

Федеральное государственное бюджетное образовательное  
учреждение высшего образования  
«Санкт-Петербургский государственный университет»

Н. А. Бокач, Д. С. Болотин, В. П. Боярский,  
М. А. Кинжалов, П. М. Толстой, Т. Г. Чулкова

Справочные таблицы по теоретическим  
основам органической химии  
и металлорганической химии  
переходных элементов

*Учебное пособие  
для студентов химических специальностей*

Санкт-Петербург  
2020

УДК 547.1'1:544.47(075)

ББК 24.237 : 24.54-74.58

Б78

*Утверждено Ученым советом Института химии СПбГУ в качестве учебного пособия для студентов бакалавриата и магистратуры по направлению «Химия»*

Рецензенты:

к. х. н., доцент кафедры органической химии СПбГТИ (ТУ)

***Н. И. Свиницкая,***

к. х. н., доцент кафедры органической химии Института химии СПбГУ

***Н. В. Ростовский***

**Бокач Н. А., Болотин Д. С., Боярский В. П., Кинжалов М. А., Толстой П. М., Чулкова Т. Г.**

Б78      Справочные таблицы по теоретическим основам органической химии и металлоорганической химии переходных элементов: учебное пособие / Н. А. Бокач, Д. С. Болотин, В. П. Боярский, М. А. Кинжалов, П. М. Толстой, Т. Г. Чулкова — СПб.: Изд-во ВВМ, 2020. — 58 с.

ISBN 978-5-9651-0538-0

В справочных таблицах к курсам «Теоретические основы органической химии» и «Металлоорганическая химия переходных элементов» собраны данные по свойствам и характеристикам некоторых органических и металлоорганических соединений. Учебное пособие поможет студентам в освоении материала по курсам «Теоретические основы органической химии» и «Металлоорганическая химия переходных элементов». Предназначено для самостоятельной работы студентов.

ISBN 978-5-9651-0538-0 © Д. С. Болотин, Н. А. Бокач, В. П. Боярский, М. А. Кинжалов, П. М. Толстой, Т. Г. Чулкова, 2020

## Содержание

Предисловие . . . . .	4
Дипольные моменты органических молекул . . . . .	5
Таблица 1. Дипольные моменты органических молекул . . . . .	8
Константы спин-спинового взаимодействия ${}^1J_{\text{CH}}$ в органических соединениях и их взаимосвязь с прочностью связей С–Н и С–С . . . . .	21
Таблица 2. Константы спин-спинового взаимодействия для некоторых органических соединений . . . . .	24
Кислотность и основность некоторых органических соединений . . . . .	28
Таблица 3. Константы кислотности и основности некоторых органических соединений . . . . .	30
Таблица 4. Кислотность воды и спиртов в газовой фазе. . . . .	34
Корреляционный анализ в органической химии . . . . .	35
Таблица 5. Константы заместителей $\sigma_{\text{мета}}$ , $\sigma_{\text{пара}}$ , $\sigma_{\text{пара}}^+$ , $\sigma_{\text{пара}}^-$ . . . . .	39
Роль растворителя в органических реакциях . . . . .	45
Таблица 6. Свойства некоторых растворителей. . . . .	47
Идентификация примесей в растворителях по спектрам 1Н ЯМР . . . . .	49
Таблица 7. Данные ЯМР ${}^1\text{H}$ . Химические сдвиги некоторых соединений в наиболее часто используемых дейтерированных растворителях . . . . .	49
Энергии связи в органических и металлорганических соединениях. . . . .	53
Таблица 8. Средняя энергия диссоциации связи М–R в соединениях $\text{MR}_4$ . . . . .	54
Таблица 9. Энергия диссоциации первой связи ( $D_1$ ) и средняя энергия диссоциации связи (D) М–С в соединениях $\text{M}(\text{CO})_n$ , кДж·моль $^{-1}$ . . . . .	55
Таблица 10. Энергия диссоциации связи М–С для различных лигандов, связанных с металлом атомом углерода, кДж·моль $^{-1}$ . . . . .	55
Таблица 11. Энтальпии замещения лигандов. . . . .	56

## Предисловие

Учебное пособие представляет собой сборник справочных материалов по свойствам и характеристикам некоторых органических и металлорганических соединений. Пособие является частью учебно-методического комплекса к курсам «Теоретические основы органической химии» и «Металлорганическая химия переходных элементов», разрабатываемого кафедрой физической органической химии Института химии СПбГУ и предназначено для самостоятельной работы студентов на семинарских занятиях и при выполнении домашних заданий. Одной из общих задач обоих курсов является получение навыка корректного использования соотношения «структура–реакционная способность» и понимания, какие изменения необходимо внести в структуру для достижения тех или иных свойств. Это одинаково важно как в органической, так и в элементорганической химии. Для этого необходимо уметь извлекать из табличных данных свойств соединений качественные и количественные критерии для оценки реакционной способности соединений и влияния на нее изменения внешних условий – полярности среды, свойств растворителя, температуры и т.д.

Учебное пособие может быть использовано для самостоятельной работы студентов на практических занятиях других курсов, при самостоятельной подготовке к студенческим олимпиадам и в повседневной лабораторной практике.

## Дипольные моменты органических молекул

Важной характеристикой молекул является дипольный момент. Электрический дипольный момент – это векторная величина, описывающая асимметрию распределения положительного и отрицательного зарядов в электрически нейтральной системе. Два одинаковых по величине заряда  $+q$  и  $-q$  образуют электрический диполь с дипольным моментом  $\mu = q \cdot l$ , где  $l$  – расстояние между зарядами. В молекулах центры положительных зарядов совпадают с положениями атомных ядер, а электронное распределение, определяющее геометрию центров отрицательных зарядов, описывается плотностью вероятности. В химической литературе дипольному моменту молекулы обычно приписывают противоположное направление, соответствующее смещению электронной плотности.

Наличие дипольного момента у органических молекул связано с тем, что атомы, из которых они состоят, имеют различную электроотрицательность. Очевидным следствием этого является то, что ковалентные связи между различными элементами полярны. Каждый атом несет частичный заряд, отражающий относительную электроотрицательность двух элементов, образующих связь.

Для рассмотрения взаимного влияния атомов в молекуле часто вводят представление о дипольных моментах отдельных химических связей, векторная сумма которых составляет дипольный момент молекулы. При этом дипольный момент связи определяется двумя положительными зарядами ядер атомов, образующих связь, и распределением отрицательного заряда электронов связи. Дипольный момент связи обусловлен смещением электронного облака в сторону одного из атомов. Связь называют полярной, если соответствующий дипольный момент отличается от нуля. Если это отличие незначительно, то связь считают слабополярной и дипольным моментом связи иногда пренебрегают.

Дипольный момент молекулы может зависеть от наличия неподеленной пары электронов. Будет ли неподеленная пара вносить свой вклад в суммарный дипольный момент, определяется формой орбитали, на которой она находится, то есть, гибридизацией. При на-

хождении пары электронов на  $s$ - или  $p$ -орбитали центр электронной плотности совпадает с ядром атома, и дипольный момент этой системы равен нулю. В том случае, если эта пара находится на  $sp^n$ -гибридной орбитали (например, неподеленная пара электронов атома азота в молекуле аммиака), симметрия орбитали обуславливает несовпадение центров положительного и отрицательного зарядов.

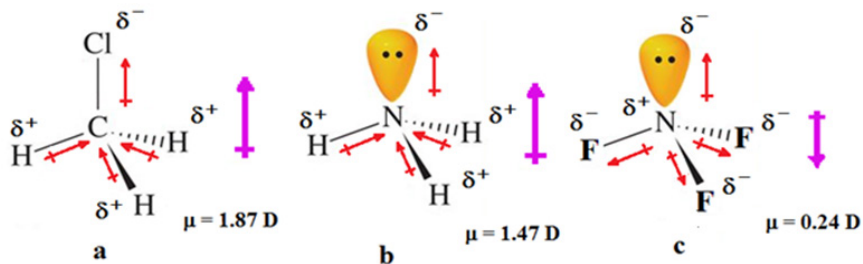


Рис. Дипольные моменты молекул, включающие дипольные моменты связей и дипольные моменты неподеленных пар

Возможны случаи, когда отдельные связи в молекуле полярны, а суммарный дипольный момент молекулы равен нулю (например, молекулы  $\text{CO}_2$  и  $\text{CCl}_4$ ). Такие молекулы называют неполярными. В большинстве же случаев дипольный момент молекулы, содержащей полярные ковалентные связи, отличен от нуля, тогда молекула называется полярной. Например, молекула  $\text{H}_2\text{O}$  полярна, так как суммирование дипольных моментов двух полярных связей ОН и двух неподеленных электронных пар дает отличный от нуля дипольный момент, направленный по биссектрисе валентного угла НОН.

Порядок величины дипольного момента молекулы определяется зарядом электрона ( $1.6 \cdot 10^{-19}$  Кл) и длиной химической связи (приблизительно  $10^{-10}$  м), т. е. обычно имеет порядок  $10^{-30}$ – $10^{-29}$  Кл·м. В справочной литературе дипольные моменты молекул приводят в дебаях (Д или D),  $1 \text{ Д} = 3.34 \cdot 10^{-30}$  Кл·м. Это экспериментально определяемая величина, тогда как дипольные моменты отдельных ковалентных связей могут быть рассчитаны. Спектроскопические методы определения дипольных моментов молекул основаны на эффектах расщепления и сдвига спектральных линий в электрическом поле (эффект Штарка). Для ряда молекул этот метод дает наиболее точные значения величины дипольного момента (до  $10^{-4}$  Д), причем экс-

периментально определяется не только величина, но и направление вектора дипольного момента. Это позволило получить весьма точные значения даже очень малых дипольных моментов ряда молекул углеводородов, которые нельзя надежно определить другими методами. Так, дипольный момент пропана равен  $0.085 \pm 0.001$  Д. К сожалению, область применения метода микроволновой спектроскопии ограничена небольшими молекулами, не содержащими атомов тяжелых элементов. Другая группа методов определения дипольного момента основана на измерениях диэлектрической проницаемости вещества  $\epsilon$ .

Дипольные моменты связей и групп невозможно определить только экспериментальными методами. Их находят или полуэкспериментальными методами из интенсивностей колебательных полос поглощения, или путем теоретической оценки из квантово-химических расчетов. В то же время, зная дипольный момент некоторых симметричных молекул, можно путем векторного сложения оценить дипольные моменты отдельных связей пользуясь принципом аддитивности. Он был предложен в 1923 году Томсоном, который указал, что дипольный момент многоатомной молекулы  $\mu$  можно рассматривать как результат векторного сложения дипольных моментов, принадлежащих отдельным связям. Для молекулы, содержащей  $n$  связей различных типов,  $\mu = \sum \mu_i$ , где  $\mu_i$  – момент, характеризующий  $i$ -ю связь.

Важность дипольных моментов молекул в органической химии связана, прежде всего, с тем, что они определяют направление и силу внутри- и межмолекулярных нековалентных электростатических взаимодействий, а значит – физико-химические свойства веществ (температуры плавления и кипения, растворимость, сорбционные свойства и т.п.). Сравнение экспериментальных дипольных моментов молекул и рассчитанных с помощью аддитивных схем позволяет судить о симметрии молекулы. В частности, на основании такого сравнения можно делать выводы о конформационном равновесии, о геометрическом строении (цис/транс изомерия), о положении заместителя в ароматическом кольце (например, *орто*-/*пара*-изомерия ксилолов или дихлорбензолов). Кроме того, любое отклонение от принципа аддитивности связано с проявлением взаимодействия между атомами и орбиталями, не учитываемого приближением о двух-электронных двухцентровых связях. Это означает, что дипольные моменты молекул служат маркерами наличия различных эффектов

сопряжения или частичного переноса заряда в органической молекуле.

Таблица 1. Дипольные моменты органических молекул

Брутто-формула	Название	$\mu, D$
$CCl_2F_2$	Дифтордихлорметан (фреон-12)	0.51
$CCl_3F$	Фтортрихлорметан (фреон-11)	0.45
$CCl_3NO_2$	Нитротрихлорметан (хлорпикрин)	1.18
$CNBr_3$	Бромформ (трибромметан)	0.99
$CNClF_2$	Дифторхлорметан	1.41
$CNCl_2F$	Фтордихлорметан	1.29
$CNCl_3$	Хлороформ	1.06
$CNF_3$	Фтороформ (фреон-23)	1.6
$CNI_3$	Иодоформ (трийодметан)	0.99
$CH_2Br_2$	Дибромметан (бромистый метилен)	1.91
$CH_2Cl_2$	Дихлорметан (хлористый метилен)	1.62
$CH_2I_2$	Диiodметан (иодистый метилен)	1.10
$CH_2N_2$	Цианамид	3.8
$CH_2O$	Муравьиный альдегид (формальдегид)	2.27
$CH_2O_2$	Муравьиная кислота	1.4
$CH_3Br$	Бромметан	1.79
$CH_3Cl$	Хлорметан	1.86
$CH_3F$	Форметан	1.81
$CH_3I$	Иодметан	1.64
$CH_3NO$	Формаид (амид муравьиной кислоты)	3.22
$CH_3NO_2$	Нитрометан	3.54
$CH_3NO_3$	Метилнитрат	2.85
$CH_4$	Метан	0
$CH_4O$	Метанол (метилловый спирт)	1.706
$CH_5N$	Метанамин (метиламин)	1.32
$CH_6N_2$	Метилгидразин	1.7
$C_2HCl_3$	Трихлорэтилен	0.94
$C_2HCl_5$	Пентахлорэтан	0.092



