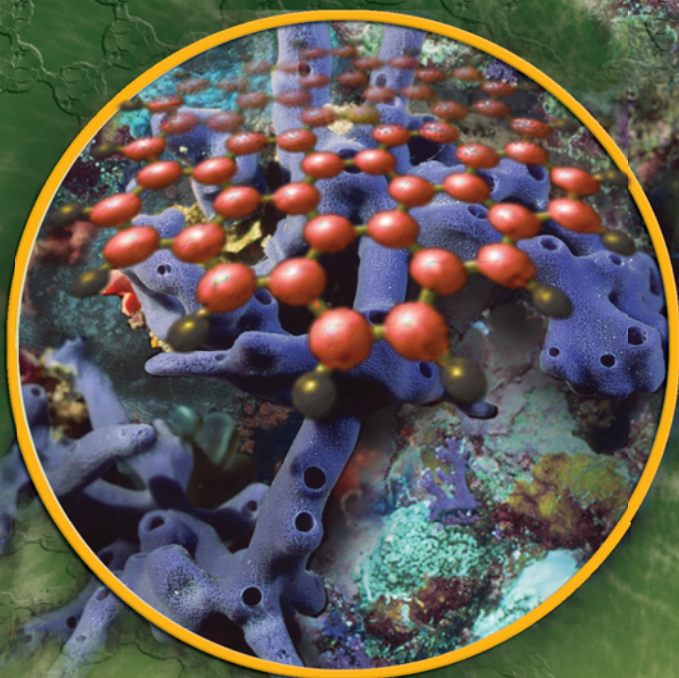


УЧЕБНИК ДЛЯ ВЫСШЕЙ ШКОЛЫ

В. Ф. Травень

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

II



ОГЛАВЛЕНИЕ

ТОМ I

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ

- Глава 1. ПРИРОДА КОВАЛЕНТНОЙ СВЯЗИ.
ЭЛЕКТРОННЫЕ ЭФФЕКТЫ. КИСЛОТЫ И ОСНОВАНИЯ*
- Глава 2. АЛКАНЫ*
- Глава 3. СТЕРЕОИЗОМЕРИЯ*
- Глава 4. ЦИКЛОАЛКАНЫ*
- Глава 5. АЛКЕНЫ*
- Глава 6. АЛКИНЫ*
- Глава 7. ДИЕНЫ*

ТОМ II

- Сокращения и обозначения** 11
- Глава 8. АРОМАТИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ.
КРИТЕРИИ АРОМАТИЧНОСТИ* 13
- 8.1. Бензол 13
- 8.1.1. Структурная формула 13
- 8.1.2. Энергия сопряжения 16
- 8.1.3. Электронное строение 18
- 8.2. Ароматичность аннуленов и их ионов 20
- 8.2.1. Аннулены 20
- 8.2.2. ЯМР-критерии ароматичности 23
- 8.2.3. Ароматические ионы 23
- 8.2.4. Квантово-химическое определение ароматичности 27
- 8.2.5. Графический метод определения ароматичности 30

8.3. Конденсированные бензоидные углеводороды	31
8.4. Небензоидные ароматические соединения	33
8.5. Гетероциклические ароматические соединения	35
<i>Для углубленного изучения</i>	37
Структурные изомеры бензола	37
Металла- и элементарбензолы	40
<i>Дополнения</i>	42
Фуллерены и нанотрубки	42
Глава 9. ЭЛЕКТРОФИЛЬНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ	
В АРОМАТИЧЕСКОМ РЯДУ	46
9.1. Механизм реакций	48
9.2. Наиболее важные реакции	51
9.2.1. Галогенирование бензола	51
9.2.2. Сульфирование бензола	54
9.2.3. Нитрование бензола	56
9.2.4. Алкилирование по Фриделю–Крафтсу	59
9.2.5. Ацилирование по Фриделю–Крафтсу	64
9.3. Правила ориентации	68
9.3.1. <i>орто</i> -, <i>пара</i> -Ориентанты (заместители первого рода)	71
9.3.2. <i>мета</i> -Ориентанты (заместители второго рода)	74
9.4. Правила ориентации и реакционная способность замещенных бензолов с позиции теории молекулярных орбиталей	77
9.5. Факторы парциальных скоростей	80
9.6. Электрофильное замещение в полизамещенных бензолах. Согласованная и несогласованная ориентация	81
<i>Для углубленного изучения</i>	86
Реакции аренов с другими электрофилами	86
Реакции <i>ипсо</i> -замещения	91
<i>Дополнения</i>	94
Метаболизм. Фармакологические свойства и токсичность органических соединений	94
Глава 10. АЛКИЛ- И АЛКЕНИЛБЕНЗОЛЫ	97
10.1. Номенклатура производных бензола	97
10.2. Алкилбензолы	99
10.2.1. Способы получения	99
10.2.2. Физические свойства	102
10.2.3. Реакции	102
10.3. Алкенилбензолы	110
10.3.1. Способы получения стирола и его производных	110
10.3.2. Реакции	111

