., 55, 355—360 (1978); Chem. Rev., 75, 1—20 (1975); *Pearson*, in: *Chapman*, *Shorter*, Advances in Linear Free-Energy Relationships, pp. 281—319, Plenum Press, New York, 1972; *Pearson*, Surv. Prog. Chem., 5, 1—52 (1969) [часть этой статьи, в слегка измененном виде, напечатана также в работе *Pearson*, J. Chem. Educ., 45, 581—587, 643—648 (1968)]; *Гарновский*, *Осипов*, *Булгаревич*.— Усп. хим., 1972, 41, с. 648—678; *Seyden-Penne*, Bull. Soc. Chim. France, 1968, 3871. См. также сборник статей: *Pearson*, Hard and Soft Acids and Bases, Dowden, Hutchinson, Ross, Stroudsberg, Pa., 1973.
- 88а. Тем не менее определено свойство, названное «абсолютной жесткостью», и составлена таблица величин абсолютной жесткости, см.: *Parr*, *Pearson*, J. Am. Chem. Soc., 105, 7512 (1983).
89. Перечень представляет собой часть более обширных данных из работы: *Pearson*, [88].
- 89а. Оба эти правила, а также сам принцип ЖМКО подвергались критике, см.: *Arbelot*, *Chanon*, Nouveau J. Chim., 7, 499 (1983).
90. См. монографию: *Hine*, Structural Effects on Equilibria in Organic Chemistry, Wiley, New York, 1975. См. обзоры: *Taft*, Prog. Phys. Org. Chem., 14, 247—350 (1983); *Bell*, [1], pp. 86—110; *Barlin*, *Perrin*, in: *Bentley*, *Kirby*, Elucidation of Organic Structures by Physical and Chemical Methods, 2nd ed. (vol. 4 of *Weissberger*, Techniques of Chemistry), pt. 1, pp. 611—676; Wiley, New York, 1972. См. также обсуждение в работах: *Bolton*, *Hepler*, Q. Rev., Chem. Soc., 25, 521—532 (1971); *Clark*, *Perrin*, Q. Rev., Chem. Soc., 18, 295—320 (1964); *Barlin*, *Perrin*, Q. Rev., Chem. Soc., 20, 75—101 (1966); *Thirot*, Bull. Soc. Chim. France, 1967, 3559; *Liler*, [8], pp. 59—144. Методы установления величин pK , включая аналогю, экстраполяцию и др., рассматриваются в монографии: *Perrin*, *Dempsey*, *Serjeant*, pK_a Prediction for Organic Acids and Bases, Chapman and Hall, London, 1981.
- 90а. Влияние NO_2 на повышение кислотности обсуждается в обзоре: *Lewis*, in: *Patai*, The Chemistry of Functional Groups, Supplement F, pt. 2, pp. 715—729, Wiley, New York, 1982.
91. *Filler*, *Wang*, Chem. Commun., 1968, 287.
92. Данные взяты из работы [37].
93. См. обсуждение в работах: *Edward*, J. Chem. Educ., 59, 354 (1982) *Schwartz*, J. Chem. Educ., 58, 778 (1981); [13].
94. См., однако, работу: *Lipkowitz*, J. Am. Chem. Soc., 104, 2647 (1982).
95. *Smith*, in: *Patai*, The Chemistry of the Amino Group, pp. 161—204, Interscience, New York, 1968.
- 95а. *Taft*, [90], pp. 250—254.
96. Следует отметить, что при переходе сверху вниз в группе периодической системы кислотность Льюиса *понижается*, тогда как кислотность Брёнстеда *повышается*. В этом нет никакого противоречия, если вспомнить, что в представлении Льюиса истинной кислотой во всех кислотах Брёнстеда является протон, т. е. все кислоты Брёнстеда одинаковы. При сравнении, скажем HI и HF в действительности сравнивают не различные кислоты Льюиса, а только легкость отдачи протона ионами I^- и F^- .

97. Обсуждаемый здесь эффект служит примером действия фактора симметрии; более подробное рассмотрение см. в работе: *Ebersson*, in: *Patai, The Chemistry of Carboxylic Acids and Esters*, pp. 211—293, Interscience, New York, 1969.
98. См. обзор: *Gold, Prog. Stereochem.*, **3**, 169—201 (1962).
99. *Brown, J. Am. Chem. Soc.*, **67**, 378, 1452 (1945); *Boranes in Organic Chemistry*, pp. 53—64, Cornell University Press, Ithaca, N. Y., 1972. См. также: *Brown, Krishnamurthy, Hubbard, J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 3343 (1978).
100. Порядок основности (по отношению к боранам в качестве эталонных кислот) установлен с помощью измерений давлений диссоциации.
101. *Alder, Goode, Miller, Hibbert, Hunte, Robbins, J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1978, 89. *Hibbert, Hunte, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1983, 1895.
- 101a. *Staab, Saupe, Krieger, Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **22**, 731 (1983) [*Angew. Chem.*, **95**, 748].
102. Эффекты растворителя рассматриваются в обзоре: *Дюмаев, Королев.*—*Усп. хим.*, 1980, **49**, с. 2065—2085.
103. Основность аминов обсуждается в обзоре [95].
104. *Trotman-Dickenson, J. Chem. Soc.*, 1949, 1293; *Pearson, J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 204 (1948); *Pearson, Williams, J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 258 (1954); *Hall, J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 5441 (1957); *Arnett, Jones, Taagepera, Henderson, Beauchamp, Holtz, Taft, J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 4724 (1972); *Aue, Webb, Bowers, J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 4726 (1972); **98**, 311, 318 (1976); *Mucci, Domain, Benoit, Can. J. Chem.*, **58**, 953 (1980).
105. Вопросы сольватации аммиака и аминов обсуждаются в работах: *Jones, Arnett, Prog. Phys. Org. Chem.*, **11**, 263—420 (1974); *Grunwald, Ralph. Acc. Chem. Res.*, **4**, 107—113 (1971).
106. *Condon, J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 4481, 4485 (1965).
107. По двум причинам: 1) алкильные группы слабо сольватируются молекулами воды и 2) сила водородных связей ионов BH^+ уменьшается с ростом основности В, см.: *Lau, Kebarle, Can. J. Chem.*, **59**, 151 (1981).
108. Кислотность и основность в газовой фазе рассматривается в обзорах: *Bohme*, in: *Patai, The Chemistry of Functional Groups, Supplement F*, pt. 2, pp. 731—762, Wiley, New York, 1982; *Bartmess, McIver*, in: *Bowers, Gas Phase Ion Chemistry*, vol. 2, pp. 88—121, Academic Press, New York, 1979; *Кабачник.*—*Усп. хим.*, 1979, **48**, с. 1523—1547; *Arnett, Acc. Chem. Res.*, **6**, 404—409 (1973). См. также таблицы кислотности и основности в газовой фазе в работах: *McMahon, Kebarle, J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 2222, 3399 (1977); *Wolf, Staley, Koppel, Taagepera, McIver, Beauchamp, Taft, J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 5417 (1977); *Cumming, Kebarle, J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 5818 (1977); **100**, 1835 (1978); *Can. J. Chem.*, **56**, 1 (1978); *Bartmess, Scott, McIver, J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 6046 (1979); *Fujio, McIver, Taft, J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 4017 (1981); *Lau, Nishizawa, Tse, Brown, Kebarle, J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 6291 (1981).
109. *Munson, J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 2332 (1965); *Brauman, Riveros, Blair, J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 3914 (1971); *Briggs, Yamdagni, Kebarle, J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 5128 (1972); *Aue, Webb, Bowers*, [104].
110. *Briggs, Yamdagni, Kebarle*, [109]; *Dzidic, J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 8333 (1972); *Ikuta, Kebarle, Can. J. Chem.*, **61**, 97 (1983).
111. *Taagepera, Henderson, Brownlee, Beauchamp, Holtz, Taft, J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 1369 (1972); *Taft, Taagepera, Summerhays, Mitsky, J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 3811 (1973); *Briggs, Yamdagni, Kebarle*, [109].
112. *Yamdagni, Kebarle, J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 3504 (1973).
113. *Baird, Can. J. Chem.*, **47**, 2306 (1969); *Brauman, Blair*, [63]; *Arnett, Small, McIver, Miller, J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 5638 (1974); *Blair, Iso-*