Брутто-формула	Название	$\mu, D$
$C_2H_2$	Ацетилен	0
$C_2H_2Br_2$	(E)-1,2-Дибромэтилен	0
$C_2H_2Br_2$	(Z)-1,2-Дибромэтилен	1.35
$C_2H_2Cl$	(E)-1-Иод-2-хлорэтилен	1.27
$C_2H_2Cl$	(Z)-1-Иод-2-хлорэтилен	0.57
$C_2H_2Cl_2$	1,1-Дихлорэтилен	1.30
$C_2H_2Cl_2$	(E)-1,2-Дихлорэтилен	0.70
$C_2H_2Cl_2$	(Z)-1,2-Дихлорэтилен	2.95
$C_2H_2Cl_4$	1,1,1,2-Тетрахлорэтан	1.2
$C_2H_2Cl_4$	1,1,2,2-Тетрахлорэтан	1.36
$C_2H_2I_2$	(E)-1,2-Диiodэтилен	0
$C_2H_2I_2$	(Z)-1,2-Диiodэтилен	0.75
$C_2H_3Br$	Бромэтилен	1.41
$C_2H_3BrO$	Ацетилбромид	2.43
$C_2H_3Cl$	Хлорэтилен	1.44
$C_2H_3ClO$	Ацетилхлорид	2.68
$C_2H_3Cl_3$	1,1,1-Трихлорэтан	1.77
$C_2H_3Cl_3$	1,1,2-Трихлорэтан	1.25
$C_2H_3I$	Иодэтилен	1.26
$C_2H_3N$	Ацетонитрил	3.94
$C_2H_3NS$	Метилизотиоцианат	3.18
$C_2H_3NS$	Метилтиоцианат	3.16
$C_2H_4$	Этилен	0
$C_2H_4BrCl$	1-Бром-2-хлорэтан	1.09
$C_2H_4Br_2$	1,1-Дибромэтан (бромистый этилиден)	2.12
$C_2H_4Br_2$	1,2-Дибромэтан	0.94
$C_2H_4Cl_2$	1,1-Дихлорэтан (хлористый этилиден)	2.04
$C_2H_4Cl_2$	1,2-Дихлорэтан	1.27– 1.57
$C_2H_4F_2$	1,1-Дифторэтан (фтористый этилиден)	2.24
$C_2H_4I_2$	1,1-Диiodэтан (иодистый этилиден)	2.24
$C_2H_4I_2$	1,2-Диiodэтан	1.3

Брутто-формула	Название	$\mu, Д$
$C_2H_4O$	Ацетальдегид (уксусный альдегид)	2.69
$C_2H_4O$	Оксиран (окись этилена)	1.88
$C_2H_4O_2$	Уксусная кислота	1.70
$C_2H_3Br$	Бромэтан	2.01
$C_2H_5Cl$	Хлорэтан	2.0
$C_2H_5ClO$	Метоксихлорметан	2.03
$C_2H_5ClO$	2-Хлорэтанол (этиленхлоргидрин)	1.74
$C_2H_5F$	Фторэтан	1.92
$C_2H_5I$	Иодэтан	1.87
$C_2H_5NO$	Ацетамид	3.6
$C_2H_5NO_2$	Нитроэтан	3.58
$C_2H_5NO_2$	Этилнитрит	2.38
$C_2H_5NO_3$	Этилнитрат	2.91
$C_2H_6O$	Диметиловый эфир	1.29
$C_2H_6O$	Этанол (этиловый спирт)	1.68
$C_2H_6O_2$	Этиленгликоль	2.2
$C_2H_6S$	Этантиол (этилмеркаптан)	1.56
$C_2H_7N$	N-Метилметанами́н (диметиламин)	1.02
$C_2H_7N$	Этанами́н (этиламин)	0.99
$C_2H_8N_2$	Этан-1,2-диами́н (этилендиами́н)	1.94
$C_3H_4$	Пропин	0.78
$C_3H_3Br$	1-Бромпроп-1-ен	1.79
$C_3H_3BrO$	Бромацетон	2.38
$C_3H_5Cl$	1-Хлорпроп-1-ен	1.98
$C_3H_5ClO$	Хлорацетон	~2.2
$C_3H_5ClO$	2-(Хлорметил)оксиран (эпихлоргидрин)	1.8
$C_3H_5N$	Пропионитрил	4.03
$C_3H_5NS$	Этилизоцианат	3.31
$C_3H_5NS$	Этилтиоцианат	3.64
$C_3H_6$	Пропен (пропилен)	0.36

Брутто-формула	Название	$\mu, D$
$C_3H_6Br_2$	1,2-Дибромпропан <sup>a</sup>	1.13 (в $CCl_4$ ) 1.43 (в PhH)
$C_3H_6Br_2$	1,3-Дибромпропан	2.15
$C_3H_6Cl_2$	1,1-Дихлорпропан	2.06
$C_3H_6Cl_2$	1,2-Дихлорпропан	1.68
$C_3H_6Cl_2$	1,3-Дихлорпропан	2.07
$C_3H_6Cl_2$	2,2-Дихлорпропан	2.63
$C_3H_6O$	Ацетон	2.85
$C_3H_6O$	2-Метилоксиран ( $\alpha$ -окись пропилена)	1.88
$C_3H_6O$	Оксетан (окись триметилена)	2.01
$C_3H_6O$	Пропаналь (пропионовый альдегид)	2.73
$C_3H_6O_2$	Метилацетат	1.72
$C_3H_6O_2$	Пропионовая кислота	1.74
$C_3H_6O_2$	Этилформиат	1.92
$C_3H_7Br$	1-Бромпропан	2.01
$C_3H_7Br$	2-Бромпропан	2.19
$C_3H_7Cl$	1-Хлорпропан	2.04
$C_3H_7Cl$	2-Хлорпропан	2.15
$C_3H_7NO_2$	Пропилнитрит	2.28
$C_3H_7NO_3$	Пропилнитрат	2.98
$C_3H_8O$	Пропан-1-ол	1.64
$C_3H_8O$	Пропан-2-ол	1.68
$C_3H_9N$	N,N-Диметилметанамина (триметиламин)	0.65
$C_4H_4O$	Фуран	0.72
$C_4H_4S$	Тиофен	0.55
$C_4H_5N$	Пиррол	1.8
$C_4H_6N_2O_2$	Этилдиазоацетат	2.03
$C_4H_6O$	(E)-Бут-2-еналь (кетоновый альдегид)	3.67
$C_4H_6O_3$	Уксусный ангидрид	2.8
$C_4H_8$	Бут-1-ен	0.3

Брутто-формула	Название	$\mu, D$
$C_4H_8$	Бут-2-ен	0
$C_4H_8$	2-Метилпропен (изобутилен)	0
$C_4H_8O_2$	1,4-Диоксан	0
$C_4H_8O_2$	Масляная кислота	0.93
$C_4H_8O_2$	Метилпропионат	1.73
$C_4H_8O_2$	Пропилформиат	1.89
$C_4H_8O_2$	Этилацетат	1.81
$C_4H_9Cl$	1-Хлорбутан	2.11
$C_4H_{10}$	Бутан	0
$C_4H_{10}$	Изобутан	0
$C_4H_{10}O$	Бутан-1-ол	1.63
$C_4H_{10}O$	Бутан-2-ол	1.65
$C_4H_{10}O$	Диэтиловый эфир (этиловый эфир)	1.17
$C_4H_{10}O$	2-Метилпропан-1-ол	1.63
$C_4H_{10}O$	2-Метилпропан-2-ол	1.66
$C_4H_{10}S$	Диэтилсульфид	1.51
$C_5H_4O_2$	Фуран-2-карбальдегид (фурфурол)	3.6
$C_5H_5N$	Пиридин	2.20
$C_5H_7N$	1-Метилпиррол	1.92
$C_5H_8$	Изопрен (2-метилбута-1,3-диен)	0.38
$C_5H_8$	Пента-1,3-диен	0.68
$C_5H_8$	Циклопентен	0.97
$C_5H_8O$	Циклопентанон	3.00
$C_5H_8O_2$	Пентан-2,4-дион (ацетилацетон)	3.00
$C_5H_{10}$	Пент-1-ен	0.47
$C_5H_{10}O$	Пентан-3-он (диэтилкетон)	2.72
$C_5H_{10}O_2$	Бутилформиат	1.8
$C_5H_{10}O_2$	Изобутилформиат	1.88
$C_5H_{10}O_2$	Изопропилацетат	1.85
$C_5H_{10}O_2$	3-Метилбутановая кислота (изовалериановая кислота)	0.89
$C_5H_{10}O_2$	Метилбутират	1.71

Брутто-формула	Название	$\mu, D$
$C_5H_{10}O_2$	Пропилацетат	1.78
$C_5H_{10}O_2$	Этилпропионат	1.74
$C_5H_{11}NO_2$	Пентилнитрит	2.27
$C_5H_{12}N_2S$	1,3-Диэтилтиомочевина	4.9
$C_5H_{12}O$	2-Метилбутан-2-ол (трет-амиловый спирт)	1.66
$C_5H_{12}O$	3-Метилбутан-1-ол (изоамиловый спирт)	1.85
$C_5H_{12}O$	Пентан-1-ол (амиловый спирт)	1.65
$C_5H_{12}O_4$	Пентаэритрит	2.0
$C_6H_2Cl_4$	1,2,3,4-Тетрахлорбензол	1.90
$C_6H_3Br_3$	1,3,5-Трибромбензол	0
$C_6H_3Br_3O$	2,4,6-Трибромфенол	1.56
$C_6H_3Cl_3$	1,2,3-Трихлорбензол	2.31
$C_6H_3Cl_3$	1,2,4-Трихлорбензол	1.25
$C_6H_3Cl_3$	1,3,5-Трихлорбензол	0
$C_6H_3Cl_3O$	2,4,6-Трихлорфенол	1.62
$C_6H_3I_3$	1,3,5-Триодбензол	0
$C_6H_3N_3O_6$	1,3,5-Тринитробензол	0
$C_6H_4BrNO_2$	1-Бром-2-нитробензол	4.20
$C_6H_4BrNO_2$	1-Бром-3-нитробензол	3.41
$C_6H_4BrNO_2$	1-Бром-4-нитробензол	2.65
$C_6H_4Br_2$	1,2-Дибромбензол	2.0
$C_6H_4Br_2$	1,3-Дибромбензол	1.5
$C_6H_4Br_2$	1,4-Дибромбензол	0
$C_6H_4ClNO_2$	1-Нитро-2-хлорбензол	4.59
$C_6H_4ClNO_2$	1-Нитро-3-хлорбензол	3.69
$C_6H_4ClNO_2$	1-Нитро-4-хлорбензол	2.78
$C_6H_4Cl_2$	1,2-Дихлорбензол	2.16
$C_6H_4Cl_2$	1,3-Дихлорбензол	1.48
$C_6H_4Cl_2$	1,4-Дихлорбензол	0
$C_6H_4F_2$	1,2-Дифторбензол	2.38
$C_6H_4F_2$	1,3-Дифторбензол	1.58

Брутто-формула	Название	μ, Д
$C_6H_4INO_2$	1-Иод-2-нитробензол	3.92
$C_6H_4INO_2$	1-Иод-3-нитробензол	3.43
$C_6H_4INO_2$	1-Иод-4-нитробензол	3.05
$C_6H_4I_2$	1,2-Диодбензол	1.69
$C_6H_4I_2$	1,3-Диодбензол	1.27
$C_6H_4I_2$	1,4-Диодбензол	0
$C_6H_4N_2O_4$	1,2-Динитробензол	6.00
$C_6H_4N_2O_4$	1,3-Динитробензол	3.70
$C_6H_4N_2O_4$	1,4-Динитробензол	0
$C_6H_4O_2$	1,2-Бензохинон (о-хинон)	5.1
$C_6H_4O_2$	1,4-Бензохинон (п-хинон)	0
$C_6H_5Br$	Бромбензол	1.77
$C_6H_5BrO$	2-Бромфенол	1.36
$C_6H_5BrO$	4-Бромфенол	2.12
$C_6H_5Cl$	Хлорбензол	1.69
$C_6H_5ClO$	2-Хлорфенол	1.31
$C_6H_5ClO$	3-Хлорфенол	2.10
$C_6H_5ClO$	4-Хлорфенол	2.22
$C_6H_5Cl_2N$	2,5-Дихлоранилин	1.68
$C_6H_5F$	Фторбензол	1.57
$C_6H_5I$	Иодбензол	1.40
$C_6H_5NO_2$	Нитробензол	4.23
$C_6H_5NO_3$	2-Нитрофенол	3.10
$C_6H_5NO_3$	3-Нитрофенол	3.90
$C_6H_5NO_3$	4-Нитрофенол	5.05
$C_6H_6$	Бензол	0
$C_6H_6ClN$	2-Хлоранилин	1.77
$C_6H_6ClN$	3-Хлоранилин	2.66
$C_6H_6ClN$	4-Хлоранилин	2.97
$C_6H_6N_2O_2$	2-Нитроанилин	4.96
$C_6H_6N_2O_2$	3-Нитроанилин	4.85

Брутто-формула	Название	$\mu, D$
$C_6H_6N_2O_2$	4-Нитроанилин	6.17
$C_6H_6O$	Фенол	1.40
$C_6H_6O_2$	Пирокатехин (бензол-1,2-диол)	2.62
$C_6H_6O_2$	Резорцин (бензол-1,3-диол)	2.07
$C_6H_6O_2$	Гидрохинон (бензол-1,4-диол)	0
$C_6H_6S$	Бензолтиол (тиофенол)	1.33
$C_6H_7N$	Анилин	1.48
$C_6H_7N$	2-Метилпиридин	1.72
$C_6H_7N$	3-Метилпиридин	2.30
$C_6H_7N$	4-Метилпиридин	2.54
$C_6H_8N_2$	Бензол-1,2-диамин (о-фенилендиамин)	1.5
$C_6H_8N_2$	Бензол-1,3-диамин (м-фенилендиамин)	1.70
$C_6H_8N_2$	Бензол-1,4-диамин (п-фенилендиамин)	1.46
$C_6H_8N_2$	Фенилгидразин	1.7
$C_6H_{10}$	2,3-Диметилбута-1,3-диен	0
$C_6H_{10}$	2-Метилпента-1,3-диен	0.65
$C_6H_{10}$	3-Метилпента-1,3-диен	0.63
$C_6H_{10}$	4-Метилпента-1,3-диен	0.52
$C_6H_{10}O$	4-Метилпент-3-ен-2-он (окись мезитила)	2.84
$C_6H_{10}O$	Циклогексанон	2.9
$C_6H_{10}O_3$	Этил-3-оксобуаноат (ацетоуксусный эфир)	2.95
$C_6H_{10}O_4$	Диэтилоксалат	2.49
$C_6H_{12}$	Циклогексан	0
$C_6H_{12}O$	Гексан-2-он (метилбутилкетон)	2.16
$C_6H_{12}O$	3,3-Диметилбутан-2-он (пинаколин)	2.79
$C_6H_{12}O$	Циклогексанол	1.9
$C_6H_{12}O_2$	Бутилацетат	1.83
$C_6H_{12}O_2$	трет-Бутилацетат	1.91
$C_6H_{12}O_2$	Изобутилацетат	1.85
$C_6H_{12}O_2$	Метилпентаноат (метилвалерат)	1.61
$C_6H_{12}O_2$	Пентилформиат	1.90

