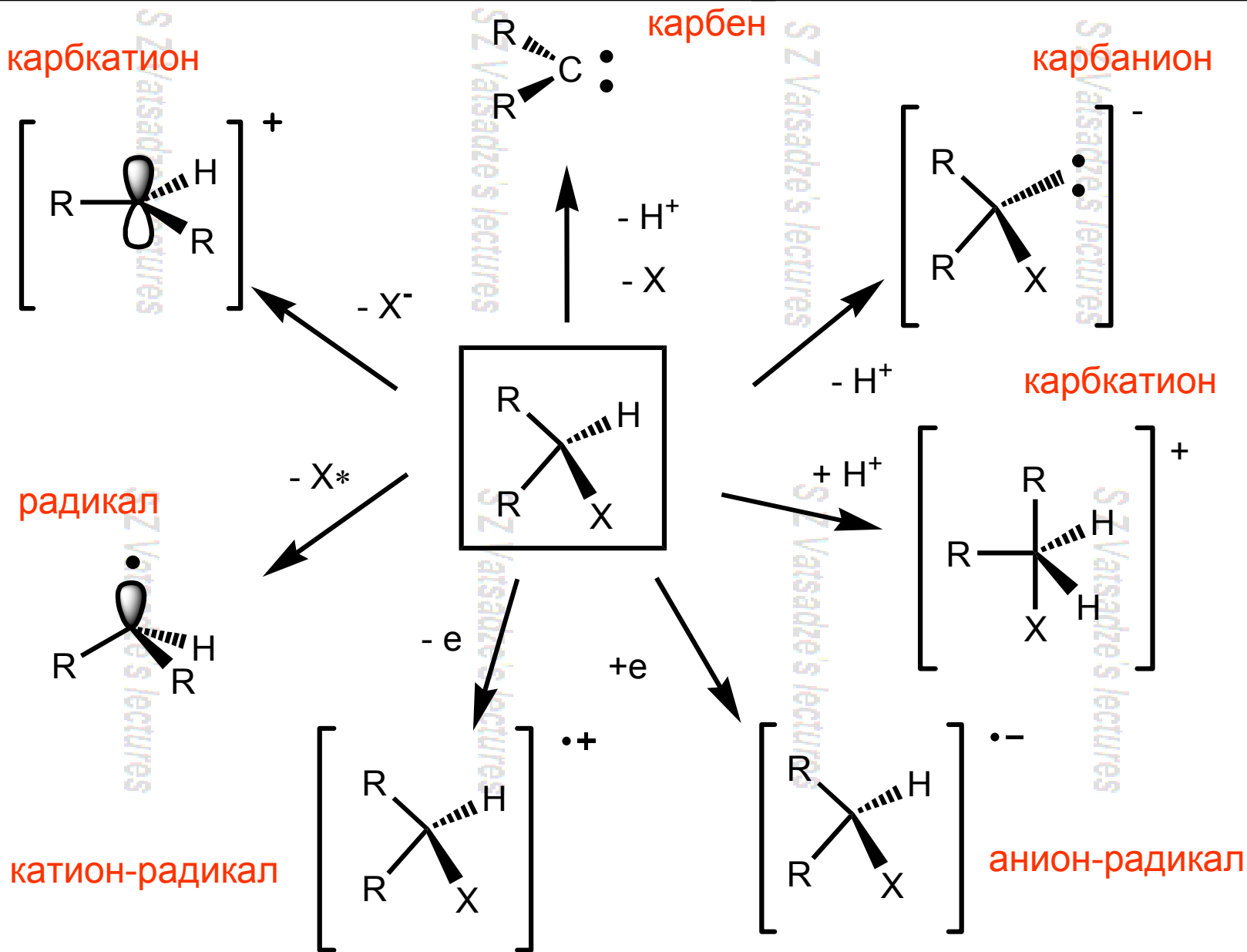


3. Реакционноспособные интермедиаты (устойчивость, методы получения, основные реакции)

- Классификация, общие сведения
- Карбены
- Карбокатионы
- Карбанионы
- Радикалы
- Ион-радикалы

• Интермедиаы из алканов



+ возбужденные состояния всех перечисленных частиц!!!

• Интермедиаы

Центральны й атом	Алкан ы	Анион- радика лы	Катион - радика лы	Карбанио ны	Свободн ые радикал ы	Карбкатио ны	Карбены	
							Сингл ет.	Трипл ет.
Макс. число ковал. связей	4	4	4	3	3	3	2	2
Макс. число коорд. вакансий	0	0	0	1	1	1	2	2
Число валент. ё: Общее	8	9	7	8	7	6	6	6
не участв. в обр. химсвязей	0	1(?)	0	2	1	2	2	2
неспаренных	0	1	1	0	1	0	0	2
Орб., не участв. в обр. химсвязей: вакантные	0	0	0	0	0	1	1	0
полузаполнен.	0	0	0	0	1	0	0	2
заняты	0	0	0	1	0	0	1	0

- Карбены

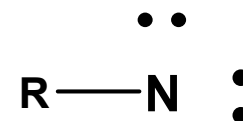
Карбен (carbene) – родовое название частиц $\text{H}_2\text{C:}$ и их замещенных производных, содержащих электрически нейтральный двухвалентный атом углерода с двумя несвязывающими электронами. Несвязывающие электроны могут иметь антипараллельные спины (синглетное состояние) или параллельные спины (триплетное состояние) (Номенклатурные правила ИЮПАК по химии, том 5).

Частный случай бирадикала (**так ли это?**).

К карбенам относят соединения вида $\text{RR}'\text{C:}$, где $\text{R, R}'$ может быть H , Hal , алкил, арил, N (!!!) и т.п.

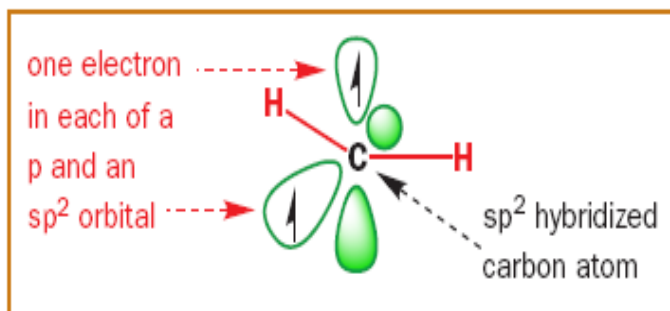
Существуют тяжелые аналоги карбенов – *силилены*, *гермилены*, *станнилены* и *плюмбилены*.

Нитрен – нейтральный, однокоординированный атом азота с четырьмя несвязывающими электронами,



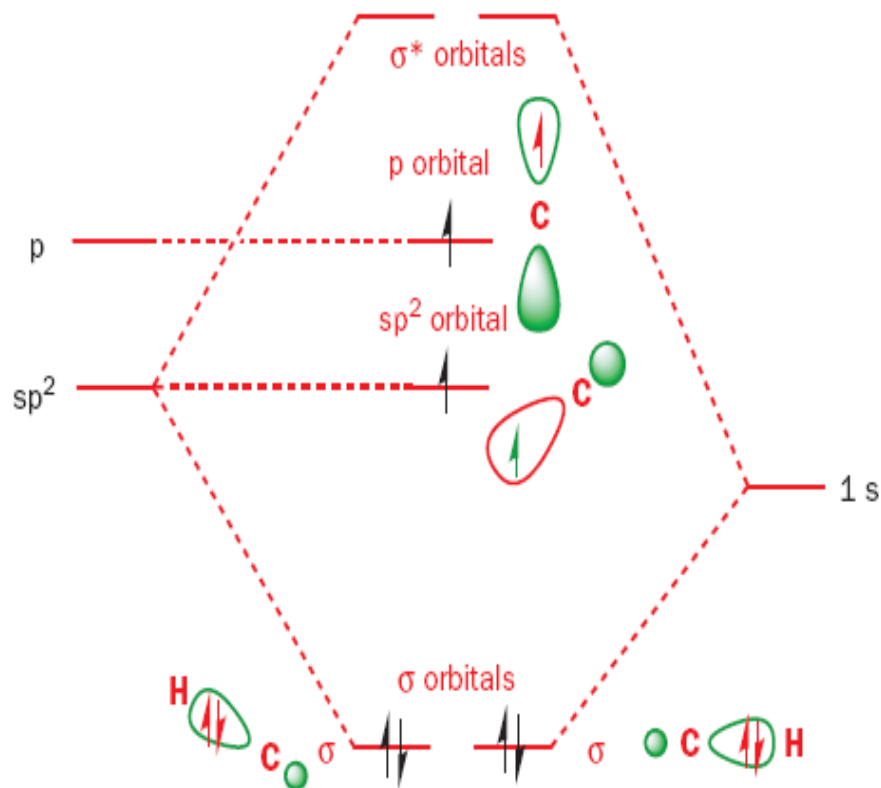
• Строение карбенов

Триплет



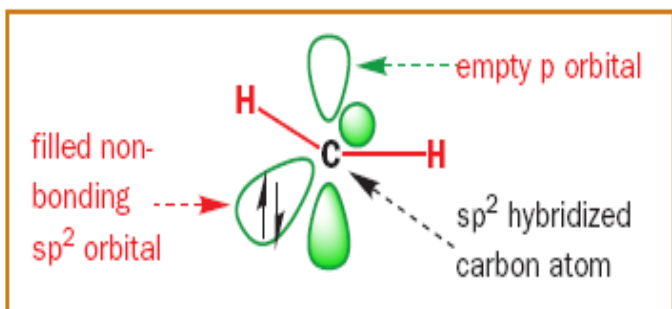
electronic structure of a bent (sp^2) carbene with 2 unpaired electrons

sp^2 hybridized C atom carbene two H atoms

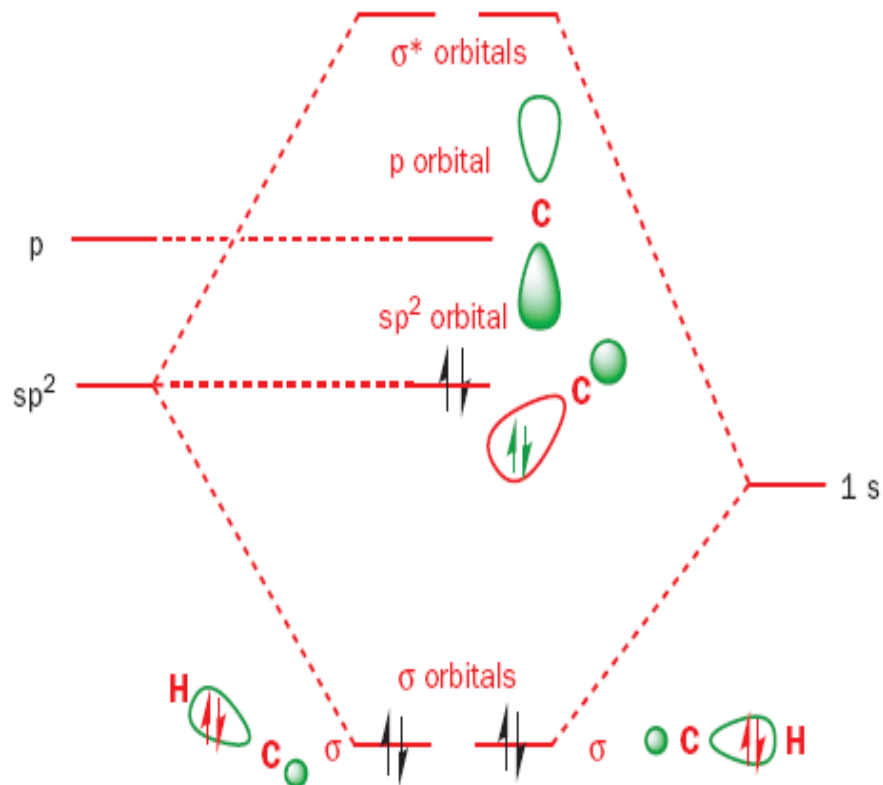


• Строение карбенов

Синглет



electronic structure of a bent (sp^2) carbene with 2 paired electrons
 sp^2 hybridized C atom carbene two H atoms



- Строение карбенов

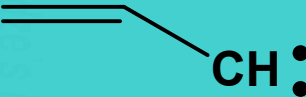

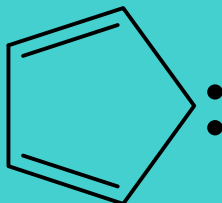
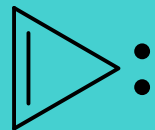
Интермедиаы

Карбен	$d_{C-X}, (d_{C-Y})\text{\AA}$	$\angle X-C-Y, ^\circ$	$\Delta H_f^0, \text{кДж/м}$	ПИ 1, эВ	Энергия. возб. сост., эВ
CH_2 (триплет)	1.075-1.085	133.9-136	390.0	10.40	0.39 1.31
CF_2	1.300-1.304	104.78	- 180.5	11.8	1.86 4.62-4.50
CHF	1.120 (1.314)	101.8	105.0	-	0±0.6 2.14
CCl_2	1.70-1.758	108	225.0	9.10-9.76	1.49 2.16-2.5
CHCl	1.119-1.120 (1.689-1696)	101-103	308.0	-	0.99 1.52
CFCl	1.30 (1.70)	105	-	10.8	1.61 3.11
CBr_2	1.87-1.907	109-110	350.0	10.0	1.24 1.85
Cl_2	2.12	~110	470.0	-	~1.7

- Строение карбенов

Важная характеристика – энергетическое расщепление уровней 3B_1 и 1A_1 :
 $\Delta E_{ST}(^3B_1 - ^1A_1)$.