- lani, Riveros*, J. Am. Chem. Soc., **95**, 1057 (1973); *McIver, Scott, Riveros*, J. Am. Chem. Soc., **95**, 2706 (1973); *Boand, Houriet, Gaumann*, J. Am. Chem. Soc., **105**, 2203 (1983). См. также: *Graffeuil, Labarre, Leibovici*, J. Mol. Struct., **23**, 65 (1974). Аналогичная картина наблюдается для алкилтиолов: с увеличением размера группы кислотность в газовой фазе повышается, а в водном растворе понижается, см.: *Bartmess, McIver*, J. Am. Chem. Soc., **99**, 4163 (1977).
114. *Brauman, Blair*, J. Am. Chem. Soc., **93**, 4315 (1971); *Kwart, Takeshita*, J. Am. Chem. Soc., **86**, 1161 (1964); *Fort, Schleyer*, J. Am. Chem. Soc., **86**, 4194 (1964); *Holtz, Stock*, J. Am. Chem. Soc., **87**, 2404 (1965); *Laurie, Muenter*, J. Am. Chem. Soc., **88**, 2883 (1966).
115. *Brauman, Blair*, [63]; *Munson*, [109]; *Brauman, Riveros, Blair*, [109]; *Huheey*, J. Org. Chem., **36**, 204 (1971); *Radom*, Aust. J. Chem., **28**, 1, (1975); *Aitken, Bahl, Bomben, Gimzewski, Nolan, Thomas*, J. Am. Chem. Soc., **102**, 4873 (1980).
116. *Taft, Taagepera, Abboud, Wolf, DeFrees, Hehre, Bartmess, McIver*, J. Am. Chem. Soc., **100**, 7765 (1978).
117. *Bartmess, Scott, McIver*, J. Am. Chem. Soc., **101**, 6056 (1979).
118. *Bohme, Rakshit, Mackay*, J. Am. Chem. Soc., **104**, 1100 (1982).
119. *Bolton, Hepler*, [90]; [64].
120. *Bolton, Hepler*, [90], p. 529; *Hambly*, [64], p. 92.
121. См. обзор: *Parker*, Q. Rev., Chem. Soc., **16**, 163—187 (1962).
122. *Sears, Wolford, Dawson*, J. Electrochem. Soc., **103**, 633 (1956).
123. *Miller, Parker*, J. Am. Chem. Soc., **83**, 117 (1961).
124. *Bayles, Taylor*, J. Chem. Soc., **1961**, 417.

Влияние строения на реакционную способность

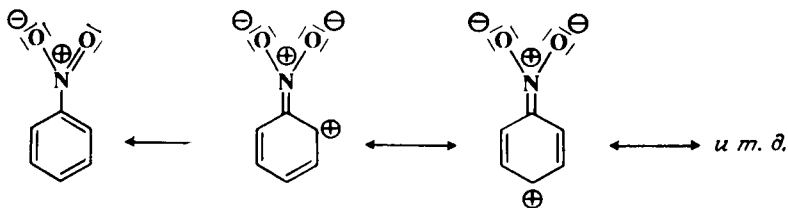
Уравнения реакций принято записывать с помощью формул. Например, при записи реакций карбоновых кислот пользуются формулой RCOOH ; при этом подразумевается, что все карбоновые кислоты вступают в данную реакцию. Поскольку для большинства соединений с определенной функциональной группой действительно характерны более или менее одинаковые реакции, эта практика себя оправдывает, и мы будем ей следовать в настоящей книге. Запись с помощью обобщенных формул позволяет классифицировать огромное число индивидуальных реакций и способствует как запоминанию, так и пониманию их. Без символа R органическая химия превратилась бы в непроходимую чашу фактов. Однако нужно иметь в виду, что данная функциональная группа, в какую бы молекулу она ни входила, не всегда реагирует одинаковым образом. На реакцию по функциональной группе влияет остальная часть молекулы. Это влияние может быть достаточно велико, для того чтобы полностью предотвратить реакцию или заставить ее идти в совершенно неожиданном направлении. Даже в случае одинаковых реакций двух соединений с одной и той же функциональной группой скорости и (или) положения равновесия обычно отличаются, иногда незначительно, иногда существенно, в зависимости от строения соединений. Наибольшие вариации можно ожидать при наличии в молекуле других функциональных групп.

При рассмотрении влияния строения на реакционную способность различают три главных фактора: эффект поля, резонансный (или мезомерный) эффект и пространственные эффекты [1]. В большинстве случаев действует не один, а два или все три эффекта, поэтому трудно сказать, в какой мере каждый из них увеличивает или уменьшает скорость реакции.

9.1. Резонансный эффект и эффект поля

Часто бывает особенно трудно разделить резонансный эффект и эффект поля; их нередко рассматривают вместе, называя *электронными эффектами* [2]. Эффекты поля обсуждались в разд. 1.9, где в табл. 1.3 приведены некоторые $+I$ - и $-I$ -группы. Что касается резонансного эффекта, в разд. 2.5 было показано, что распределение электронной плотности в анилине отличается от распределения, которое должно было бы быть при отсутствии резонансного взаимодействия между ароматическим кольцом и группой NH_2 . Аналогичный эффект проявляют большинство заместителей, имеющих неподеленную пару электронов на атоме, связанном с ненасыщенной системой: электронная плотность на этой группе меньше, а на ненасыщенной системе больше ожидаемой. О таких группах говорят, что они электронодонорные за счет резонансного эффекта $+M$ -группы. Не имеющие неподеленной пары алкильные группы относятся к $+M$ -группам, что, по-видимому, обусловлено гиперконъюгацией.

В то же время группы, содержащие электроотрицательный атом с кратными связями, непосредственно соединенный с ненасыщенной системой, являются $-M$ -группами. Для таких соединений можно написать канонические формы, в которых электроны перешли от ненасыщенной системы к $-M$ -группе, например:



В табл. 9.1 приведены некоторые $+M$ - и $-M$ -группы.

Резонансный эффект группы, будь она $+M$ или $-M$ -группой, проявляется только в том случае, если эта группа непосредственно связана с ненасыщенной системой, так что при объяснении, например, влияния группы CH_3O на реакционную способность карбоксила в молекуле $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ следует принимать во внимание только эффект группы CH_3O . Это один из способов разделения двух эффектов. В *n*-метоксибензойной кислоте необходимо рассматривать оба эффекта. Эффект поля действует через пространство, молекулы растворителя или δ -связи системы, тогда как резонансный эффект действует через

Таблица 9.1. Группы, проявляющие +М- и —М-эффекты (порядок перечисления не соответствует силе эффекта). Ароматические группы Ar могут проявлять оба эффекта

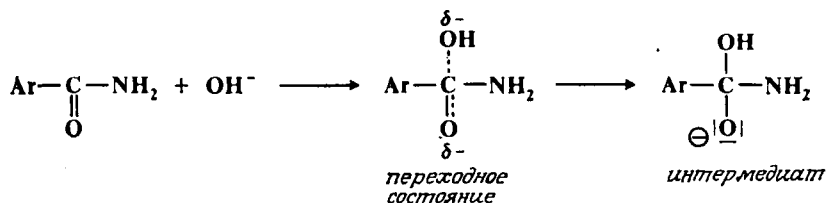
+М-группы		—М-группы	
O—	SR	NO ₂	CHO
S—	SH	CN	COR
NR ₂	Br	COOH	SO ₂ R
NHR	I	COOR	SO ₂ OR
NH ₂	Cl	CONH ₂	NO
NHCOR	F	CONHR	Ar
OR	R	CONR ₂	
OH	Ar		
OCOR			

π-электроны. Несмотря на то что термины «донорный» и «акцепторный» очень удобны (и мы будем ими пользоваться), следует еще раз подчеркнуть, что в действительности ни при резонансном эффекте, ни при эффекте поля никакие электроны не отдаются и не акцептируются. Результатом и того и другого эффекта является только то, что распределение электронной плотности отличается от того распределения, которое было бы в отсутствие этих эффектов (разд. 1.9 и 2.5).

Одно из обстоятельств, усложняющих изучение этих эффектов, состоит в том, что каждая группа в переходном состоянии может проявлять эффект, значительно больший или меньший, чем в нереагирующей молекуле. Рассмотрим в качестве примера молекулу C₆H₅CH₂Y, где Y — реакционный центр. При замещении одного из атомов водорода, например, в *пара*-положении, на группу X образуется соединение XC₆H₄CH₂Y, в котором электронная плотность вокруг группы CH₂ будет больше или меньше, чем в исходном соединении, в зависимости от того, какой эффект проявляет группа X, резонансный или поля. Если молекула вступает в реакцию, связь между CH₂ и Y начинает разрываться и в результате чего в зависимости от типа реакции CH₂ частично приобретает характер карбаниона, карбокатиона или свободного радикала. Электронодонорная способность группы X, очень слабо выраженная в нереагирующей молекуле, в ходе реакции может либо усиливаться, либо ослабевать. Некоторые группы X могут даже быть в одной реакции электронодонорными, а в другой — электроноакцепторными.

Следующий пример показывает характер влияния электронных эффектов (резонансного эффекта и эффекта поля) на реакционную способность. При щелочном гидролизе ароматиче-

ских амидов (т. 2, реакция 10-12) лимитирующей стадией является атака карбонильного углерода ионом гидроксила:



2

В переходном состоянии, имеющем структуру, промежуточную между исходным амидом 1 и интермедиатом 2, электронная плотность на карбонильном углероде повышается. Поэтому электроноакцепторные группы ($-I$ - или $-M$ -группы) в ароматическом кольце будут понижать свободную энергию переходного состояния (за счет размазывания отрицательного заряда). На свободную энергию исходного соединения 1 эти группы оказывают гораздо меньшее влияние. При понижении величины G в переходном состоянии по сравнению с исходным величина $\Delta G^\ddagger$ также понижается, а скорость реакции увеличивается (гл. 6). Электронодонорные группы ($+I$ - или $+M$ -группы) в ароматическом кольце должны, наоборот, уменьшать скорость реакции. Конечно, многие группы проявляют $-I$ - и $+M$ -эффекты, и в этих случаях не всегда можно предсказать, какой из этих эффектов будет преобладать.

