

Оглавление

ТОМ 1

Предисловие к русскому изданию.....	5
Предисловие.....	7
Биографическая заметка.....	10
Список сокращений.....	11

ЧАСТЬ I..... 15

Глава 1

ЛОКАЛИЗОВАННАЯ ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ.....	16
1.1. Ковалентная связь.....	16
1.2. Многовалентные атомы.....	20
1.3. Гибридизация.....	20
1.4. Кратные связи.....	23
1.5. Фотоэлектронная спектроскопия.....	26
1.6. Электронная структура молекул.....	29
1.7. Электроотрицательность.....	31
1.8. Дипольный момент.....	34
1.9. Индуктивный эффект и эффект поля.....	35
1.10. Длины связей.....	38
1.11. Валентные углы.....	43
1.12. Энергия связи.....	45

Глава 2

ДЕЛОКАЛИЗОВАННАЯ ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ.....	51
2.1. Молекулярные орбитали.....	53
2.2. Длины и энергии связей в соединениях с делокализованными связями.....	56
2.3. Типы молекул с делокализованными связями.....	58
2.4. Кросс-сопряжение.....	64
2.5. Правила резонанса.....	66
2.6. Мезомерный эффект.....	68

2.7.	Затруднение резонанса по стерическим причинам и в напряженных структурах	69
2.8.	$p\pi-d\pi$ -Связь. Илиды	73
2.9.	Ароматичность	75
2.9.1.	Шестичленные циклы.	80
2.9.2.	Пяти-, семи- и восьмичленные циклы.	84
2.9.3.	Другие системы с ароматическим секстетом	90
2.10.	Альтернантные и неальтернантные углеводороды	91
2.11.	Ароматические системы с числом электронов, отличным от шести	93
2.11.1.	Двухэлектронные системы	95
2.11.2.	Четырехэлектронные системы. Антиароматичность	96
2.11.3.	Восьмиэлектронные системы	100
2.11.4.	Десятиэлектронные системы	101
2.11.5.	Системы, содержащие более десяти электронов. $(4n + 2)$ -электронные системы	105
2.11.6.	Системы, содержащие более десяти электронов. $4n$ -электронные системы	110
2.12.	Другие типы ароматических соединений	114
2.13.	Гиперконъюгация.	118
2.14.	Таутомерия	123
2.14.1.	Кето-енольная таутомерия.	123
2.14.2.	Другие виды таутомерии с переносом протона.	127

Глава 3

СВЯЗИ БОЛЕЕ СЛАБЫЕ, ЧЕМ КОВАЛЕНТНЫЕ	131	
3.1.	Водородная связь	131
3.2.	$\pi-\pi$ -Взаимодействия	139
3.3.	Продукты присоединения	140
3.3.1.	Донорно-акцепторные комплексы	141
3.3.2.	Комплексы краун-эфиров и криптаты	145
3.3.3.	Соединения включения	150
3.3.4.	Циклодекстрины.	154
3.4.	Катенаны и ротаксаны	156
3.5.	Кукурбит[n]урилы. Гироскан.	160

Глава 4

СТЕРЕОХИМИЯ И КОНФОРМАЦИЯ	161	
4.1.	Оптическая активность и хиральность	161
4.2.	Молекулы, проявляющие оптическую активность.	165
4.3.	Проекции Фишера	178
4.4.	Абсолютная конфигурация	179
4.4.1.	Система Кана–Ингольда–Прелога	181
4.4.2.	Методы определения конфигурации	184
4.5.	Причины проявления оптической активности	188
4.6.	Молекулы, содержащие более одного стереогенного центра.	190

4.7.	Асимметрический синтез	194
4.8.	Методы разделения	200
4.9.	Оптическая чистота	207
4.10.	Изомерия <i>цис</i> — <i>транс</i>	209
4.10.1.	Изомерия <i>цис</i> — <i>транс</i> соединений с двойными связями.	210
4.10.2.	Изомерия <i>цис</i> — <i>транс</i> моноциклических соединений	213
4.10.3.	Изомерия <i>цис</i> — <i>транс</i> конденсированных и мостиковых циклических систем.	215
4.11.	Изомерия «наружу—внутри»	217
4.12.	Энантиотопные и диастереотопные атомы, группы и поверхности	219
4.13.	Стереоспецифический и стереоселективный синтез	222
4.14.	Конформационный анализ	223
4.14.1.	Конформации систем с открытой цепью	225
4.14.2.	Конформации шестичленных циклов	231
4.14.3.	Конформация шестичленных циклов, содержащих гетероатомы	237
4.14.4.	Конформация других циклических соединений	239
4.15.	Молекулярная механика	242
4.16.	Напряжение	244
4.16.1.	Напряжение в малых циклах	246
4.16.2.	Напряжение в средних циклах	252
4.16.3.	Ненасыщенные циклы	254
4.16.4.	Напряжение, возникающее в результате неизбежных стерических затруднений	258