Для триплетов $\Delta E_{ST} > 0$. Это характерно для алкилзамещенных карбенов, например, для бис(*t*-бутил)карбена $\Delta E_{ST} = 105$ кДж/моль. Большинство моно- и диарилкарбенов триплетны (**что известно про $Ph_2C:$?**).

CH_2	37-38	CF_2	-190
$CH(CF_3)$	54	$CF(CF_3)$	-38
$C(CF_3)_2$	74	CHF	-26
	$CH:$		- 37 (-160)
			-290
			88

- Стабильные карбены

Интермедиа́ты

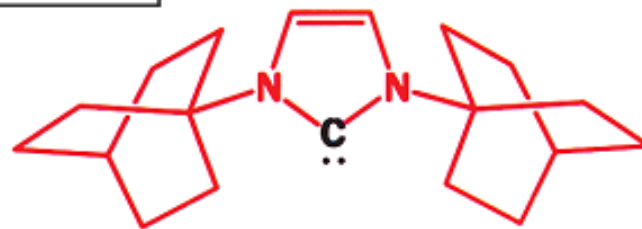
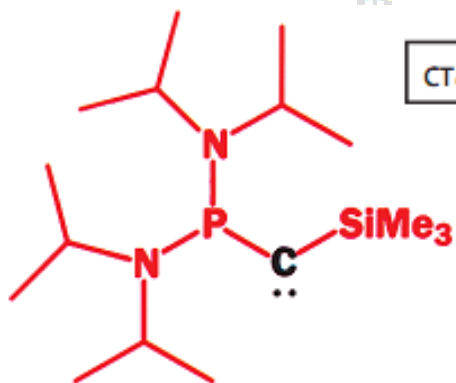
S Z Vatsadze's lecture

S Z Vatsadze's lecture

S Z Vatsadze's lectu

S Z Vatsadze's lectu

стабильные карбены



бесцветные
кристаллы

жидкость красного
цвета

dze's lectures

dze's lectures

dze's lectures

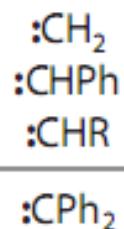
dze's lectures

• Строение карбенов

Триплетные карбены

Валентный угол 130–150°

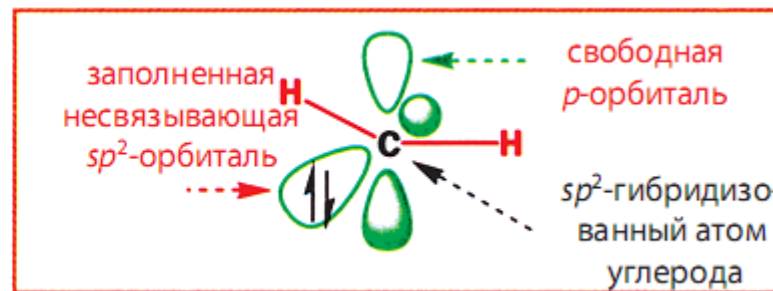
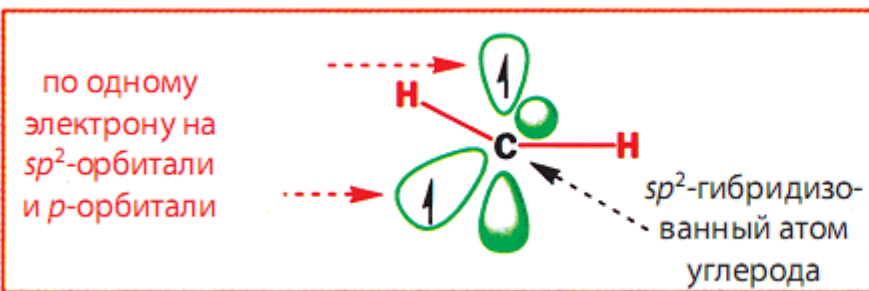
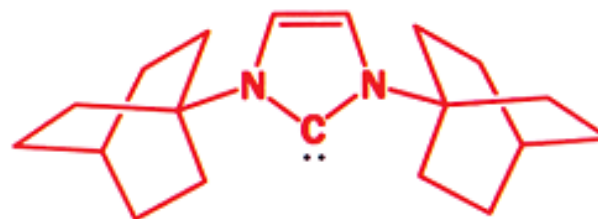
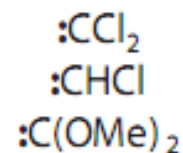
Наблюдаются методом ЭПР



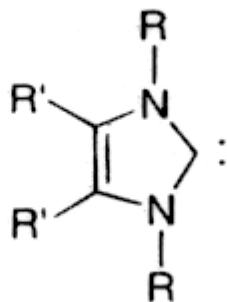
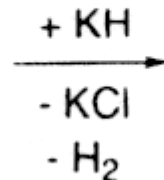
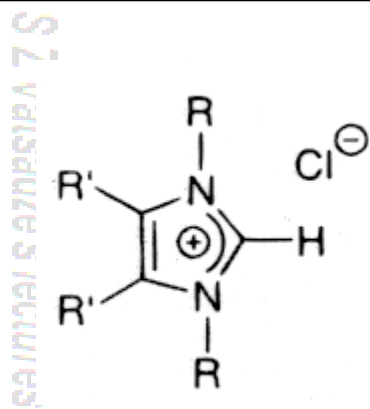
Синглетные карбены

Валентный угол 100–110°

Все электроны спарены

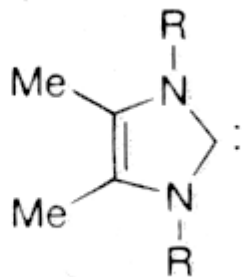
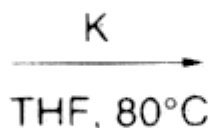
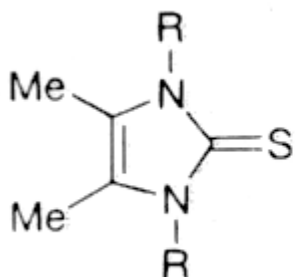


• Синтез диаминокарбенов (N-гетероциклических карбенов, NHC)

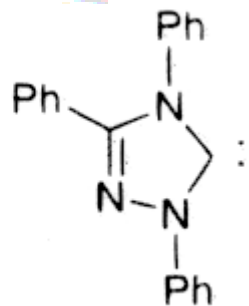
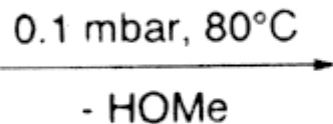
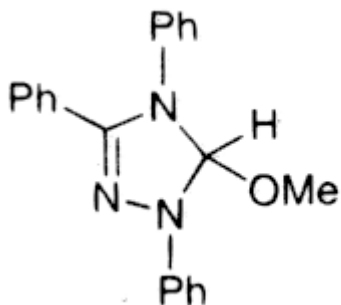


- a: R = Ph, R' = H
- b: R = R' = Ph
- c: R = Ad, R' = H

c - первый стабильный в кристалле карбен



- i: R = *i*-Pr
- j: R = Et
- k: R = Me



первый
продажный карбен (1995)

- Генерирование карбенов

Из **энергетически активированных** предшественников (подвод *дополнительной* энергии в виде тепла, фотолиза, радиолиза, эл. разряда; формально мономолекулярные реакции)

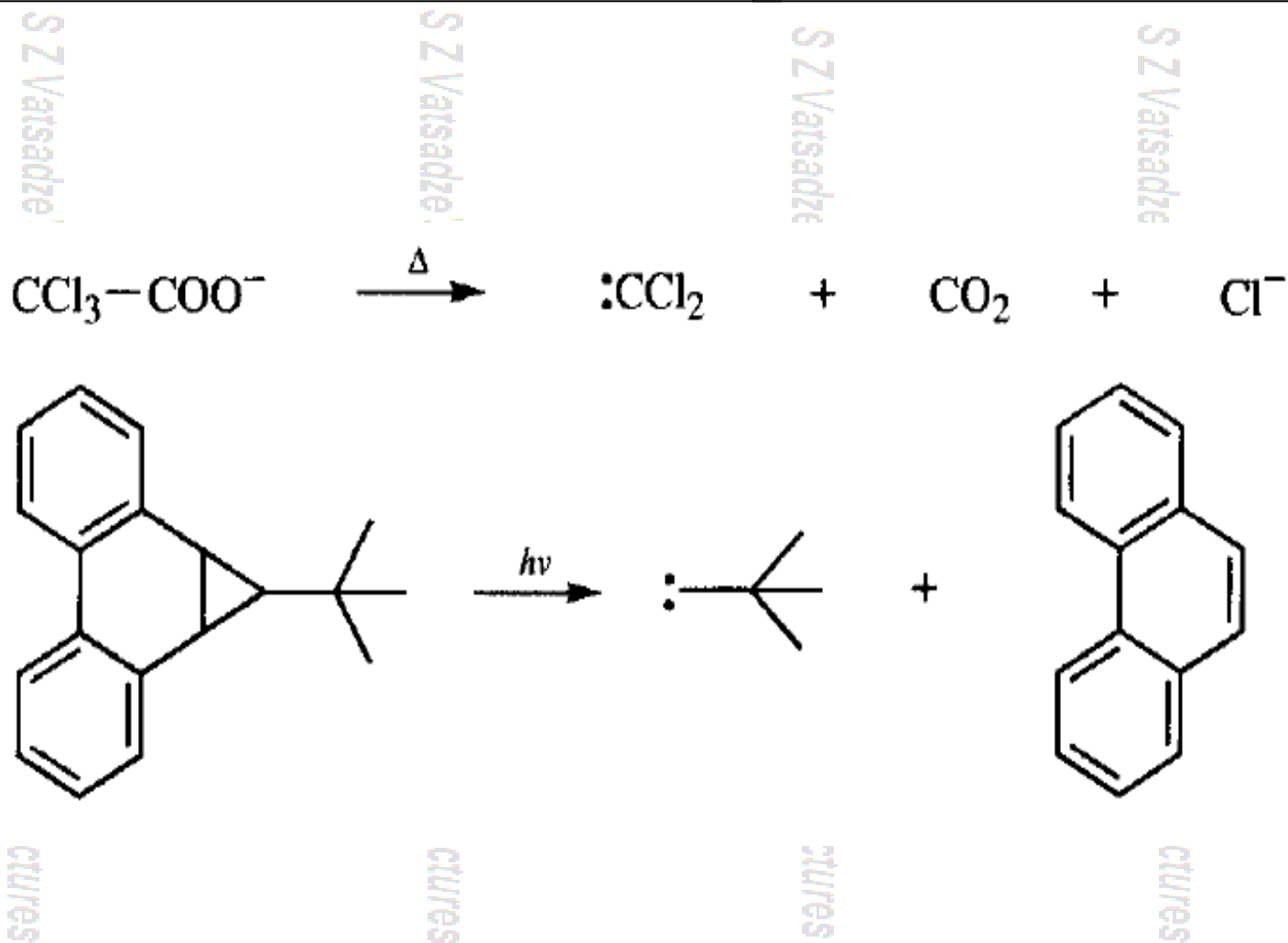
α -Элиминирование: дегидрирование, дегидрогалогенирование, дегалогенирование, элиминирование из трехчленных циклов, гетероциклов, галогенметаллоорганических соединений.