9.2. Пространственные эффекты

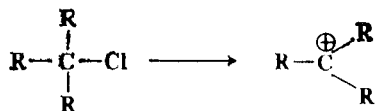
Иногда реакция происходит намного быстрее или намного медленнее, чем можно ожидать только на основании учета электронных эффектов. В таких случаях часто удается показать, что на скорость реакции влияют пространственные эффекты. В табл. 9.2 приведены относительные скорости этанолиза некоторых алкилгалогенидов, происходящего по механизму S_N2 (т. 2, разд. 10.1) [3]. Все исходные соединения относятся к первичным бромидам; разветвление углеродной цепи в двух последних соединениях имеется только при β -углеродном атоме, поэтому различие в эффектах поля должно быть невелико. Как видно из данных табл. 9.2, по мере увеличения разветвленности в β -положении скорость реакции уменьшается и достигает очень низких значений в случае неопентилбромида. Как известно, эта реакция заключается в атаке нуклеофилом со стороны, противоположной атому брома (т. 2, разд. 10.1).

Таблица 9.2. Относительная скорость реакций RBr с этанолом [3]

R	Относительная скорость
CH ₃	17,6
CH ₃ CH ₂	1
CH ₃ CH ₂ CH ₂	0,28
(CH ₃) ₂ CHCH ₂	0,030
(CH ₃) ₃ CCH ₂	4,2 · 10 ⁻⁶

Резкое понижение скорости может быть связано со *стерическим затруднением*, прямой преградой нуклеофильной атаке. Другим примером стерического затруднения служат 2,6-дизамещенные бензойные кислоты, которые с трудом поддаются этерификации независимо от того, проявляют ли заместители в положениях 2 и 6 резонансный эффект или эффект поля. Если же 2,6-дизамещенную бензойную кислоту удастся этерифицировать, полученный сложный эфир трудно гидролизовать.

Однако не все стерические эффекты понижают скорость реакций. При гидролизе RCl по механизму S_N1 (т. 2, разд. 10.2) первая стадия, являющаяся лимитирующей, заключается в ионизации алкилхлорида до карбокатиона:



При превращении алкилхлорида в карбокатион *sp*³-гибридизованный центральный атом углерода с валентными углами около 109,5° становится *sp*²-гибридизованным, для которого предпочтительны углы 120°. В случае третичных галогенидов три достаточно объемные алкильные группы, вынужденные располагаться под тетраэдрическим углом, будут теснить друг друга, создавая напряжение в молекуле (разд. 4.26). Напряжение подобного типа называют *тыльным*, или *В-напряжением* (back strain). При ионизации до карбокатиона это напряжение ослабевает.

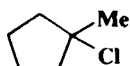
Следует ожидать, что скорость ионизации (а следовательно, и скорость сольволиза) тех молекул, в которых имеется В-напряжение, будет больше, чем при отсутствии такого напряжения; это подтверждается данными, приведенными в табл. 9.3 [5]. При замещении метильных групп на этильные в *трет*-бутилхлориде В-напряжение не возникает, скорость реакции незначительно и равномерно повышается с ростом числа этильных

Таблица 9.3. Скорости гидролиза третичных алкилхлоридов в 80 %-ном водном этаноле при 25 °C [5]

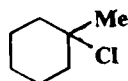
Галогенид	Скорость	Галогенид	Скорость
Me ₃ CCl	0,033	Et ₃ CCl	0,099
Me ₂ EtCCl	0,055	Me ₂ (<i>изо</i> -Pr)CCl	0,029
MeEt ₂ CCl	0,086	Me(<i>изо</i> -Pr) ₂ CCl	0,45

групп. Это повышение вызывается обычными эффектами поля и резонанса (гиперконъюгации). При замещении одной метильной группы на изопропильную большой разницы в скоростях реакции не наблюдается, но при введении второй изопропильной группы стерические затруднения становятся достаточно велики, чтобы вызвать В-напряжение, при этом скорость реакции повышается в 10 раз. При замещении третьей метильной группы на изопропильную скорость еще больше увеличивается. Повышение скорости сольволиза с увеличением В-напряжения наглядно демонстрируется на примере таких сильно стерически затрудненных молекул, как три-*трет*-бутилкарбинол, ди-*трет*-бутилнеопентилкарбинол, *трет*-бутилдинеопентилкарбинол и тринеопентилкарбинол; здесь скорости сольволиза нитробензоатов по сравнению с *трет*-бутилнитробензоатами увеличиваются в 13 000, 19 000, 68 000 и 560 раз соответственно [6].

Другим видом напряжения, которое может влиять на скорость реакций циклических соединений, является *внутреннее*, или *1-напряжение* (internal strain) [7]. Оно возникает в результате изменений напряжения в цикле при переходе от тетраэдрического углерода к тригональному и наоборот. Например, как упоминалось выше, при сольволизе алкилгалогенидов по механизму S_N1 валентные углы центрального атома углерода меняются от 109,5 до 120°. В случае 1-хлоро-1-метилциклопентана такое изменение очень выгодно, так как оно ослабляет напряжение, вызываемое заслонением (разд. 4.24); в результате это соединение подвергается сольволизу в 80 %-ном этаноле при 25 °C в 43,7 раза быстрее, чем эталонное соединение, *трет*-бутилхлорид [8]. Для соответствующего производного циклогексана, не имеющего заслоненной конформации (разд. 4.24), скорость сольволиза в 3 раза меньше, чем для *трет*-бутилхлорида.

трет-BuCl

43,7

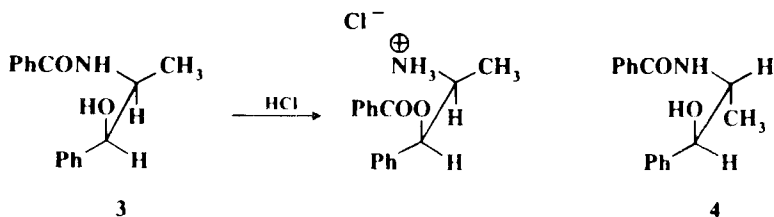


0,35

Относительные скорости 1,0
сольволиза

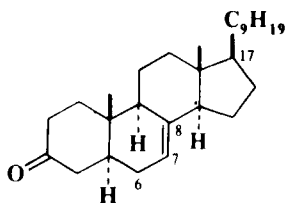
Причины столь малого различия скоростей в последнем случае неясны. При обратном изменении тригонального углерода на тетраэдрический наблюдаются соответствующие изменения в скоростях реакций. Так, реакции присоединения циклогексана происходят быстрее, чем те же реакции цикlopentanона. Аналогичный подход применим к рассмотрению циклов больших размеров. В циклах с числом членов от 7 до 11 имеются заслоение и трансаннулярное напряжение; реакции этих систем, при которых тетраэдрический углерод становится тригональным, как правило, происходят быстрее, чем те же реакции соответствующих систем с открытой цепью [9].

Влияние конформационных эффектов на реакционную способность можно рассматривать наряду с остальными стерическими эффектами [9a], но в этом случае речь идет не о влиянии группы X или другой группы X' на реакционный центр Y, а о влиянии на реакционную способность конформации молекулы. Многие реакции вообще не имеют места, если молекула не способна принять нужную конформацию. Примером служит перегруппировка N-бензоилнорэфедрина. При обработке спиртовым раствором HCl два диастереомера этого соединения ведут себя совершенно различно: в одном изомере происходит миграция от атома азота к кислороду, тогда как другой изомер вообще не вступает в реакцию [10]. Для того чтобы произошла миграция бензоильной группы, атомы азота и кислорода должны находиться близко друг к другу (в *гош*-конформации). Для изомера 3 эта конформация выгодна, так как тогда метильная и фенильная группы находятся в *анти*-положении относительно друг друга, но для изомера 4 эта конформация невыгодна, поскольку метильная группа тогда должна находиться в *гош*-положении по отношению к фенильной группе; поэтому в последнем случае реакция не имеет места. Другие при-

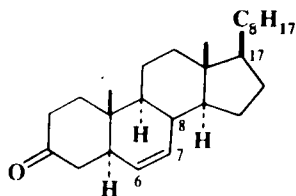


меры влияния конформационных эффектов на реакционную способность приводятся при рассмотрении реакций электрофильного присоединения к двойным связям C=C (т. 3, разд. 15.1) и элиминирования по механизму E2 (т. 4, разд. 17.1). Известно также много примеров различного поведения аксиальных и экваториальных групп [11].

В стероидах и других жестких системах функциональная группа в одной части молекулы может оказывать сильное влияние на скорость реакции, происходящей в удаленной части той же молекулы за счет изменения конформации всего скелета. Этот эффект, называемый *конформационной трансмиссией*, наблюдается, например при сравнении эргост-7-ен-3-она (5) и холестер-6-ен-3-она (6): последний конденсируется с бензальдегидом в 15 раз быстрее первого [12.] В обоих случаях реакционным центром является карбонильная группа, и при изменении ее конформации, вызываемом перемещением двойной связи из положения 7 в положение 6, скорость реакции возрастает [различие боковых цепей при C(17) не влияет на скорость].