<i>Для углубленного изучения</i>	113
Восстановление бензола и его производных по Берчу	113
Гидрогенолиз бензильных производных.	
Бензильная защита функциональных групп	115
<i>Дополнения</i>	117
Лекарства – производные бензола. Антагонисты и агонисты	117
Глава 11. ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИЕ АРОМАТИЧЕСКИЕ	
УГЛЕВОДОРОДЫ	121
11.1. Полициклические арены с изолированными кольцами	121
11.1.1. Способы получения производных бифенила	122
11.1.2. Строение производных бифенила	123
11.1.3. Реакции производных бифенила	123
11.1.4. Флуорен	124
11.2. Конденсированные бензоидные углеводороды	125
11.2.1. Способы получения	126
11.2.2. Реакции	129
<i>Для углубленного изучения</i>	137
Правило Хюккеля и ароматичность	
конденсированных бензоидных углеводородов	137
Ориентация реакций электрофильного замещения	
в полициклических ароматических углеводородах	139
<i>Дополнения</i>	140
Мутагенные вещества. Почему опасно курить	140
Глава 12. ВВЕДЕНИЕ В ОРГАНИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ.	
СПЕКТРАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ИДЕНТИФИКАЦИИ	
ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ	144
12.1. Ретросинтетический анализ	144
12.2. Спектральные методы идентификации органических соединений	148
12.3. Электронная спектроскопия поглощения	149
12.3.1. Типы электронных переходов и области поглощения	
органических соединений в спектрах ЭСП	150
12.3.2. Применение метода ЭСП для целей идентификации	156
12.4. Инфракрасная спектроскопия	159
12.4.1. Характеристические частоты поглощения	
органических соединений в ИК-области	166
12.4.2. Применение метода ИК-спектроскопии	
для целей идентификации	166
12.5. Спектроскопия ядерного магнитного резонанса	173
12.5.1. Спектроскопия протонного магнитного резонанса	175

12.5.2. Применение метода ПМР-спектроскопии для целей идентификации	187
12.5.3. Спектроскопия ядерного магнитного резонанса на ядрах ^{13}C	191
12.6. Масс-спектрометрия	195
12.6.1. Определение молекулярной массы и молекулярной формулы	197
12.6.2. Основные типы фрагментации органических соединений	201
12.6.3. Применение метода масс-спектрометрии для целей идентификации	203
<i>Дополнения</i>	208
Молекулярная электроника	208
 Глава 13. ГАЛОГЕНПРОИЗВОДНЫЕ АЛКАНОВ	 211
13.1. Классификация и номенклатура	211
13.2. Способы получения	211
13.3. Физические свойства и строение	213
13.3.1. Физические свойства	213
13.3.2. Электронное строение	214
13.4. Реакции	215
13.4.1. Бимолекулярное нуклеофильное замещение	217
13.4.2. Мономолекулярное нуклеофильное замещение	229
13.4.3. Элиминирование	235
13.5. Спектральный анализ галогенпроизводных	248
<i>Для углубленного изучения</i>	250
Амбидентные нуклеофилы	250
Участие соседних групп. Сохранение конфигурации в реакциях S_N	252
<i>Дополнения</i>	256
Иммунная система живого организма. Антигены и антитела	256
 Глава 14. ГАЛОГЕНАЛКЕНЫ И ГАЛОГЕНАРЕНЫ	 259
14.1. Классификация и номенклатура	259
14.2. Способы получения	260
14.3. Физические свойства и строение	262
14.3.1. Физические свойства	262
14.3.2. Электронное строение	263
14.4. Реакции	265
14.4.1. Реакции винилгалогенидов	265
14.4.2. Нуклеофильное замещение галогена в галогенаренах	265

<i>Для углубленного изучения</i>	275
Реакции замещения галогена, катализируемые соединениями меди	275
<i>Дополнения</i>	278
Галогенуглеводороды в окружающей среде	278
Глава 15. ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ	282
15.1. Металлоорганические соединения	283
15.1.1. Номенклатура	283
15.1.2. Способы получения	284
15.1.3. Физические свойства и строение	289
15.1.4. Реакции	292
15.2. Комплексы переходных металлов	303
15.2.1. Строение	303
15.2.2. Реакции	307
15.3. Борорганические соединения. Бораны	310
15.3.1. Номенклатура	310
15.3.2. Способы получения	311
15.3.3. Физические свойства и строение	312
15.3.4. Реакции	314
15.4. Кремнийорганические соединения	315
15.4.1. Силаны	316
15.4.2. Силоксаны	317
15.5. Фосфорорганические соединения	317
15.5.1. Фосфины	318
15.5.2. Фосфораны	319
<i>Для углубленного изучения</i>	320
Реакции кросс-сочетания, катализируемые соединениями переходных металлов	320
<i>Дополнения</i>	324
Фемтосекундная спектроскопия. Механизмы реакций в реальном времени	324
Глава 16. СПИРТЫ	327
16.1. Классификация и номенклатура	327
16.2. Способы получения	329
16.3. Физические свойства и строение	331
16.3.1. Физические свойства	331
16.3.2. Пространственное и электронное строение	333

16.4. Реакции	334
16.4.1. Кислотность и основность	334
16.4.2. Спирты и алкоксид-ионы как нуклеофильные реагенты	336
16.4.3. Нуклеофильное замещение гидроксигруппы	340
16.4.4. Окисление	356
16.4.5. Замещение гидроксигруппы на водород	362
16.5. Многоатомные спирты	363
16.6. Спектральный анализ спиртов	363
<i>Для углубленного изучения</i>	368
Кислотность алифатических спиртов в различных фазах	368
Превращения спиртов в «суперкислотах»	369
Механизм окисления спиртов осединениями хрома	369
Защита гидроксильной группы в спиртах	371
<i>Дополнения</i>	373
Роль этанола в организме человека	373
Глава 17. ФЕНОЛЫ	375
17.1. Классификация и номенклатура	375
17.2. Способы получения	376
17.3. Физические свойства и строение	379
17.3.1. Физические свойства	379
17.3.2. Пространственное и электронное строение	380
17.4. Реакции	381
17.4.1. Кислотность	381
17.4.2. Нуклеофильные свойства фенолов и феноксид-ионов	383
17.4.3. Замещение гидроксигруппы в нитрофенолах	390
17.4.4. Электрофильное ароматическое замещение в фенолах	391
17.4.5. Окисление	399
17.4.6. Восстановление	400
<i>Для углубленного изучения</i>	402
Методы прямого введения гидроксигруппы в ароматическое кольцо	402
<i>Дополнения</i>	405
Природные фенолы – эффективные антиоксиданты	405
Глава 18. ПРОСТЫЕ ЭФИРЫ.	
ЦИКЛИЧЕСКИЕ ЭФИРЫ	409
18.1. Простые эфиры	409
18.1.1. Классификация и номенклатура	409
18.1.2. Способы получения	410