- Диссоциация олефинов (фторкарбены), кетенов, распад илидов и бетаинов.
- Внутримолекулярные перегруппировки

«**Химические**» методы – взаимодействие двух и более стабильных веществ, возможно, в присутствии катализатора и/или подвода энергии

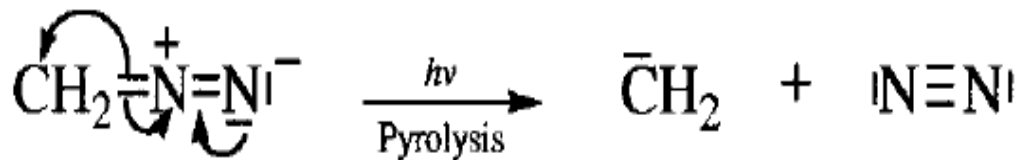
- Сольволитические методы: получение дигалогенкарбенов щелочным гидролизом галоформов

• Генерирование карбенов



Генерирование карбенов

S Z Vatsadze's lectures

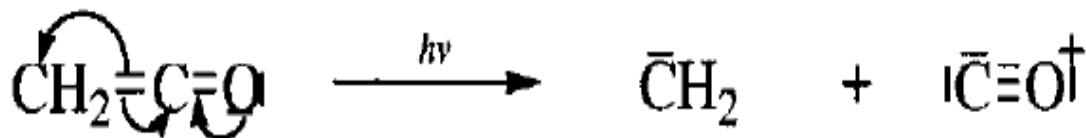


S Z Vats

S Z Vats

S Z Vatsadze's lectures

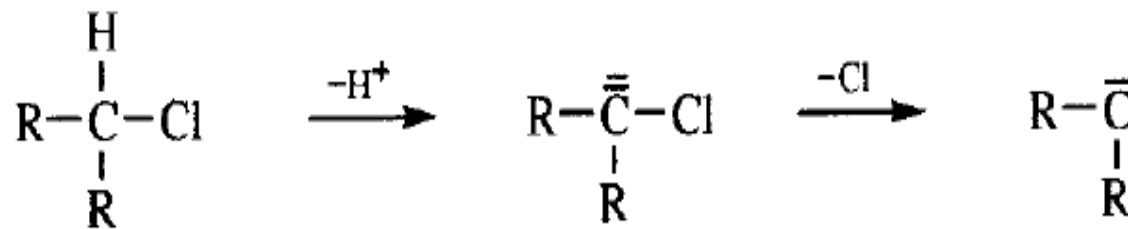
S Z Vatsadze's lectures



Z Vatsadze

Z Vatsadze

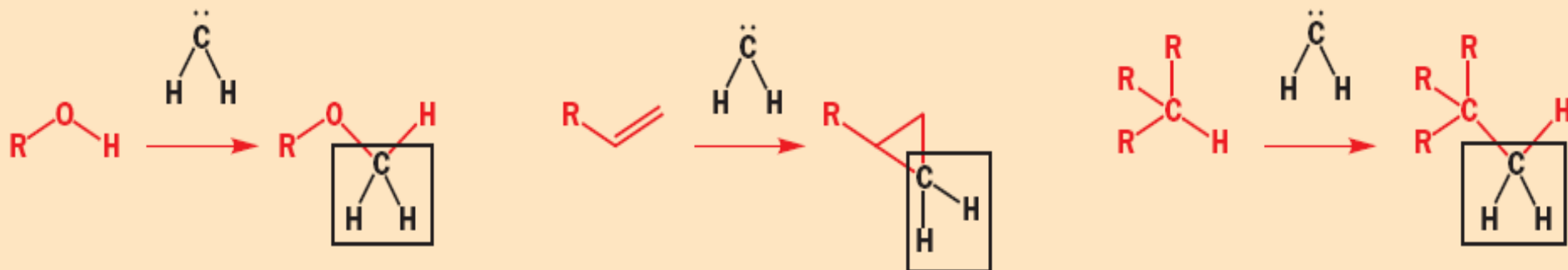
S Z Vatsadze's lectures



• Основные реакции карбенов

Межмолекулярные.

- Димеризация и полимеризация
- Внедрение в ординарные связи (C-H, O-H)
- Присоединение к кратным связям (циклопропанирование)
- Реакции комплексообразования

**Внутримолекулярные.**

- Внедрение в ординарные связи
- Присоединение к кратным связям
- Измеризации, перегруппировки

- Основные реакции карбенов

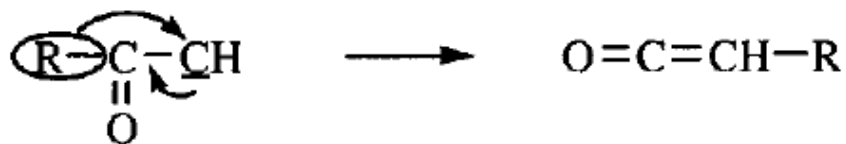
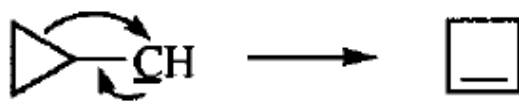
S Z Vatsadze's lect



S Z Vatsadze's lect

S Vatsadze's lect

S Z Vatsadze's lect

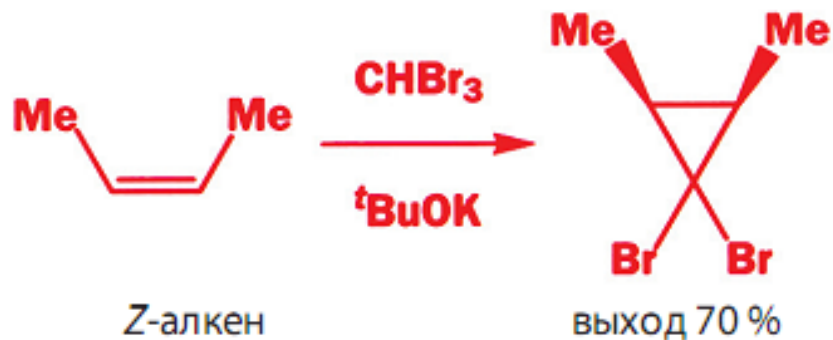


S Z Vatsadze's lectures

- Синхронное присоединение: циклопропанирование (1954)

S Z Vatsadze

две метильные группы остаются *цис*
(образуется <1 % *транс*)

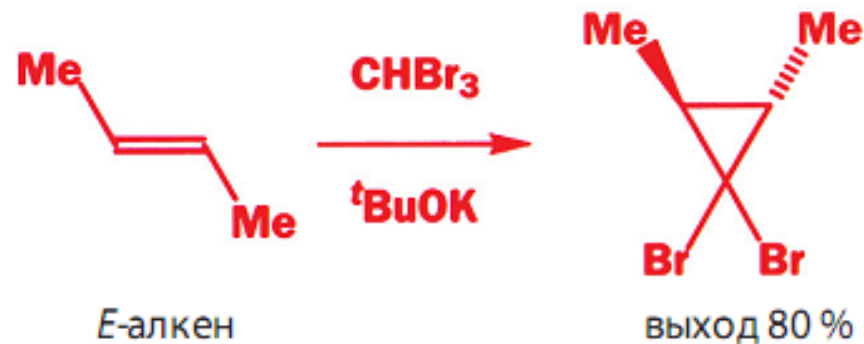


rdze's lectures

S Z Vatsadze

S Z Vatsadz

две метильные группы остаются *транс*
(образуется <1 % *цис*)



rdze's lectures

S Z Vatsadz

rdze's lectures

Анализ спиновой мультиплетности основного и возбужденного состояний карбенов по их химическим превращениям.

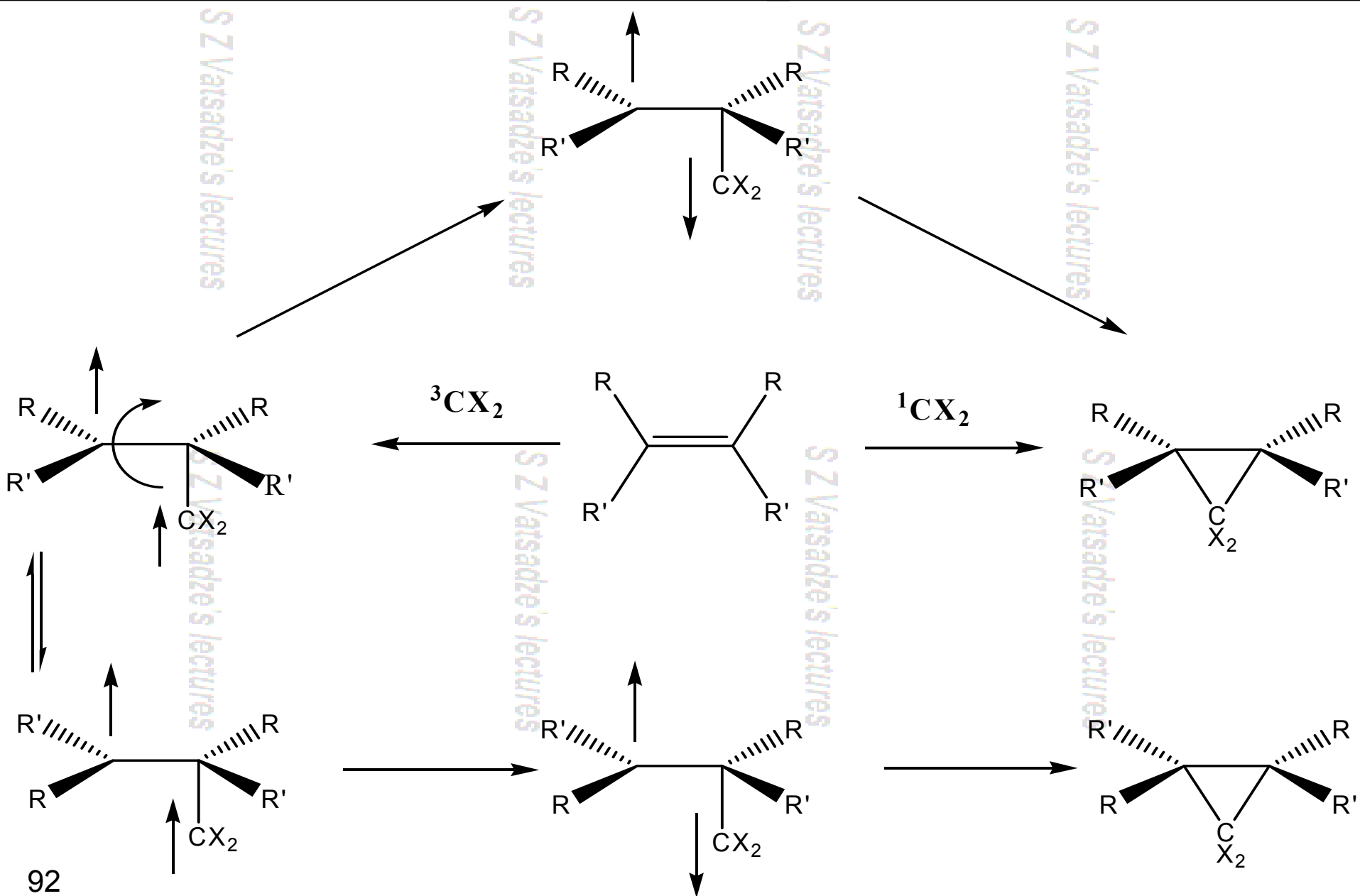
Постулаты Скелла: спиновое состояние карбена определяет его реакционную способность.