Брутто-формула	Название	$\mu, D$
$C_6H_{12}O_2$	Пропилпропионат	1.77
$C_6H_{12}O_2$	Этилбутират	1.74
$C_6H_{12}O_3$	2,4,6-Триметил-1,3,5-триоксан (паральдегид)	1.44
$C_6H_{13}N$	1-Метилпиперидин	0.91
$C_6H_{14}O$	Гексан-1-ол	1.64
$C_7H_5BrO$	Бензоилбромид	3.37
$C_7H_5ClO$	Бензоилхлорид	3.33
$C_7H_5Cl_3$	(Трихлорметил)бензол (бензотрихлорид)	2.07
$C_7H_5N$	Бензонитрил	4.39
$C_7H_5NO$	Изоцианатобензол (фенилизоцианат)	2.28
$C_7H_5NO_3$	2-Нитробензальдегид	4.3
$C_7H_5NO_3$	3-Нитробензальдегид	3.28
$C_7H_5NO_3$	4-Нитробензальдегид	2.4
$C_7H_5NO_4$	4-Нитробензойная кислота	3.5
$C_7H_5NS$	Изотиоцианатобензол (фенилизоотиоцианат)	3.00
$C_7H_6Cl_2$	(Дихлорметил)бензол (бензальхлорид)	2.03
$C_7H_6O$	Бензальдегид	3.0
$C_7H_6O_2$	Бензойная кислота	1.0
$C_7H_7Cl$	1-Метил-2-хлорбензол (о-хлортолуол)	1.56
$C_7H_7Cl$	1-Метил-3-хлорбензол (м-хлортолуол)	1.8
$C_7H_7Cl$	1-Метил-4-хлорбензол (п-хлортолуол)	2.19
$C_7H_7Cl$	(Хлорметил)бензол (хлористый бензил)	1.85
$C_7H_7NO$	Бензамид (амид бензойной кислоты)	3.6
$C_7H_7NO_2$	1-Метил-2-нитробензол (о-нитротолуол)	3.66
$C_7H_7NO_2$	1-Метил-3-нитробензол (м-нитротолуол)	4.17
$C_7H_7NO_2$	1-Метил-4-нитробензол (п-нитротолуол)	4.44
$C_7H_7NO_3$	1-Метокси-2-нитробензол (о-нитроанизол)	4.83
$C_7H_7NO_3$	1-Метокси-3-нитробензол (м-нитроанизол)	3.86
$C_7H_7NO_3$	1-Метокси-4-нитробензол (п-нитроанизол)	4.74
$C_7H_8$	Толуол	0.37
$C_7H_8O$	Анизол (метоксибензол)	1.35



Брутто-формула	Название	μ, Д
C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O	о-Крезол (2-метилфенол)	1.41
C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O	м-Крезол (3-метилфенол)	1.54
C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O	п-Крезол (4-метилфенол)	1.57
C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O	Фенилметанол (бензиловый спирт)	1.71
C <sub>7</sub> H <sub>9</sub> N	2,3-Лутидин (2,3-диметилпиридин)	2.20
C <sub>7</sub> H <sub>9</sub> N	2,4-Лутидин (2,4-диметилпиридин)	2.30
C <sub>7</sub> H <sub>9</sub> N	2,5-Лутидин (2,5-диметилпиридин)	2.15
C <sub>7</sub> H <sub>9</sub> N	2,6-Лутидин (2,6-диметилпиридин)	1.65
C <sub>7</sub> H <sub>9</sub> N	3,4-Лутидин (3,4-диметилпиридин)	2.85
C <sub>7</sub> H <sub>9</sub> N	3,5-Лутидин (3,5-диметилпиридин)	2.58
C <sub>7</sub> H <sub>9</sub> N	N-Метиланилин	1.61
C <sub>7</sub> H <sub>9</sub> N	о-Толуидин (2-метиланилин)	1.58
C <sub>7</sub> H <sub>9</sub> N	м-Толуидин (3-метиланилин)	1.43
C <sub>7</sub> H <sub>9</sub> N	п-Толуидин (4-метиланилин)	1.27
C <sub>7</sub> H <sub>9</sub> NO	2-Метоксианилин	1.62
C <sub>7</sub> H <sub>9</sub> NO	4-Метоксианилин	1.80
C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> O	Циклогептанол	3.04
C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O	2-Метилциклогексанол	1.95
C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O	3-Метилциклогексанол	1.9
C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O	4-Метилциклогексанол	1.9
C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> N	Индол	2.05
C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> N	Фенилацетонитрил (бензилцианид)	3.47
C <sub>8</sub> H <sub>8</sub>	Стирол	<0.2
C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O	Ацетофенон	3.00
C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	Этилбензол	0.59
C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	о-Ксилол (1,2-диметилбензол)	0.62
C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	м-Ксилол (1,3-диметилбензол)	0.34
C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	п-Ксилол (1,4-диметилбензол)	0
C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> BrN	4-Бром-N,N-диметиланилин	3.37
C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> ClN	N,N-Диметил-4-хлоранилин	3.29
C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	N,N-Диметил-4-нитроанилин	6.87

Брутто-формула	Название	μ, Д
$C_8H_{10}O_2$	1,2-Диметоксибензол (вератрол)	1.38
$C_8H_{10}O_2$	1,3-Диметоксибензол (диметилловый эфир резорцина)	1.59
$C_8H_{10}O_2$	1,4-Диметоксибензол (диметилловый эфир гидрохинона)	1.81
$C_8H_{11}N$	N,N-Диметиланилин	1.58
$C_8H_{11}N$	2,4,6-Триметилпиридин (γ-коллидин)	1.93
$C_8H_{11}N$	N-Этиланилин	1.68
$C_8H_{12}O_4$	Диэтилмалеат (диэтил (Z)-бут-2-ендиоат)	2.55
$C_8H_{12}O_4$	Диэтилфумарат (диэтил (E)-бут-2-ендиоат)	2.39
$C_8H_{14}O_4$	Диэтилсукцинат (диэтил бутандиоат)	2.3
$C_9H_7N$	Изохинолин	2.54
$C_9H_7N$	Хинолин	2.16
$C_9H_8O$	(E)-3-Фенилакролеин (коричный альдегид)	3.63
$C_9H_8O_2$	Коричная кислота	1.78
$C_9H_{10}O_2$	Бензилацетат	1.8
$C_9H_{10}O_2$	(2-Метилфенил)ацетат (о-крезилацетат)	1.68
$C_9H_{10}O_2$	(3-Метилфенил)ацетат (м-крезилацетат)	1.60
$C_9H_{10}O_2$	(4-Метилфенил)ацетат (п-крезилацетат)	1.53
$C_9H_{10}O_2$	Этилбензоат	1.95
$C_9H_{12}$	Мезитилен (1,3,5-триметилбензол)	0
$C_9H_{14}O$	2,6-Диметилгепта-2,6-диен-4-он (форон)	2.36
$C_9H_{14}O$	3,5,5-Триметилциклогекс-2-ен-1-он (изофорон)	3.96
$C_{10}H_6Cl_2$	1,2-Дихлорнафталин	2.47
$C_{10}H_6Cl_2$	1,3-Дихлорнафталин	1.78
$C_{10}H_6Cl_2$	1,4-Дихлорнафталин	0.50
$C_{10}H_6Cl_2$	1,5-Дихлорнафталин	0
$C_{10}H_6Cl_2$	1,6-Дихлорнафталин	1.44
$C_{10}H_6Cl_2$	1,7-Дихлорнафталин	2.55
$C_{10}H_6Cl_2$	1,8-Дихлорнафталин	2.82
$C_{10}H_6Cl_2$	2,3-Дихлорнафталин	2.55
$C_{10}H_6Cl_2$	2,6-Дихлорнафталин	0
$C_{10}H_6Cl_2$	2,7-Дихлорнафталин	1.53

Брутто-формула	Название	μ, Д
$C_{10}H_7Cl$	1-Хлорнафталин	1.50
$C_{10}H_7Cl$	2-Хлорнафталин	1.65
$C_{10}H_7F$	1-Фторнафталин	1.42
$C_{10}H_7F$	2-Фторнафталин	1.49
$C_{10}H_7NO_2$	1-Нитрозо-2-нафтол	4.39
$C_{10}H_7NO_2$	2-Нитрозо-1-нафтол	4.36
$C_{10}H_7NO_2$	1-Нитронафталин	3.68
$C_{10}H_7NO_2$	2-Нитронафталин	4.4
$C_{10}H_8$	Нафталин	0
$C_{10}H_8O$	1-Нафтол	1.0
$C_{10}H_8O$	2-Нафтол	1.3
$C_{10}H_{10}O_4$	Диметилтерефталат	2.2
$C_{10}H_{10}O_4$	Диметилфталат	2.8
$C_{10}H_{12}$	1,2,3,4-Тetraгидронафталин (тетралин)	0.52
$C_{10}H_{14}O_2$	1,2-Диэтоксibenзол (диэтиловый эфир пирокатехина)	1.37
$C_{10}H_{14}O_2$	1,3-Диэтоксibenзол (диэтиловый эфир резорцина)	1.7
$C_{10}H_{14}O_2$	1,4-Диэтоксibenзол (диэтиловый эфир гидрохинона)	1.7
$C_{12}H_8O$	Дибензо[b,d]фуран (окись дифенилена)	0.88
$C_{12}H_9NO_2$	2-Нитробифенил	3.79
$C_{12}H_9NO_2$	3-Нитробифенил	3.90
$C_{12}H_9NO_2$	4-Нитробифенил	4.28
$C_{12}H_{10}O$	Дифениловый эфир	1.14
$C_{12}H_{10}S$	Дифенилсульфид	1.50
$C_{12}H_{10}S_2$	Дифенилдисульфид	1.81
$C_{12}H_{11}N$	N-Фениланилин (дифениламин)	1.3
$C_{12}H_{12}N_2$	1,1-Дифенилгидразин	1.87
$C_{12}H_{12}N_2$	1,2-Дифенилгидразин (гидразобензол)	1.79
$C_{12}H_{14}O_4$	Диэтилтерефталат	2.3
$C_{12}H_{14}O_4$	Диэтилфталат	2.4
$C_{12}H_{22}O_2$	(2-Изопропил-5-метилциклогексил)ацетат (ментилацетат)	1.83
$C_{13}H_8O$	Флуорен-9-он	3.3

Брутто-формула	Название	$\mu, D$
$C_{13}H_9Cl$	9-Хлорфлуорен	1.76
$C_{13}H_9N$	Акридин	1.95
$C_{13}H_{10}$	Флуорен	0.28
$C_{13}H_{10}O$	Бензофенон (дифенилкетон)	2.5
$C_{13}H_{10}O_3$	Фенил-2-гидроксibenзоат (салол, фенилсалицилат)	3.15
$C_{13}H_{12}N_2O$	1,3-Дифенилмочевина ( <i>N,N'</i> -Дифенилмочевина)	4.6
$C_{13}H_{12}N_2S$	1,3-Дифенилтиомочевина ( <i>N,N'</i> -Дифенилтиомочевина)	4.85
$C_{14}H_{12}O$	2,3-Дифенилоксиран (окись 1,2-дифенилэтилена)	1.73
$C_{14}H_{12}O_2$	2-Гидрокси-1,2-дифенилэтанон (бензоин)	3.57
$C_{14}H_{14}$	1,2-Дифенилэтан (дибензил)	0
$C_{14}H_{14}O$	Дибензиловый эфир	1.38
$C_{15}H_{14}O$	1,3-Дифенилацетон (дибензилкетон)	2.65
$C_{15}H_{14}O_3$	Бис(4-метоксифенил)метанон (ди- <i>p</i> -анизилкетон)	3.90
$C_{18}H_{15}N$	<i>N,N</i> -Дифениланилин (трифениламин)	0.26
$C_{19}H_{16}$	Трифенилметан	0.62 <sup>6</sup>

<sup>a</sup> Дипольный момент зависит от растворителя (конформационное равновесие) [J. Mol. Struct. **1973**, *15* (1), 45–59]

<sup>6</sup> [Zeitschrift für Physikalische Chemie. **1932**, *17B* (1), 81–91]

### Литература:

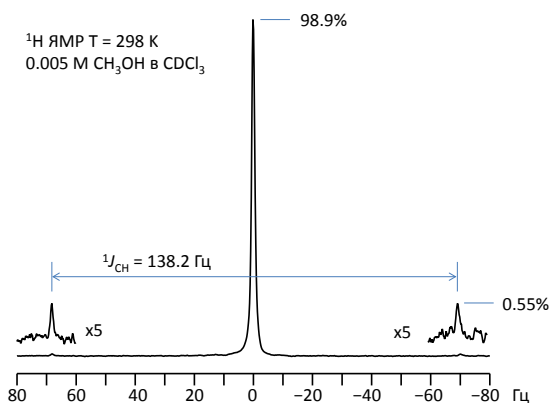
1. CRC Handbook of Chemistry and Physics, 95th Edition, Ed. by William M. Hayes. CRC Press. **2014**.
2. E. Klingsberg. The Chemistry of Heterocyclic Compounds, Pyridine and Its Derivatives. Interscience Publishers. Inc., New-York. Interscience Publishers Ltd., London. **1961**.

## Константы спин-спинового взаимодействия $^1J_{\text{СН}}$ в органических соединениях и их взаимосвязь с прочностью связей С–Н и С–С

В спектроскопии ядерного магнитного резонанса (ЯМР) скалярным спин-спиновым взаимодействием ядер называется магнитное взаимодействие ядер через соединяющие их химические связи. Причиной возникновения спин-спинового взаимодействия является сверхтонкое взаимодействие ядер и электронов. В спектрах ЯМР спин-спиновое взаимодействие проявляется в виде расщепления сигналов взаимодействующих неэквивалентных магнитно-активных ядер в мультиплеты. В простейшем случае – т.н. спектры первого порядка – расщепление приводит к появлению в спектре набора равноотстоящих линий, распределенных симметрично относительно положения химического сдвига наблюдаемого ядра. Интенсивности компонент мультиплета соотносятся как целые числа (1:1 в дублете, 1:2:1 в триplete, 1:3:3:1 в квартете и т.д.; целые числа соответствуют биномиальным коэффициентам). Расстояние в герцах между соседними компонентами мультиплета называется константой спин-спинового взаимодействия (КССВ). Величины КССВ несут в себе ценную информацию о деталях строения химических соединений: о свойствах химических связей, о валентных углах и межатомных расстояниях, о конформации молекулы. Часто уже общий вид спиновых мультиплетов позволяет идентифицировать определенные функциональные группы, структурные фрагменты и делать заключения о строении скелета молекулы. Как правило, КССВ обозначаются как  $^nJ_{\text{XY}}$ , где  $n$  – число химических связей, разделяющих взаимодействующие ядра X и Y.