Глава 5

КАРБОКАТИОНЫ, КАРБАНИОНЫ, СВОБОДНЫЕ РАДИКАЛЫ, КАРБЕНЫ И НИТРЕНЫ	262
5.1. Карбокатионы	262
5.1.1. Номенклатура	262
5.1.2. Устойчивость и структура	263
5.1.3. Способы получения карбокатионов и их химические свойства	274
5.2. Карбанионы	277
5.2.1. Строение и устойчивость карбанионов	277
5.2.2. Строение металлоорганических соединений	287
5.2.3. Способы получения и свойства карбанионов	292
5.3. Свободные радикалы	294
5.3.1. Строение и устойчивость свободных радикалов	294
5.3.2. Способы получения свободных радикалов и их свойства	307
5.3.3. Ион-радикалы	310
5.4. Карбены	311
5.4.1. Строение и устойчивость карбенов	311
5.4.2. Способы получения и свойства карбенов	315
5.5. Нитрены	321

Глава 6

МЕХАНИЗМЫ РЕАКЦИЙ И МЕТОДЫ ИХ ОПРЕДЕЛЕНИЯ	324
6.1. Типы механизмов реакций	324
6.2. Типы реакций	325
6.3. Термодинамические условия протекания реакций	328
6.4. Кинетические условия реакций	330
6.5. Правила Болдуина для замыкания цикла	334
6.6. Кинетический и термодинамический контроль	336
6.7. Постулат Хэммонда	337
6.8. Принцип микроскопической обратимости	337
6.9. Теория Маркуса	338
6.10. Методы установления механизмов реакций	339
6.10.1. Идентификация продуктов реакции	339
6.10.2. Определение наличия интермедиата	340
6.10.3. Изучение катализа	342
6.10.4. Изотопная метка	342
6.10.5. Стереохимические доказательства	343
6.10.6. Кинетические доказательства	344
6.10.7. Изотопные эффекты	351

Глава 7

ПРОЦЕССЫ ИЗЛУЧЕНИЯ В ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ	357
7.1. Фотохимия	358
7.1.1. Основное и возбужденные состояния	358
7.1.2. Синглетные и триплетные состояния. Запрещенные переходы	360
7.1.3. Типы возбуждения	361
7.1.4. Номенклатура возбужденных состояний и их свойства	363
7.1.5. Фотолитическое расщепление	364
7.1.6. Превращения возбужденных молекул. Физические процессы	366
7.1.7. Превращения возбужденных молекул. Химические процессы	372
7.1.8. Установление механизмов фотохимических реакций	378
7.2. Сонохимия	379
7.3. Микроволновая химия	382

Глава 8

КИСЛОТЫ И ОСНОВАНИЯ	385
8.1. Теория Брэнстеда	385
8.1.1. Кислоты Брэнстеда	386
8.1.2. Основания Брэнстеда	394
8.2. Механизм реакций с переносом протона	397
8.3. Измерение кислотности растворителей	400
8.4. Кислотный и основной катализ	403

8.5.	Кислоты и основания Льюиса	406
8.6.	Влияние строения молекул на силу кислоты или основания	411
8.7.	Влияние среды на силу кислот и оснований	422

Глава 9

ВЛИЯНИЕ СТРОЕНИЯ РЕАГЕНТОВ И СВОЙСТВ СРЕДЫ НА РЕАКЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ.....		427
9.1.	Мезомерный эффект и эффект поля	427
9.2.	Пространственные эффекты	429
9.3.	Количественные представления о влиянии строения на реакционную способность.....	433
9.4.	Влияние среды на реакционную способность и скорость реакции .	444
9.4.1.	Высокое давление	445
9.4.2.	Вода и другие неорганические растворители	446
9.4.3.	Ионные растворители	448
9.4.4.	Реакции без использования растворителей	450