При реакции **синглетных** частиц с синглетными акцепторами возможен одностадийный процесс, например, стереоспецифическое присоединение к кратной связи или внедрение в ординарные связи. Синглетные карбены не должны взаимодействовать с триплетными частицами типа O_2 .

Триплетные частицы должны эффективно реагировать с **триплетными** карбенами. Последние не могут одностадийно перехватываться синглетными акцепторами.

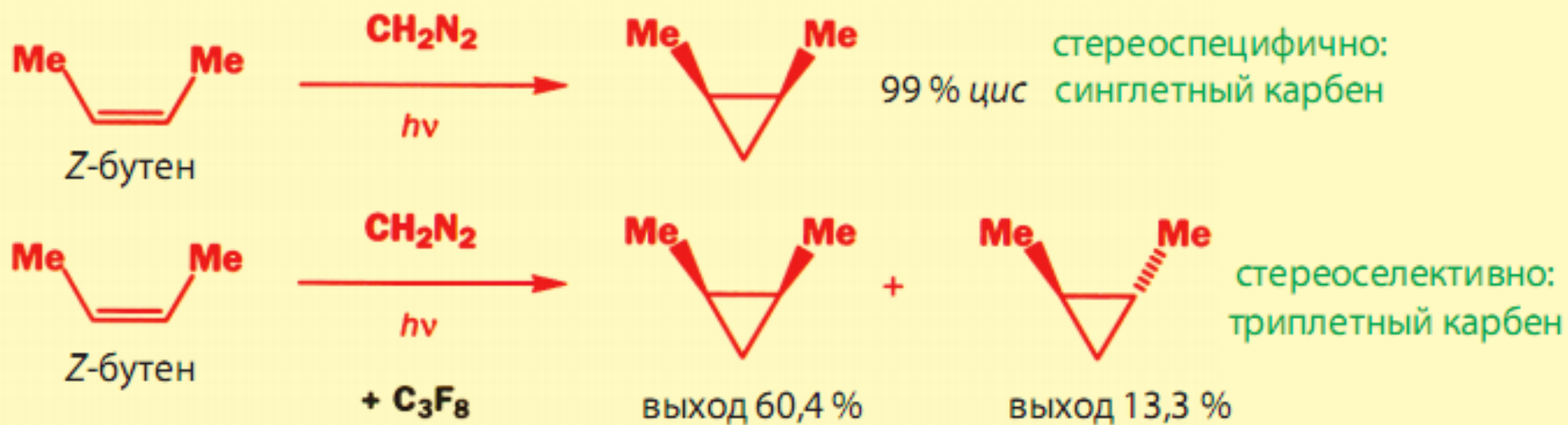
!!!Эти постулаты, как и многие другие, «работают» при условии большой разницы в энергиях основного и возбужденного состояний $\Delta E_{ST} > kT$!!! (чему равно kT при 298 K?)

• Строение и реакции карбенов



- Циклопропанирование

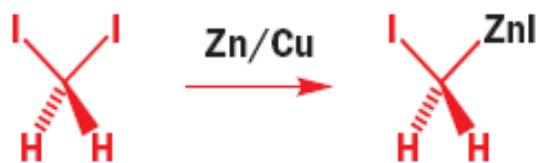
Если реакцию смесь разбавить инертным растворителем типа C_3F_8 (перфторпропан), то $:CH_2$ претерпевает больше столкновений перед реакцией, поэтому вероятность перехода синглет-триплет возрастает. Поэтому стереоспецифичность присоединения к алкенам уменьшается.



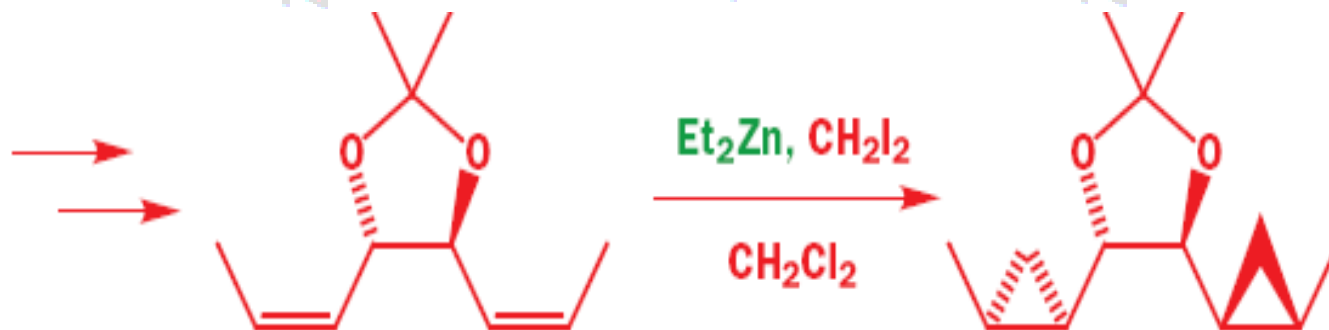
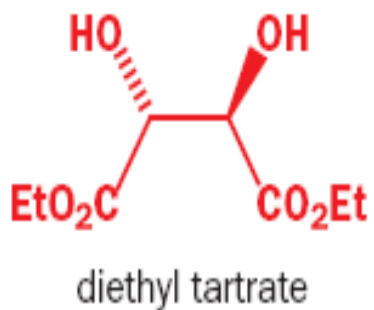
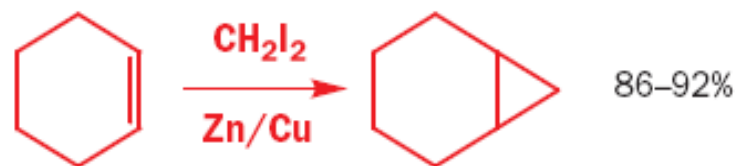
- Циклопропанирование

Циклопропанирование

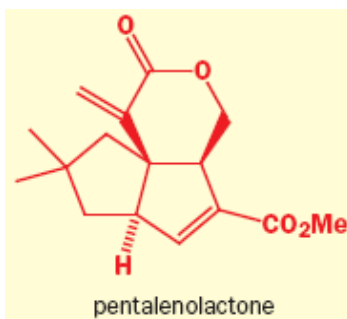
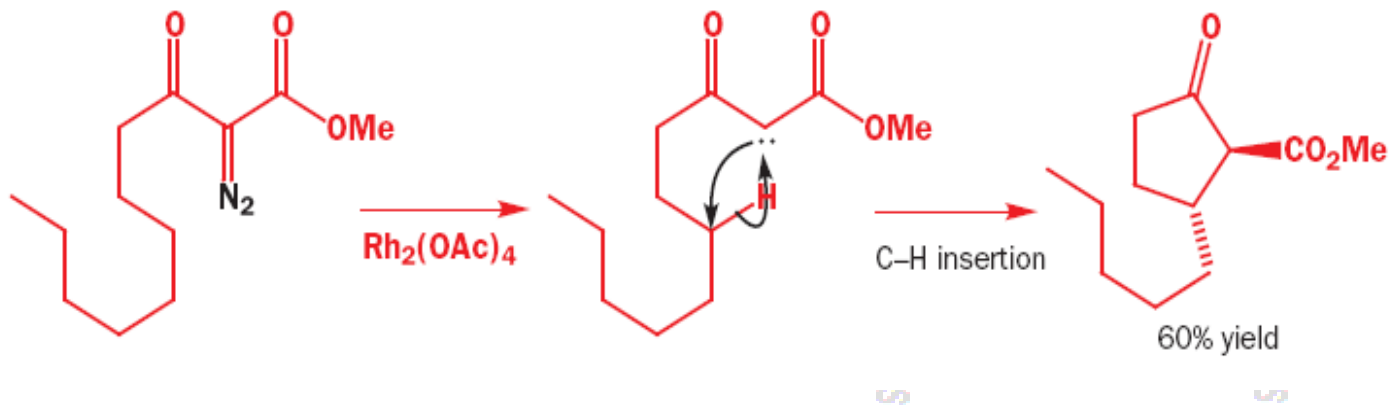
the Simmons–Smith reagent



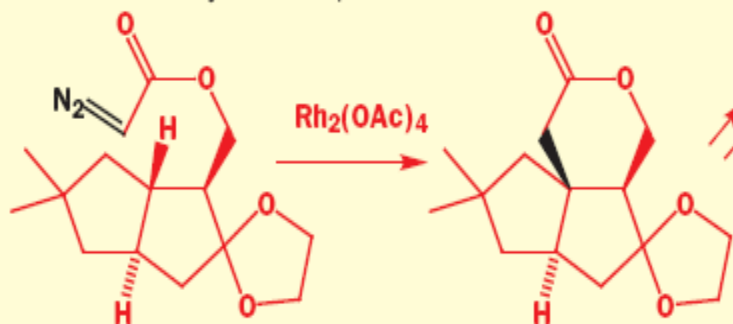
the Simmons–Smith reaction



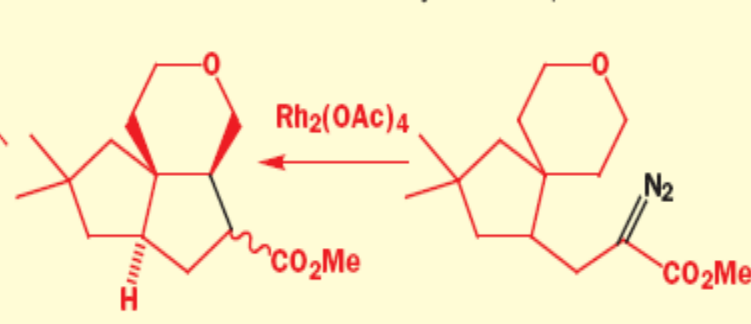
• Внедрение по C-H



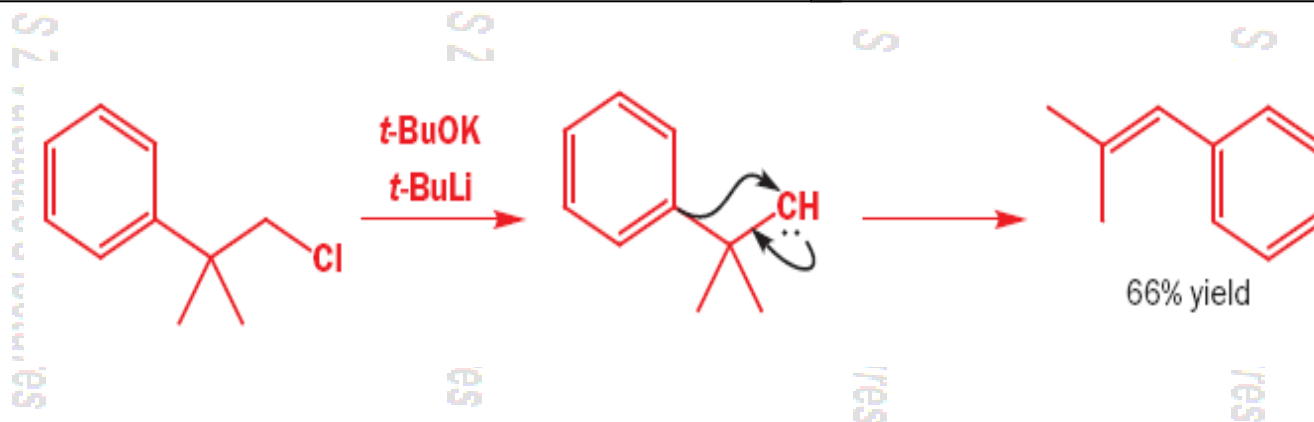
route 1: Cane's synthesis of pentalenolactone