5



6

9.3. Количественные представления о влиянии строения на реакционную способность [13]

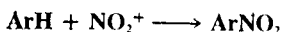
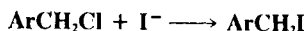
Допустим, что при реакции по группе Y в соединении $\text{XCH}=\text{CHCH}_2\text{Y}$ замена группы X на H вызывает увеличение скорости в 10 раз, и мы хотели бы знать, в какой мере каждый из рассмотренных выше эффектов влияет на это увеличение скорости реакции. Очевидный подход к такой проблеме заключается в подборе таких соединений, для которых один или два фактора, влияющие на скорость реакции, отсутствуют или пренебрежимо малы. Однако это нелегко сделать уже потому, что факторы, которые кажутся незначительными одному исследователю, могут представляться существенными другому. Первые попытки количественной оценки эффектов принадлежат Гаммету [14], который вывел уравнение для *мета*- и *пара*-замещенных ароматических соединений (*m*- и *p*- $\text{XC}_6\text{H}_4\text{Y}$)

$$\lg(k/k_0) = \sigma\rho$$

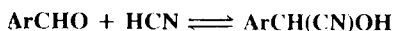
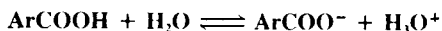
где k_0 — константа скорости или константа равновесия при $\text{X}=\text{H}$; k — соответствующая константа при замещении водорода группой X; ρ — константа, характеризующая данную реакцию в данных условиях; σ — константа, характеризующая заместитель X. Это уравнение называется *уравнением Гаммета*.

Величина ρ принята равной 1,00 для диссоциации *мета*- и *пара*-замещенных бензойных кислот ($\text{XC}_6\text{H}_4\text{COOH}$) в воде при 25 °С, после чего были рассчитаны величины σ для каждой группы (эти величины, $\sigma_{\text{мета}}$ и $\sigma_{\text{пара}}$ различны для *мета*- и *пара*-заместителей X). Получив набор величин σ , можно найти величины ρ для других реакций по скоростям только для двух X-замещенных соединений с известными значениями σ групп X (на практике для расчета ρ используется не менее четырех величин с подходящим интервалом значений, что связано как с ошибкой эксперимента, так и с неточностью метода). Рассчитав величину ρ и зная величины σ для других групп, можно предсказывать скорости реакций до их проведения.

Величины σ являются мерой суммарных электронных эффектов (эффекта поля и резонансного эффекта) группы X, связанной с бензольным кольцом. По отношению к *орто*-заместителям рассматриваемый подход обычно не оправдывается. Расчеты по уравнению Гаммета применительно к множеству реакций и многим функциональным группам дают хорошую корреляцию с большим числом разнообразных данных. В обзорной статье Джаффе [14] собраны величины ρ для 204 реакций [15], многие из которых имеют разные значения ρ в различных условиях. Среди них самые разнообразные реакции, для которых определены константы скорости:



или константы равновесия:



Было также показано, что уравнение Гаммета применимо для многих физических измерений, включая частоты в ИК-спектрах и химические сдвиги в спектрах ЯМР [16]. Расчеты по уравнению Гаммета дают удовлетворительные результаты независимо от того, атакуется ли субстрат электрофильным, нуклеофильным или свободнорадикальным реагентом; важно только, чтобы в пределах данной серии реакций механизм их был одинаковым.

Однако для многих реакций не удастся вывести удовлетворительные корреляции; главным образом это касается реакций, при которых атака реагентом направлена непосредственно на ароматическое кольцо, а также реакций, в переходном состоянии которых группа X может участвовать в прямом резонансном взаимодействии с реакционным центром. Для подобных случаев было разработано два дополнительных набора величин σ : Г. Браун предложил величину σ^+ для реакций, при которых электронодонорная группа взаимодействует с образующимся в переходном состоянии положительным зарядом (сюда относятся важные реакции электрофильного ароматического замещения, см. гл. 11); кроме того, была введена величина σ^- [17] для реакций, при которых электроноакцепторные группы взаимодействуют с появляющимся отрицательным зарядом. В табл. 9.4 приведены величины σ , σ^+ и σ^- для наиболее распространенных групп X [18]. Как видно из этой таблицы, для большинства электроноакцепторных групп величины σ мало отличаются от σ^+ ; величины $\sigma^-_{\text{мета}}$ в таблице не приве-

Таблица 9.4. Величины σ , σ^+ и σ^- для наиболее распространенных групп [18]

Группа	$\sigma_{\text{пара}}$	$\sigma_{\text{мета}}$	$\sigma^+_{\text{пара}}$	$\sigma^+_{\text{мета}}$	$\sigma^-_{\text{пара}}$
O ⁻	-0,81 [19]	-0,47 [19]			
NMe ₂	-0,63	-0,10	-1,7		
NH ₂	-0,57	-0,09	-1,3	-0,16	
OH	-0,38 [20]	0,13 [20]	-0,92 [24]		
OMe	-0,28 [20]	0,10	-0,78	0,05	
CMe ₃	-0,15	-0,09	-0,26	-0,06	
Me	-0,14	-0,06	-0,31	-0,10 [25]	
H	0	0	0	0	0
Ph	0,05 [21]	0,05	-0,18	0 [25]	
COO ⁻	0,11 [19]	0,02 [19]	-0,02	-0,03	
F	0,15	0,34	-0,07	0,35	
Cl	0,24	0,37	0,11	0,40	
Br	0,26	0,37	0,15	0,41	
I	0,28 [21]	0,34	0,14	0,36	
COOH	0,44	0,35	0,42	0,32	0,73
COOR	0,44	0,35	0,48	0,37	0,68
COMe	0,47	0,36			0,87
CF ₃	0,53	0,46		0,57 [25]	
NH ₃ ⁺	0,60 [19]	0,86 [19]			
CN	0,70	0,62	0,66	0,56	1,00
SO ₂ Me	0,73	0,64			
NO ₂	0,81	0,71	0,79	0,73 [25]	1,27
NMe ₃ ⁺	0,82 [22]	0,88 [22]	0,41	0,36	
N ₂ ⁺	1,93 [23]	1,65 [23]	1,88 [23]		3 [26]

дены, так как по существу они имеют те же значения, что и $\sigma_{\text{мета}}$.

Положительные величины σ указывают на электроноакцепторные группы, а отрицательные — на электронодонорные. Константа ρ служит мерой восприимчивости реакции к электронным эффектам. Протеканию реакций с положительным значением ρ способствуют электроноакцепторные заместители, и наоборот. Следующие примеры величин ρ для ионизации некоторых карбоновых кислот [27]

$\text{XC}_6\text{H}_4\text{—COOH}$	1,00	$\text{XC}_6\text{H}_4\text{—CH=CH—COOH}$	0,47
$\text{XC}_6\text{H}_4\text{—CH}_2\text{—COOH}$	0,49	$\text{XC}_6\text{H}_4\text{—CH}_2\text{CH}_2\text{—COOH}$	0,21

показывают, что внедрение групп CH_2 или CH=CH между ароматическим кольцом и кислотной функцией уменьшает электронные эффекты почти в одинаковой степени, тогда как группа CH_2CH_2 уменьшает их намного больше.

Аналогичные расчеты были выполнены для соединений с двумя заместителями X и X' в ароматическом кольце (где величина σ иногда аддитивна, а иногда нет) [28], для других циклических систем, таких, как нафталин [29] и гетероциклические соединения [30], а также для этиленовых и ацетиленовых систем [31].

Уравнение Гаммета представляет собой *линейное соотношение свободных энергий*. Это можно показать следующим образом по константам равновесия (или по константам скорости, используя вместо ΔG величину $\Delta G^\ddagger$). Для реакции любого соединения с заместителем X

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

Для реакции незамещенного соединения

$$\Delta G_0 = -RT \ln K_0$$

Уравнение Гаммета можно переписать в виде

$$\lg K - \lg K_0 = \sigma \rho$$

откуда

$$\frac{-\Delta G}{2,3RT} + \frac{\Delta G_0}{2,3RT} = \sigma \rho$$

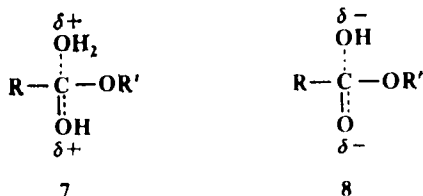
и

$$-\Delta G = \sigma \rho 2,3RT - \Delta G_0$$

Для данной реакции в данных условиях величины ρ , R , T и ΔG_0 постоянны, поэтому σ линейно связана с величиной ΔG .

Уравнение Гаммета не единственное линейное соотношение свободных энергий. Известны некоторые другие уравнения, используемые, подобно уравнению Гаммета, для корреляции структурных изменений в реагентах, а также соотношение Грюнвальда—Уинстейна (т. 2, разд. 10.14), используемое для корреляции изменений свойств растворителя, и уравнение Брёнстеда (разд. 8.3), связывающее кислотность и катализ. Уравнение Тафта, выражающее зависимость реакционной способности от структуры молекул, применимо только для корреляции эффектов поля [32].

