

ПРЕДСКАЗАНИЕ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ГАЛОФОРМОВ НА ОСНОВАНИИ
ПРИНЦИПОВ ОБОБЩЕННОЙ ТЕОРИИ КИСЛОТ И ОСНОВАНИЙ

К. А. ПЕТРОСЯН

Институт органической химии НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 17 X 2005

Вопреки традиционной точке зрения, показано, что взаимодействие галоформов (тригалогенметанов) с основаниями контролируется не протонной подвижностью водорода связи С-Н, а гетеролизом связи С-галоген. По этой причине экспериментально наблюдающийся ряд реакционной способности галоформов ($\text{CHF}_3 < \text{HCCl}_3 < \text{CHBr}_3 < \text{CHI}_3$), предсказываемый обобщенной теорией кислот и оснований, является ожидаемым, но не аномальным явлением.

Библ. ссылок 15.

Главный недостаток теории современной химической науки – ее крайне низкая предсказательная сила. Нередко она дезориентирует исследователя, чем становится путеводителем для поисков [1-8]. С появлением обобщенной теории кислот и оснований ситуация резко изменилась [9]. Произошло это благодаря тому, что удалось найти меру сродства атомов (зарядные единицы ионного характера связи), которая играет такую же роль, какую углеродная единица в определении массы атомов и молекул в химии. Выяснилось также, что таким образом оценивается не просто некая характеристика, а сродства атомов молекул, возникающих при их контакте в переходных состояниях. По существу решена проблема, которая на основе общепринятых представлений современной химии не может быть достигнута когда-либо. Благодаря этому удастся не только легко обнаружить неточности других обобщений, но и заменить их более точными и обоснованными данными. В итоге те отклонения, которые обнаруживаются при рассмотрении проблем в свете обобщенной теории кислот и оснований, становятся ориентирами для поиска новых свойств атомов или

переходных состояний. Число проблем, которые выявлены и решены таким способом, – огромное множество и быстро растет из года в год [7].

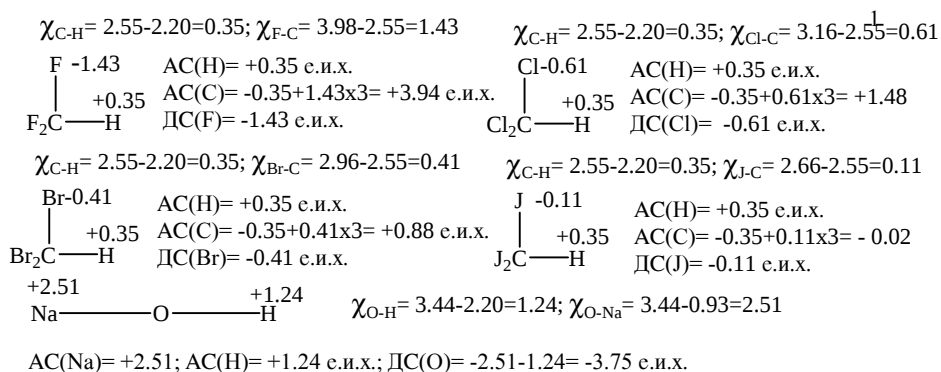
С этой точки зрения значительный интерес вызвала закономерность поведения галоформов (тригалогенметанов) в реакции с основаниями [10-12]. Интерес к этой проблеме обусловлен тем, что, вопреки предсказаниям классической теории, реакционная способность этих молекул растет не параллельно акцидифицирующей силе атомов галогена ($F > Cl > Br > J$), а в обратном направлении: $CHF_3 < HCCl_3 < CHBr_3 < CHI_3$. Много было попыток понимания и интерпретации этой аномалии молекул галоформов [10]. По одним данным, так называемое α -элиминирование начинается со стадии депротонирования [10], а по другим – растяжения связи C-галоген [11], но достоверное объяснение этому факту найдено не было.

Последнее обстоятельство подсказало нам рассмотреть проблему в свете обобщенной теории кислот и оснований. Помимо того, что это могло бы стать еще одним испытанием предсказательной силы новой теории, но и (при удачном стечении обстоятельств) внести некоторую ясность в загадку наблюдаемой "аномалии". В некотором смысле задача сводилась к получению ответа на вопрос: в состоянии ли новая версия помочь найти причину экспериментально наблюдаемой последовательности реакционной способности этих молекул, т.е. насколько закономерно или противоречиво их поведение в реакции с основанием?