ЧАСТЬ



Эта книга состоит из 19 глав. Главы 10–19 составляют часть II, а главы 1–9 можно рассматривать как введение к ней. Первые пять глав касаются строения органических соединений, в них обсуждаются типы химических связей, важные для органической химии, трехмерная структура органических молекул и реакционноспособные интермедиаты. В главах 6–9 рассматриваются вопросы, которые помогают составить основу для понимания материала, излагаемого в части II: кислоты и основания, фотохимия, сонохимия и микроволновая химия, соотношение между структурой и реакционной способностью.

В главах 10–19 непосредственно рассматриваются органические реакции и их механизмы.

Локализованную химическую связь можно определить как связь, в которой электроны поделены между не более чем двумя атомными ядрами. Именно такие связи встречаются в большинстве органических соединений¹. В гл. 2 будет рассмотрена концепция *делокализованной связи*, в которой электроны поделены между более чем двумя ядрами.

1.1. КОВАЛЕНТНАЯ СВЯЗЬ²

Квантовая механика основана на фундаментальном принципе, согласно которому электроны ведут себя как волны (например, известна дифракция электронов), и, следовательно, для электронов 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

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

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

Уравнение Шрёдингера — это дифференциальное уравнение, и его решения сами представляют собой уравнения, но уже не дифференци-

¹ См. Hoffmann, R.; Schleyer, P. v. R.; Schaefer, III, H. F. *Angew. Chem. Int. Ed. (Engl.)* 2008, 47, 7164.

² Здесь дается упрощенное представление об орбиталях. Более полное рассмотрение орбитальной теории применительно к органической химии см. в работах Matthews, P. S. C. *Quantum Chemistry of Atoms and Molecules*, Cambridge University Press, Cambridge, 1986; Clark, T. *A Handbook of Computational Chemistry*, Wiley, NY, 1985; Albright, T. A.; Burdett, J. K.; Whangbo, M. *Orbital Interactions in Chemistry*, Wiley, NY, 1985; MacWeeny, R. M. *Coulson's Valence*, Oxford University Press, Oxford, 1980; Murrell, J. N.; Kettle, S. F. A.; Tedder, J. M. *The Chemical Bond*, Wiley, NY, 1978; Dewar, M. J. S.; Dougherty, R. C. *The PMO Theory of Organic Chemistry*, Plenum, NY, 1975; Zimmerman, H. E. *Quantum Mechanics for Organic Chemists*, Academic Press, NY, 1975; Borden, W. T. *Modern Molecular Orbital Theory for Organic Chemists*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1975.

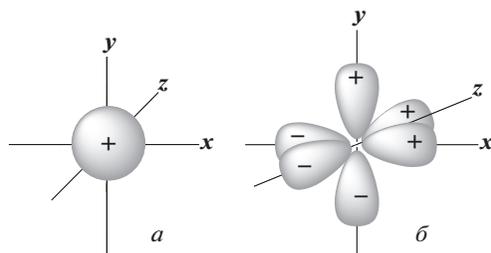


Рис. 1.1. *a* — Одна $1s$ -орбиталь; *б* — три $2p$ -орбитали

альные, 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 область* (*узел*), вероятность нахождения электрона в которой ничтожно мала³. Как видно из рис. 1.1, некоторые доли орбиталей помечены знаком «+», а другие — знаком «-». Знак означает не положительный или отрицательный *заряд*, так как обе доли электронного облака должны быть заряжены отрицательно, это знак волновой функции ψ . Если две доли орбитали разделены узлом, функция ψ по разные стороны от узла имеет противоположный знак. Согласно *принципу Паули* (или *принципу запрета Паули*), на одной орбитали не может находиться более двух электронов, и эти электроны должны иметь противоположные спины.