18.1.3. Физические свойства и строение	411
18.1.4. Реакции	413
18.2. Циклические эфиры	417
18.2.1. Классификация и номенклатура	417
18.2.2. Оксираны	418
18.2.3. Краун-эфиры	425
18.3. Спектральный анализ эфиров	426
<i>Для углубленного изучения</i>	428
Новые методы расщепления простых эфиров	428
<i>Дополнения</i>	429
Макролиды. Транспорт ионов через клеточные мембраны	429
Глава 19. АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ	431
19.1. Насыщенные и ароматические альдегиды и кетоны	431
19.1.1. Номенклатура	431
19.1.2. Способы получения	433
19.1.3. Физические свойства и строение	437
19.1.4. Реакции по карбонильной группе	440
19.1.5. Реакции енольных форм альдегидов и кетонов	470
19.2. Ненасыщенные альдегиды и кетоны	481
19.2.1. Классификация	481
19.2.2. Способы получения	483
19.2.3. Электронное строение	484
19.2.4. Реакции	485
19.3. Кетены	492
19.3.1. Способы получения	493
19.3.2. Физические свойства и строение	493
19.3.3. Реакции	494
19.4. Хиноны	495
19.4.1. Способы получения	495
19.4.2. Физические свойства и строение 1,4-бензохинона	496
19.4.3. Реакции	497
19.5. Спектральный анализ альдегидов и кетонов	500
<i>Для углубленного изучения</i>	503
Термодинамический и кинетический контроль.	
Регио- и стереоселективность енолизации	503
Направленные перекрестные альдольные конденсации	505
Стереоселективные альдольные конденсации	507
Внутримолекулярные альдольные конденсации	510
<i>Дополнения</i>	512
Природные хиноны и процессы переноса электронов в живых системах	512
Литература	514

ТОМ III
КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ

Глава 20. КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ

Глава 21. СУЛЬФОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

Глава 22. НИТРОСОЕДИНЕНИЯ

Глава 23. АМИНЫ

Глава 24. ДИАЗОСОЕДИНЕНИЯ

Глава 25. ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Глава 26. УГЛЕВОДЫ

Глава 27. АМИНОКИСЛОТЫ, ПЕПТИДЫ И БЕЛКИ

Глава 28. НУКЛЕИНОВЫЕ КИСЛОТЫ

ПРИЛОЖЕНИЯ

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

СОКРАЩЕНИЯ И ОБОЗНАЧЕНИЯ

Группы:

Alk	— алкил
Ar	— арил
Ac	— ацил
Bn	— бензил
Bs	— брозильная
Me	— метил
Tf	— трифтолатная
Ts	— тозильная
Ph	— фенильная
Sp	— циклопентадиенил
Py	— пиридил

Соединения и реагенты:

AУЭ	— ацетоуксусный эфир
ГМФТА	— гексаметилфосфор- триамид
ДМСО	— диметилсульфоксид
ДМФА	— диметилформамид
ДЦГКД	— дициклогексилкарбо- диимид
ДАК	— донорно-акцепторный комплекс
ПАВ	— поверхностно-активное вещество
ПФК	— полифосфорная кислота
ТГФ	— тетрагидрофуран
ТМС	— тетраметилсилан

Переменные, константы и единицы измерения:

D	— дебай
η	— «жесткость» электрон- ной оболочки молекулы
k	— константа скорости
K	— константа равновесия
k_B	— константа Больцмана
α	— кулоновский интеграл
β	— резонансный интеграл
μ	— дипольный момент, D
I	— потенциал ионизации, эВ
A	— электронное сродство, эВ
d_4^{20}	— плотность, г/см ³
n_D^{20}	— показатель преломления
α	— оптическое вращение, град (°)
M_{R_D}	— рефракция, см ³
δ	— химический сдвиг, м. д.
ν	— частота, см ⁻¹
λ	— длина волны, нм
R	— универсальная газовая постоянная, Дж/(K·моль)
N	— число Авогадро, моль ⁻¹

Условия проведения реакции:

p	— давление
t	— температура
Δ	— кипячение

Сокращения:

АО	— атомная орбиталь
ВЗМО	— высшая занятая молекулярная орбиталь
ДМЭ	— диметоксиэтан
ИК-спектроскопия	— инфракрасная спектроскопия
КПЗ	— комплекс с переносом заряда
ЛДА	— литийдиизопропиламид
МО	— молекулярная орбиталь
НСМО	— низшая свободная молекулярная орбиталь
НЭП	— неподеленная электронная пара
ПМР-спектроскопия	— спектроскопия протонного магнитного резонанса
УФ-спектроскопия	— ультрафиолетовая спектроскопия
ФПС	— фактор парциальной скорости

ФЭС-спектроскопия	— фотоэлектронная спектроскопия
ЭТС	— электронная трансмиссионная спектроскопия
ЯМР-спектроскопия	— спектроскопия ядерного магнитного резонанса
^{13}C ЯМР-спектроскопия	— спектроскопия ядерного магнитного резонанса на ядрах углерода ^{13}C
<i>ee</i>	— энантиомерный избыток
<i>de</i>	— диастереомерный избыток