route 2: Taber's synthesis of pentalenolactone

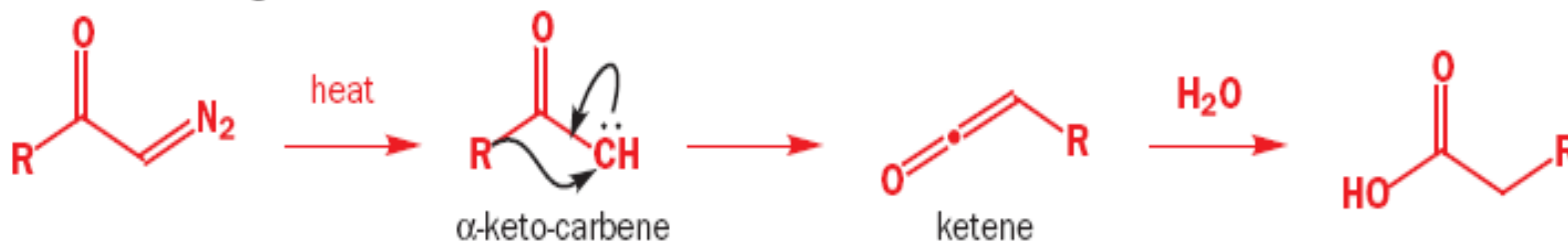


- Перегруппировки



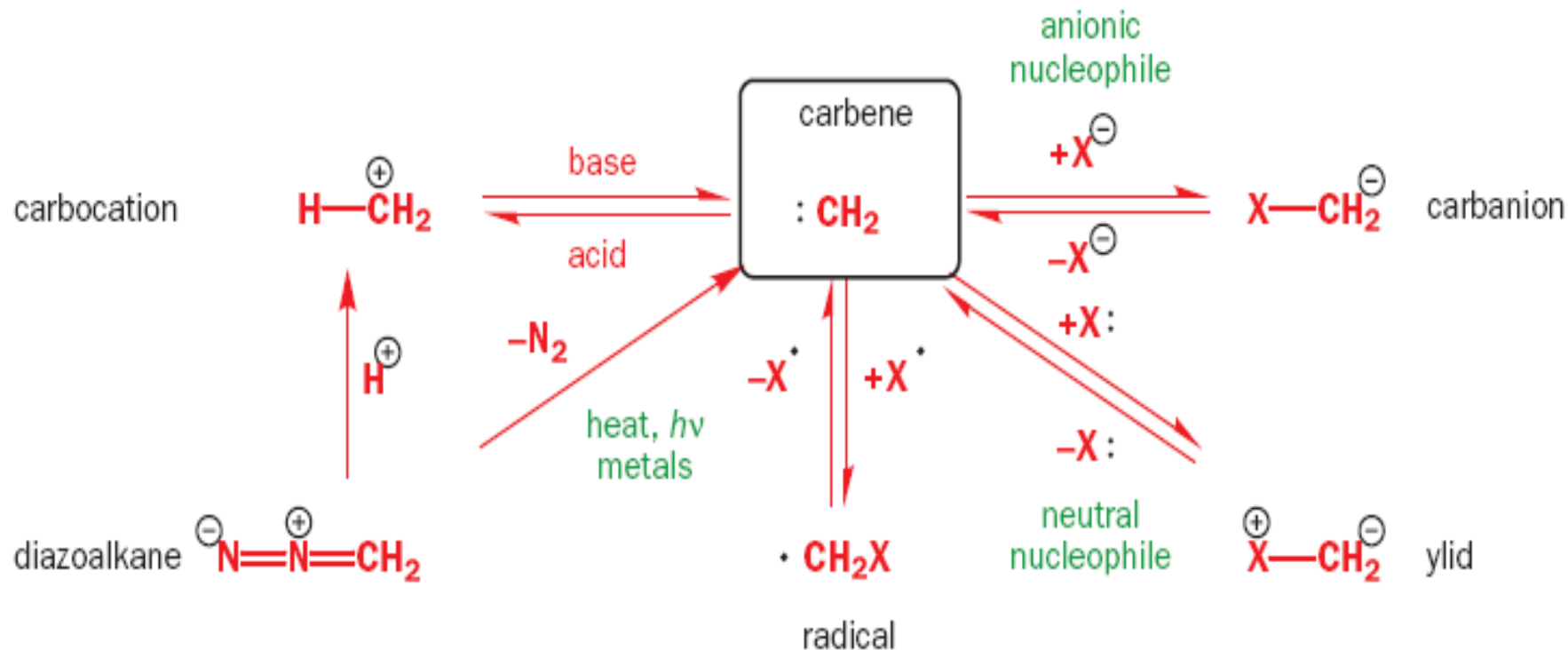
Перегруппировка Вольфа

the Wolff rearrangement



Как еще генерируют карбен в этой реакции?

- Заключение + Д/З

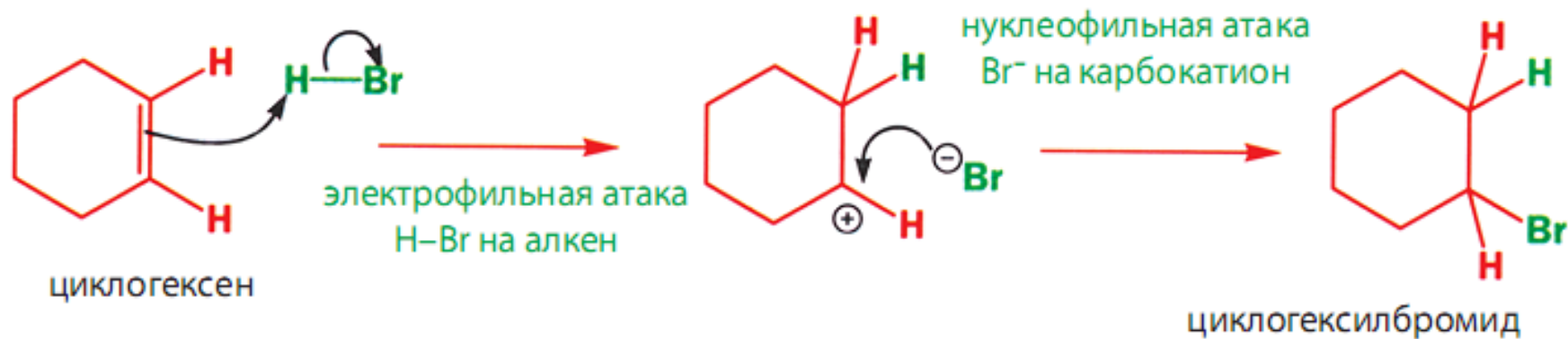


Д/З. Привести реальные примеры всех указанных выше общих реакций

• Карбокатионы

Карбокатионы – органические катионы с четным числом электронов, положительный заряд сосредоточен (в основном) на атоме углерода.

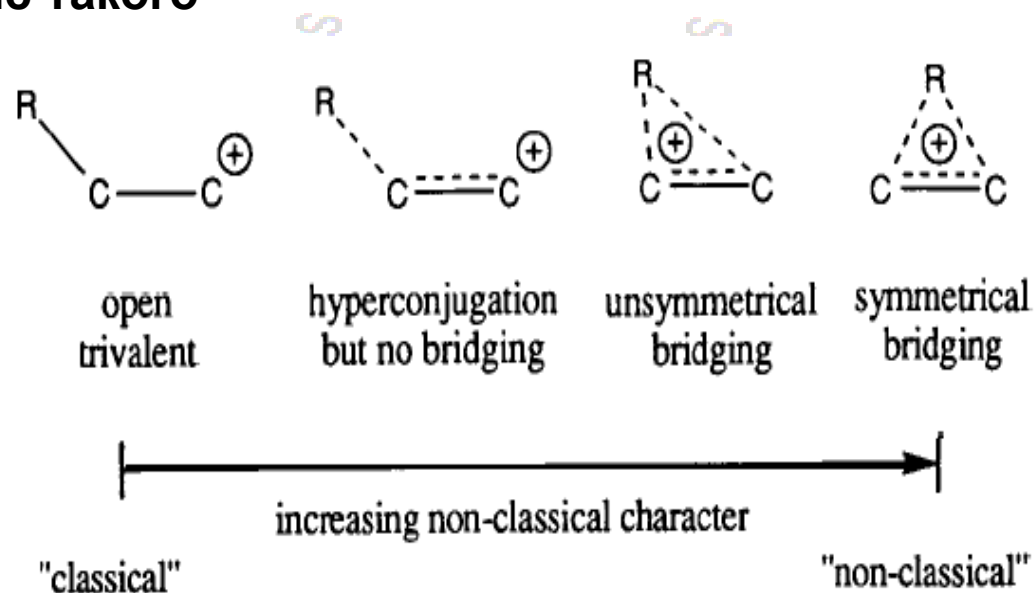
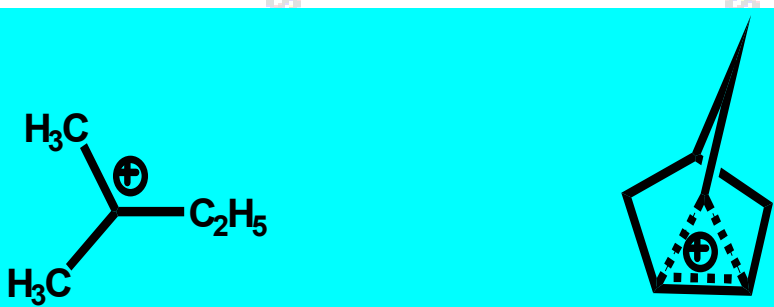
Электрофильное присоединение HBr к циклогексену



- Карбокатионы

Подразделяют на (Дж. Ола):

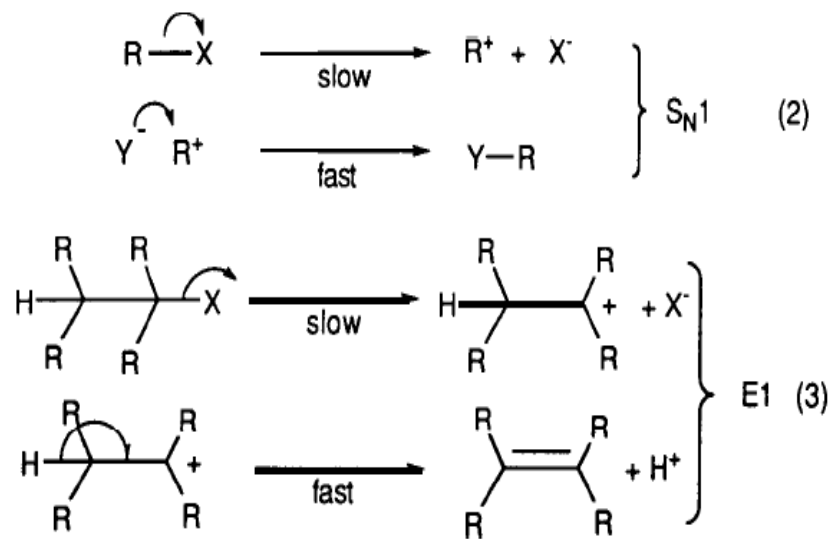
- 1) Классические («карбениевые ионы») производные CH_3^+ , которые характеризуются малой степенью взаимодействия между карбокатионным центром и структурными фрагментами в β - или более удаленных положениях
- 2) Неклассические («карбониевые ионы») производные CH_5^+ со значительной степенью такого взаимодействия.