Анализ проблемы в свете этого воззрения привел нас к выводу о том, что неудача классических представлений обусловлена ложным представлением о природе донорно-акцепторного взаимодействия в химии. Как известно, согласно этим представлениям, взаимодействие кислот и оснований может начинаться как с атаки кислоты на основание, так и основания на кислоту. В этом выборе каких-либо ограничений или правил дифференциации нет и не предполагается. Более того, считается, что, во-первых, осуществить предполагаемую дифференциацию в принципе невозможно, а во-вторых – если даже удалось бы их отличить, то это не могло отразиться на судьбе реакции существенным образом. Это говорит о том, что представление традиционной теории, согласно которому, взаимодействие основания с галоформом начинается с атаки гидроксид-иона на протон кислоты (в данном случае на протон C-H кислоты), достоверного обоснования не имеет. Но если бы это мнение реально описало природу взаимовлияния атомов, то реакционная способность молекул галоформов с основанием имела бы иную (прямо противоположную) последовательность ($CHF_3 > HCCl_3 > CHBr_3 > CHI_3$), а не ту, что наблюдается на самом деле.

Анализ этих данных в свете обобщенной теории кислот и оснований привел нас к выводу о том, что решение такой сложности задачи

для нее каких-либо затруднений не вызывает. Оно не более трудная задача, чем, например, выяснение градации реакционной способности галогеналканов, которая, как известно [1-8], изменяется (облегчается) в ряду: $RF < RCl < RBr < RJ$, т.е. так, как это имеет место в ряду галоформов ($CHF_3 < HCCl_3 < CHBr_3 < CHJ_3$). Этот вывод становится особенно очевидным, если обратить внимание на то, что в обобщенной теории кислот и оснований взаимодействие между атомами молекул проводится на принципиально иной основе, чем принято в традиционных подходах. Во-первых, здесь все реакции рассматриваются как кислотно-основные и окислительно-восстановительные. Во-вторых, ВСЕГДА (т.е. без каких-либо исключений) инициатором реакции (и любого другого донорно-акцепторного взаимодействия) становится только электрофил (кислотный центр реагента). Причем при иницировании реакции всегда сильная кислота (в новой версии кислоты и основания Льюиса называется кислотами и основаниями Полинга) имеет неоспоримое преимущество по отношению к более слабым из них. Такая же градация соблюдается по отношению к выбору донора электронов – основания. Но самое главное (схема 1) – дифференциация сил кислот и оснований проводится не по качественным признакам, как это принято в современной химии, а по величине заряда, которая придается атому в соответствии с ионным характером той связи, в составе которой он обнаруживает кислотные или основные (электронодонорные) свойства [9].



где 3,98; 3,44; 3,16; 2,96; 2,66; 2,55; 2,20 и 0,93 – электроотрицательности атомов фтора, кислорода, хлора, брома, йода, углерода, водорода и натрия; AC – акцепторная, а DC – электронодонорная сила атома (в е.и.х.), указанного в скобках.

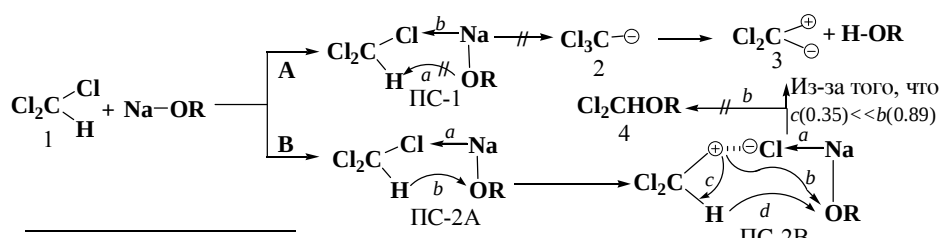
Схема 1

Примечательно также то, что основание, как и любой другой донор электронов, играть роль реагента не может; в природе нуклеофильной реакции нет и существовать не может. Поэтому учет оценочных данных сродств (зарядных величин) атомов позволяет сделать предсказания,

которые всегда оправдываются на практике. Об этом говорит также анализ сродств атомов, приведенных на схеме 1. В частности, из нее следует, что из-за небольшой величины акцепторного свойства ($AC=+0.35$ е.и.х.) атома водорода связи С-Н не сможет конкурировать с более сильной кислотой Льюиса (кислотой Полинга с $AC=+2.51$ е.и.х.). Это значит, что при взаимодействии молекул галоформа с основанием (на схеме 1 это алкоголят натрия $RONa$) атом водорода этой С-Н кислоты играть роль инициатора реакции не сможет. Причина очевидна: в реакционной среде присутствует более сильная кислота Льюиса (атома натрия), чем С-Н кислота. При такой конкуренции атомов роль инициатора реакции может играть (и на самом деле играет) только атом натрия. Поэтому атака такой частицы всегда направляется только на атом галогена связи С-галоген галоформа, но никак не на водород связи С-Н.