Вслед за Ингольдом [33] Тафт предполагал, что в реакциях гидролиза сложных эфиров и стерические и резонансный эффекты должны быть одинаковы независимо от того, катализируется ли гидролиз кислотой или основанием (см. обсуждение механизма гидролиза сложных эфиров, т. 2, реакция 10-11). Поэтому различие в скоростях должно вызываться только эффектами поля групп R и R' в молекуле RCOOR' [34]. Для изучения эффектов поля это вполне подходящая система, поскольку при гидролизе, катализируемом кислотой, переходное состояние (7) имеет больший положительный заряд (и поэтому дестабилизируется —I- и стабилизируется +I-заместителями), чем исходный сложный эфир, тогда как при гидролизе, катализируемом основанием, переходное состояние (8) имеет больший



отрицательный заряд, чем исходный сложный эфир. Поэтому эффекты поля для заместителей X можно определить, измеряя скорости катализируемого кислотой и основанием гидролиза ряда соединений $\text{XCH}_2\text{COOR}'$ с одной и той же группой R' [35]. Зная константы скорости, величину σ_I можно найти по уравнению

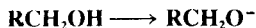
$$\sigma_I = 0,181 [\lg (k/k_0)_B - \lg (k/k_0)_A]$$

В этом уравнении величина $(k/k_0)_B$ — это константа скорости основного гидролиза $\text{XCH}_2\text{COOR}'$, деленная на константу скорости основного гидролиза $\text{CH}_3\text{COOR}'$; величина $(k/k_0)_A$ — аналогичное отношение констант скоростей кислотного гидролиза; 0,181 — произвольная постоянная. Величина σ_I является константой для заместителя X при насыщенном атоме углерода

и отражает только эффекты поля [36]. После того как был получен целый набор констант σ_I , было показано, что уравнение

$$\lg(k/k_0) = \rho_I \sigma_I$$

справедливо для множества реакций, в том числе [37]:



Как и в случае уравнения Гаммета, константа ρ_I относится к данной реакции в данных условиях. Для очень объемных групп приведенное соотношение может не выполняться из-за наличия стерических эффектов, не являющихся постоянными. Кроме того, уравнение не выполняется при резонансных взаимодействиях заместителя X с реакционным центром, степень которых различна в исходном и конечном или переходном состояниях. В табл. 9.5 приведены некоторые величины σ_I [38]. Как и следовало ожидать, величины σ_I имеют значения, близкие к предполагаемым для чистого эффекта поля (разд. 1.9), и являются аддитивными. Так, при перемещении заместителя по цепи на один углеродный атом дальше от реакционного центра наблюдается уменьшение константы в $2,8 \pm 0,5$ раза (ср. константы для R и RCH_2 в случаях $\text{R}=\text{Ph}$, CH_3O в табл. 9.5).

Поскольку величина $\sigma_{\text{пара}}$ отражает суммарный резонансный эффект и эффект поля, вычитая из нее величину σ_I , можно по-

Таблица 9.5. Величины σ_I и σ_R для некоторых групп [38]

Группа	σ_I	σ_R	Группа	σ_I	σ_R
CMe_3	-0,07	-0,17	OMe	0,27	-0,42
Me	-0,05	-0,13	OH	0,27	-0,44
H	0	0	I	0,39	-0,12
PhCH_2	0,04		CF_3	0,42	0,08
NMe_2	0,06	-0,55	Br	0,44	-0,16
Ph	0,10	-0,10	Cl	0,46	-0,18
CH_3COCH_2	0,10		F	0,50	-0,31
NH_2	0,12	-0,50	CN	0,56	0,08
CH_3CO	0,20	0,16	SO_2Me	0,60	0,12
COOEt	0,20	0,16	NO_2	0,65	0,15
NHAc	0,26	-0,22	NMe_3^+	0,86	

лучить константу σ_R и таким образом оценить вклад каждого из эффектов [40]:

$$\sigma_R = \sigma_{para} - \sigma_I$$

Однако последнее уравнение не представляет большой ценности, так как величина σ_R для данной группы, которая должна быть постоянной, чтобы уравнение имело смысл, в действительности не является постоянной, а зависит от характера реакции [41]. В этом отношении гораздо большую ценность представляют величины σ_I , которые хотя и меняются в некоторых случаях в зависимости от природы растворителя, но по существу остаются неизменными для самых разнообразных серий реакций. Указанный недостаток можно преодолеть [42], используя специальный набор модифицированных величин, обозначаемых σ°_R [43], которые служат мерой способности заместителя к делокализации π -электронов невозмущенного, или «нейтрального», бензольного кольца в том или ином направлении. Известно несколько шкал величин σ°_R ; наиболее удовлетворительные значения получают по химическим сдвигам ^{13}C в ряду замещенных бензолов [44]. В табл. 9.5 использованы некоторые величины σ°_R , большинство которых получено именно этим способом.

Как видно из данных табл. 9.5, отрицательные значения σ_I найдены только для метильной и *трет*-бутильной групп. По этому поводу имеются противоречивые мнения [45]. Одно из них состоит в том, что величины σ_I уменьшаются в ряду метил, этил, изопропил, *трет*-бутил, и соответствующие значения равны $-0,046$; $-0,057$; $-0,065$; $-0,074$ [46]. С другой стороны, имеются доказательства в пользу того, что все алкильные группы имеют приблизительно одинаковый эффект поля и что величины σ_I не могут служить мерой собственных эффектов поля алкильных групп [47]. (См. также обсуждение этого вопроса в разд. 8.6).

Попытку разделить величины σ по вкладу резонансного эффекта и эффекта поля [48] предприняли также Свейн и Лаптон, которые показали, что множество наборов величин σ (σ_{meta} , σ_{para} , σ^-_{para} , σ^+_{para} , σ_I , σ°_R и других, здесь не упоминавшихся) не являются совершенно независимыми и что линейные комбинации двух наборов новых величин, F (выражающей вклад эффекта поля) и R (выражающей вклад резонансного эффекта), удовлетворительно заменяют 43 набора величин σ [49]. Для каждого набора можно записать выражение

$$\sigma = fF + rR$$

где f и r — весовые факторы. Величины F и R для некоторых распространенных групп приведены в табл. 9.6 [50]. Рассчитав величины f и r , авторы дали следующую оценку вклада резонансного

Таблица 9.6. Величины F и R для некоторых групп [50]

Группа	F	R	Группа	F	R
COO ⁻	-0,27	0,40	OMe	0,54	-1,68
Me ₃ C	-0,11	-0,29	CF ₃	0,64	0,76
Et	-0,02	-0,44	I	0,65	-0,12
Me	-0,01	-0,41	Br	0,72	-0,18
H	0	0	Cl	0,72	-0,24
Ph	0,25	-0,37	F	0,74	-0,60
NH ₂	0,38	-2,52	NHCOCH ₃	0,77	-1,43
COOH	0,44	0,66	CN	0,90	0,71
OH	0,46	-1,89	NMe ₃ ⁺	1,54	
COOEt	0,47	0,67	N ₂ ⁺	2,36	2,81
COCH ₃	0,50	0,90			

Таблица 9.7. Величины E_s и ν для некоторых групп [54]

Группа	E_s	ν	Группа	E_s	ν
H	0	0	Циклогексил	-2,03	0,87
F	-0,46	0,27	изо-Bu	-2,17	0,98
CN	-0,51		втор-Bu	-2,37	1,02
OH	-0,55		CF ₃	-2,4	0,91
OMe	-0,55		трет-Bu	-2,78	1,24
NH ₂	-0,61		NMe ₃ ⁺	-2,84	
Cl	-0,97	0,55	Неопентил	-2,98	1,34
Me	-1,24	0,52	CCl ₃	-3,3	1,38
Et	-1,31	0,56	CBr ₃	-3,67	1,56
I	-1,4	0,78	(Me ₃ CCH ₂) ₂ CH	-4,42	2,03
Pr	-1,6	0,68	Et ₃ C	-5,04	2,38
изо Pr	-1,71	0,76	Ph ₃ C	-5,92	2,92

нансного эффекта: 20 % для константы $\sigma_{\text{мета}}$, 38 % для константы $\sigma_{\text{пара}}$ и 62 % для константы $\sigma^+_{\text{пара}}$ [51].

Тафту удалось также выделить стерические эффекты [52]. Было показано, что для катализируемого кислотой гидролиза сложных эфиров в ацетоне величина $\lg(k/k_0)$ нечувствительна к полярным эффектам [53]. При отсутствии резонансных взаимодействий эта величина пропорциональна только стерическим эффектам (и другим, отличным от эффекта поля или эффекта резонанса). Величину, характеризующую стерические эффекты, находят по уравнению

$$\lg(k/k_0) = E_s$$

Величины E_s для некоторых групп даны в табл. 9.7 [54]; за стандарт принят водород, для которого величина E_s приравни-

вается нулю [55]. Этот подход более ограниченный, чем рассмотренные выше, так как он основывается на большем количестве допущений, однако величина E_s меняется приблизительно пропорционально размеру групп. Чартон показал, что величины E_s для заместителей типа CH_2X , CHX_2 и CX_3 являются линейными функциями вандерваальсовых радиусов соответствующих групп [56]. Чартон предложил также другой стерический параметр (v), выведенный из корреляций между вандерваальсовыми радиусами и скоростями реакций кислотного гидролиза и этерификации [57]. Величины v для некоторых групп приведены в табл. 9.7 [58]. Как видно из данных этой таблицы, между величинами E_s и v имеется хорошая, хотя и не идеальная корреляция. Предлагались и другие наборы величин, характеризующих стерические эффекты, например E_s^1 [59], E_s^* [60] и $\mathcal{V}_f$ [61] (см. [58]).