Спин-спиновое взаимодействие между ядром атома углерода и непосредственно связанным с ним ядром атома водорода (протоном) в группе  $^{13}\text{C}^1\text{H}$  также обладает высокой информативностью. В спектрах  $^1\text{H}$  ЯМР такое спин-спиновое взаимодействие проявляется в виде т.н. «сателлитов  $^{13}\text{C}$ », т.е. в виде дублета низкой интенсивности, расположенного примерно симметрично относительно основного

сигнала протона группы  $^{12}\text{C}^1\text{H}$  (небольшой сдвиг относительно основного сигнала обусловлен  $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$  изотопными эффектами на химическом сдвиге  $^1\text{H}$ ). Ниже на рисунке для примера изображен фрагмент  $^1\text{H}$  спектра ЯМР 0.005 М раствора  $\text{CH}_3\text{OH}$  в  $\text{CDCl}_3$ , соответствующий сигналу протонов метильной группы с сателлитами  $^{13}\text{C}$  и зарегистрированный при комнатной температуре. Шкала частот приведена в Гц, за ноль принята резонансная частота сигнала протонов группы  $^{12}\text{CH}_3$ . На врезках отдельно увеличены сателлиты  $^{13}\text{C}$  и показана величина константы спин-спинового взаимодействия  $^1J_{\text{CH}}$ , которая в этих условиях составила 138.2 Гц.



Расстояние между компонентами дублета равняется КССВ  $^1J_{\text{CH}}$  и составляет 100–300 Гц (или 50–150 Гц в каждую сторону от основного сигнала). Т.к. естественное содержание изотопа  $^{13}\text{C}$  составляет примерно 1.1%, то относительная интегральная интенсивность каждой компоненты дублета равняется 0.55% от интенсивности сигнала протона группы  $^{12}\text{C}^1\text{H}$ . Отдельно стоит отметить, что если основной сигнал расщеплен в мультиплет за счет каких-либо КССВ  $^nJ_{\text{HX}}$ , то и сателлиты  $^{13}\text{C}$  будут иметь такое же дополнительное расщепление. В ряде случаев, для молекул достаточно высокой симметрии, введение атома  $^{13}\text{C}$  в одну из симметрично расположенных групп понижает симметрию спиновой подсистемы и делает СН протоны в этих группах химически неэквивалентными. В этом случае сателлиты  $^{13}\text{C}$  могут быть дополнительно расщеплены за счет спин-спиновых взаимодействий между такими протонами. В спектрах  $^{13}\text{C}$  ЯМР, заре-

гистрированных без развязки от протонов,  $^1J_{CH}$  проявляется в виде биномиальных мультиплетов: дублет для группы  $^{13}C^1H$ , триплет для группы  $^{13}C^1H_2$  и квартет для группы  $^{13}C^1H_3$  (в номенклатуре спиновых систем это классифицируется как AX, AX<sub>2</sub> и AX<sub>3</sub>, соответственно).

Величина КССВ  $^1J_{CH}$  хорошо коррелирует с гибридизацией связывающей орбитали C–H: значение  $^1J_{CH}$  пропорционально *s*-характеру. Такой эффект возникает за счет того, что основной вклад в КССВ вносит так называемое Ферми-контактное взаимодействие, описывающее передачу КССВ через *s*-электроны, имеющие конечную электронную плотность в точке нахождения ядра. В ряде случаев для оценки *s*-характера связывающей орбитали используют эмпирические выражения в виде

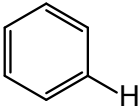
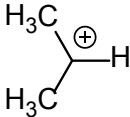
$$^1J_{CH} = 500 \cdot \frac{\%s}{100} \text{ [или } ^1J_{CH} = 570 \cdot \frac{\%s}{100} - 18.4 \text{].}$$

Такие корреляции хорошо работают для оценки гибридизации простых углеводородов, но выполняются несколько хуже для систем с электроотрицательными заместителями, для которых величина КССВ систематически увеличивается с увеличением *s*-характера связи CH, но при этом молекулярная геометрия не отличается от тетраэдрической настолько, насколько можно ожидать, исходя из этих корреляционных соотношений. В целом, электроотрицательные заместители увеличивают КССВ  $^1J_{CH}$ , а электроположительные заместители уменьшают ее. Также величина  $^1J_{CH}$  увеличивается в напряженных циклах в соответствии с тем, что в таких системах возрастает *s*-характер связей C–H и *p*-характер эндоциклических связей C–C.

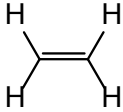
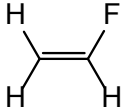
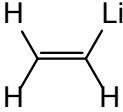
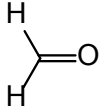
В элементоорганических соединениях электроположительных элементов, как правило, увеличивается *p*-характер связи C–H, что хорошо видно для серии производных метана H–CH<sub>3</sub>, H–CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>, H–CH<sub>2</sub>MgBr, H–CH<sub>2</sub>Li, в которой величина  $^1J_{CH}$  монотонно падает с ростом электроположительности заместителя (см. таблицу). Аналогичные изменения  $^1J_{CH}$  происходят и в производных этилена. Обратный эффект наблюдается для соединений лития, в которых возможна π- или σ-делокализация: величина  $^1J_{CH}$  растет с ростом поляризации связи C–Li, что связано с увеличением планарности карбаниона (вплоть до *sp*<sup>2</sup> гибридизации). Разрыв связи C–Li с образованием разделенной ионной пары также увеличивает  $^1J_{CH}$  из-за роста планарности карбаниона.

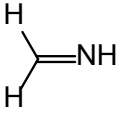
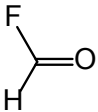
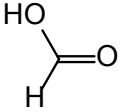
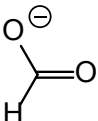




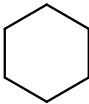


Величины  $^1J_{\text{CH}}$  отличаются также для аксиальных и экваториальных протонов в циклогексанах и их производных. Особенно заметно эти изменения проявляются в случаях, когда сильные  $n \rightarrow \sigma^*$  или  $\sigma \rightarrow \pi^*$  взаимодействия вызывают искажения длин и прочностей связей С–Н за счет донирования либо на  $\sigma^*$  орбиталь, либо с  $\sigma$  орбитали. Например, в самом циклогексане  $^1J_{\text{CH}}$  для аксиальной группы С–Н на 4 Гц меньше, чем для экваториальной группы С–Н. В 1,3-диоксане эта разница возрастает до 10 Гц из-за донирования р неподеленных пар каждого атома кислорода.



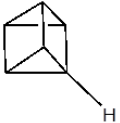
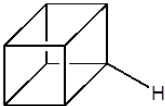
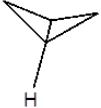
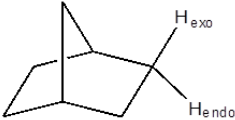
Таблица 2. Константы спин-спинового взаимодействия для некоторых органических соединений

Соединение	$^1J_{\text{CH}}$ , Гц
<i>sp</i> <sup>3</sup> гибридизация (25% <i>s</i> -характер)	ожидаемое значение 125 Гц
$\text{HCH}_3$	125.0 [1]
$\text{HCH}_2\text{CH}_3$	124.9 [1]
$\text{HC}(\text{CH}_3)_2$	119.4 [1]
$\text{HC}(\text{CH}_3)_3$	114.2 [1]
$\text{HCH}_2\text{NH}_2$	133.0 [1]
<i>sp</i> <sup>2</sup> гибридизация (33% <i>s</i> -характер)	ожидаемое значение 167 Гц
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$	156.2 [1]
$\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2$	168.2 [1]
	159 [1]
	$\text{Me}_2\text{C}^+\text{H}$ 168 [2]
<i>sp</i> гибридизация (50% <i>s</i> -характер)	ожидаемое значение 250 Гц
$\text{HC}\equiv\text{CH}$	249 [1]
$\text{HC}\equiv\text{CPh}$	248 [1]
$\text{HC}\equiv\text{CF}$	275 [1]



Соединение	$^1J_{\text{CH}}$ , Гц
$\underline{\text{HC}}\equiv\text{N}$	269 [1]
$\underline{\text{HC}}\equiv\text{NH}^+$	320 [1]
Эффект заместителей ( $sp^3$ -гибридизация)	
$\underline{\text{HCH}}_2\text{Cl}$	150 [1]
$\underline{\text{HCH}}\text{Cl}_2$	178 [1]
$\underline{\text{HCC}}\text{Cl}_3$	209 [1]
$\underline{\text{HCH}}_2\text{F}$	149.1 [1]
$\underline{\text{HCHF}}_2$	184.5 [1]
$\underline{\text{HCF}}_3$	239.1 [1]
$\underline{\text{HCH}}_2\text{OMe}$	140.0 [1]
$\underline{\text{HCH}}(\text{OMe})_2$	161.8 [1]
$\underline{\text{HC}}(\text{OMe})_3$	186.0 [1]
$\underline{\text{HCH}}_2\text{SiMe}_3$	118 [1]
$\underline{\text{HCH}}(\text{SiMe}_3)_2$	107 [1]
$\underline{\text{HC}}(\text{SiMe}_3)_3$	100.4 [1]
$\underline{\text{HCH}}_2\text{MgBr}$	107.7 [1]
$\underline{\text{HCH}}_2\text{Li}$	98 [1]
Эффект заместителей ( $sp^2$ -гибридизация)	
	156.2 [1]
	$\text{H}_2\text{C}=\underline{\text{CHF}}$ 200.2 [1] цис- $\underline{\text{H}}_2\text{C}=\text{CHF}$ 162.2 [1] транс- $\underline{\text{H}}_2\text{C}=\text{CHF}$ 159.2 [1]
	$\text{H}_2\text{C}=\underline{\text{CHLi}}$ 93.0 [1]
	172.0 [1]

Соединение	$^1J_{\text{CH}}$ , Гц
	175.0 [1]
	267.0 [1]
	222.0 [1]
	194.8 [1]
Циклические соединения	
	161 [4]
	136 [4]
	$sp^2$ 168.6 [1]
	131 [4]
	127 [4]
	$sp^3$ 167 [1] $sp^2$ 228.2 [1]
	175.5 [1]

Соединение	$^1J_{\text{CH}}$ , Гц
	170.5 [1]
	171 [1]
	180 [4]
	153.8 [4]
	202 [3]
	эндо 131 [5] экзо 128.9 [5]

### Литература:

1. H. J. Reich, «Structure Determination Using NMR», University of Wisconsin, lecture notes (<https://www.chem.wisc.edu/areas/reich/chem605/index.htm>).
2. G. A. Olah, M. B. Comisarow, «Stable Carbonium Ions. XXIII. Proton- $^{13}\text{C}$ + Spin-Spin Coupling in Carbonium Ions», *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, 88(8), 1818–1819.
3. N. M. Sergeev. *NMR: Basic Princ. Prog.* **1990**, 22, 31; R. Aydin et al., *Megn. Reson. Chem.* **1990**, 28, 448.
4. L. B. Krivdin et al. *Ann. Rep. NMR Spectr.* **2007**, 61, 133–248.
5. P. C. Lauterbur, *JCP* **1965**, 43, 360.

## Кислотность и основность некоторых органических соединений

Органические соединения способны проявлять как бренстедовскую, так и льюисовскую кислотность (то есть, быть донорами протона или акцепторами неподеленной электронной пары, соответственно). Бренстедовская кислотность соединения АН характеризуется величиной отрицательного логарифма константы равновесия ( $pK_a$ ) для процесса ионной диссоциации по связи А–Н в воде:

$$\text{АН} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{A}^- + \text{H}_3\text{O}^+$$
$$K_a = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{АН}][\text{H}_2\text{O}]} \quad pK_a = -\lg K_a = \frac{2.3\Delta G}{RT} = \frac{2.3}{RT}(\Delta H - T\Delta S)$$

Аналогично константа основности для основания В в воде определяется как  $pK_b$  :

$$\text{В} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{ВH}^+ + \text{OH}^-$$
$$K_b = \frac{[\text{OH}^-][\text{ВH}^+]}{[\text{В}][\text{H}_2\text{O}]} \quad pK_b = -\lg K_b$$

Можно использовать для оценки основности соединения значения  $pK_a$  сопряженной основанию кислоты ( $pK_{a(\text{ВH}^+)}$ ):

$$pK_{a(\text{ВH}^+)} = -\lg K_{a(\text{ВH}^+)} = -\lg\left(\frac{[\text{ВH}^+][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{В}][\text{H}_3\text{O}^+]}\right)$$

Положение равновесия определяется разностью свободных энергий конечных и исходных соединений, которая существенным образом зависит от растворителя, используемого при определении кислотности, поскольку его природа определяет как силу взаимодействия с протоном, так и энергию сольватации образующегося при диссоциации аниона. Именно поэтому представленные в таблице 3 данные относятся к одному и тому же стандартному растворителю – воде. В связи с этим необходимо отметить, что точные данные по величинам  $pK_a$  можно получить только для соединений, кислотности которых лежат в интервале между таковыми для гидроксониевого иона  $\text{H}_3\text{O}^+$  и воды  $\text{H}_2\text{O}$  [ $pK_a(\text{H}_3\text{O}^+) < pK_a(\text{НХ}) < pK_a(\text{H}_2\text{O})$ ]. В других случаях,

то есть для очень сильных и очень слабых протонных кислот, такого рода данные являются довольно приближительными, хотя, как правило, адекватным образом отражают тенденции изменения значений  $pK_a$  внутри ряда функционально однотипных соединений при однородном варьировании их структуры.

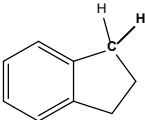
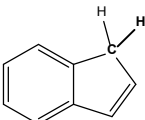
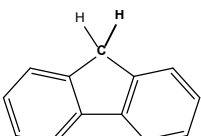
Необходимо отметить, что корректное описание влияния структурных факторов на кислотность соединения возможно только в случае разделения этого влияния на энтальпийный и энтропийный вклады в связи с тем, что изменения энтропии системы в целом, возникающие за счет изменений в сольватации, происходящих при диссоциации, могут достигать значительных величин, и, в конечном итоге, превалировать над изменениями энтальпии.