Причина такой электронной дискриминации становится очевидной при обращении внимания на то обстоятельство, что в галоформах отрицательные заряды носят только атомы фтора, хлора, брома и иода (с ДС -1.43 ; -0.61 ; -0.41 и -0.11 е.и.х., соответственно). В отличие от них атомы водорода наделены положительными зарядами ($+0.35$ е.и.х.), хотя и одинаковыми по величине. Атака одного положительно заряженного атома другим положительно заряженным атомом, даже большей силы, исключается, тем более в молекуле, содержащей реальные (отрицательно заряженные) доноры электронов. В данном случае это атомы галогена галоформов.

Если действительно соблюдается предполагаемая закономерность, то нет ничего сверхъестественного в том, что легкость реакционной способности галоформов растет при переходе от фтороформа к хлороформу, бромому и йодоформу. По существу у этих молекул всего лишь обнаруживаются свойства, которые характерны для атомов связи С-галоген. Чтобы убедиться в этом, сопоставим два варианта взаимодействия, описанных в переходных состояниях ПС-1 и ПС-2 (схема 2). Друг от друга они отличаются тем, что первое из них предполагает нуклеофильную атаку основания на протон галоформа (ПС-1, взаимодействие *a*), а второе – электрофильную, но направленную на атом галогена (ПС-2А, взаимодействие *a*). Выбор между ними в пользу второй сделан с учетом того обстоятельства, что превращение ПС-1(З, предполагающее нуклеофильную атаку *a*, вопреки общепринятой точке зрения [1-8], произойти не может [9]. Следовательно, необходимо согласиться с тем, что депротонирование галоформов наступает после того, как возникает переходное состояние ПС-2 (схема 2), предполагающее два электрофильных взаимодействия (*a* и *b*), развитие которых приводит сначала к зарождению ПС-2В, а затем и к его превращению в дихлоркарбен 3.



где а, b, с и d – первые, вторые, третьи и четвертые акты реакции.

Схема 2

В согласии с принципами обобщенной теории кислот и оснований допускается, что возникновение электрофильности по атому углерода связи С-галоген происходит под влиянием инициатора (реагента NaOR) превращения. По мере того, как в PC-2A возникает взаимодействие *a* между атомами Na...Cl, происходит освобождение положительного заряда углерода связи С-Cl от влияния своего хлоридного противоиона и возникновение на том же атоме углерода электрофильного сродства (PC-2B). Такой вывод становится понятным, если обратим внимание на то, что межмолекулярный контакт атомов Na...Cl в PC-2A является взаимодействием сильной кислоты Полинга (натрия с зарядом +2,51 е.и.х.) со средней силы основанием Полинга (хлора с величиной заряда -0,61 е.и.х.).

Очевидно, что такое взаимодействие противоположно заряженных частиц приводит к нейтрализации отрицательного заряда атома хлора, а следовательно, и к возникновению положительного заряда на атоме углерода и его склонности к инициированию "собственной" реакции с донорами электронов. Такая нейтрализация положительного заряда вновь зародившейся частицы (атома углерода) может осуществляться донорами электронов как по схеме внутри-, так и межмолекулярного взаимодействия (на схеме 2 приведены два внутримолекулярных – *b* и *c*). Это взаимодействие *b* на электроны кислорода связи С-О-Na с ДС -3,40 е.и.х. и *d* – на электроны связи С-Н с ДС -0,35 е.и.х. Согласно принципам обобщенной теории кислот и оснований, в таких случаях реакция идет именно в том направлении, в котором порог положительного заряда электрофуга достигается раньше [9, 13,14]. Поэтому при конкуренции взаимодействий *b* и *c* доминирует именно направление реакции *c* с участием водорода связи С-Н. Причина очевидна: разница электроноакцепторных сил АС настолько велика (+0,89 против +0,35 е.и.х. – не говоря уже об атоме натрия связи О-Na, под влиянием которого кислород испытывает противодействие переносу электрона силой +2,51 е.и.х.), что говорить о возможной конкуренции не приходится. В итоге атом водорода приобретает электрофильность, соразмерную величине ионного характера связи С-Н (+0,35 е.и.х.). Далее наступает черед обнаружения электрофильной

силы этого атома водорода (взаимодействие *d*), что и приводит к дегидрогалогенированию и образованию дихлоркарбена 3 (в общем случае – дигалокарбена). Иными словами, в этом взаимодействии происходит не принятое в химической литературе растяжение связи C-галоген [1-8], а нейтрализация части заряда нуклеофуга и возникновение ионной пары [9], в которой электрофильным центром становится водород связи C-H. В итоге внутри- или межмолекулярного взаимодействия (на схеме приведены внутримолекулярные варианты *b* и *c*) атома водорода происходит образование связи O-H (соединения ROH), которое до сих пор воспринималось как депротонирование углерода, происходящее под влиянием алкоголятов металлов. Направление *b* и образование дихлорида 4 тоже возможно. А поскольку порог депротонирования наступает раньше, фиксировать образование этого соединения не удастся. Впрочем, не исключается, что образование орто-эфиров из хлороформа произошло именно по этой схеме [15].