К сожалению, точное решение уравнения Шрёдингера возможно только в случае одноэлектронных систем, таких как атом водорода. (См. замечательную книгу, полезную для получения современных представлений о химической связи и межмолекулярных взаимодействиях и о квантово-химических методах расчета: *Цирельсон В. Г.* Молекулы, молекулярные системы и твердые тела: учеб. пособие для вузов. — М.: Лаборатория знаний, 2013. — *Прим. ред.*) Если бы его можно было точно решить для молекул, содержащих два или несколько электронов⁴, мы имели бы точную картину формы орбиталей любого электрона (это особенно важно для основного состояния электрона) и могли рассчитать энергию каждой орбитали. Поскольку точное решение невозможно, приходится делать грубые приближения. Существуют два общих приближенных метода: *метод молекулярных орбиталей* и *метод валентных связей*.

³ Согласно квантово-химическим расчетам по уравнению Шрёдингера, вероятность нахождения электрона в узловой области равна нулю, хотя такое представление игнорирует релятивистские рассуждения (теория относительности). Дирак показал, что при учете релятивистских эффектов узловые области имеют очень маленькую электронную плотность: см. Powell, R. E. *J. Chem. Educ.* 1968, 45, 558, а также Ellison, F. O., Hollingsworth, C. A. *J. Chem. Educ.* 1976, 53, 767; McKelvey, D. R. *J. Chem. Educ.* 1983, 60, 112; Nelson, P. G. *J. Chem. Educ.* 1990, 67, 643. Общий обзор по релятивистским эффектам в химических структурах: Pyykkö, P. *Chem. Rev.* 1988, 88, 563.

⁴ См. Roothaan, C. C. J.; Weiss, A. W. *Rev. Mod. Phys.* 1960, 32, 194; Kolos, W.; Roothaan, C. C. *J. Rev. Mod. Phys.* 1960, 32, 219. Обзор: Clark, R. G.; Stewart, E. T. *Q. Rev. Chem. Soc.* 1970, 24, 95.

В методе молекулярных орбиталей исходят из допущения, что связь возникает при перекрывании атомных орбиталей. При этом из атомных орбиталей появляется ровно такое же число *молекулярных орбиталей* (МО). В отличие от атомных орбиталей, в МО электронное облако принадлежит не одному атому, а двум или даже нескольким атомам. В локализованной связи число перекрывающихся атомных орбиталей равно двум (на каждой из них содержится по одному электрону), 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 электрона теперь могут заполнить одну новую *связывающую* молекулярную орбиталь, так как любая орбиталь может содержать два электрона. В основном состоянии разрыхляющая орбиталь остается незаполненной.

Прочность связи определяется электронной плотностью между двумя ядрами. Чем больше перекрывание электронных облаков, тем прочнее связь, однако полному перекрыванию препятствует отталкивание между ядрами. На рис. 1.2 показаны связывающая и разрыхляющая орбитали, которые возникают при перекрывании двух $1s$ -электронов. Разрыхляющая орбиталь имеет узел между ядрами, где электронная плотность близка к нулю, поэтому такая орбиталь не может образовать прочную связь. Если при перекрывании двух атомных орбиталей центры электронной плотности находятся на оси, соединяющей два ядра, 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 любых других орбиталей (s , p , d или f), как одинаковых, так и разных, но при этом две перекрывающиеся доли орбитали должны иметь одинаковый знак: так, положительная s -орбиталь может образовать связь только при перекрывании с другой положительной s -орбиталью или с положительной долей p -, d - или f -орбитали. Любую σ -МО, независимо от того, из какого вида атомных орбиталей она возникла, графически можно представить в форме эллипса.

В расчетах по методу молекулярных орбиталей волновую функцию представляют линейной комбинацией волновых функций перекрывающихся атомных орбиталей (такой метод часто называют *линейной комбинацией атомных орбиталей*). Сумма волновых функций атомных орбиталей дает связывающую МО:

$$\Psi = c_A \Psi_A + c_B \Psi_B, \quad (1.1)$$

где функции Ψ_A и Ψ_B — волновые функции атомных орбиталей атомов А и В соответственно, c_A и c_B — их весовые коэффициенты. Разрыхляющую МО представляют как