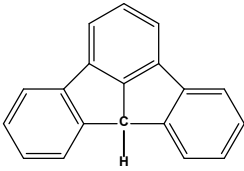
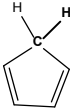
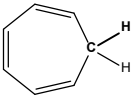
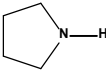
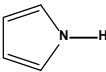
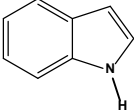
Данные по кислотности и основности органических соединений (приведенные в таблице 3 для представителей различных классов веществ), также имеют большое значение для синтетической органической химии. В особенности это проявляется при планировании и оптимизации процессов, связанных с генерированием карбанионов из соединений, обладающих C–H-кислотностью (алкилирование C–H-кислот; разного рода конденсации, связанные с присоединением карбанионов по карбонильной группе; реакция Михаэля и т.п.). Знание величин  $pK_a$  для C–H-кислот способствует правильному выбору основания, что часто является ключевым фактором, определяющим эффективность и селективность процессов в целом.

Не менее важным является правильный выбор основания в реакциях селективного алкилирования и, в особенности, ацилирования полифункциональных соединений, содержащих в своей структуре способные к такого рода превращениям гетероатомные группировки (например,  $-NH_2$ ,  $-SH$  и  $-OH$ ). Грамотный выбор основания позволяет проводить селективную трансформацию одной из вышеперечисленных функций. Кроме того, данные по  $pK_a$  и  $pK_b$  необходимы при выборе оптимальных катализаторов для успешного осуществления кислотно- и основнокатализируемых процессов.



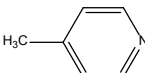
Таблица 3. Константы кислотности и основности некоторых органических соединений

Соединение	$pK_a$ в воде (T=25 °C)
<b>Карбоновые кислоты</b>	
$\text{HCOOH}$	3.77 [1]
$\text{CH}_3\text{COOH}$	4.76 [2]
$\text{CH}_2\text{ClCOOH}$	2.86 [1]
$\text{CHCl}_2\text{COOH}$	1.26 [2]
$\text{CCl}_3\text{COOH}$	0.65 [1]
$\text{CF}_3\text{COOH}$	-0.25 [1]
$\text{PhCOOH}$	4.20 [2]
<b>Спирты</b>	
$\text{CH}_3\text{OH}$	15.5 [2]
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	15.9 [2]
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	16.1 [3]
$(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$	17.0 [2] (16.6) [3]
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	16.1 [3]
$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{OH}$	16.1 [3]
$(\text{CH}_3)_3\text{COH}$	18.0 [2] (16.9) [3]
$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$	12.4 [2]
<b>Фенолы</b>	
$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	10.0 [2]
<i>o</i> - $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$	7.23 [4]
<i>m</i> - $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$	8.35 [4]
<i>p</i> - $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$	7.14 [4]
2,4-( $\text{NO}_2$ ) $_2\text{C}_6\text{H}_3\text{OH}$	3.96 [4]
2,4,6-( $\text{NO}_2$ ) $_3\text{C}_6\text{H}_2\text{OH}$	0.38 [5]
<b>Тиолы</b>	
	$pK_a$ в ДМСО (T=25 °C)
<i>n</i> -BuSH	17.0 [1]
<i>t</i> -BuSH	17.9 [1]
PhCH $_2$ SH	15.3 [1]
PhC(O)SH	5.2 [1]
PhSH	10.3 [1]

$p\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{SH}$	11.2 [1]
$p\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{SH}$	9.0 [1]
$p\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SH}$	5.5 [1]
<b>Углеводороды и СН-кислоты</b>	
$\text{CH}_4$	48 [1]
$\text{Me}_2\text{CH}_2$	51 [1]
$\text{Me}_3\text{CH}$	53 [1]
$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	50 [1]
$\text{CH}\equiv\text{CH}$	24 [1]
$\text{PhC}\equiv\text{CH}$	23 [1]
$\text{EtCO}_2\text{CH}_2\text{COMe}$	14.2 [1]
$\text{EtCO}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Et}$	16.4 [1]
$\text{MeCOCH}_2\text{COMe}$	13.3 [1]
$\text{MeCOCH}(\text{Me})\text{COMe}$	15.1 [1]
$\text{C}_6\text{H}_6$	43 [1]
$\text{PhCH}_3$	41 [1]
$\text{Ph}_2\text{CH}_2$	33.5 [1]
$\text{Ph}_3\text{CH}$	31.5 [1]
 индан	50 [1]
 инден	20 [1]
 флуорен	22.6 [1]

 <p>флуораден</p>	11.0 [6]
 <p>циклопентадиен</p>	16.0 [2]
 <p>циклогептатриен</p>	36.0 [7]
<b>Соединение</b>	<b>pK<sub>a</sub> в ДМСО (T=25 °C)</b>
NH <sub>3</sub>	41 [1]
 <p>пирролидин</p>	44 [1]
 <p>пиррол</p>	23.0 [1]
 <p>индол</p>	21.0 [1]
PhNH <sub>2</sub>	30.6 [1]
<i>p</i> -FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NH <sub>2</sub>	30.7 [1]
<i>p</i> -ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NH <sub>2</sub>	29.4 [1]
<i>p</i> -BrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NH <sub>2</sub>	29.1 [1]
<i>m</i> -CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NH <sub>2</sub>	31.0 [1]
<i>p</i> -N≡C-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NH <sub>2</sub>	25.3 [1]



$p\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$	27.0 [1]
$p\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$	20.9 [1]
$\text{Ph}_2\text{NH}$	25.0 [1]
$\text{N}\equiv\text{C}-\text{NH}_2$	17.0 [1]
<b>Соединение</b>	<b><math>\text{pK}_{\text{a}(\text{BH}^+)}</math> в воде (<math>T=25^\circ\text{C}</math>)</b>
$\text{NH}_3$	9.21 [8]
$\text{MeNH}_2$	10.62 [8]
$\text{EtNH}_2$	10.63 [8]
$n\text{-PrNH}_2$	10.53 [8]
$i\text{-PrNH}_2$	10.63 [8]
$n\text{-BuNH}_2$	10.59 [8]
$t\text{-BuNH}_2$	10.55 [8]
$\text{Me}_2\text{NH}$	10.64 [8]
$(n\text{-Pr})_2\text{NH}$	11.00 [8]
$(n\text{-Bu})_2\text{NH}$	11.25 [8]
$\text{Me}_3\text{N}$	9.76 [8]
$\text{PhNH}_2$	4.25 [1]
$\text{PhN}(\text{Me})_2$	5.20 [1]
$\text{Ph}_2\text{NH}$	0.78 [1]
$\text{MeC}(=\text{O})\text{NH}_2$	-0.5 [8]
$\text{NH}_2\text{C}(=\text{NH})\text{NH}_2$	13.6 [8]
<b>Соединение</b>	<b><math>\text{pK}_{\text{a}(\text{BH}^+)}</math> в ДМСО (<math>T=25^\circ\text{C}</math>)</b>
$\text{NH}_3$	10.5 [1]
	11.1 [1]
	3.4 [1]
	4.1 [1]
$\text{PhNH}_2$	3.8 [1]
$\text{MeC}(=\text{NH})\text{NH}_2$	27.1 [1]
$\text{NH}_2\text{C}(=\text{NH})\text{NH}_2$	28.5 [1]

### Литература:

1. F. G. Bordwell, *Acc. Chem. Res.* **1988**, 21, 456, 463 и <http://www.chem.wisc.edu/areas/reich/pkatable/>
2. О. А. Реутов, А. Л. Курц, К. П. Бутин, *Органическая химия*, М: Бином, **2012**.
3. Y. Nakagawa, K. Uehara, N. Mizuno, *Inorg. Chem.*, **2005**, 44, 9068.
4. M. M. Fickling, A. Fisher, B. R. Mann, J. Packer, J. Vaughan, *J. Am. Chem. Soc.*, **1959**, 81, 4226.
5. C. M. Lagier, A. C. Olivieri, C. Alejandro C.; R. K. Harris, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, **1998**, 1791.
6. H. Rapoport, G. Smolinsky, *J. Amer. Chem. Soc.*, **1960**, 82, 934.
7. R. Breslow, W. Chu, *J. Amer. Chem. Soc.*, **1973**, 95, 411.
8. H. K. Hall, *J. Am. Chem. Soc.*, **1957**, 79, 5441.

Таблица 4. Кислотность воды и спиртов в газовой фазе

Соединение	$\Delta G_{\text{acid}}$ , ккал/моль (газовая фаза)
НОН	281
CH <sub>3</sub> ОН	273
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> ОН	271
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> СНОН	269
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> СОН	268

### Литература:

1. О. А. Реутов, А. Л. Курц, К. П. Бутин, *Органическая химия*, М: Бином, **2012**.

## Корреляционный анализ в органической химии

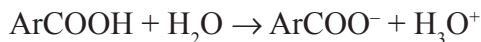
Одним их наиболее широко используемых в органической химии корреляционных соотношений является уравнение Гаммета:

$$\begin{aligned}\lg(K_X/K_H) &= \rho \cdot \sigma \text{ (для констант равновесия)} \\ \lg(k_X/k_H) &= \rho \cdot \sigma \text{ (для констант скорости)}\end{aligned}$$

Это уравнение является следствием принципа линейности свободных энергий. Основная идея Гаммета заключается в том, что для любых двух реакций ароматических субстратов изменение свободной энергии одной реакции при замене заместителя в субстрате пропорционально изменению свободной энергии другой реакции при такой же замене. Уравнение количественно характеризует связь констант равновесия реакций или констант скоростей с природой заместителей, оказывающих электронное влияние на реакционный центр. В качестве характеристики заместителя используется параметр, обозначаемый  $\sigma$ , а в качестве коэффициента пропорциональности между  $\sigma$  и десятичным логарифмом константы скорости или равновесия реакции выступает параметр  $\rho$ . То есть в первом приближении,  $\sigma$ -константа – это характеристика заместителя, не зависящая от типа реакции, а реакционный параметр  $\rho$  – это характеристика реакции, не зависящая от природы заместителей.

Константы заместителей

В качестве модельной реакции для первоначального определения сигма-констант Гаммет выбрал значения констант кислотности замещенных бензойных кислот в воде при 25 °С:



По известным значениям  $K_a$  для таких субстратов, он вычислил значения  $\lg(K_a^R/K_a^H)$  и отложил их по оси ординат, затем постулировал, что для этой реакции значение реакционного параметра  $\rho$  в этих условиях равно единице (то есть начертил в системе координат прямую  $y = x$ ). Затем провел проекции от точек  $\lg(K_a^R/K_a^H)$  оси ординат на изображенную прямую и отложил от этих точек проекции на ось абсцисс. Таким образом был получен набор сигма-констант. Так как

электронное влияние заместителя на реакционный центр различно из *пара*- и *мета*-положений в кольце, для каждого заместителя были определены две сигма-константы: для серии *пара*-замещенных бензойных кислот были получены  $\sigma_{\text{пара}}$ , а для серии *мета*-замещенных –  $\sigma_{\text{мета}}$ . Заместители, находящиеся в *орто*-положении к реакционному центру, не дают удовлетворительную корреляцию, так как оказывают заметное пространственное влияние на реакционный центр, а в ряде случаев еще и способны к специфическим взаимодействиям с реакционным центром и реагентом в переходном состоянии (например, к образованию водородных связей или хелатированию катализатора). Поэтому многочисленные попытки создать шкалу  $\sigma_{\text{орто}}$ -констант не увенчались успехом.

То, что Гаммет в качестве модельной реакции для определения значений сигма-констант выбрал диссоциацию бензойных кислот, привело к следующим знакам  $\sigma$  и  $\rho$ :

$\sigma > 0$  – заместитель является акцепторным;

$\sigma < 0$  – заместитель является донорным;

$\rho > 0$  – положение равновесия смещается в сторону продуктов реакции акцепторными заместителями (или реакция ускоряется акцепторными заместителями);

$\rho < 0$  – положение равновесия смещается в сторону продуктов реакции донорными заместителями (или реакция ускоряется донорными заместителями).

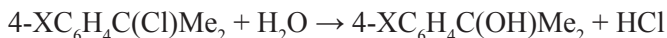
Вследствие того, что мезомерное влияние на реакционный центр заместитель теоретически проявляет только из *орто*- и *пара*-положений, константы  $\sigma_{\text{мета}}$  в основном учитывают лишь индуктивный эффект заместителей, в то время как константы  $\sigma_{\text{пара}}$  учитывают в равной степени как индуктивный эффект, так и мезомерный. Однако, в том случае, если заместитель R обладает мощным донорным или акцепторным мезомерным эффектом, то это частично сказывается на значениях констант  $\sigma_{\text{мета}}$ . Например, группа  $\text{NH}_2$  является индуктивным акцептором и мощным мезомерным донором. Справедливо в таком случае было бы предположить, что для нее  $\sigma_{\text{пара}}$  будет отрицательной, а  $\sigma_{\text{мета}}$  положительной. Однако для нее  $\sigma_{\text{пара}} = -0.66$ , а  $\sigma_{\text{мета}} = -0.161$ . То есть,  $\sigma_{\text{мета}}$  включает в себя оба эффекта заместителей, но индуктивный эффект оказывает доминирующее влияние на ее значение, в то время как в  $\sigma_{\text{пара}}$  оба эффекта учитываются в сопо-

ставимой степени. Причиной проявления мезомерного эффекта заместителем, находящимся в *meta*-положении, является то, что такой заместитель взаимодействует напрямую не с реакционным центром, а с самим бензольным кольцом, изменяя за счет мезомерного эффекта электронную плотность на соседних с реакционным центром атомах углерода в *ortho*- и *para*-положениях по отношению к заместителю.