Из совокупности этих данных можно прийти к следующему выводу. Реакции галоформов с основаниями контролируются не протонной подвижностью водорода связи C-H, а той легкостью гетеролиза связи C-галоген, которая присуща их связи C-галоген. Следовательно, экспериментально наблюдающийся ряд реакционной способности галоформов – ожидаемое, а не аномальное явление.

ՀԱԼՈՖՈՐՄՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻՈՆՈՒՆԱԿՈՒԹՅԱՆ ԿԱՆԽԱԶԳՈՒՇԱՑՈՒՄԸ ԹԹՎԱՀԻՄՆԱՅԻՆ ԸՆԴՀԱՆՐԱԿԱՆ ՏԵՍՈՒԹՅԱՆ ԼՈՒՅՄԻ ՏԱԿ

Կ. Հ. ՊԵՏՐՈՍՅԱՆ

Հակառակ դասական պատկերացումների, ցույց է տրվել, որ հալոֆորմների (տրիհալոգենների) փոխազդեցությունը հիմքերի հետ ղեկավարվում է ոչ թե C – H կապի ջրածնի շարժունակությամբ, այլ C- հալոգեն կապի հետերոլիզով: Այդ պատճառով հալոֆորմների ռեակցիոնունակության շարքը ($\text{CHF}_3 < \text{CHCl}_3 < \text{CHBr}_3 < \text{CHJ}_3$), որը նկատվել է փորձնականորեն, համաձայն թթվահիմնային ընդհանրական տեսության, համարվում է ոչ թե անոմալ, այլ օրինաչափ երևույթ:

FORECASTES OF HALOGEN REACTIVITY UNDER THE LIGHT OF ACID-BASE THEORY

K. H. PETROSYAN

In spite of classic theory, is shown, that haloform (threehalogenmetans) interaction with bases not controlled by movable hydrogen of C-H bond, but by heterolysis of C-halogen bond.

That's why row of haloform reactivity ($\text{CHF}_3 < \text{CHCl}_3 < \text{CHBr}_3 < \text{CHJ}_3$). Which are practically observed, according to acid-base theory, not regard anomaly, but standard occurrence.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Реутов О.А., Курц А.Л., Бутин К.П.* Органическая химия. Бином. М., 2005, часть 1, с. 195.
- [2] *Ингольд К.* Теоретические основы органической химии. М., Мир, 1973, 1056 с.
- [3] *Беккер Г.* Введение в электронную теорию органических реакций. М., Мир, 1977, 658 с.
- [4] *Днепровский А.С., Темникова Т.И.* Теоретические основы органической химии. Л., Химия, 1979, 520 с.
- [5] *March J.* Advanced Organic Chemistry, 4-th Ed., 1994, 1495 p.
- [6] *Кери Ф., Сандберг Р.* Углубленный курс органической химии. Книги 1 и 2, М., Химия, 1981.
- [7] *Lowry Th.H., Richardson S.K.* Mechanism and theory in organic Chemistry. New York, 1981, p. 506.
- [8] *Sykes P.A.* Guidbook to Mechanism in Organic chemistry, 1996, 416 p.
- [9] *Геворкян А.А.* Обобщенная теория кислот и оснований. Новое воззрение на реакционную способность атомов и молекул. Ереван, Изд. "Гитутюн" НАН Армении, 2006, 158 с.
- [10] *Кирмсе В.* Химия карбенов. М., Мир, 1966, с. 170.
- [11] *Нефедов О.М., Иоффе А.И., Менчиков Л.Г.* Химия карбенов. М., Химия, 1990, с. 83.
- [12] *Зефилов Н.С., Казимирчик И.В., Лукин К.А.* Циклоприсоединение дихлоркарбена к олефинам. М., Наука, 1985, с.8.
- [13] *Геворкян А.А., Аракелян А.С., Джанджулян Ж.Л., Микаелян А.Р., Петросян К.А., Паносян Г.А.* // ЖОрХ, 2005, т. 41, №1, с. 134.
- [14] *Геворкян А.А., Аракелян А.С., Гапоян А.Т., Петросян К.А.* // Хим. ж. Армении, 2006, т. 59, №3, с. 67.
- [15] *Геворкян А.А., Аракелян А.С., Петросян К.А.* // Хим. ж. Армении, 2006, т. 59, №1, с. 74.