• Карбокатионы

Карбокатионы образуются:

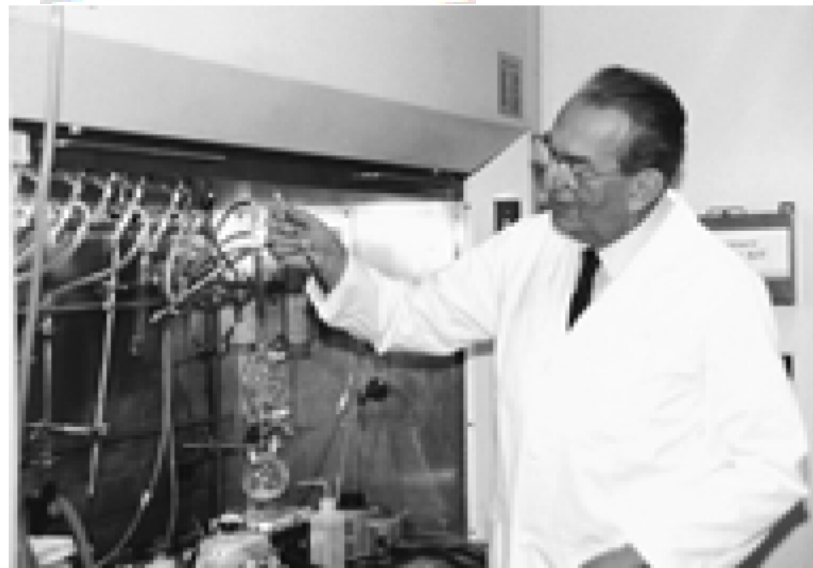
1. При действии электрофильных реагентов (протонных кислот) на органические соединения
2. При гетеролитическом разрыве связи
3. При разложении катионов диазония
4. При перегруппировках карбокатионов



«for his contribution to carbocation chemistry»

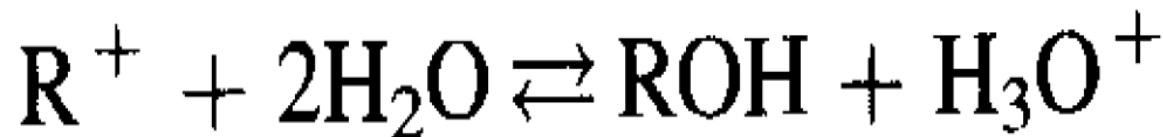


1994



- Карбокатионы: устойчивость

Определение устойчивости:



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

- Карбокатионы: устойчивость

SZ Varsadze's lectures

SZ Va

SZ V

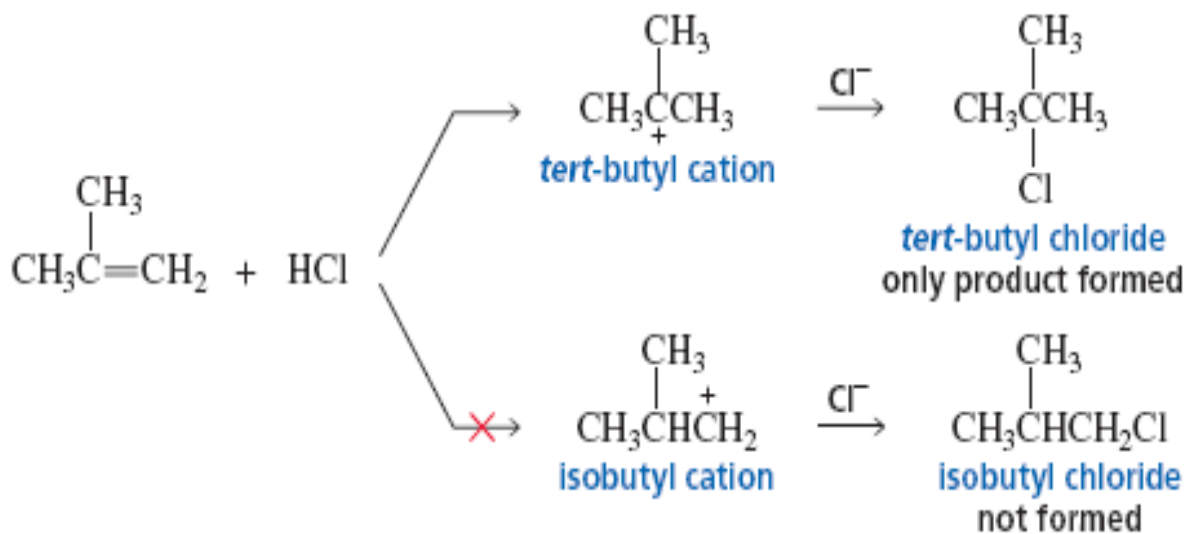
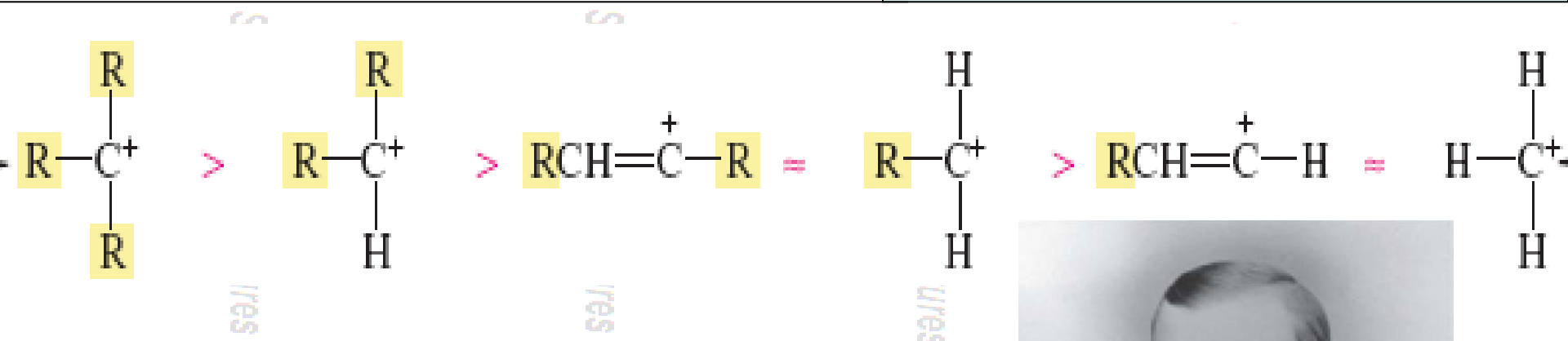
SZ V

 $D(R^+ - H^-)$ 

SZ Varsadze's lectures

Ion	$D(R^+ - H^-)$	
	kcal mol ⁻¹	kJ mol ⁻¹
CH ₃ ⁺	314.6	1316
C ₂ H ₅ ⁺	276.7	1158
(CH ₃) ₂ CH ⁺	249.2	1043
(CH ₃) ₃ C ⁺	231.9	970.3
C ₆ H ₅ ⁺	294	1230
H ₂ C=CH ⁺	287	1200
H ₂ C=CH-CH ₂ ⁺	256	1070
Cyclopentyl	246	1030
C ₆ H ₅ CH ₂ ⁺	238	996
CH ₃ CHO	230	962

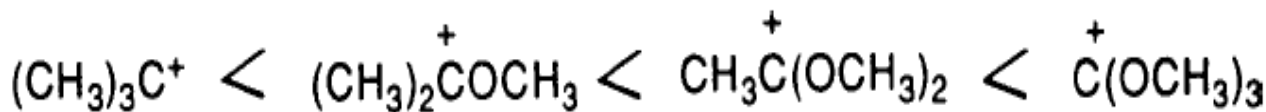
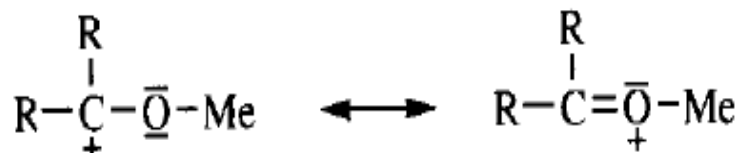
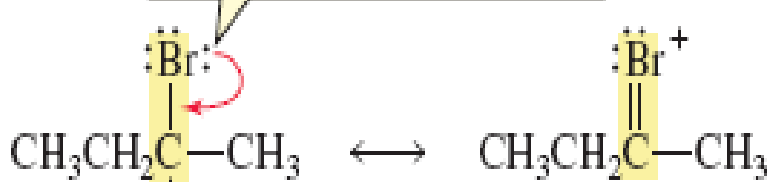
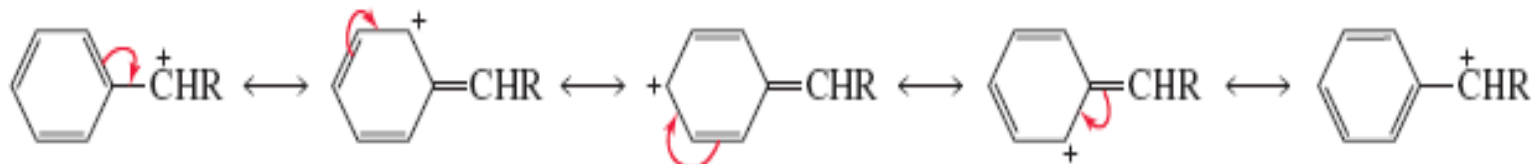
• Стабильность карбокатионов



**Марковников
Владимир
Васильевич
(1837-1904)**

• Карбокатионы: устойчивость

Увеличивают устойчивость – соседние алкильные группы, гетероатомы, π-системы



• Карбокатионы - строение

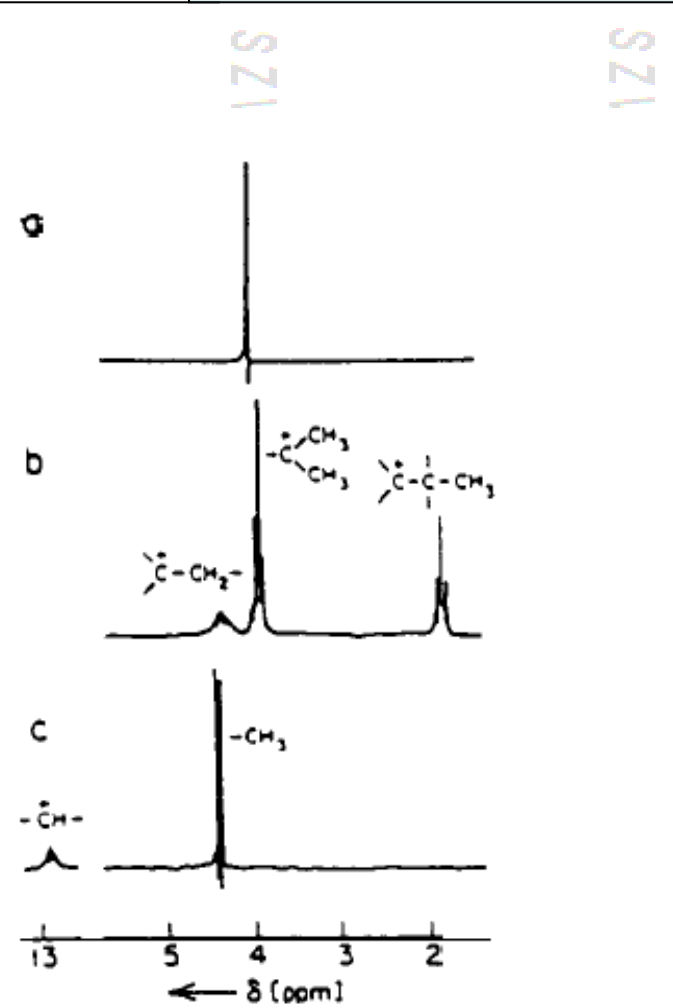
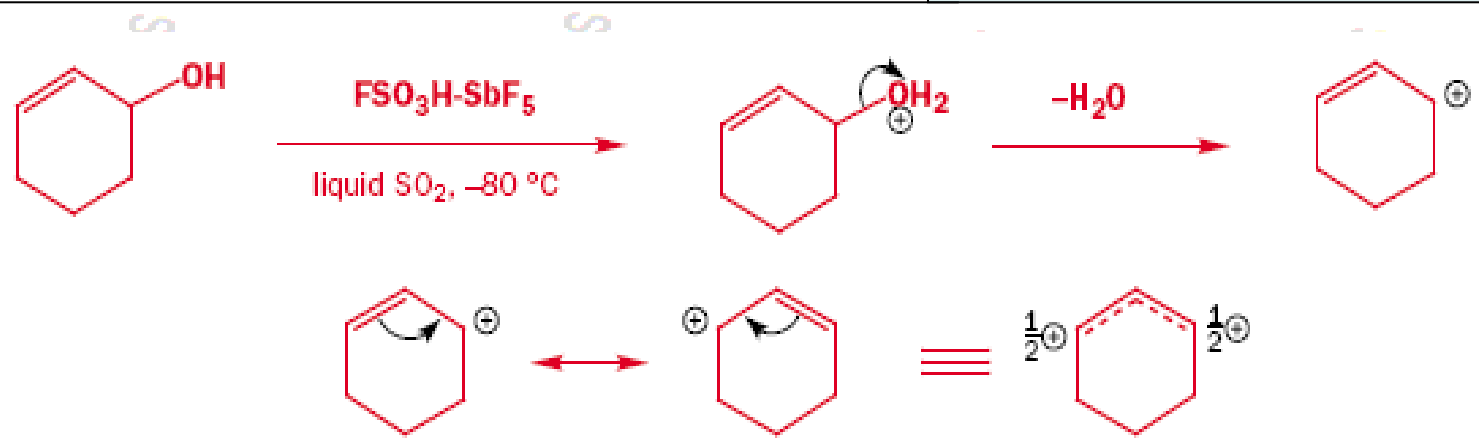