Для реакций, где мезомерные эффекты оказывают значительно более существенное влияние, чем индуктивные, оказалось необходимым ввести сигма-константы, в значении которых наибольший вклад вносит прямое полярное сопряжение с реакционным центром. Например, для заместителей, проявляющих мезомерный акцепторный эффект был введен параметр  $\sigma_{\text{пара}}^-$ , который определяется с использованием констант диссоциации  $K_a$  *para*-замещенных фенолов ( $4\text{-XC}_6\text{H}_4\text{OH} \rightarrow 4\text{-XC}_6\text{H}_4\text{O}^- + \text{H}^+$ ) и нормирующего коэффициента, который необходим для того, чтобы значения  $\sigma_{\text{пара}}^-$  заместителей, не проявляющих акцепторного эффекта, численно совпадали бы со значениями  $\sigma_{\text{пара}}^-$ :

$$\sigma_{\text{пара}}^- = 0.47 \cdot \lg(K_a^{\text{X}}/K_a^{\text{H}})$$

Аналогично, для реакций с участием карбокатионов в  $\alpha$ -положении к кольцу (для которых решающим в стабилизации является мезомерный эффект, а не индуктивный) значения  $\sigma_{\text{пара}}$  для электронодонорных групп будут казаться недостаточно отрицательными. Исходя из этих соображений, был введен набор констант  $\sigma_{\text{пара}}^+$ , который лучше подходит для количественного описания реакционной способности субстратов с участием электронодонорных групп в *para*-положении в реакциях, связанных с образованием бензильного карбокатиона. Константы  $\sigma_{\text{пара}}^+$  основаны на константах скорости реакции сольволиза кумилхлоридов в смеси ацетон/вода (90: 10 по объему), протекающей по механизму  $S_{\text{NI}}$ :



С учетом нормирующего коэффициента уравнение для определения  $\sigma_{\text{пара}}^+$  выглядит следующим образом:

$$\sigma_{\text{пара}}^+ = -0.22 \cdot \lg(k_{\text{X}}/k_{\text{H}})$$

Следует обратить внимание, что нормирующий коэффициент в

данном случае отрицателен, так как эту реакцию, в отличие от диссоциации фенолов и бензойных кислот, ускоряют электронодонорные группы.

Из всего вышесказанного следует, что константа  $\sigma_{\text{пара}}$  учитывает мезомерный эффект заместителей, но не учитывает прямое полярное сопряжение, в то время как константа  $\sigma_{\text{пара}}^-$  учитывает такое сопряжение с неподеленной парой на связанном с линкером атоме реакционного центра (орбиталь имеет два электрона), а константа  $\sigma_{\text{пара}}^+$  учитывает такое сопряжение с пустой орбиталью на связанном с линкером атоме реакционного центра (орбиталь не имеет электронов). Однако такие константы описывают крайние ситуации, и на практике не всегда ясно, с каким набором сигма-констант будет лучше коррелировать реакционная способность субстратов, образующих в переходном состоянии менее чем наполовину заполненную или, наоборот, почти заполненную орбиталь на реакционном центре. Например, реакционная способность замещенных толуолов в реакции свободнорадикального галогенирования существенно лучше описывается константами  $\sigma_{\text{пара}}^+$ .

### Значение реакционного параметра $\rho$

Реакционный параметр  $\rho$  описывает восприимчивость к полярному влиянию заместителя изучаемой реакции по сравнению с реакцией диссоциации бензойной кислоты. Этот параметр может давать важную информацию о реакции и ее механизме.

Вот некоторые значения  $\rho$ , полученные самим Гамметом:

- гидролиз замещенного эфира коричной кислоты в смеси этанол/вода (+1.267)
- ионизация замещенных фенолов в воде (+2.008)
- катализируемая кислотой этерификация замещенных бензойных эфиров в этаноле (-0.085)
- катализируемое кислотой бромирование замещенных ацетофенонов по метильной группе в смеси уксусная кислота/вода/соляная кислота (+0.417)
- гидролиз замещенных бензилхлоридов в смеси ацетон/вода при 69.8 °C (-1,875).

Типичное значение (по модулю) реакционного параметра для большинства реакций, в которых реакционный центр является пери-

ферийной группой ароматической системы, лежит в диапазоне от 0.5 до 2.5 – такое значение  $\rho$  считается умеренным. Если же значение реакционного параметра лежит в диапазоне от 0 до 0.5, то считается, что электронные эффекты заместителей слабо влияют на реакционный центр. Если же  $\rho$  более 2.5, то говорят о сильном влиянии электронных эффектов заместителей на реакционный центр. Стоит отметить, что если реакционным центром выступает сама ароматическая система, например, при электрофильном или нуклеофильном замещении в ароматическом кольце, где в реакции принимает участие непосредственно ароматическая  $\pi$ -система, то типичные значения реакционного параметра гораздо выше и лежат в диапазоне от 5 до 10 по модулю. Таким образом, в этих реакциях значение  $|\rho|$  меньше 5 следует считать аномально низким.

Бывают случаи, когда зависимость  $\lg(K_a^R/K_a^H)$  или  $\lg(k_a^R/k_a^H)$  от сигма-константы имеет излом и описывается двумя прямыми. Например, при определенном значении сигма-константы кривая может показать внезапное изменение наклона или значения  $\rho$ . Это наблюдается в том случае, если при изменении донорно-акцепторных свойств заместителей в субстрате меняется скоростьопределяющая стадия реакции или же изменяется ее механизм. В первом случае, который встречается достаточно часто, излом кривой будет направлен вверх. Второй случай гораздо более редок, и излом при этом направлен вниз.

Таблица 5. Константы  $\sigma_{\text{мета}}$ ,  $\sigma_{\text{пара}}$ ,  $\sigma_{\text{пара}}^+$ ,  $\sigma_{\text{пара}}^-$  некоторых заместителей

Заместитель	$\sigma_{\text{мета}}$	$\sigma_{\text{пара}}$	$\sigma_{\text{пара}}^+$	$\sigma_{\text{пара}}^-$
1-азиридинил	-0.07	-0.22		
2-азиридинил	-0.06	-0.10		
As(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.22	0.00		0.08
As(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	0.03	0.09		0.29
As(O)(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.57	0.44		
As(O)(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	0.54	0.64		
AsO <sub>3</sub> H <sup>-</sup>	0.00	-0.02		0.46
As(S)(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.52	0.44		
BF <sub>2</sub>	0.32	0.48		

Заместитель	$\sigma_{\text{мета}}$	$\sigma_{\text{пара}}$	$\sigma^+_{\text{пара}}$	$\sigma^-_{\text{пара}}$
$\text{B(OH)}_2$	-0.01	0.12	0.38	
$\text{B(OH)}_3^-$	-0.48	-0.44		
Br	0.39	0.23	0.15	0.25
$\text{CBr}_3$	0.28	0.29		
$\text{C(CH}_3)_3$	-0.10	-0.20	-0.26	-0.13
$\text{CCl}_3$	0.40	0.46		
$\text{C}_6\text{Cl}_5$	0.25	0.24		
$\text{CF}_3$	0.43	0.54	0.61	0.65
$\text{C}_6\text{F}_5$	0.26	0.27	0.23	0.43
$\text{CF}_2\text{CF}_3$	0.47	0.52		
$\text{CH}_3$	-0.07	-0.17	-0.31	-0.17
$\text{CHBr}_2$	0.31	0.32		
$\text{CH}_2\text{Br}$	0.12	0.14	0.02	
$\text{C}\equiv\text{CH}$	0.21	0.23	0.18	0.53
$\text{CH}_2\text{CF}_3$	0.12	0.09		
$\text{CH}=\text{CH}_2$	0.06	-0.04	-0.16	
$\text{CH(C}_6\text{H}_5)_2$	-0.03	-0.05		
$\text{CH}_2\text{CH}_3$	-0.07	-0.15	-0.3	-0.19
$\text{CH(CH}_3)_2$	-0.04	-0.15		
$(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	-0.08	-0.16	-0.29	-0.12
$\text{C}_6\text{H}_5$	0.06	-0.01	-0.18	0.02
$(E)\text{-CH}=\text{CHNO}_2$	0.32	0.26		0.88
$\text{CHCl}_2$	0.31	0.32		
$\text{CH}_2\text{Cl}$	0.11	0.12	-0.01	
$\text{CH}_2\text{CN}$	0.16	0.18	0.16	0.11
$\text{CH}_2\text{CONH}_2$	0.06	0.07		
$\text{CHF}_2$	0.29	0.32		
$\text{CH}_2\text{F}$	0.12	0.11		
$\text{CHI}_2$	0.26	0.26		
$\text{CH}_2\text{I}$	0.10	0.11		
$\text{CH}_2\text{N(CH}_3)_3^+$	0.40	0.44		
$\text{CH}=\text{NOCH}_3$	0.37	0.30		



Заместитель	$\sigma_{\text{мета}}$	$\sigma_{\text{пара}}$	$\sigma^+_{\text{пара}}$	$\sigma^-_{\text{пара}}$
(E)-CH=NOH	0.22	0.10		
CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	-0.03	-0.11		
CH <sub>2</sub> NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	0.59	0.53		
циклопропил	-0.07	-0.21	-0.41	-0.09
CHO	0.35	0.42	0.73	1.03
CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	0.08	0.01	-0.05	
Cl	0.37	0.23	0.11	0.19
CN	0.56	0.66	0.66	1
CN⋯BBr <sub>3</sub>	0.61	0.48		
CN⋯BCl <sub>3</sub>	0.95	0.86		
CN⋯BF <sub>3</sub>	0.72	0.66		
C(NO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	0.72	0.82		
CO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	-0.10	0.00	-0.02	0.31
COCH <sub>3</sub>	0.38	0.50		0.84
C(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-0.03	-0.04		
COC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	0.34	0.43	0.51	0.83
COCl	0.51	0.61	0.79	1.24
COF	0.55	0.70		
CONH <sub>2</sub>	0.28	0.36		0.61
CONHCH <sub>3</sub>	0.35	0.36		
CONHC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	0.23	0.41		
COOCH <sub>3</sub>	0.37	0.45	0.49	0.75
COOC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	0.37	0.44		
COOH	0.37	0.45	0.42	0.77
CSNH <sub>2</sub>	0.25	0.30		
F	0.34	0.06	-0.07	-0.03
GeBr <sub>3</sub>	0.66	0.73		
Ge(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0.00	0.00		
Ge(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0.00	0.00		
GeCl <sub>3</sub>	0.71	0.79	0.57	
GeF <sub>3</sub>	0.85	0.97		
GeH <sub>3</sub>	0.00	0.01		

Заместитель	$\sigma_{\text{мета}}$	$\sigma_{\text{пара}}$	$\sigma^+_{\text{пара}}$	$\sigma^-_{\text{пара}}$
H	0.00	0.00	0.00	0.00
HgCF <sub>3</sub>	0.29	0.32		
HgCH <sub>3</sub>	0.43	0.10		
HgCl	0.33	0.35		
HgCN	0.28	0.34		
HgF	0.34	0.33		
HgOC(O)CF <sub>3</sub>	0.50	0.52		
HgOC(O)CH <sub>3</sub>	0.39	0.40		
HgSCF <sub>3</sub>	0.39	0.42		
I	0.35	0.18	0.14	0.27
ICl <sub>2</sub>	1.10	1.11		
IF <sub>2</sub>	0.85	0.83		
IF <sub>4</sub>	1.07	1.15		
IO	0.58	0.62		
IO <sub>2</sub>	0.68	0.78		
I(OC(O)CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1.28	1.34		
NC	0.48	0.49		
N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-0.16	-0.83	-1.7	-0.12
N <sup>+</sup> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0.88	0.82	0.41	0.77
N(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-0.23	-0.72	-2.07	-0.43
N(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-0.26	-0.93		
N(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	0.00	-0.22		
N(CH <sub>3</sub> )COCF <sub>3</sub>	0.41	0.39		
N(CH <sub>3</sub> )COCH <sub>3</sub>	0.31	0.26		
N(CH <sub>3</sub> )NO <sub>2</sub>	0.49	0.61		
N=CCl <sub>2</sub>	0.21	0.13		
N(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.40	0.53		0.53
N=C=O	0.27	0.19	-0.19	
N(C(O)CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.35	0.33		
N=C=S	0.48	0.38		0.34
NH <sub>2</sub>	-0.16	-0.66	-1.3	-0.15
NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	0.86	0.60		-0.56

Заместитель	$\sigma_{\text{мета}}$	$\sigma_{\text{пара}}$	$\sigma^+_{\text{пара}}$	$\sigma^-_{\text{пара}}$
NHCH <sub>3</sub>	-0.21	-0.70	-1.81	
NHCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	-0.24	-0.61		
NH(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	-0.34	-0.51		
NHC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-0.02	-0.56	-1.4	-0.29
NHCHO	0.19	0.00		
NHCN	0.21	0.06		
NHCOCF <sub>3</sub>	0.30	0.12		
NHCOCH <sub>3</sub>	0.21	0	-0.6	-0.46
NHCOCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.11	-0.10		
NHCOC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	0.02	-0.19	-0.6	
NHCONH <sub>2</sub>	-0.03	-0.24		
NHCONHCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	0.04	-0.26		
NHCOOCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	0.11	-0.15		
NHCOO(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	0.06	-0.05		
NHCSNH <sub>2</sub>	0.22	0.16		
NHCSNHCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	0.30	0.07		
NHNH <sub>2</sub>	-0.02	-0.55		
NHNO <sub>2</sub>	0.91	0.57		
NHOH	-0.04	-0.34		
NHSO <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	0.44	0.39		
NHSO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	0.20	0.03		
N <sup>o</sup> N <sup>+</sup>	1.76	1.91		3.43
N <sup>o</sup> N <sup>+</sup> (BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> )	1.65	1.79		
N=NCF <sub>3</sub>	0.56	0.68		
N=NC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	0.32	0.39		
N=NCN	0.71	1.03		
NNO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	0.00	-0.43		
NO	0.62	0.91		1.63
NO <sub>2</sub>	0.71	0.78	0.79	1.27
N(O)=NCN	0.78	0.89		
N <sub>3</sub>	0.37	0.08		0.11
O <sup>-</sup>	-0.47	-0.81	-2.3	-0.82

Заместитель	$\sigma_{\text{мета}}$	$\sigma_{\text{пара}}$	$\sigma^+_{\text{пара}}$	$\sigma^-_{\text{пара}}$
$\text{OCCl}_3$	0.43	0.35		
$\text{OCF}_3$	0.38	0.35		
$\text{OCH}_3$	0.12	-0.27	-0.78	-0.26
$\text{OCH}=\text{CH}_2$	0.21	-0.09		
$\text{OCH}_2\text{CH}_3$	0.10	-0.24	-0.81	-0.28
$\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	0.10	-0.32		
$\text{OC}_6\text{H}_5$	0.25	-0.03	-0.5	-0.1
$\text{OCN}$	0.67	0.54		
$\text{OC}(\text{O})\text{CF}_3$	0.56	0.46		
$\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3$	0.38	0.50	-0.19	
$\text{OH}$	0.12	-0.37	-0.92	-0.37
$\text{ONO}_2$	0.55	0.70		
$\text{OPO}_3\text{H}^-$	0.29	0.00		
$\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$	0.13	-0.27		
$\text{OS}(\text{O})\text{CH}_3$	0.44	0.45		
$\text{OSO}_2\text{CF}_3$	0.56	0.53		0.49
оксиранил	0.05	0.03		
$\text{SH}$	0.25	0.15	-0.03	
$\text{SF}_5$	0.61	0.68		0.86
$\text{SOCHF}_2$	0.54	0.58		0.93
$\text{SO}_2\text{CHF}_2$	0.75	0.86		1.44
$\text{SiH}(\text{CH}_3)_2$	0.01	0.04	-0.04	
$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	-0.04	-0.07	0.02	
$\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$	0	0	-0.12	

### Литература:

1. C. Hansch, A. Leo, R.W. Taft. *Chem. Rev.* **1991**, 91, 165-195.

## Роль растворителя в органических реакциях

Большинство органических реакций проводится в растворе. При этом растворитель не является инертной средой, он активно взаимодействует с молекулами соединений. Смена растворителя может приводить к изменению селективности, а иногда и к смене механизма реакции. Реакции с гетеролитическим разрывом связи в газовой фазе имеют очень высокие значения энергий активации и, как правило, могут быть проведены только в растворах или в жидкой фазе, когда один из реагентов одновременно является растворителем. Гомолитические реакции часто идут с сопоставимыми скоростями в газовой и жидкой фазе, однако и в этом случае переход к раствору может оказывать существенное влияние на ход реакции.