$$\Psi = c_A \Psi_A - c_B \Psi_B. \quad (1.2)$$

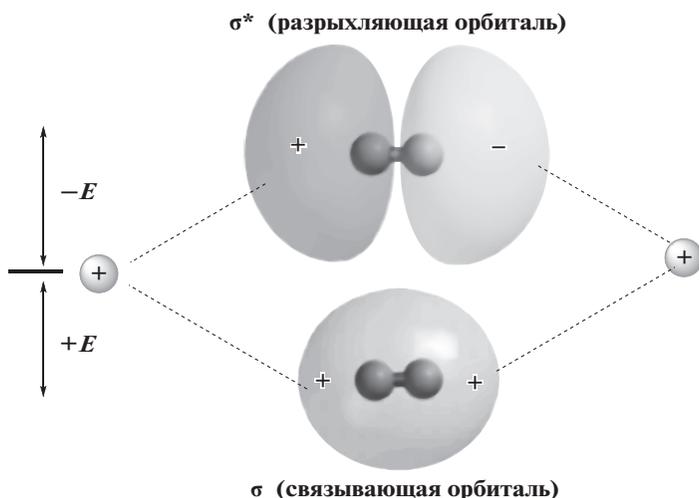


Рис. 1.2. Перекрывание двух $1s$ -орбиталей дает одну σ - и одну σ^* -орбитали

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

$$\Psi = c_1\Psi_1 + c_2\Psi_2 + \dots \quad (1.3)$$

Это выражение напоминает уравнение (1.1), но здесь каждая волновая функция Ψ_i представляет собой волновое уравнение для отдельной канонической формы, а коэффициенты c_i выражают количественный вклад этих форм в общую сумму. Например, можно записать волновую функцию для каждой из представленных ниже канонических форм молекулы водорода⁵:



При любом методе расчета коэффициенты c_i находят путем решения волнового уравнения при различных значениях c и выбирая решение, дающее наименьшую энергию. На практике оба метода расчета дают близкие решения для молекул, содержащих только локализованные электроны, и эти решения согласуются со структурами Льюиса, хорошо известными химикам-органикам. Делокализованные системы рассматриваются в гл. 2. Следует заметить, что волновое уравнение можно получить, исходя из экспериментальных данных, при использовании различных приближений. Однако часто расчеты по этим «экспериментальным» уравнениям менее точные, чем при использовании теоретических подходов⁶.

⁵ В этой книге пара электронов представлена двумя точками.

⁶ Schwarz, W. H. E. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2006, 45, 1508. О моделировании см. также Pierrefixe, S. C. A. H.; Guerra, C. F.; Bickelhaupt, F. M. *Chem. Eur. J.* 2008, 14, 819; Pierrefixe, S. C. A. H.; Bickelhaupt, F. M. *J. Phys. Chem. A* 2008, 112, 12816.

1.2. МНГОВАЛЕНТНЫЕ 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, на которых имеется по одному электрону, поэтому кислород проявляет 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. По аналогии с этим следовало бы ожидать, что при образовании трех простых связей атомом азота, имеющим три взаимно перпендикулярные *p*-орбитали, углы между связями должны составлять 90° . Однако в действительности наблюдаемые величины валентных углов отличаются от идеальной геометрии; так, в молекуле $\text{H}-\text{O}-\text{H}$ воды углы составляют $104^\circ 27'$, в молекуле аммиака $\text{H}-\text{N}-\text{H}$ — $106^\circ 46' 7$, а в спиртах $\text{C}-\text{O}-\text{H}$ и простых эфирах $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ углы еще больше (см. разд. 1.11). Этот вопрос будет обсуждаться далее; здесь же важно отметить, что в соединениях с ковалентными связями углы между связями являются характерными для всего класса соединений, и хотя атомы в молекулах постоянно колеблются, средние положения атомов для каждой молекулы данного соединения остаются неизменными.

1.3. ГИБРИДИЗАЦИЯ

Рассмотрим, например, атом ртути (Hg). Запишем его электронную формулу:



Хотя атом ртути не имеет наполовину заселенных атомных орбиталей, его валентность равна двум и он образует две связи. Это можно объяснить, если представить, что один из *6s*-электронов переходит на вакантную *6p*-орбиталь, что соответствует 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 других атомов, тоже были бы разными: при образовании связи *6p*-орбиталью достигается большее перекрывание, поэтому такая связь должна быть более устойчивой, чем связь, образуемая *6s*-орбиталью. Большая устойчивость достигается, когда в ходе образования связи *6s*- и *6p*-орби-

⁷ Bent, H. A. *Chem. Rev.* 1961, 61, 275, 277.