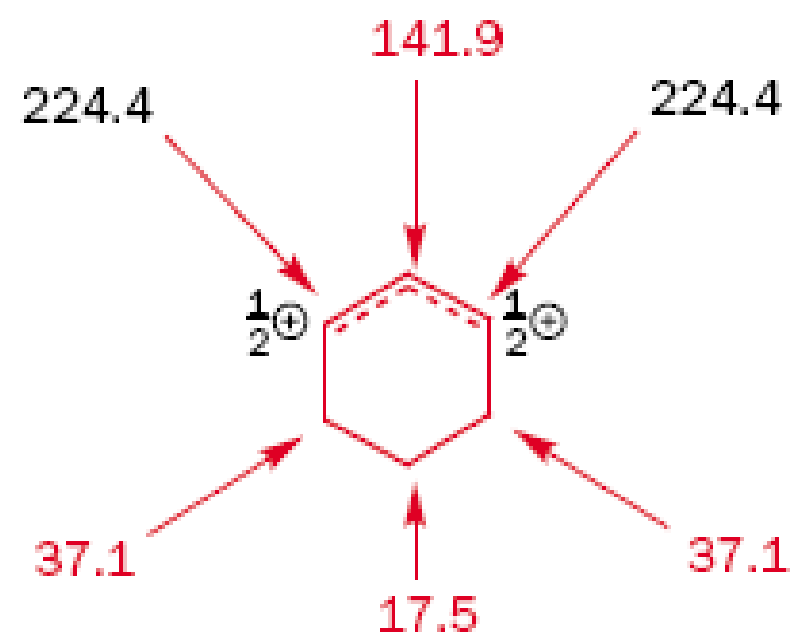
Fig. 1. ^1H NMR spectra of: a) the *tert*-butyl cation [trimethylcarbenium ion, $(\text{CH}_3)_3\text{C}^+$]; b) the *tert*-amyl cation [dimethylethylcarbenium ion, $(\text{CH}_3)_3\text{C}^+\text{-C}_2\text{H}_5$]; c) the isopropyl cation [dimethylcarbenium ion, $(\text{CH}_3)_2\text{C}^+\text{H}$]. (60 MHz, in $\text{SbF}_5\text{:SO}_2\text{ClF}$ solution, -60°C).

• Карбокатионы - строение



S Z Vatsadze's lectures

S Z Vatsadze's lectures




- Карбокатионы: строение

Химические сдвиги углеродов относительно CS_2

Ion	Chemical Shift (ppm)	Temperature (°C)	Ion	Chemical Shift (ppm)	Temperature (°C)
Et_2MeC^+	-139.4	-20	$C(OH)_3^+$	+28.0	-50
Me_2EtC^+	-139.2	-60	$PhMe_2C^+$	-61.1	-60
Me_3C^+	-135.4	-20	$PhMeCH^+$	-40 ⁸⁰	
Me_2CH^+	-125.0	-20	Ph_2CH^+	-5.6	-60
Me_2COH^+	-55.7	-50	Ph_3C^+	-18.1	-60
$MeC(OH)_2^+$	-1.6	-30	$Me_2(cyclopropyl)C^+$	-86.8	-60
$HC(OH)_2^+$	+17.0	-30			

- Карбокатионы: строение

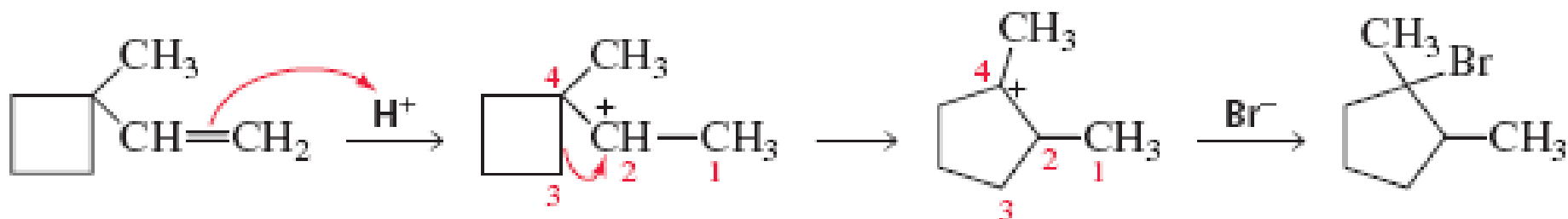
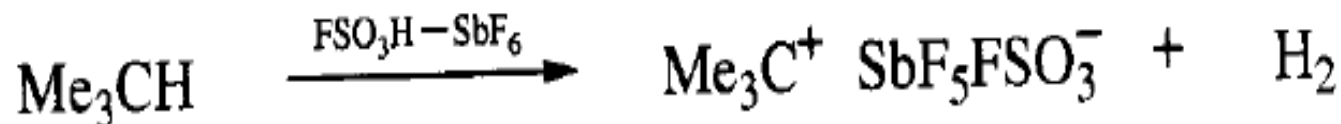
Химические сдвиги углеродов относительно TMS

	$^{13}\text{C}^+$	$^{13}\text{CH}_3$
$(\text{CH}_3)_3\text{C}^+$	328	47
$(\text{CH}_3)_2\text{CH}^+$	318	60
$(\text{CH}_3)_2\text{C}^+\text{C}_2\text{H}_5$	332	43
$(\text{CH}_3)_2\text{C}^+$ 	280	27
$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}^+(\text{CH}_3)_2$	254	-
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}^+\text{CH}_3$	198	-
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}^+$	211	-

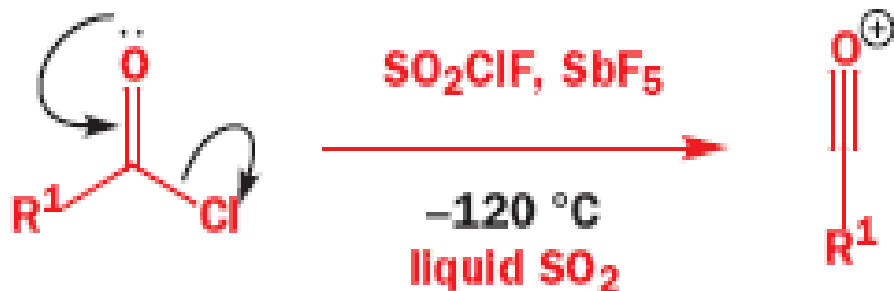
• Карбокатионы/анионы: строение

$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C}^+ - \text{H} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 - \text{C}^+ \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H } \delta 10,3 \\ \\ \text{C}_3\text{H}_7 - \text{C}^+ \\ \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \\ \delta 3,15 \quad 1,88 \quad 1,01 \end{array}$	$[\text{CH}_2 \equiv \text{CH} \equiv \text{CH}_2]^+$
$\delta 5,06 \quad 13,50 \quad \delta 4,35$	$\delta 8,97 \quad 9,64 \quad 8,97$	$[\text{CH}_2 \equiv \text{CH} \equiv \text{CH}_2]^-$
$\delta 2,46 \quad 6,28 \quad 2,46$		
$\text{CH}_3\text{Li} \quad \text{CH}_3 - \text{CH}_2\text{Li} \quad (\text{CH}_3)_2\text{Mg} \quad (\text{CH}_3 - \text{CH}_2)_2\text{Mg} \quad (\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2)_2\text{Mg}^{\ominus}$		
$\delta -1,3 \quad 1,33 \quad -0,99 \quad -1,3 \quad 1,26 \quad -0,64 \quad 0,90 \quad 1,50 \quad -0,57$		
$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{C} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{C}^+ \\ \\ \text{H} \\ \delta 8,02 \end{array}$	$\begin{array}{c} \delta 1,21 \\ \delta 3,07 \\ \delta 3,33 \end{array}$	$\text{C}_6\text{H}_5 - \text{C}^+(\text{CH}_3)_2 \quad \text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH}_2\text{Li} \quad \text{C}_6\text{H}_5 - \text{N}^+(\text{CH}_3)_3$
	$\delta 8,80 \quad \delta_o \quad 6,09 \quad 7,98$	
	$7,97 \quad \delta_m \quad 6,30 \quad 7,66$	
	$8,45 \quad \delta_n \quad 5,50 \quad 7,60$	

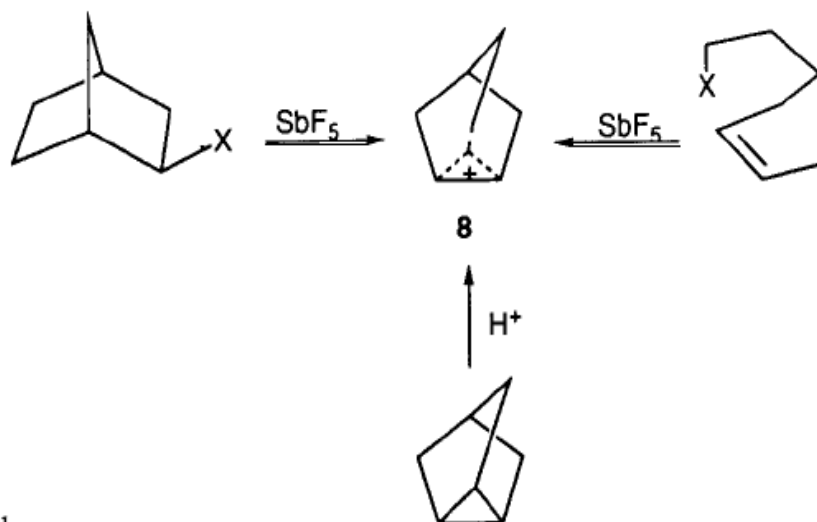
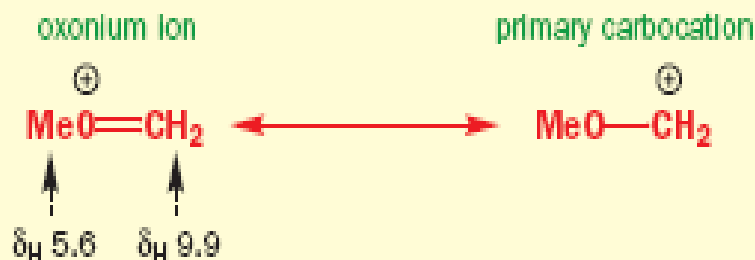
• Карбокатионы: генерация



Карбокатионы: генерация



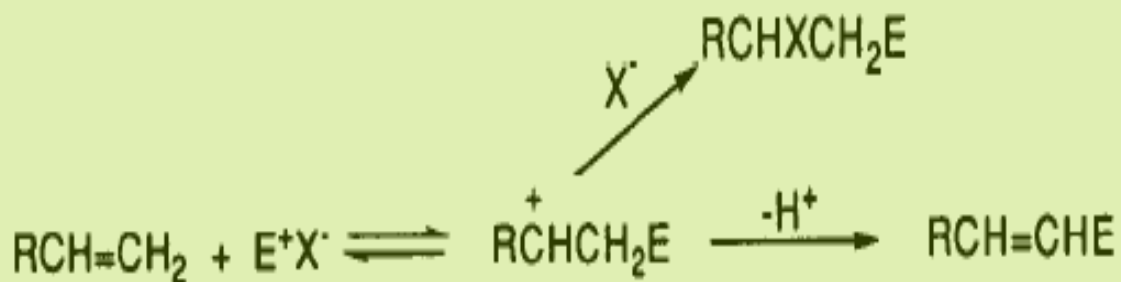
	acylium ion	carbon monoxide
	$\text{Me}-\text{C}\equiv\text{O}^{\oplus}$	$\ominus\text{C}\equiv\text{O}^{\oplus}$
$\nu_{\text{CO}}, \text{cm}^{-1}$	2294	2170
CO bond length, Å	1.108	1.128



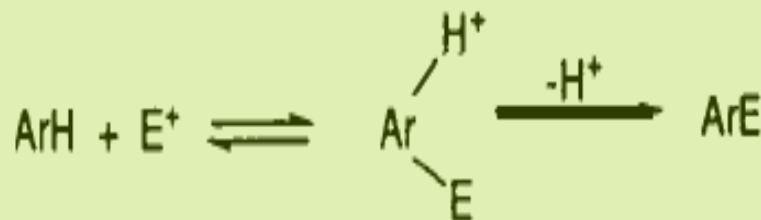
- Карбокатионы: реакции

Карбокатионы играют важную роль как интермедиаы множества гетеролитических реакций:

- Электрофильное замещение в ароматическом ряду
- Электрофильное присоединение
- Нуклеофильное замещение в алифатическом ряду
- Молекулярные перегруппировки
- Катионная полимеризация
- Каталитический крекинг

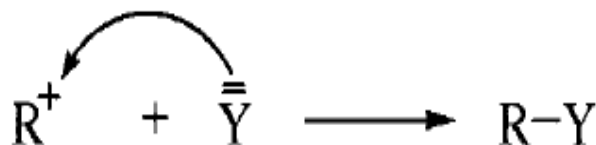


$\text{E}^+ = \text{H}^+, \text{R}^+, \text{NO}_2^+, \text{Hal}^+$ etc.