Жидкие органические вещества, обычно применяемые химиками-органиками в качестве растворителей, весьма разнообразны по своей природе. В зависимости от строения их молекул, от наличия в них тех или иных групп в жидкой фазе имеются межмолекулярные взаимодействия различной природы и силы, как между молекулами растворителя, так и между растворителем и растворенным веществом.

Различают две группы межмолекулярных сил: 1) силы, обусловленные электростатическим (неспецифическим) взаимодействием; 2) силы, обусловленные химическим (специфическим) взаимодействием.

К первой группе относятся ориентационные, индукционные и дисперсионные силы. Ориентационные силы возникают при наличии у молекул растворенного вещества и растворителя дипольных моментов. В результате этих взаимодействий происходит ориентация молекул растворителя вокруг молекул растворенного вещества с постоянным дипольным моментом. К положительному полюсу диполя растворенного вещества молекулы растворителя повернуты отрицательными, а к отрицательному – положительными концами диполей. К этой же группе сил относятся и ион-дипольные взаимодействия.

Индукционные силы характерны для взаимодействия полярных молекул с неполярными. Они возникают вследствие появления наве-

денного дипольного момента в неполярной или слабополярной молекуле за счет ее нахождения в поле молекулы, обладающей большим дипольным моментом. Значение наведенного дипольного момента зависит от поляризуемости молекулы и дипольного момента поляризующей молекулы.

Дисперсионные силы возникают благодаря появлению мгновенных дипольных моментов в молекулах вследствие движения электронов.

Ко второй группе относятся силы, обусловленные химическими взаимодействиями между молекулами растворенного вещества и растворителя. В результате такого взаимодействия образуются комплексы разной степени прочности: донорно-акцепторные или комплексы с водородной связью.

В соответствии с типами межмолекулярных взаимодействий растворители разбивают на следующие три группы.

- I. Апротонные растворители, не способные к образованию прочных комплексов в растворе, неполярные или малополярные и с малой диэлектрической проницаемостью.
- II. Протонные растворители, т.е. содержащие в достаточной степени протонизированный (обладающий частичным положительным зарядом) атом водорода и способные вследствие этого к образованию с растворенным веществом водородных связей.
- III. Апротонные биполярные растворители с большими дипольными моментами и высокой диэлектрической проницаемостью; способные к образованию прочных донорно-акцепторных комплексов.

Одна из важнейших характеристик растворителя – его диэлектрическая проницаемость ( $\epsilon$ ). Эта константа является макроскопическим свойством растворителя и отражает его способность облегчать разделение положительных и отрицательных ионов в растворе.

Диэлектрическая проницаемость (относительная диэлектрическая проницаемость,  $\epsilon$ ) определяется как соотношение абсолютных диэлектрических проницаемостей в среде растворителя и в вакууме.

$$\epsilon = \frac{\epsilon_a}{\epsilon_0}$$

$\epsilon_a$  – абсолютная диэлектрическая проницаемость растворителя;  $\epsilon_0$  – абсолютная диэлектрическая проницаемость вакуума.

$$\epsilon = \frac{C_x}{C_0}$$

Экспериментально диэлектрическая проницаемость может быть определена путем сравнения емкостей конденсаторов с изучаемым диэлектриком ( $C_x$ ) и того же конденсатора в вакууме ( $C_0$ ):

Существуют и другие методы измерения диэлектрической проницаемости, например, оптические методы определения диэлектрической проницаемости по коэффициенту преломления.

Таблица 6. Свойства некоторых растворителей

Растворитель	$T_{пл}, ^\circ C$	$T_{кип}, ^\circ C$	$\epsilon$	$\mu, Д$
Анизол	-3	154	4.33	1.38
Ацетон	-95	56	20.7	2.85
Ацетонитрил	-44	82	37.5	3.45
Бензол	5	80	2.27	0
Бромбензол	-31	156	5.17	1.55
трет-Бутиловый спирт	26	82	10.9	1.66
Вода	0	100	80.1	1.82
Гексаметилфосфортриамид (гексаметапол)	7	235	30	5.54
Дибутиловый эфир	-98	142	3.1	1.18
<i>N,N</i> -Димилацетамид	-20	166	37.8	3.72
Диметилсульфоксид	19	189	46.7	3.9
<i>N,N</i> -Диметилформамид	-60	152	36.7	3.86
1,2-Диметоксиэтан	-68	85	7.2	1.71
1,4-Диоксан	12	101	2.25	0.45
о-Дихлорбензол	-17	181	9.93	2.27
Дихлорметан	-95	40	8.93	1.55
1,2-Дихлорэтан	-36	84	10.36	1.86
Диэтиламин	-50	56	3.6	0.92
Диэтиловый эфир	-117	35	4.33	1.3

Растворитель	$T_{пл}, ^\circ\text{C}$	$T_{кип}, ^\circ\text{C}$	$\epsilon$	$\mu, \text{Д}$
Изопропиловый спирт	-90	82	17.9	1.66
о-Ксилол	-25	144	2.57	0.62
Метанол	-98	65	32.7	1.7
Муравьиная кислота	8	101	58	1.41
Нитробензол	6	211	34.82	4.02
Нитрометан	-28	101	35.87	3.54
Пиридин	-42	115	12.4	2.37
Сульфолан	27	285	44	4.68
Тетрагидрофуран	-109	66	7.58	1.75
Тетрахлорметан	-23	77	2.24	0
Толуол	-95	111	2.38	0.43
Трифторуксусная кислота	-15	72	8.55	2.26
2,2,2-Трифторэтанол	-44	77	8.55	2.52
Трихлорэтилен	-86	87	3.4	0.81
Триэтиламин	-115	90	2.42	0.87
Углерода дисульфид	-112	46	2.6	0
Уксусная кислота	17	118	6.15	1.68
Формамид	3	211	111	3.37
Хлорбензол	-46	132	5.62	1.54
Хлороформ	-64	61	4.81	1.15
Циклогексан	6	81	2.02	0
Этанол	-114	78	24.5	1.69
Этилацетат	-84	77	6.02	1.88
Этилбензоат	-35	213	6.02	2

### Литература:

1. CRC Handbook of Chemistry and Physics, 95th Edition, Ed. by William M. Hayes. CRC Press. **2014**.



## Идентификация примесей в растворителях по спектрам $^1\text{H}$ ЯМР

При экспериментальной работе часто приходится иметь дело с растворами, содержащими помимо основного растворенного вещества также примеси различных органических соединений, попавших в раствор в результате неполной очистки либо растворителя, либо растворенного вещества. К типичным примесям относятся следы воды, остатки использовавшихся при синтезе и пробоподготовке растворителей, смытые в раствор вакуумные смазки и другие загрязнения, не полностью удаленные из системы. В ряде случаев такие компоненты можно достаточно легко идентифицировать по  $^1\text{H}$  спектрам ЯМР, где они дают характерные сигналы, химические сдвиги которых приведены в Таблице 7.

Таблица 7. Данные ЯМР  $^1\text{H}$ . Химические сдвиги (в миллионных долях) некоторых соединений в наиболее часто используемых дейтерированных растворителях.

Мультиплетность: s – синглет, d – дублет, t – триплет, q – квартет, sep – септет, m – сложный мультиплет, br – широкий сигнал; после запятой приводится величина константы спин-спинового взаимодействия в Гц.

	протон	мультиплетность	$\text{CDCl}_3$	$(\text{CD}_3)_2\text{CO}$	$(\text{CD}_3)_2\text{SO}$	$\text{C}_6\text{D}_6$	$\text{CD}_3\text{CN}$	$\text{CD}_3\text{OD}$	$\text{D}_2\text{O}$
Химический сдвиг сигнала остаточного протона растворителя			7.26	2.05	2.50	7.16	1.94	3.31	4.79
Примеси:									
$\text{H}_2\text{O}$		s	1.56	2.84 <sup>a</sup>	3.33 <sup>a</sup>	0.40	2.13	4.87	-
Ацетон	$\text{CH}_3$	s	2.17	2.09	2.09	1.55	2.08	2.15	2.22
ацетонитрил	$\text{CH}_3$	s	2.10	2.05	2.07	1.55	1.96	2.03	2.06

	протон	мультиплетность	$\text{CDCl}_3$	$(\text{CD}_3)_2\text{CO}$	$(\text{CD}_3)_2\text{SO}$	$\text{C}_6\text{D}_6$	$\text{CD}_3\text{CN}$	$\text{CD}_3\text{OD}$	$\text{D}_2\text{O}$
бензол	CH	s	7.36	7.36	7.37	7.15	7.37	7.33	-
трет-бутанол	$\text{CH}_3$	s	1.28	1.18	1.11	1.05	1.16	1.40	1.24
	$\text{OH}^c$	s			4.19	1.55	2.18		
трет-бутил метиловый эфир	$\text{CCH}_3$	s	1.19	1.13	1.11	1.07	1.14	1.15	1.21
	$\text{OCH}_3$	s	3.22	3.13	3.08	3.04	3.13	3.20	3.22
н-гексан	$\text{CH}_3$	t	0.88	0.88	0.86	0.89	0.89	0.90	
	$\text{CH}_2$	m	1.26	1.28	1.25	1.24	1.28	1.29	
ГМФТА <sup>g</sup>	$\text{CH}_3$	d	2.65	2.59	2.53	2.40	2.57	2.64	2.61
2,6-диметил-6-трет- бутил фенол	ArH	s	6.98	6.96	6.87	7.05	6.97	6.92	-
	$\text{OH}^c$	s	5.01	-	6.65	4.79	5.20	-	-
	$\text{ArCH}_3$	s	2.27	2.22	2.18	2.24	2.22	2.21	-
	$\text{ArC}(\text{CH}_3)_3$	s	1.43	1.41	1.36	1.38	1.39	1.40	-
1,2-дихлорэтан	$\text{CH}_2$	s	3.73	3.87	3.90	2.90	3.81	3.78	-
дихлорметан	$\text{CH}_2$	s	5.30	5.63	5.76	4.27	5.44	5.49	-
диэтиловый эфир	$\text{CH}_3$	t	1.21	1.11	1.09	1.11	1.12	1.18	1.17
	$\text{CH}_2$	q	3.48	3.41	3.38	3.26	3.42	3.49	3.56
диглим	$\text{CH}_2$	m	3.65	3.56	3.51	3.46	3.53	3.61	3.67
	$\text{CH}_2$	m	3.57	3.47	3.38	3.34	3.45	3.58	3.61
	$\text{OCH}_3$	s	3.39	3.28	3.24	3.11	3.29	3.35	3.37
	$\text{CH}_3$	s	3.40	3.28	3.24	3.12	3.28	3.35	3.37
1,2-диметоксиэтан	$\text{CH}_3$	s	3.40	3.28	3.24	3.12	3.28	3.35	3.37
	$\text{CH}_2$	s	3.55	3.46	3.43	3.33	3.45	3.52	3.60
диметилацетамид	$\text{CH}_3\text{CO}$	s	2.09	1.97	1.96	1.60	1.97	2.07	2.08
	$\text{NCH}_3$	s	3.02	3.00	2.94	2.57	2.96	3.31	3.06
	$\text{NCH}_3$	s	2.94	2.83	2.78	2.05	2.83	2.92	2.90
диметилформаид	CH	s	8.02	7.96	7.95	7.63	7.92	7.97	7.92
	$\text{CH}_3$	s	2.96	2.94	2.89	2.36	2.89	2.99	3.01
диметилсульфоксид	$\text{CH}_3$	s	2.62	2.52	2.54	1.68	2.50	2.65	2.71