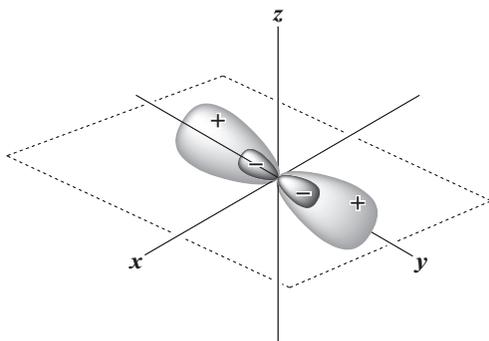


Рис. 1.3. Две sp -орбитали атома ртути

тали объединяются, образно говоря, они смешиваются, давая две новые, *эквивалентные орбитали* (рис. 1.3). Поскольку эти новые орбитали представляют собой смесь двух исходных орбиталей, их называют *гибридными*. Для образования гибридной орбитали необходимо слияние s - и p -орбиталей, поэтому ее называют sp -орбиталью. Каждая sp -орбиталь состоит из двух долей: большой 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 путем перекрывания двух больших долей, показанных на рис. 1.3, с орбиталью другого 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 случае 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 *диагональной*. sp -Гибридная орбиталь образует более прочную ковалентную связь по сравнению как с s -, так и с p -орбиталью, поскольку она дальше вытянута, чем эти орбитали, в пространстве в направлении орбитали другого атома и тем самым обеспечивает большее перекрывание. Хотя переход $6s$ -электрона в состояние $6p$ требует затраты энергии, выигрыш в энергии связи более чем компенсирует эту затрату. Сравним молекулы HgCl_2 и H_2O . Известно, что хлорид ртути(II) — линейная молекула, тогда как молекула воды — угловая. Из этого следует, что гибридные орбитали кислорода в молекуле воды отличаются от орбиталей ртути в HgCl_2 .

Возможны многие другие виды гибридизации. Рассмотрим атом бора, имеющий электронную конфигурацию $1s^2 2s^2 2p^1$ и валентность, равную трем. Для начала определимся, что у бора есть только три валентных электрона для образования связи. Любая предложенная модель гибридизации должна это учитывать, следовательно, он может проявлять

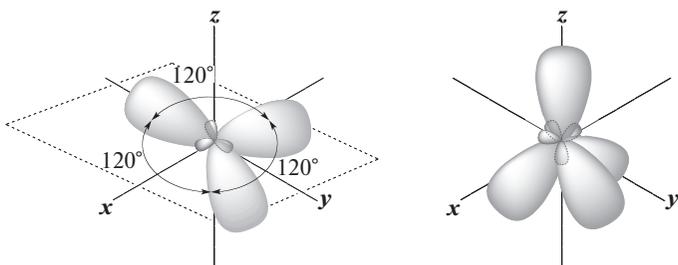
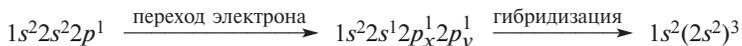


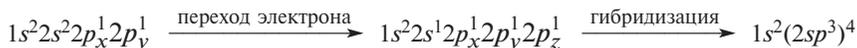
Рис. 1.4. Три sp^2 -орбитали и четыре sp^3 -орбитали

валентность, равную трем. Как и в случае ртути, можно представить, что происходит 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 тоже обозначают одной из этих букв, но следует помнить, что *каждая* из трех орбиталей — это sp^2 -орбиталь, и они 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, гибридизацию можно представить следующим образом:



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

Гибридные орбитали, которые мы здесь обсуждаем, соответствуют только одному возможному приближенному решению уравнения Шрёдингера. В принципе, существует много разных равноценных способов комбинации, например, одной s - и трех p -атомных орбиталей для образования sp^3 -орбитали. Как будет показано в разд. 1.5, четыре связи С–Н в метане не всегда ведут себя так, как если бы они были эквивалентными. В новом альтернативном подходе⁶ для описания связей в соединениях углерода предполагается, что координационное число углерода не может быть больше 4, потому что атом углерода слишком мал, чтобы он мог иметь больше четырех заместителей.