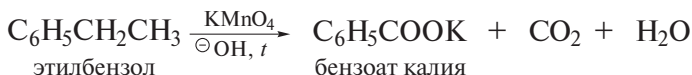
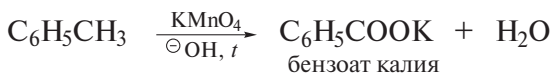
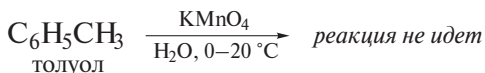
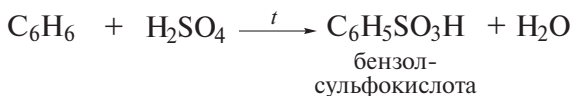
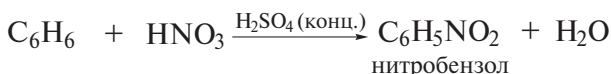
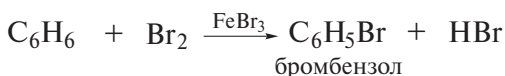
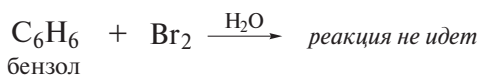
Префиксы:

<i>виц</i>	— вицинальный
<i>гем</i>	— геминальный
<i>м</i>	— мета
<i>о</i>	— орто
<i>п</i>	— пара
<i>трет</i> (t)	— третичный

В те же годы на основе измерения плотности паров была установлена молекулярная формула бензола — C_6H_6 . Как продукт коксохимического производства бензол был впервые выделен А. Гофманом в 1845 г. Сегодня бензол — один из основных сырьевых источников промышленного органического синтеза.

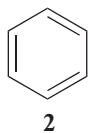
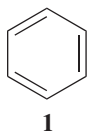
Соответственно формуле C_6H_6 бензол должен был бы проявлять свойства ненасыщенного соединения, прежде всего в реакциях присоединения. Однако свойства этого соединения существенно отличаются от свойств ненасыщенных углеводородов. В обычных условиях он неспособен к реакциям присоединения галогенов, гидратации и гидроксирования — типичным для алкенов. Например, бензол не реагирует с водным раствором $KMnO_4$, с бромом и даже с холодной концентрированной H_2SO_4 . Более характерными для бензола являются реакции замещения.

Ниже перечислены некоторые реакции, характеризующие *ароматические свойства* бензольного ядра.



Как следует из перечисленных примеров, ароматичность бензола заключается прежде всего в его специфической реакционной способности (**химический критерий**): инертность в реакциях присоединения, склонность к реакциям замещения, устойчивость к окислению и нагреванию. Термин же «ароматический» имеет историческое происхождение. Бензол и его гомологи обладают специфическим запахом, а кроме того, некоторые их производные были выделены из растительного сырья, также обладающего своеобразным запахом. Основным же источником ароматических углеводородов была и остается глубокая переработка нефти и каменного угля.

В течение почти 30 лет химики пытались разгадать строение соединения с формулой C_6H_6 и объяснить тем самым природу ароматичности. Лишь в 1865 г. немецкий химик-органик Ф. Кекуле предположил, что бензол имеет циклическую молекулу, содержащую три двойные связи, и представил его как 1,3,5-циклогексатриен с двумя альтернативными структурами **1** и **2**:



Однако двух изомеров, например *o*-дихлорбензола, как того требовали структуры Кекуле **1** и **2**, химики выделить не смогли. *ortho*-Замещенные производные бензола существуют лишь в одной форме:

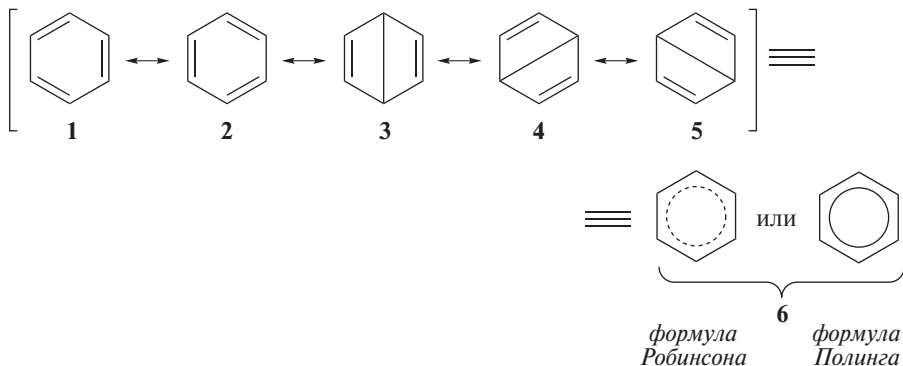


Кекуле, таким образом, решил лишь часть проблемы, связав молекулярную формулу бензола с его структурной формулой, но не объяснил, однако, отмеченные выше особенности химического поведения бензола.

О необычности бензола говорят и результаты определения параметров его геометрической структуры. Оказалось, что молекула бензола характеризуется плоскостностью и полной идентичностью всех С—С-связей (**структурный критерий**): длины всех С—С-связей в его молекуле равны 0,139 нм (промежуточное значение между значениями длин простой и одинарной связей). На этом основании английский химик Р. Робинсон предположил гипотезу полной делокализации шести π -электронов в молекуле бензола.

В 1930-х годах американский ученый М. Дьюар предложил рассматривать распределение электронов в молекуле бензола как суперпозицию (усредненное состояние) целого ряда структур. Было предположено, что реальная структура бензола лучше всего описывается набором из нескольких десятков *резонансных структур*.