Успешное применение уравнения Гаммета к оценке эффектов *мета*- и *пара*-заместителей вызвало естественные попытки применить его также и к *орто*-заместителям [62]. Влияние группы в *орто*-положении на скорость реакции или константу равновесия называют *орто-эффектом* [63]. Несмотря на многочисленные попытки разработать количественную оценку *орто*-эффектов, до настоящего времени не удалось создать приемлемого набора соответствующих величин. Однако подход Гаммета можно с успехом использовать для *орто*-замещенных соединений $o\text{-XC}_6\text{H}_4\text{Y}$, в которых группа Y отделена от ароматического кольца; например, для соединений $o\text{-XC}_6\text{H}_4\text{OCH}_2\text{COOH}$ наблюдается хорошая корреляция с константами ионизации [64].

Линейные соотношения свободных энергий могут дать информацию о механизмах реакций. Так, если величина $\lg(k/k_0)$ линейно связана с подходящей константой σ , то, по всей вероятности, все реакции данной серии происходят по одному и тому же механизму. В противном случае плавная кривая указывает на постепенное изменение механизма, а две пересекающиеся прямые свидетельствуют о резком изменении [65]; однако нелинейные зависимости могут иметь и другие причины, например осложнения, вызываемые побочными реакциями. Если серия реакций лучше согласуется с константами σ^+ или σ^- , чем с константой σ , это обычно означает, что имеет место сильное резонансное взаимодействие в переходном состоянии [66].

Определенную информацию дают также значение и знак величины ρ . Например, большие отрицательные величины ρ указывают на большую потребность реакционного центра в электронах, а наличие электронодефицитного центра в свою очередь может говорить о зарождающемся карбокатионе. Напротив, положительные величины ρ связаны с образованием

в переходном состоянии отрицательного заряда. Соотношение σ применимо даже к свободнорадикальным реакциям, поскольку свободные радикалы могут иметь некоторый полярный характер (т. 3, разд. 14.5), хотя в этих случаях величины ρ , как положительные, так и отрицательные, обычно малы (не выше 1,5). Реакции, включающие циклические переходные состояния (разд. 6.2), также характеризуются очень малыми величинами ρ .

ЛИТЕРАТУРА И ПРИМЕЧАНИЯ

1. См. монографию: *Klumpp*, *Reactivity in Organic Chemistry*, Wiley, New York, 1982. Влияние эффектов поля на реакционную способность обсуждается в обзоре: *Grob*, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **15**, 569—575 (1976) [*Angew. Chem.*, **88**, 621—627].
2. В гл. 1 (разд. 1.9) говорилось об индуктивных эффектах двух типов — эффекте связи и эффекте поля. Аналогичным образом можно определить несколько типов резонансных эффектов. Некоторые авторы различают по крайней мере пять типов электронных эффектов [*Dewar, Grisdale, J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 3539 (1962)], другие авторы насчитывают их не меньше семи [*Katritzky, Topsom, J. Chem. Educ.*, **48**, 427 (1971)]. Однако для количественного рассмотрения суммарных электронных эффектов заместителей (см. гл. 9, разд. 9.3) необходимы только две переменные, отражающие вклады общего эффекта поля и общего резонансного эффекта, см.: *Hammett*, *Physical Organic Chemistry*, 2nd ed., p. 376, McGraw-Hill, New York, 1970 (есть русский перевод: *Гамметт Л.* Основы физической органической химии. Пер. с англ.— М.: Мир, 1972); *Swain, Lupton, J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 4328 (1968); *Topsom*, *Prog. Phys. Org. Chem.*, **12**, 1—20 (1976).
3. *Hughes, Q. Rev., Chem. Soc.*, **2**, 107—131 (1948).
4. См. обсуждение в монографии: *Brown*, *Boranes in Organic Chemistry*, pp. 114—121, Cornell University Press, Ithaca, N. Y., 1972.
5. *Brown, Fletcher, J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 1845 (1949).
6. *Bartlett, Tidwell, J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 4421 (1968).
7. См. обсуждение в обзоре: *Гольдфарб, Беленький*.— Усп. хим., 1960, **29**, с. 470—507, а также в работе [4], pp. 105—107, 126—128.
8. *Brown, Borkowski, J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 1894 (1952). См. также: *Brown, Ravindranathan, Peters, Rao, Rho, J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 5373 (1977).
9. См., например: *Schneider, Thomas, J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 1424 (1980).
- 9a. Конформационные эффекты обсуждаются в обзорах: *Oki, Acc. Chem. Res.*, **17**, 154—159 (1984); *Seeman, Chem. Rev.*, **83**, 83—134 (1983).
10. *Fodor, Bruckner, Kiss, Öhegyi, J. Org. Chem.*, **14**, 337 (1949).
11. См. обсуждение в книге: *Elie, Stereochemistry of Carbon Compounds*, pp. 219—234, McGraw-Hill, New York, 1962 (есть русский перевод: *Илиел Э.* Стереохимия соединений углерода. Пер. с англ.— М.: Мир, 1965).
12. *Barton, McCapra, May, Thudium, J. Chem. Soc.*, **1960**, 1297.
13. См. монографии: *Johnson*, *The Hammett Equation*, Cambridge University Press, Cambridge, 1973; *Shorter, Correlation Analysis of Organic Reactivity*, Wiley, New York, 1982; *Correlation Analysis in Organic Chemistry*, Clarendon Press, Oxford, 1973; *Chapman, Shorter, Correlation Analysis in Chemistry: Recent Advances*, Plenum, New York, 1978; *Advances in Linear Free Energy Relationships*, Plenum, New York, 1972; *Wells, Linear Free Energy Relationships*, Academic Press, New York, 1968.

- См. обзоры: *Hammett*, [2], pp. 347—390; *Jones*, *Physical and Mechanistic Organic Chemistry*, 2nd ed., pp. 38—68, Cambridge University Press, Cambridge, 1984; *Fuchs, Lewis*, in: *Lewis, Investigation of Rates and Mechanisms of Reactions* (vol. 6 of *Weissberger, Techniques of Chemistry*), 3rd ed., pp. 777—824, Wiley, New York, 1974; *Charlton*, *CHEMTECH*, 1974, 502—511; 1975, 245—255; *Hine*, *Structural Effects in Organic Chemistry*, pp. 55—102, Wiley, New York, 1—75; *Афанасьев*.— Усп. хим., 1971, 40, с. 385—416; *Laurence, Wojtkowiak*, *Ann. Chim. (Paris)* [14], 5, 163—191 (1970); *Thirot*, *Bull. Soc. Chim. France*, 1967, 739—744; *Wells*, *Chem. Rev.*, 63, 171—218 (1963); *Ritchie, Sager*, *Prog. Phys. Org. Chem.*, 2, 323—400 (1964). См. также теоретическое рассмотрение в работах: *Sjöström, Wold*, *Acta Chem. Scand.*, Ser. B 35, 537₄ (1981); *Ehrenson*, *Prog. Phys. Org. Chem.*, 2, 195—251 (1964).
14. См. обзор: *Jaffé*, *Chem. Rev.*, 53, 191 (1953).
 15. Другие величины р даны в работах: *Wells*, [13]; *van Bekkum, Verkade, Wepster*, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, 78, 821—827 (1959).
 16. Применение уравнения Гаммета для обработки данных по химическим сдвигам в ЯМР-спектрах описано в обзоре: *Ewing*, in: *Chapman, Shorter, Correlation Analysis in Chemistry: Recent Advances*, pp. 357—396, Plenum, New York, 1978.
 17. Первоначально эти константы были обозначены σ^* , но теперь это обозначение используется для величин, характеризующих эффект поля (см. примечание [36]).
 18. Если не оговорено особо, данные по величинам σ взяты из работы: *Exner*, in: *Chapman, Shorter*, [16], pp. 439—540, по величинам σ^+ — из работ: *Okamoto, Inukai, Brown*, *J. Am. Chem. Soc.*, 80, 4969 (1958); *Brown, Okamoto*, *J. Am. Chem. Soc.*, 80, 4979 (1958), по величинам σ^- — из работы: *Jaffé*, [14]. В работе *Exner*, pp. 439—540, даются обширные таблицы величин σ для более чем 500 групп, причем, для многих групп приводятся также величины σ^+ , σ^- , σ_I , σ_R и E_s .
 19. *Hine*, *J. Am. Chem. Soc.*, 82, 4877 (1960).
 20. *Matsui, Ko, Hepler*, *Can. J. Chem.*, 52, 2906 (1974).
 21. *Sjöström, Wold*, *Chem. Scr.*, 9, 200 (1976).
 22. *McDaniel, Brown*, *J. Org. Chem.*, 23, 420 (1958).
 23. *Устынчук, Субботин, Бухнева, Грузднева, Казицына*.— ДАН СССР, 1976, 227, с. 101.
 24. В другой работе дается значение —1,6, см.: *de la Mare, Newman*, *Tetrahedron Lett.*, 1982, 1305.
 25. *Amin, Taylor*, *Tetrahedron Lett.*, 1978, 267.
 26. *Lewis, Johnson*, *J. Am. Chem. Soc.*, 81, 2070 (1959).
 27. *Jones*, [13], p. 42.
 28. *Stone, Pearson*, *J. Org. Chem.*, 26, 257 (1961).
 29. *Berliner, Winikov*, *J. Am. Chem. Soc.*, 81, 1630 (1959); *Wells, Ehrenson, Taft*, [39].
 30. См. обзор: *Charlton*, [16], pp. 175—268; *Tomasik, Johnson*, *Adv. Heterocycl. Chem.*, 20, 1—64 (1976).
 31. Применение уравнения Гаммета к ненасыщенным системам рассматривается в обзорах: *Ford, Katritzky, Topsom*, [16], pp. 269—311; *Charlton*, *Prog. Phys. Org. Chem.*, 10, 81—204 (1973).
 32. О разделении резонансного эффекта и эффекта поля см. в работах: *Charlton*, *Prog. Phys. Org. Chem.*, 13, 119—251 (1981); *Shorter*, *Q. Rev., Chem. Soc.*, 24, 433—453 (1970); *Chem. Brit.*, 5, 269—274 (1969). Индуктивные эффекты и эффекты поля обсуждаются в обзоре: *Reynolds*, *Prog. Phys. Org. Chem.*, 14, 165—203 (1983).
 33. *Ingold*, *J. Chem. Soc.*, 1930, 1032.
 34. Другой метод количественной оценки эффектов поля приводится в работе: *Hutchings, Gasteiger*, *Tetrahedron Lett.*, 1983, 2541.