1.4. КРАТНЫЕ СВЯЗИ

Согласно приведенным выше представлениям о молекулярных орбиталях, в молекуле этилена ($\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$) каждый атом углерода должен использовать sp^2 -орбитали для образования связи с тремя атомами. Эти sp^2 -орбитали возникают в результате гибридизации $2s$ -, $2p_x^1$ - и $2p_y^1$ -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 двух атомов углерода 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 связывающие, и π^* -орбиталями, если они разрыхляющие.

Из схематического изображения молекулы этилена на рис. 1.5 видно, что две орбитали, образующие двойную связь, неэквивалентны⁸. 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 все шесть атомов этилена лежат в одной плоскости, и углы между ними должны быть порядка 120° . Двойные связи короче соответствующих простых связей, так как максимальное перекрывание p -орбиталей обеспечивает и максимальную устойчивость (см. разд. 1.10). 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 атомами, возможна sp -гибридизация; это означает, что все четыре атома ацетилена (2H и 2C) расположены на одной прямой (рис. 1.6)⁹.

⁸ Альтернативное представление см. в Pauling, L. *Theoretical Organic Chemistry, The Kekulé Symposium*, Butterworth, London, 1959, pp. 2–5; Palke, W. E. *J. Am. Chem. Soc.* 1986, 108, 6543.

⁹ Обзоры по тройным связям: Simonetta, M.; Gavezzotti, A. в Patai, S. *The Chemistry of the Carbon-Carbon Triple Bond*, Wiley, NY, 1978, pp. 1–56; Dale, J. в Viehe, H. G. *Acetylenes*, Marcel Dekker, NY, 1969, pp. 3–96.

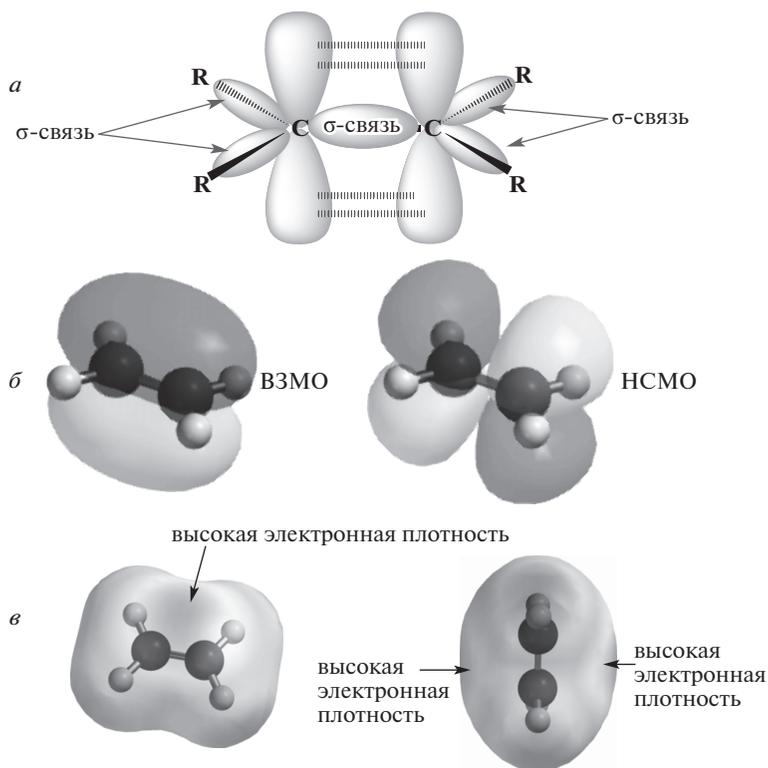


Рис. 1.5. Перекрывающиеся p -орбитали образуют π - и π^* -орбитали. σ -Орбитали показаны только на *a*; π -орбитали показаны на *б* как высшая занятая молекулярная орбиталь (*слева*) и как низшая свободная молекулярная орбиталь (*справа*). На карте электронной плотности этилена (*в*) места высокой электронной концентрации над атомами соответствуют локализации π -связи

У каждого атома углерода остаются еще 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 построены и тройные связи между углеродом и азотом.

В большинстве органических соединений двойные и тройные связи образуют только элементы второго периода Периодической системы элементов: углерод, азот, кислород¹⁰. Кратные связи у элементов третьего периода встречаются редко, и соединения с такими связями обычно неустойчивы¹¹, так как необходимые для их образования p -орбитали рас-

¹⁰ Кратные связи также важны и для некоторых переходных металлов. Обзор по кратным связям металл—металл: Cotton, F. A. *J. Chem. Educ.* 1983, 60, 713.