Чтобы не усложнять изложение, здесь приведены лишь пять резонансных структур **1–5**, которые вносят наибольший вклад в структуру *резонансного гибрида 6 бензола*.



8.1.2. Энергия сопряжения

Энергия сопряжения (резонансная энергия) бензола была оценена как экспериментально, так и на основе квантовохимических расчетов (**резонансный критерий**).

Экспериментальное значение резонансной энергии бензола подсчитывается, в частности, на основе сравнения теплот гидрирования циклогексена, гипотетического 1,3,5-циклогексатриена и бензола. Отправной точкой в таком подсчете является значение теплоты гидрирования циклогексена.



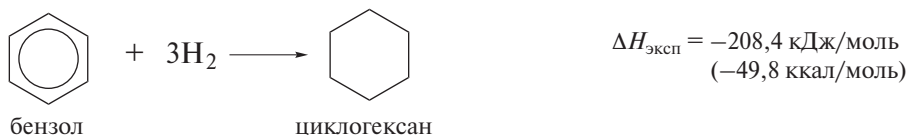
Если бы бензол содержал три изолированные двойные связи, т. е. представлял бы собой гипотетический 1,3,5-циклогексатриен, то по условиям аддитивности при его гидрировании выделилось бы 361,5 кДж/моль (86,4 ккал/моль):



❗ ОБРАТИТЕ ВНИМАНИЕ!

В гипотетическом 1,3,5-циклогексатриене связи между атомами углерода в кольце неодинаковы по длине.

Экспериментально измеренное значение теплоты гидрирования бензола, однако, существенно ниже:



Отсюда следует экспериментальная оценка энергии сопряжения (делокализации) π -электронов:

$$E_{\pi(\text{делок})} = \Delta H_{\text{эксп}} - \Delta H_{\text{алдит}} = 153,1 \text{ кДж/моль} \quad (36,6 \text{ ккал/моль}).$$

Согласно этому значению, молекула бензола содержит энергии на 36,6 ккал/моль меньше, чем структура гипотетического 1,3,5-циклогексатриена с чередующимися простыми и двойными связями (рис. 8.1). Эта энергия должна быть преодолена, чтобы бензол можно было подвергнуть, например, гидрированию как гипотетический 1,3,5-циклогексатриен.

Объективная оценка энергии сопряжения бензола получена и расчетным путем, в том числе в рамках простого метода Хюккеля. Энергия делокализации в этом подходе подсчитывается как разность между значением энергии π -электронов в бензоле E_{π} , найденным из расчета, и значением,

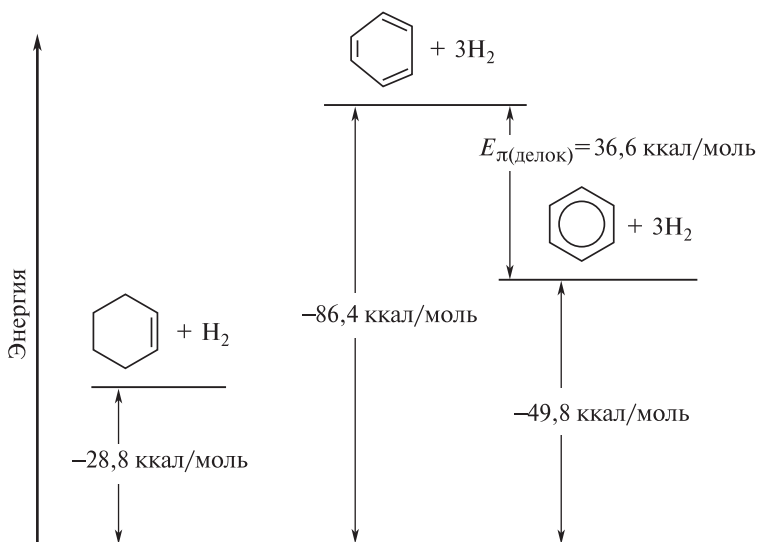


Рис. 8.1. Теплоты гидрирования циклогексена, гипотетического 1,3,5-циклогексатриена и бензола

полученным из условия локализации π -электронов в двойных связях, т. е. в структуре гипотетического 1,3,5-циклогексатриена $E_{\pi(\text{лок})}$:

$$E_{\pi(\text{делок})} = E_{\pi} - E_{\pi(\text{лок})},$$

$$E_{\pi} = \sum_{i=1}^{\text{зан}} g_i \varepsilon_i = 2(\alpha + 2\beta) + 4(\alpha + \beta) = 2\alpha + 4\beta + 4\alpha + 4\beta = 6\alpha + 8\beta,$$

$$E_{\pi(\text{лок})} = 3E_{\pi(\text{CH}_2=\text{CH}_2)} = 3 \cdot 2(\alpha + \beta) = 6\alpha + 6\beta,$$

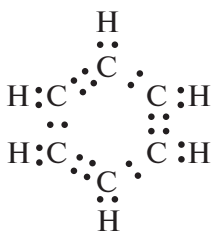
$$E_{\pi(\text{делок})} = E_{\pi} - E_{\pi(\text{лок})} = 6\alpha + 8\beta - 6\alpha - 6\beta = 2\beta.$$

Таким образом, энергия делокализации π -электронов в молекуле бензола равна 2β . Сравнивая это значение с экспериментальным $E_{\pi(\text{делок})} = 153,1$ кДж/моль (36,6 ккал/моль), получаем: $\beta = 76,5$ кДж/моль (18,3 ккал/моль).