	протон	мультиплетность	$CDCl_3$	$(CD_3)_2CO$	$(CD_3)_2SO$	$C_6D_6$	$CD_3CN$	$CD_3OD$	$D_2O$
диоксан	$CH_2$	s	3.71	3.59	3.57	3.35	3.60	3.66	3.75
метанол	$CH_3$	$s^h$	3.49	3.31	3.16	3.07	3.28	3.34	3.34
	ОН	$s^{c,h}$	1.09	3.12	4.01		2.16		
метилэтилкетон	$CH_3CO$	s	2.14	2.07	2.07	1.58	2.06	2.12	2.19
	$CH_2CH_3$	q, 7	2.46	2.45	2.43	1.81	2.43	2.50	3.18
	$CH_2CH_3$	t, 7	1.06	0.96	0.91	0.85	0.96	1.01	1.26
нитрометан	$CH_3$	s	4.33	4.43	4.42	2.94	4.31	4.34	4.40
н-пентан	$CH_3$	t, 7	0.88	0.88	0.86	0.87	0.89	0.90	
	$CH_2$	m	1.27	1.27	1.27	1.23	1.29	1.29	
2-пропанол	$CH_3$	d	1.22	1.10	1.04	0.95	1.09	1.50	1.17
	СН	sep	4.04	3.90	3.78	3.67	3.87	3.92	4.02
пиридин	СН(2)	m	8.62	8.58	8.58	8.53	8.57	8.53	8.52
	СН(3)	m	7.29	7.35	7.39	6.66	7.33	7.44	7.45
	СН(4)	m	7.68	7.76	7.79	6.98	7.73	7.85	7.87
смазка <sup>f</sup>	$CH_3$	m	0.86	0.87		0.92	0.86	0.88	
	$CH_2$	br s	1.26	1.29		1.36	1.27	1.29	
силиконовая смазка	$CH_3$	s	0.07	0.13		0.29	0.08	0.10	
тетрагидрофуран	$CH_2$	m	1.85	1.79	1.76	1.40	1.80	1.87	1.88
	СН2О	m	3.76	3.63	3.60	3.57	3.64	3.71	3.74
толуол	$CH_3$	s	2.36	2.32	2.30	2.11	2.33	2.32	
	СН(o/p)	m	7.17	7.1–7.2	7.18	7.02	7.1–7.3	7.16	
	СН(m)	m	7.25	7.1–7.2	7.25	7.13	7.1–7.3	7.16	
триэтиламин	$CH_3$	t	1.03	0.96	0.93	0.96	0.96	1.05	0.99
	$CH_2$	q	2.53	2.45	2.43	2.40	2.45	2.58	2.57
уксусная кислота	$CH_3$	s	2.10	1.96	1.91	1.55	1.96	1.99	2.08
хлороформ	СН	s	7.26	8.02	8.32	6.15	7.58	7.90	-
циклогексан	$CH_2$	s	1.43	1.43	1.40	1.40	1.44	1.45	-

	протон	мультиплетность	$\text{CDCl}_3$	$(\text{CD}_3)_2\text{CO}$	$(\text{CD}_3)_2\text{SO}$	$\text{C}_6\text{D}_6$	$\text{CD}_3\text{CN}$	$\text{CD}_3\text{OD}$	$\text{D}_2\text{O}$
этанол	$\text{CH}_3$	t	1.25	1.12	1.06	0.96	1.12	1.19	1.17
	$\text{CH}_2$	q, 7 <sup>d</sup>	3.72	3.57	3.44	3.34	3.54	3.60	3.65
	ОН	s <sup>c,d</sup>	1.32	3.39	4.63	-	2.47	-	-
этилацетат	$\text{CH}_3\text{CO}$	s	2.05	1.97	1.99	1.65	1.97	2.01	2.07
	$\text{CH}_2\text{CH}_3$	q, 7	4.12	4.05	4.03	3.89	4.06	4.09	4.14
	$\text{CH}_2\text{CH}_3$	t, 7	1.26	1.20	1.17	0.92	1.20	1.24	1.24
этиленгликоль	СН	s <sup>e</sup>	3.76	3.28	3.34	3.41	3.51	3.59	3.65

<sup>a</sup>В этих растворителях обмен протоном происходит достаточно медленно, поэтому обычно наблюдаются пики соответствующие НDО: при 2.81 и 3.30 м.д. В ацетоне и ДМСО соответственно. В таких растворителях часто можно увидеть триплет 1:1:1 с константой спин-спинового взаимодействия  ${}^2J_{\text{H,D}} = 1$  Гц. <sup>b</sup>2,6-диметил-4-*трет*-бутилфенол. <sup>c</sup>Сигналы обменивающихся протонов наблюдаются не всегда. <sup>d</sup>В некоторых случаях (смотри ссылку *a*), взаимодействие между протонами  $\text{CH}_2$  и ОН может наблюдаться ( $J = 5$  Гц). <sup>e</sup>В  $\text{CD}_3\text{CN}$ , протон ОН-группы наблюдается как мультиплет  $d = 2.69$ , и дополнительное взаимодействие проявляется и на метиленовом сигнале. <sup>f</sup>Тяжелые линейные алифатические углеводороды. Их растворимость в ДМСО слишком низкая, чтобы наблюдались сигналы. <sup>g</sup>Гексаметилфосфортриамид. <sup>h</sup>В некоторых случаях (смотри ссылки *a*, *d*), спин-спиновое взаимодействие между протонами  $\text{CH}_3$  и ОН групп может наблюдаться ( $J = 5.5$  Гц). <sup>i</sup>Поли(диметилсилоксан). Его растворимость в ДМСО слишком низкая, чтобы наблюдались сигналы

### Литература:

1. Hugo E. Gottlieb, Vadim Kotlyar, and Abraham Nudelman. *J. Org. Chem.*, **1997**, 62 (21), 7512–7515.

## Энергии связи в органических и металлоорганических соединениях

Термин «энергия связи» используется очень широко. В общем случае под энергией связи понимают среднее значение энергий диссоциации связей в газовой фазе (обычно при температуре 298 К) для всех связей одного типа в составе одного и того же химического вещества (IUPAC Gold Book). При рассмотрении каждого конкретного случая могут потребоваться уточнения. Так, для двухатомных молекул  $\text{MX}$  в газовой фазе энергия связи – это энергия диссоциации этой связи, она зависит от температуры.



Для этого процесса используют следующие символы:

$D_0$  – энергия диссоциации связи при 0 К;

$D(\text{M-X})$  – энергия диссоциации связи при 298 К.

Для полиатомной молекулы  $\text{MX}_n$  и процесса



энергия связи определяется как  $D(\text{M-X})$  – среднее значение энергии диссоциации связи  $\text{M-X}$ . Оно может быть определено из  $\Delta U_{\text{A}}^0$  (энергия атомизации при 298 К):

$$D(\text{M-X}) = \Delta U_{\text{A}}^0 / n.$$

Средняя энергия диссоциации связи металлоцентра с лигандом в комплексе с несколькими одинаковыми лигандами может быть рассчитана на основании энтальпии диссоциации комплекса:

$$\begin{aligned} \text{ML}_n(\text{g}) &\rightarrow \text{M}(\text{g}) + n \text{L}(\text{g}); \Delta H_{\text{dis}}^0 \\ \Delta U_{\text{dis}}^0 &= \Delta H_{\text{dis}}^0 - nRT = \Delta H_{\text{dis}}^0 - 2.48n \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}; \\ D(\text{M-L}) &= \Delta U_{\text{dis}}^0 / n. \end{aligned}$$

Последнее значение отражает энергию связи  $\text{M-L}$  в комплексе.

Для вычисления соответствующих значений энтальпии диссоциации  $\Delta H_{\text{dis}}^0$ , и далее на ее основе  $-\Delta U$  и  $D$ , требуется знать стандартные энтальпии образования соединений  $\Delta H_f^0$  (их получают экспери-

ментально), а также значения стандартных энтальпий образования в газовой фазе атомов металлов  $\Delta H_{f(M)}^0$ , лигандов  $\Delta H_{f(L)}^0$  и соответствующих радикалов  $\Delta H_{f(R)}^0$  (эти значения приводятся в справочных таблицах). Из этих значений вычисляют энтальпии диссоциации  $\Delta H_{dis}^0$ . Например, процесс диссоциации для комплекса  $MR_4$ , где R – радикал, описывается следующим уравнением:

$$\Delta H_{dis(MR_4)}^0 = \Delta H_{f(M)}^0 + 4\Delta H_{f(R)}^0 - \Delta H_{f(MR_4)}^0$$

из которого определяется  $D(M-R)$ :

$$\Delta U_{dis}^0 = \Delta H_{dis(MR_4)}^0 - 9.92 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1};$$

$$D(M-L) = \Delta U_{dis}^0 / 4.$$

Таблица 8. Средняя энергия диссоциации связи M–R в соединениях  $MR_4$

Связь M–R	$D(M-R)$ , кДж·моль <sup>-1</sup>	Связь M–R	$D(M-R)$ , кДж·моль <sup>-1</sup>
Ti–Np <sup>1</sup>	185	Ti–NEt <sub>2</sub>	307
Zr–Np <sup>1</sup>	221	Zr–NEt <sub>2</sub>	337
Hf–Np <sup>1</sup>	240	Hf–NEt <sub>2</sub>	364
Ti–CH <sub>2</sub> Ph	217	Ti–O <sup>i</sup> Pr	447
Zr–CH <sub>2</sub> Ph	263	Zr–O <sup>i</sup> Pr	517
		Hf–O <sup>i</sup> Pr	535

<sup>1</sup> Np – неопентил, CH<sub>2</sub>CMe<sub>3</sub>.

Энергия диссоциации первой связи  $D_1$  может быть получена из данных газофазного импульсного лазерного пиролиза соединений:



Как видно из Таблицы 9, величины  $D_1$  и  $D$  отличаются друг от друга. Как правило,  $D_1 > D > D_2$ . В случае карбонила никеля  $D_1 < D$ . Это связывают с тем, что при диссоциации одного лиганда металлоцентр меняет валентное состояние с  $d_{10}$  в  $[Ni(CO)_4]$  на  $d_{8s^2}$  в  $[Ni(CO)_3]$  с падением энергии возбуждения.

Таблица 9. Энергия диссоциации первой связи М–С ( $D_1$ ) и средняя энергия диссоциации связи ( $D$ ) М–С в соединениях  $M(CO)_n$ , кДж·моль<sup>-1</sup>.

	Cr(CO) <sub>6</sub>	Mo(CO) <sub>6</sub>	W(CO) <sub>6</sub>	Fe(CO) <sub>5</sub>	Ni(CO) <sub>4</sub>
D	105	149	176	116	144
D <sub>1</sub>	152	167	190	171	102

Энергии диссоциации связи с аренами и циклопентадиенильными лигандами были рассчитаны исходя из соответствующих величин энтальпии диссоциации гомолептических (содержащих одинаковые лиганды) комплексов (Таблица 10), для сравнения приведены значения для двухатомных карбидов металлов  $D_0(MC)$  и комплексов других групп лигандов. Значения в скобках содержат большую величину погрешности. Как правило,  $D(M-Cp) > D(M-arene) > D(M-CH_3) > D(M-CO)$ .

Таблица 10. Энергия диссоциации связи М–С для некоторых лигандов, связанных с металлом атомом углерода, кДж·моль<sup>-1</sup>.

Металл (М)	$D_0(MC)$	D (M–Cp)	D (M–Ph)	D (M–CH <sub>3</sub> )	D (M–CO)
Sc	<440	360	-	-	-
Y	417	381	-	-	-
La	453	355	-	-	-
Ti	<432	(318)	-	(255–280)	-
Zr	<556	(411)	-	(274–325)	-
Hf	<536	(412)	-	(340)	-
V	419	419	286	-	(156)
Nb	564	-	-	-	-
Ta	-	-	-	256	-
Cr	-	340	164	-	105
Mo	478	(403)	245	(152)	149
W	-	(447)	298	155 (203)	176
Mn	-	263	-	(153)	(93)
Tc	561	-	-	-	-

Металл (M)	D <sub>0</sub> (MC)	D (M–Cp)	D (M–Ph)	D (M–CH <sub>3</sub> )	D (M–CO)
Re	-	-	-	(218)	(179)
Fe	-	350	-	-	116
Ru	645	-	-	-	(170)
Os	645	-	-	-	(189)
Co	-	323	-	-	(133)
Rh	580	-	-	-	(160)
Ir	622	-	-	-	(189)
Ni	-	298	-	-	144
Pd	430	-	-	-	-
Pt	606	(366)	-	260 (213)	-

Часто бывает важнее знать не абсолютную прочность связи, а то, насколько связь с одним лигандом прочнее, чем с другим. Это можно определить по тепловому эффекту реакции замещения. Величина энтальпии в реакции замещения отрицательна, если в ходе реакции замещающий лиганд образует более прочную связь, чем замещаемый. Энтальпии реакции замещения многих лигандов известны для ряда ареновых комплексов и карбонильных соединений металлов (Таблица 11).

Таблица 11. Энтальпии замещения лигандов

Лиганд	$\Delta H$ , кДж·моль <sup>-1</sup>
$[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)(\text{CO})_3] (\text{g}) + \text{arene} (\text{g}) \rightarrow [\text{Cr}(\text{arene})(\text{CO})_3] (\text{g}) + \text{C}_6\text{H}_6 (\text{g})$	
C <sub>6</sub> Me <sub>6</sub>	-26
1,3,5-Me <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	-12
PhNMe <sub>2</sub>	-3
PhMe	+4
PhOMe	+14
PhCl	+19
C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	+26
PhCOMe	+44
PhCOOMe	+64



Лиганд	$\Delta H$ , кДж·моль <sup>-1</sup>
$[M(CO)_6] (g) + \text{ligand} (g) \rightarrow [M(\text{ligand})(CO)_5] (g) + CO (g)$	
$Ph_3P (M = W)$	-123
Piperidine (M = W)	+5
Py (M = W)	+27
Piperidine (M = Cr)	+8
Py (M = Cr)	+28
$CH_2=CH_2 (M = Fe)^1$	+22
$[M(CO)_6] (g) + 3 \text{ ligand} (g) \rightarrow [M(\text{ligand})_3(CO)_3] (g) + 3 CO (g)$	
Py (M = W)	+15
MeCN (M = W)	+26
Py (M = Mo)	+18
MeCN (M = Mo)	+39

<sup>1</sup> образование  $[Fe(CO)_4L]$  из  $[Fe(CO)_5]$

### Литература:

1. H.A. Skinner, J.A. Connor, Metal-ligand bond-energies in organometallic compounds, *Pure Appl. Chem.*, 1985, Vol. 57, 79–88.

Учебное пособие

**Бокач** Надежда Арсеньевна  
**Болотин** Дмитрий Сергеевич  
**Боярский** Вадим Павлович  
**Кинжалов** Михаил Андреевич  
**Толстой** Петр Михайлович  
**Чулкова** Татьяна Геннадьевна

Справочные таблицы по теоретическим основам  
органической химии и металлорганической химии  
переходных элементов

Подписано в печать 21.09.2020. Формат  $60 \times 84 \frac{1}{16}$ .  
Бумага офсетная. Гарнитура Times. Печать цифровая.  
Усл. печ. л. 3,37. Тираж 350 экз. Заказ № 1228.

---

Отпечатано в Издательстве ВВМ.  
198095, Санкт-Петербург, ул. Швецова, 41.