¹¹ См. Schmidt, M. W.; Truong, P. N.; Gordon, M. S. *J. Am. Chem. Soc.* 1987, 109, 5217; Schleyer, P. von R.; Kost, D. *J. Am. Chem. Soc.* 1988, 110, 2105.



Рис. 1.6. σ -Орбитали ацетилена

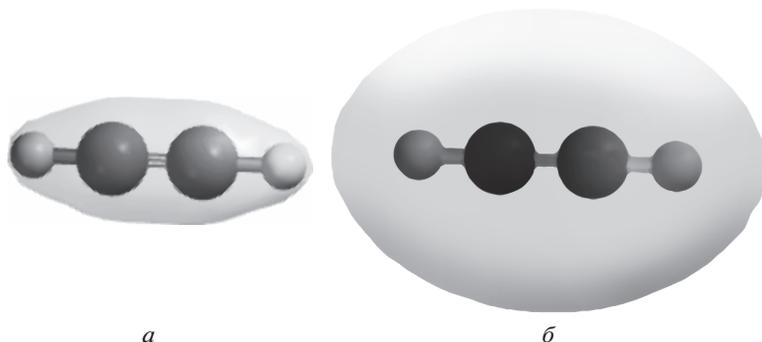


Рис. 1.7. Молекула ацетилена. Обратите внимание на то, что концентрация электронной плотности вдоль линии, соединяющей ядра, согласуется с перекрыванием σ -орбиталей в тройной связи (а). Карта электронного потенциала, показывающая места концентрации электронной плотности между атомами углерода, соответствующие двум π -связям (б)

положены далеко друг от друга, что затрудняет их перекрывание¹². 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, о pr - pd -связях в разд. 2.8). Устойчивые соединения с двойными связями $Si=C$ и $Si=Si$ встречаются редко, хотя некоторые примеры таких соединений известны¹³, в том числе *цис*- и *транс*-изомеры по связи $Si=Si$ ¹⁴.

В литературе есть упоминание о двухэлектронной четырехцентровой связи $C-C$ (в димере тетрацианэтилена)¹⁵. Однако такую многоцентровую связь нельзя отнести к кратным связям, описанным выше, это отдельный тип связи и сравнивать его надо скорее с одинарной связью $C-C$.

¹² Обзоры по двойным связям между углеродом и элементами, отличными от C, N, S или O см. в Jutzi, P. *Angew. Chem. Int. Ed.* 1975, 14, 232. Raabe, G.; Michl, J. в Patai, S. and Rappoport, Z. *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, part 2, Wiley: NY, 1989, pp. 1015–1142; *Chem. Rev.* 1985, 85, 419 (только Si); Wiberg, N. *J. Organomet. Chem.* 1984, 273, 141 (только Si); Gordon, M. S. *Mol. Struct. Energ.* 1986, 1, 101. Обзоры по $C=P$ - и $C\equiv P$ -связям см. в Regitz, M. *Chem. Rev.* 1990, 90, 191; Appel, R.; Knoll, F. *Adv. Inorg. Chem.* 1989, 33, 259; Markovski, L. N.; Romanenko, V. D. *Tetrahedron* 1989, 45, 6019.

¹³ Связи $Si=C$ рассматриваются в работах Fink, M. J.; DeYoung, D. J.; West, R.; Michl, J. *J. Am. Chem. Soc.* 1983, 105, 1070; Fink, M. J.; Michalczuk, M. J.; Haller, K. J.; West, R.; Michl, J. *Organometallics* 1984, 3, 793; West, R. *Pure Appl. Chem.* 1984, 56, 163; Masamune, S.; Eriyama, Y.; Kawase, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* 1987, 26, 584; Shepherd, B. D.; Campana, C. F.; West, R. *Heteroat. Chem.* 1990, 1, 1.

¹⁴ Michalczuk, M. J.; West, R.; Michl, J. *J. Am. Chem. Soc.* 1984, 106, 821, *Organometallics* 1985, 4, 826.

¹⁵ Miller, J. S.; Novoa, J. *J. Acc. Chem. Res.* 2007, 40, 189.