8.1.3. Электронное строение

Как итог обсуждения ароматичности бензола, ниже показано его электронное строение в терминах различных подходов.

В терминах *правила октетов* электронное строение C_6H_6 выглядит следующим образом:



Представление бензола в терминах *концепции гибридизации атомных орбиталей* показано на рис. 8.2. Можно видеть, как образуются σ - и π -связи в молекуле бензола. Каждый атом углерода находится в состоянии sp^2 -гибридизации. Три sp^2 -орбитали C-атома лежат в плоскости молекулы и образуют σ -связи с двумя соседними C-атомами и атомом водорода. Каждый атом углерода имеет также одну негибризованную $2p_z$ -орбиталь. Эти орбитали перпендикулярны плоскости молекулы, и при их перекрывании формируется π -электронное облако бензола.

Все расчеты в рамках *теории МО ЛКАО* дают одну и ту же симметрию и последовательность π -МО бензола. Молекула бензола имеет замкнутую π -электронную оболочку: три π -орбитали ($\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3$) являются дважды занятыми, а три другие π -орбитали ($\varphi_4, \varphi_5, \varphi_6$) — свободными. Относительные энергии и графические изображения π -МО бензола представлены на рис. 8.3.

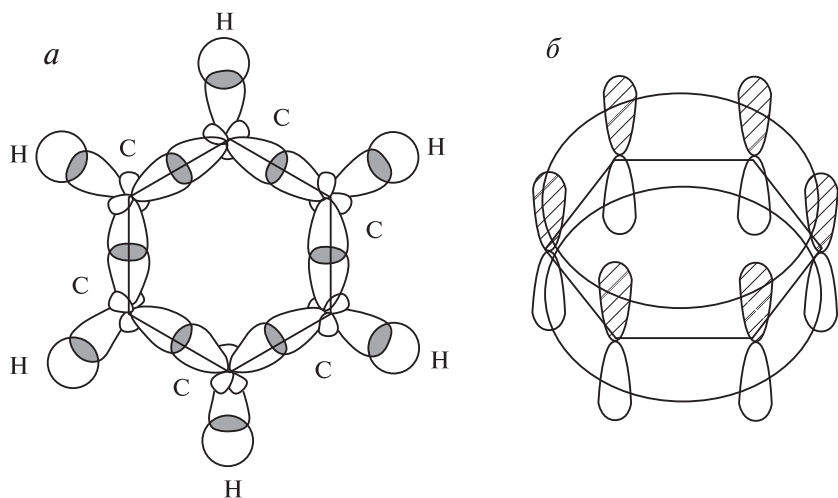


Рис. 8.2. σ - и π -Связи в молекуле бензола в терминах гибридизации АО:
 а — σ -связи; б — π -связи

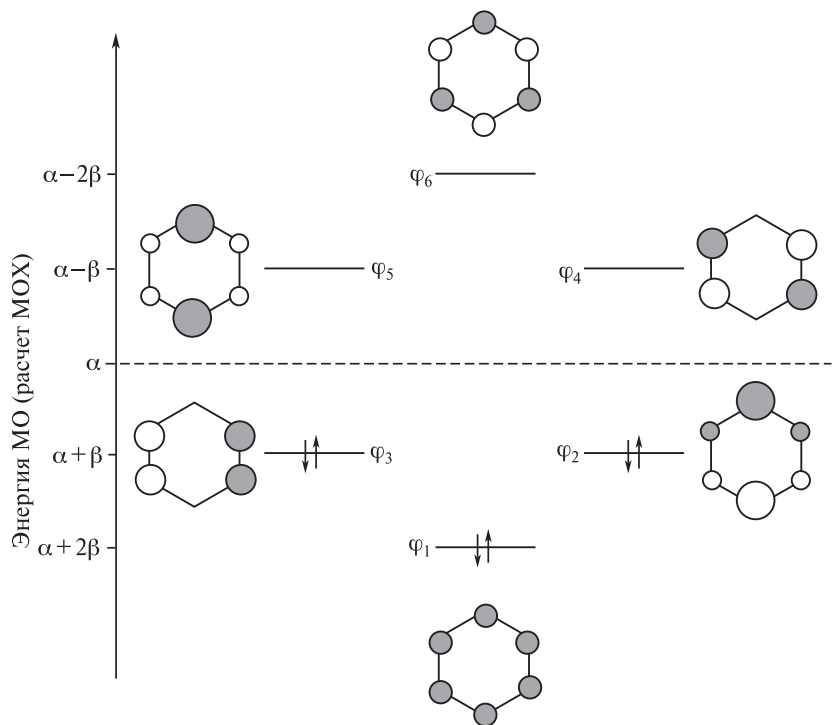


Рис. 8.3. Энергетическая диаграмма молекулярных π -орбиталей бензола

Перечисленные способы представления электронной структуры бензола недостаточно лаконичны для их активного применения. В повседневной химической практике, в том числе при написании схем превращений, наиболее употребимы формула Л. Полинга, выражающая полную делокализацию π -электронов в бензольном кольце, и формула Ф. Кекуле — правильный шестиугольник с чередующимися простыми и двойными связями одинаковой длины:



Последняя формула содержит указание на сопряжение двойных связей в молекуле бензола и, кроме того, позволяет легко подсчитывать все валентные электроны бензола, которые могут затрагиваться в ходе его химических реакций.

8.2. АРОМАТИЧНОСТЬ АННУЛЕНОВ И ИХ ИОНОВ

К настоящему времени установлено, что ароматичность как особое химическое качество характерна не только для бензола. Существуют соединения, не относящиеся к ряду бензола, но также обладающие ароматическими свойствами.