35. Другой набор констант, характеризующих эффект поля, основан на иных предположениях, см.: *Draffehn, Ponsold*, J. Prakt. Chem., 320, 249 (1978).
36. Для корреляции эффектов поля используется также другой набор величин, называемых величинами σ^* . Они связаны с величинами σ_I уравнением $\sigma_I(X) = 0,45 \sigma^* XCH_3$. Следуя предложению, высказанному в работе *Ritchie, Sager*, [13], мы рассматриваем только величины σ_I , но не величины σ^* . См. также примечание [18].
37. *Wells*, Chem. Rev., [13], p. 196.
38. Большинство данных взято из работы [44]; величины для NHAc взяты из работы: *Wells, Ehrenson, Taft*, [40]; для Ph и NMe_3^+ — из работ [43] и *Taft, Deno, Skell*, [39]; для CMe_3 — из работы: *Seth-Paul, de Meyer-van Duysse, Tollenaere*, J. Mol. Struct., 19, 811 (1973). Значения σ_I для групп CH_2Ph и CH_2COCH_3 рассчитаны по величинам σ^* (см. формулу в примечании [36]). Более обширные таблицы величин σ_I и σ_R см. в работе: *Charton*, [32].
39. *Roberts, Moreland*, J. Am. Chem. Soc., 75, 2167 (1953); *Taft*, J. Am. Chem. Soc., 79, 1045 (1957); J. Phys. Chem., 64, 1805 (1960); *Taft, Lewis*, J. Am. Chem. Soc., 80, 2436 (1958); *Taft, Deno, Skell*, Annu. Rev. Phys. Chem., 9, 287—314 (1958), pp. 290—293.
40. Представление о величинах σ_R и σ_I применительно к бензолам и нафталинам см. соответственно в обзорах: *Ehrenson, Brownlee, Taft*, Prog. Phys. Org. Chem., 10, 1—80 (1973); *Wells, Ehrenson, Taft*, Prog. Phys. Org. Chem., 6, 147—322 (1968).
41. *Taft, Lewis*, J. Am. Chem. Soc., 81, 5343 (1959); *Reynolds, Dais, MacIntyre, Topsom, Marriott, von Nagy-Felsobuki, Taft*, J. Am. Chem. Soc., 105, 378 (1983).
42. Другой путь решения этой проблемы описан в работе: *Happer, Wright*, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 1979, 694.
43. *Taft, Ehrenson, Lewis, Glick*, J. Am. Chem. Soc., 81, 5352 (1959).
44. *Bromilow, Brownlee, Lopez, Taft*, J. Org. Chem., 44, 4766 (1979).
45. См. обсуждение в работе: *Shorter*, in: Chapman, Shorter, Advances in Linear Free Energy Relationships, [13], pp. 98—103.
46. Эта точка зрения находит поддержку в работах: *Levitt, Widing*, Prog. Phys. Org. Chem., 12, 119—157 (1976); *Taft, Levitt*, J. Org. Chem., 42, 916^{*} (1977); *MacPhee, Dubois*, Tetrahedron Lett., 1978, 2225; *Screttas*, J. Org. Chem., 44, 3332 (1979); *Hanson*, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 1984, 101.
47. Подтверждение этой точки зрения можно найти, например, в работах: *Ritchie*, J. Phys. Chem., 65, 2091 (1961); *Bordwell, Drucker, McCollum*, J. Org. Chem., 41, 2786 (1976); *Bordwell, Fried*, Tetrahedron Lett., 1977, 1121; *Charton*, J. Am. Chem. Soc., 99, 5687 (1977); J. Org. Chem., 44, 903 (1979); *Adcock, Khor*, J. Org. Chem., 43, 1272 (1978); *DeTar*, J. Org. Chem., 45, 5166 (1980); J. Am. Chem. Soc., 102, 7988 (1980).
48. Еще один подход был предложен Юкава и Цуно; критическое рассмотрение этого метода изложено в обзоре: *Shorter*, [16], pp. 119—173 (pp. 126—144). В этой статье обсуждаются также подходы Свейна—Лаптона и Тафта к рассмотрению величин σ_I^* и σ_R . Другие подходы обсуждаются в работах: *Афанасьев*. — ЖОрХ, 1981, 17, с. 449; *Poness*, Coll. Czech. Chem. Commun., 48, 1564 (1983).
49. *Swain, Lupton*, J. Am. Chem. Soc., 90, 4328 (1968); *Swain, Unger, Rosenquist, Swain*, J. Am. Chem. Soc., 105, 492 (1983).
50. Данные взяты из более обширного перечня, опубликованного в работе: *Swain, Unger, Rosenquist, Swain*, [49].
51. Подход Свейна—Лаптона подвергался критике в работах: *Reynolds*,

- Topsom*, J. Org. Chem., 49, 1989 (1984); *Hoefnagel*, *Oosterbeek*, *Wepster*, J. Org. Chem., 49, 1993 (1984); *Charlton*, J. Org. Chem., 49, 1997 (1984). Ответ на критические замечания опубликован в работе: *Swain*, J. Org. Chem., 49, 2005 (1984).
52. Количественная оценка стерических эффектов дается в обзоре: *Gallo*, Prog. Phys. Org. Chem., 14, 115—163 (1983); *Unger*, *Hansch*, Prog. Phys. Org. Chem., 12, 91—118 (1976).
53. Другой реакцией, используемой для количественного измерения стерических эффектов, является аминолиз сложных эфиров (реакция 10-57), см.: *De Tar*, *Delahunty*, J. Am. Chem. Soc., 105, 2734 (1982).
54. Величины E_s и ν взяты из более полных таблиц, опубликованных соответственно в работах: [52] и *Charlton*, J. Am. Chem. Soc., 97, 1552 (1975); J. Org. Chem., 41, 2217 (1976).
55. В оригинальной работе Тафта нулевое значение приписано метильной группе. Приведенные в табл. 9.7 величины E_s можно перевести в оригинальные значения, прибавляя 1,24.
56. *Charlton*, J. Am. Chem. Soc., 91, 615 (1969).
57. *Charlton*, [54]. См. также: *Charlton*, J. Org. Chem., 43, 3995 (1978); *Idoux*, *Schreck*, J. Org. Chem., 43, 4002 (1978).
58. Различные стерические параметры обсуждаются в работе: *De Tar*, [47].
59. *MacPhee*, *Panaye*, *Dubois*, Tetrahedron, 34, 3553 (1978); J. Org. Chem., 45, 1164 (1980); *Dubois*, *MacPhee*, *Panaye*, Tetrahedron Lett., 1978, 4099; Tetrahedron, 36, 919 (1980).
60. *Fellous*, *Luft*, J. Am. Chem. Soc., 95, 5593 (1973).
61. *Beckhaus*, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 17, 593 (1978) [Angew. Chem., 90, 633].
62. См. обзоры: *Fujita*, *Nishioka*, Prog. Phys. Org. Chem., 12, 49—89 (1976); *Charlton*, Prog. Phys. Org. Chem., 8, 235—317 (1971); *Shorter*, [44], pp. 103—110.
63. Но это не тот же самый орто-эффект, который обсуждается в т. 2, разд. 11.6.
64. *Charlton*, Can. J. Chem., 38, 2493 (1960).
65. См. обсуждение в работе: *Schreck*, J. Chem. Educ., 48, 103—107 (1971).
66. См. однако, работу: *Gawley*, J. Org. Chem., 46, 4595 (1981).