Выше были перечислены критерии ароматичности. Главное **правило ароматичности** сформулировал Э. Хюккель на основе простых квантовохимических расчетов в 1930 г.:

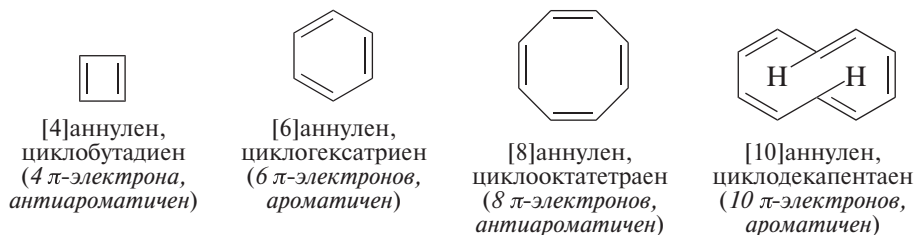
*Плоские моноциклические соединения, содержащие замкнутую сопряженную систему $(4n + 2)$ π -электронов, где $n = 0, 1, 2, 3, \dots$ (т. е. соединения, содержащие 2, 6, 10, 14, ... π -электронов в цикле), являются **ароматическими**. Соединения, содержащие $4n$ π -электронов в такой сопряженной системе, являются **антиароматическими**. Соединения, в которых отсутствует система сопряженных двойных связей, называют **неароматическими**.*

Это правило называют также **правилом Хюккеля**.

8.2.1. Аннулены

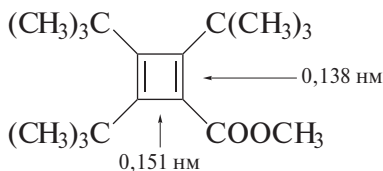
Термин «**аннулены**» (от лат. “annulus” — кольцо) был предложен для моноциклических соединений, содержащих чередующиеся двойные и простые связи. Размер кольца аннулена обозначают числом, указываемым в квад-

ратных скобках. Так, циклобутadiен является [4]аннуленом, бензол — [6]аннуленом, циклооктатетраен — [8]аннуленом, а гипотетический циклодекапентаен — [10]аннуленом.

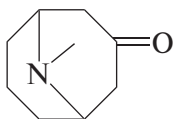


В полном соответствии с правилом Хюккеля [4]аннулен — циклобутadiен — оказался химически чрезвычайно неустойчивым соединением. В природе отсутствуют какие-либо его производные, а сам циклобутadiен удалось наблюдать лишь при очень низких температурах. Оказалось, что в изученных условиях молекула циклобутadiена не является плоской и имеет локализованные двойные связи.

Среди некоторых стабильных производных циклобутadiена можно отметить метиловый эфир 2,3,4-трис(*tert*-бутил)циклобутadiен-1-карбоновой кислоты. Четырехчленный цикл в этом соединении содержит чередующиеся двойные и простые связи:

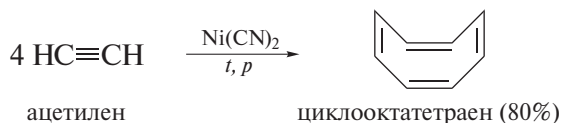


Производные циклооктатетраена — [8]аннулена — также отсутствуют среди природных соединений. Этот аннулен, однако, оказался синтетически более доступен. Первый его синтез был осуществлен Р. Вильштеттером путем длительного превращения алкалоида псевдопельтьерина — природного соединения, выделенного из коры гранатового дерева.



псевдопельтьерин

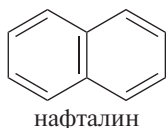
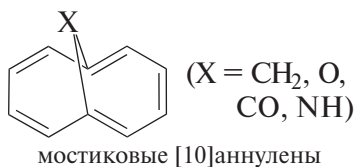
В настоящее время циклооктатетраен синтетически доступен реакцией олигомеризации ацетилена.



Согласно термохимическим данным, энергия сопряжения двойных связей в молекуле циклооктатетраена составляет лишь 5 ккал/моль (против 36,6 ккал/моль для бензола). Оказалось, что молекула циклооктатетраена — не плоская, имеет конформацию «ванна», содержит чередующиеся двойные и простые связи, легко присоединяет бром и, таким образом, не является ароматической.

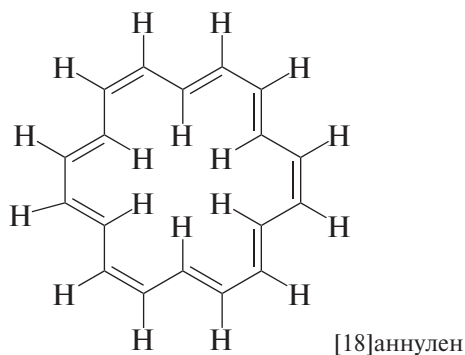
[10]Аннулен — циклодекапентаен — в соответствии с правилом Хюккеля должен обладать ароматическими свойствами. Однако в изображенной выше *цис, транс, цис, цис, транс*-конфигурации его молекула малоустойчива вследствие значительного отталкивания *эндо*-циклических атомов водорода, нарушения планарности и как следствие малой эффективности перекрывания π -орбиталей.

Тем не менее, выраженными ароматическими свойствами обладают мостиковые [10]аннулены и производные нафталина, в которых плоская сопряженная система также включает 10 π -электронов:



По тем же причинам, что и [10]аннулен, [14]аннулен также является неплоским и как следствие нестабильным.

Напротив, [18]аннулен имеет достаточные размеры, чтобы атомы водорода, находящиеся внутри цикла, не нарушали плоскую структуру молекулы. [18]Аннулен является стабильным соединением. Все С–С-связи в его молекуле выровнены (в интервале значений 0,134–0,143 нм), хотя химические реакции говорят о лишь частичной ароматичности этого углеводорода.



❗ ОБРАТИТЕ ВНИМАНИЕ!

Аннуленами называют моноциклические соединения, содержащие чередующиеся двойные и простые связи; например, бензол является [6]аннуленом.

8.2.2. ЯМР-критерии аromaticности

С развитием метода спектроскопии ЯМР (подробнее об этом методе см. в разд. 12.5) был сформулирован *магнитный критерий аromaticности*. Было найдено, что сигналы протонов аromaticских соединений в спектрах ^1H ЯМР находятся в слабом поле. Например, сигнал протонов бензола лежит при 7,37 м. д. по сравнению с сигналами протонов при 5,3 м. д. в спектрах этилена. Установлено, что причиной столь сильного дезэкранирования протонов в молекуле бензола, как и в молекулах других аренов, является наличие кольцевых токов в аromaticских структурах.

Кольцевой ток возникает в том случае, когда соединение, имеющее замкнутую сопряженную π -электронную систему, попадает во внешнее магнитное поле напряженностью H_0 . Кольцевой ток возбуждает магнитное поле, линии которого направлены перпендикулярно плоскости кольца. Это индуцированное магнитное поле усиливает поле H_0 снаружи кольца и направлено против внешнего магнитного поля внутри кольца. Как следствие «внешние» и «внутренние» протоны в аренах имеют различающиеся химические сдвиги. Один из наиболее характерных примеров влияния «аromaticских» кольцевых токов на значения химических сдвигов дает спектр ^1H ЯМР [18]аннулена: в области слабого поля при 9 м. д. расположен сигнал 12 «внешних» протонов этого соединения, а в области сильного поля при -3 м. д. — сигнал шести «внутренних» протонов.

Таким образом, спектроскопия ПМР предоставляет еще один, *магнитный критерий аromaticности* аннуленов и их гетероаналогов:

- сигналы от протонов, связанных с кольцом и ориентированных вне его, должны быть сдвинуты в слабое поле по сравнению с сигналами от обычных oleфиновых протонов;
- сигналы от протонов, ориентированных внутрь кольца, должны быть сдвинуты в сильное поле.

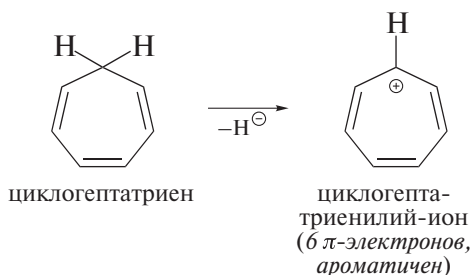
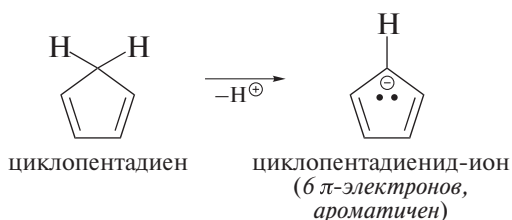
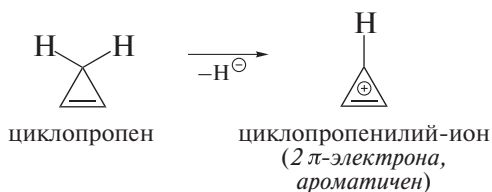
8.2.3. Аromaticские ионы

Правилу аromaticности Хюккеля подчиняются не только нейтральные аннулены, но и π -сопряженные ионы.

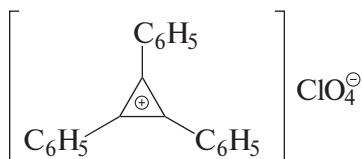
В частности, аromaticские свойства были обнаружены у циклопропенилий-иона, циклопентадиенид-иона и циклогептатриенилий-иона.

И циклопропен, и циклопентадиен, и циклогептатриен являются неаromaticскими соединениями, поскольку в их молекулах отсутствует замкнутая система сопряженных π -связей. В составе каждого цикла имеется sp^3 -гибридизованный атом углерода, прерывающий замкнутое в цикл сопряжение двойных связей.

В ходе ионизации в каждой из трех молекул sp^3 -гибридизованный атом углерода переходит в состояние sp^2 -гибридизации, приобретая при этом $2p_z$ -орбиталь. Независимо от заполнения электронами сформировавшейся $2p_z$ -орбитали в каждом из этих трех ионов появляется замкнутая система сопряженных π -связей. Определив число π -электронов в каждом ионе, легко убедиться, что все три иона отвечают правилу ароматичности $(4n + 2)$.



Синтезированы производные указанных выше ионов. Изученные свойства подтверждают их ароматическое состояние. Так, в 1957 г. получен трифенилциклопропенилийперхлорат:



[. . .]

Первое издание учебника «Органическая химия» получило заслуженное признание среди студентов и преподавателей. В настоящем, шестом, издании учебный материал систематизирован с учетом степени глубины изучения предмета: в основных разделах излагаются фундаментальные сведения, а специализирующимся в области органической химии адресованы разделы «Для углубленного изучения». Шестое издание учебника подготовлено в комплекте с задачником (В. Ф. Травень, А. Ю. Сухоруков, Н. А. Кондратова «Задачи по органической химии») и практикумом (В. Ф. Травень, А. Е. Щекотихин «Практикум по органической химии»). Данный набор учебных изданий в настоящее время не имеет аналогов.

Для студентов, аспирантов и преподавателей химических факультетов университетов и химико-технологических вузов.