Оглавление

Предисловие редактора перевода	5
Предисловие автора к русскому изданию	9
Предисловие	10
 ЧАСТЬ I	 14
1. Локализованная химическая связь	15
1.1. Ковалентная связь	15
1.2. Многовалентные атомы	19
1.3. Гибридизация	19
1.4. Кратные связи	22
1.5. Фотоэлектронная спектроскопия	24
1.6. Электронная структура молекул	26
1.7. Электроотрицательность	28
1.8. Дипольный момент	31
1.9. Индуктивный эффект и эффект поля	32
1.10. Длины связей	35
1.11. Валентные углы	37
1.12. Энергия связи	39
Литература и примечания	42
 2. Делокализованная химическая связь	 47
2.1. Длины и энергии связей в соединениях с делокализованными связями	50
2.2. Типы молекул с делокализованными связями	51
2.3. Кросс-сопряжение	55
2.4. Правила резонанса	56
2.5. Резонансный эффект	59
2.6. Стерическое затруднение резонанса	59
2.7. $p\pi$ — $d\pi$ -связь. Илиды	61
Ароматичность	63
2.8. Шестичленные циклы	65
2.9. Пяти-, семи- и восьмичленные циклы	68
2.10. Прочие системы, содержащие ароматический скстет	73
2.11. Альтернантные и неальтернантные углеводороды	74
2.12. Ароматические системы с числом электронов, отличным от шести	76
2.13. Двухэлектронные системы	77

2.14. Четырехэлектронные системы. Антиароматичность	78
2.15. Восьмиэлектронные системы	83
2.16. Десятиэлектронные системы	83
2.17. Системы, содержащие более десяти электронов: $4n+2$ электроны	85
2.18. Системы, содержащие более десяти электронов: $4n$ электроны	88
2.19. Прочие ароматические соединения	91
<i>Гиперконъюгация</i>	92
<i>Таутомерия</i>	95
2.20. Кето-енольная таутомерия	95
2.21. Другие виды таутомерии с переносом протона	97
2.22. Валентная таутомерия	99
Литература и примечания	99
3. Связи более слабые, чем ковалентные	113
<i>Водородная связь</i>	113
<i>Продукты присоединения</i>	117
3.1. Донорно-акцепторные комплексы	117
3.2. Комплексы краун-эфиров и крипаты	120
3.3. Соединения включения	122
3.4. Клатраты	123
3.5. Катепаны и ротаксаны	123
Литература и примечания	124
4. Стереохимия	129
<i>Оптическая активность и хиральность</i>	129
4.1. Зависимость вращения от условий измерения	131
4.2. Какого рода молекулы проявляют оптическую активность?	132
4.3. Создание хирального центра	143
4.4. Проскции Фишера	143
4.5. Абсолютная конфигурация	144
4.6. Система Кана—Ингольда—Прелога	146
4.7. Методы определения конфигурации	149
4.8. Причины оптической активности	150
4.9. Молекулы, содержащие более одного хирального центра	152
4.10. Асимметрический синтез	155
4.11. Методы разделения	158
4.12. Оптическая чистота	161
<i>цис — транс-Изомерия</i>	163
4.13. <i>цис — транс-Изомерия</i> соединений с двойными связями	163
4.14. <i>цис — транс-Изомерия</i> моноциклических соединений	167
4.15. <i>цис — транс-Изомерия</i> конденсированных циклических систем	169
4.16. Изомерия «наружу—внутри»	171
4.17. Энантиотопные и диастереотопные атомы, группы и поверхности	171
4.18. Стереоспецифический и стереоселективный синтез	175
<i>Конформационный анализ</i>	176
4.19. Конформации систем с открытой цепью	177
4.20. Конформации шестичленных циклов	181
4.21. Конформация шестичленных циклов, содержащих гетероатомы	185
4.22. Конформация других циклических соединений	186
<i>Напряжение</i>	187
4.23. Напряжение в малых циклах	187
4.24. Напряжение в средних циклах	192
4.25. Ненасыщенные циклы	194
4.26. Напряжение, возникающее в результате неизбежных стериче- ских затруднений	197
Литература и примечания	199

5. Карбокатионы, карбанионы, свободные радикалы, карбены и нитрены	216
<i>Карбокатионы</i>	216
5.1. Номенклатура	216
5.2. Устойчивость и структура	217
5.3. Неклассические карбокатионы	225
5.4. Способы получения карбокатионов и их реакции	225
<i>Карбанионы</i>	227
5.5. Строение и устойчивость	227
5.6. Строение металлоорганических соединений	234
5.7. Способы получения карбанионов и их реакции	238
<i>Свободные радикалы</i>	239
5.8. Строение и устойчивость	239
5.9. Способы получения свободных радикалов и их реакции	246
5.10. Ион-радикалы	248
<i>Карбены</i>	249
5.11. Строение и устойчивость	249
5.12. Способы получения карбенов и их реакции	251
<i>Нитрены</i>	255
Литература и примечания	257
6. Механизмы реакций и методы их определения	270
6.1. Типы механизмов реакций	270
6.2. Типы реакций	271
6.3. Термодинамические условия реакций	274
6.4. Кинетические условия реакций	276
6.5. Правила Болдуина для замыкания цикла	280
6.6. Кинетический и термодинамический контроль	281
6.7. Постулат Хэммонда	282
6.8. Принцип микроскопической обратимости	283
<i>Методы установления механизмов реакций</i>	283
6.9. Идентификация продуктов	283
6.10. Определение наличия интермедиата	284
6.11. Изучение катализа	285
6.12. Изотопная метка	285
6.13. Стереохимические доказательства	286
6.14. Кинетические доказательства	287
6.15. Изотопные эффекты	294
Литература и примечания	298
7. Фотохимия	303
7.1. Возбужденные и основные состояния	303
7.2. Синглетные и триплетные состояния. «Запрещенные» переходы	306
7.3. Типы возбуждения	307
7.4. Номенклатура возбужденных состояний и их свойства	309
7.5. Фотолитическое расщепление	310
7.6. Превращения возбужденных молекул. Физические процессы	312
7.7. Превращения возбужденных молекул. Химические процессы	316
7.8. Установление механизмов фотохимических реакций	321
Литература и примечания	322
8. Кислоты и основания	326
8.1. Теория Брэнстеда	326
8.2. Измерение кислотности растворителей	332
8.3. Кислотный и основной катализ	335

8.4. Кислоты и основания Льюиса. Жесткие и мягкие кислоты и основания	337
8.5. Влияние строения на силу кислот и оснований	340
8.6. Влияние среды на силу кислот и оснований	347
Литература и примечания	350
9. Влияние строения на реакционную способность	358
9.1. Резонансный эффект и эффект поля	359
9.2. Пространственные эффекты	361
9.3. Количественные представления о влиянии строения на реакционную способность	365
Литература и примечания	374

УВАЖАЕМЫЙ ЧИТАТЕЛЬ!

Ваши замечания о содержании книги, ее оформлении, качестве перевода и другие просим присылать по адресу: 129820, Москва, И-110, ГСП, 1-й Рижский пер., д. 2, издательство «Мир»

МОНОГРАФИЯ

Джерри Марч
ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ.

В 4-х томах

Т. 1

Старший научный редактор Г. Б. Шкляева
Младший научный редактор И. И. Землячева
Художник Б. П. Кузнецов
Художественный редактор М. Н. Кузьмина
Технический редактор А. Ю. Жигалова
Корректор Т. П. Пашковская

ИБ № 6129

Сдано в набор 25.08.86. Подписано к печати 09.03.87.
Формат 60×90^{1/16}. Бумага книжно-журнальная. Печать высокая. Гарнитура литературная. Объем 12 бум. л. Усл. печ. л. 24. Усл. кр.-отт. 24. Уч.-изд. л. 25.15. Изд. № 3/4888. Тираж 10 000 экз. Зак. № 2273.
Цена 2 р. 90 к.

ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР», 129820, ГСП, МОСКВА,
И-110, 1-й Рижский пер., 2

Ленинградская типография № 4 ордена Трудового Красного Знамени Ленинградского объединения «Техническая книга» им. Евгении Соколовой Союзполиграфпрома при Государственном комитете СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли.
191126. Ленинград. Социалистическая ул., 14.

**Издательство «Мир»
выпускает в свет в 1988 году
книги по химии**

Теддер Дж., Нехватал Э. Орбитальная теория в контурных диаграммах: Пер. с англ.— М.: Мир, I кв., 7 л., 1 р. 10 к.

Книга известных английских химиков Дж. Теддера и Э. Нехватала отражает современную тенденцию «дематематизации» теории молекулярных орбиталей, перевода ее на язык «картинок», легко доступных для понимания любого химика. В сжатом виде охвачены практически все важные вопросы реакционной способности органических молекул.

Сжатость текста и обилие рисунков делают книгу легко читаемой и общедоступной, способной заинтересовать не только студентов химических вузов, но и школьников старших классов.

Из отзыва чл.-корр. АН СССР Зефирова Н. С.: «Теория молекулярных орбиталей... глубоко вошла в сознание химиков-органиков как необходимое звено в общем химическом образовании. Нужен, однако, такой язык, который понимает и принимает любой органик. Это, конечно, не язык математики. Поэтому ведущие ученые — квантовые химики постоянно ищут способы переложения своих идей с математического на другие языки. Особенно привлекательна идея изображения МО с помощью картинок, рисующих пространственную протяженность, симметрию и узловые свойства МО, поскольку такие картинки легко воспринимаются любым химиком и в то же время несут в себе суть способа мышления квантовой химии».

Заблаговременно оформляйте заказы на интересующие Вас книги. Заказы принимают магазины, распространяющие научно-техническую литературу. Своевременно сданный заказ гарантирует приобретение нужных Вам книг.