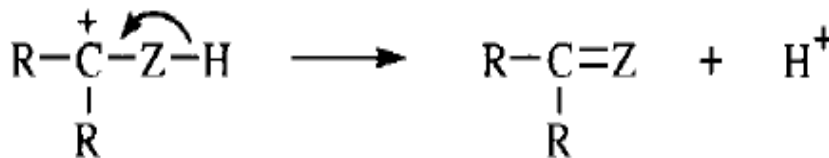


• Карбокатионы: реакции

1. Взаимодействие с нуклеофилом (кислота-основание Льюиса). Реакция очень быстрая, $k_s = 3.5 \cdot 10^{12} \text{ с}^{-1}$ (для третичных карбокатионов)

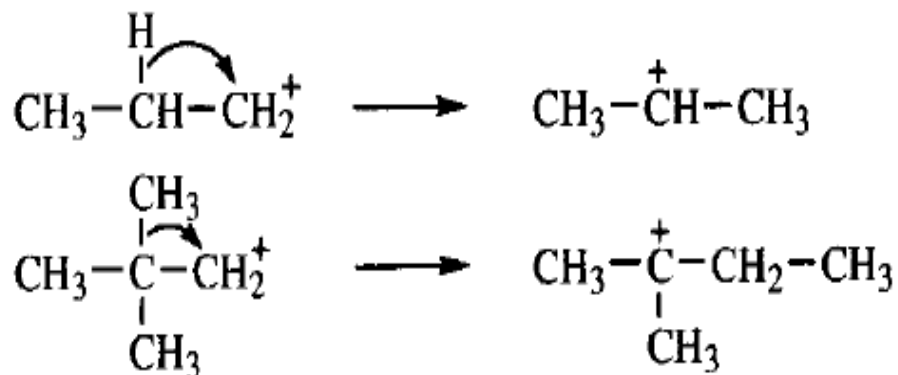


2. Потеря протона (или другой положительно заряженной частицы)

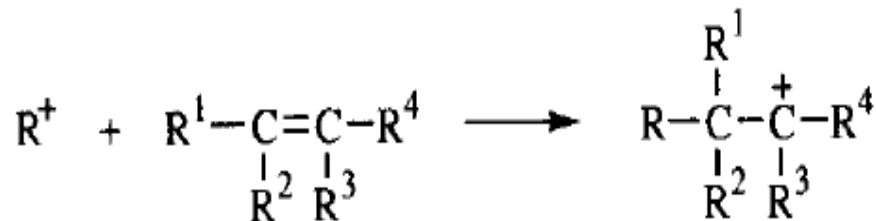


- Карбокатионы: реакции

3. Перегруппировки (положительный заряд сохраняется)



4. Присоединение к π -системе (катионная полимеризация, S_EAr)



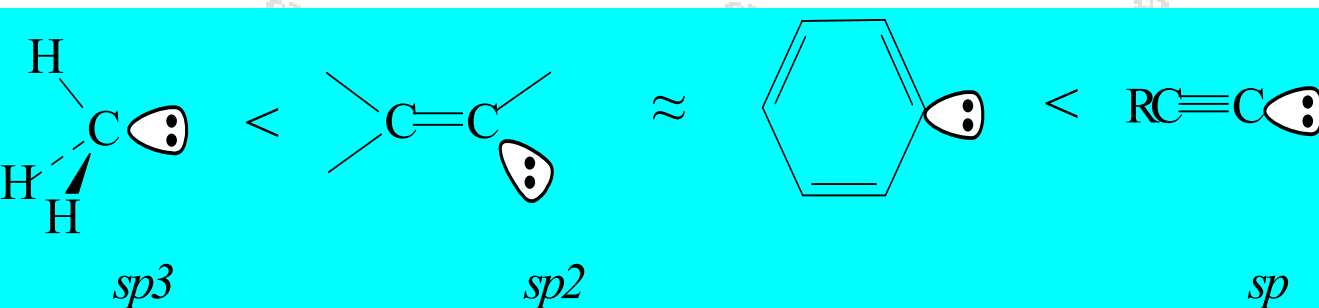
- Карбанионы

Карбанионы – органические анионы с четным числом электронов, отрицательный заряд сосредоточен (в основном) на атоме углерода.

Карбанион содержит неподеленную пару электронов.

Обычно образуют ионно-построенные соединения.

Стабильность напрямую связана с значением pK_a сопряженной С-кислоты.



Francis August Victor Grignard (1871–1935) was born in France, the

- Карбанионы

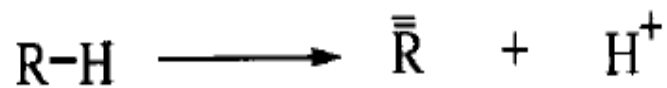
Карбанионы, особенно образующиеся из СН-кислот с $pK_a > 10$, химически очень активны. Они подвергаются перегруппировкам типа Стивенса и бензильной, Соммле, Виттига, Фаворского.

В синтетическом плане очень важны реакции, приводящие к образованию С-С связей:

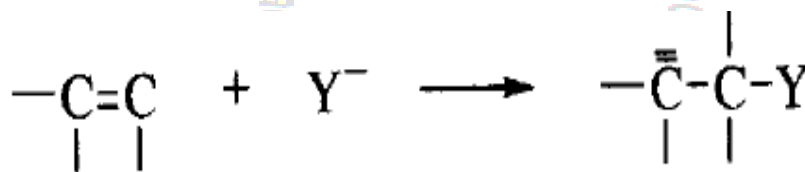
- Нуклеофильное замещение (реакция Вюрца, S_N , S_NAr),
- Присоединение по карбонильной группе (кондесации альдольная, Кляйзена, Манниха, Кневенагеля, Перкина и т.п.)
- Присоединение по активированной кратной связи (реакция Михаэля)
- Анионная полимеризация

• Карбанионы: генерация

1. Депротонирование (декарбоксилирование и т.п.)



2. Присоединение анионов по кратным связям



- Карбанионы: реакции

1. Взаимодействие с кислотой Льюиса

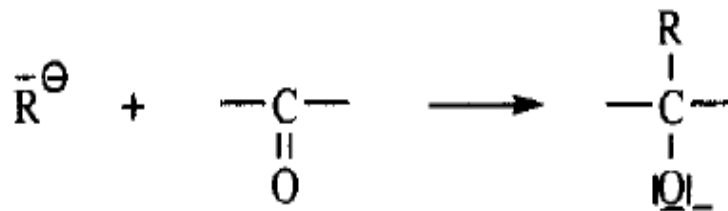


2. Замещение

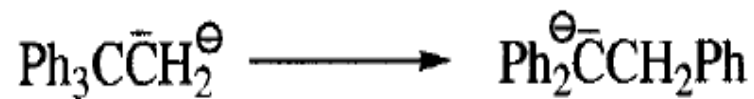


- Карбанионы: реакции

3. Присоединение

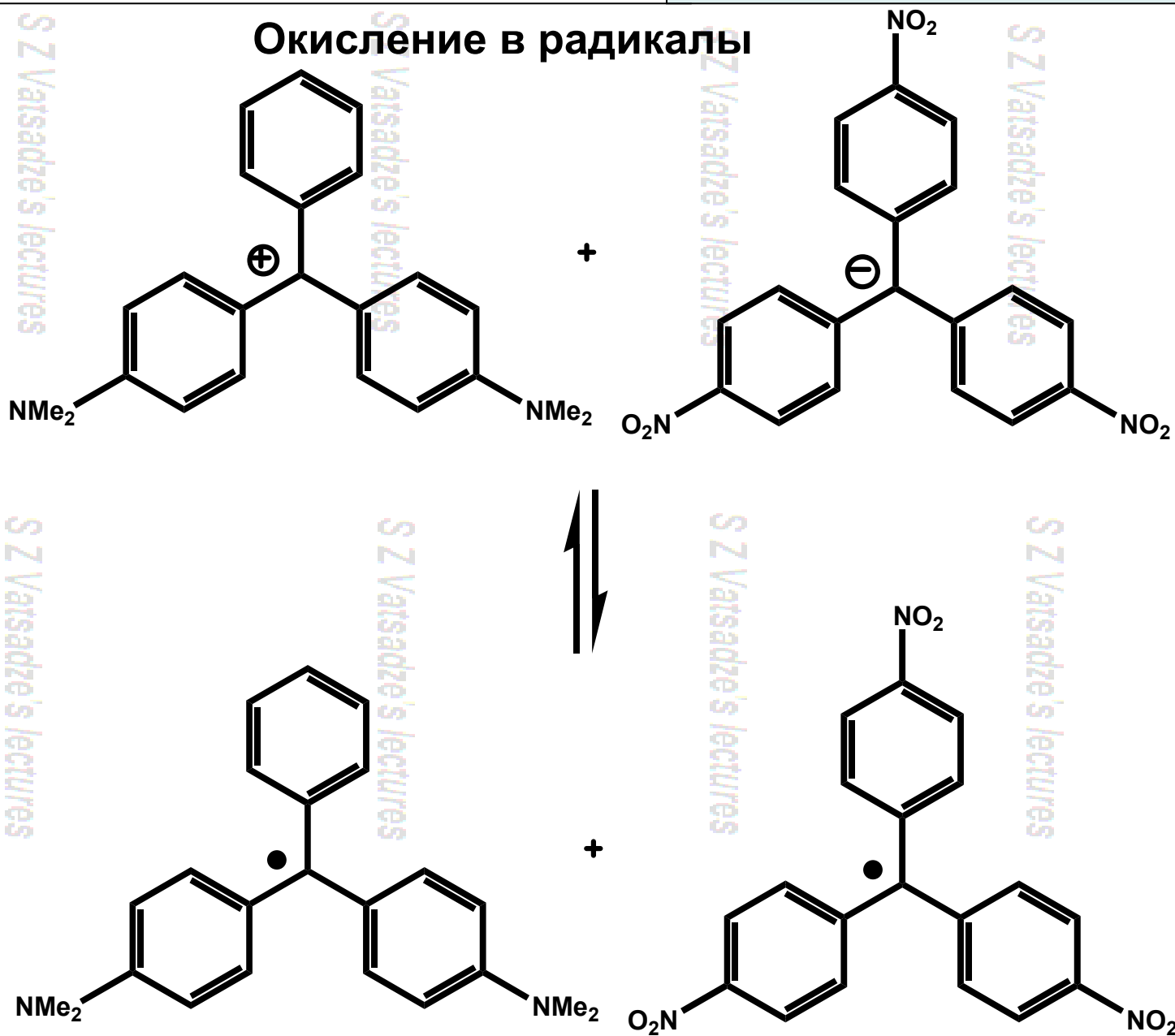


4. Перегруппировки



• Карбанионы: реакции

Окисление в радикалы

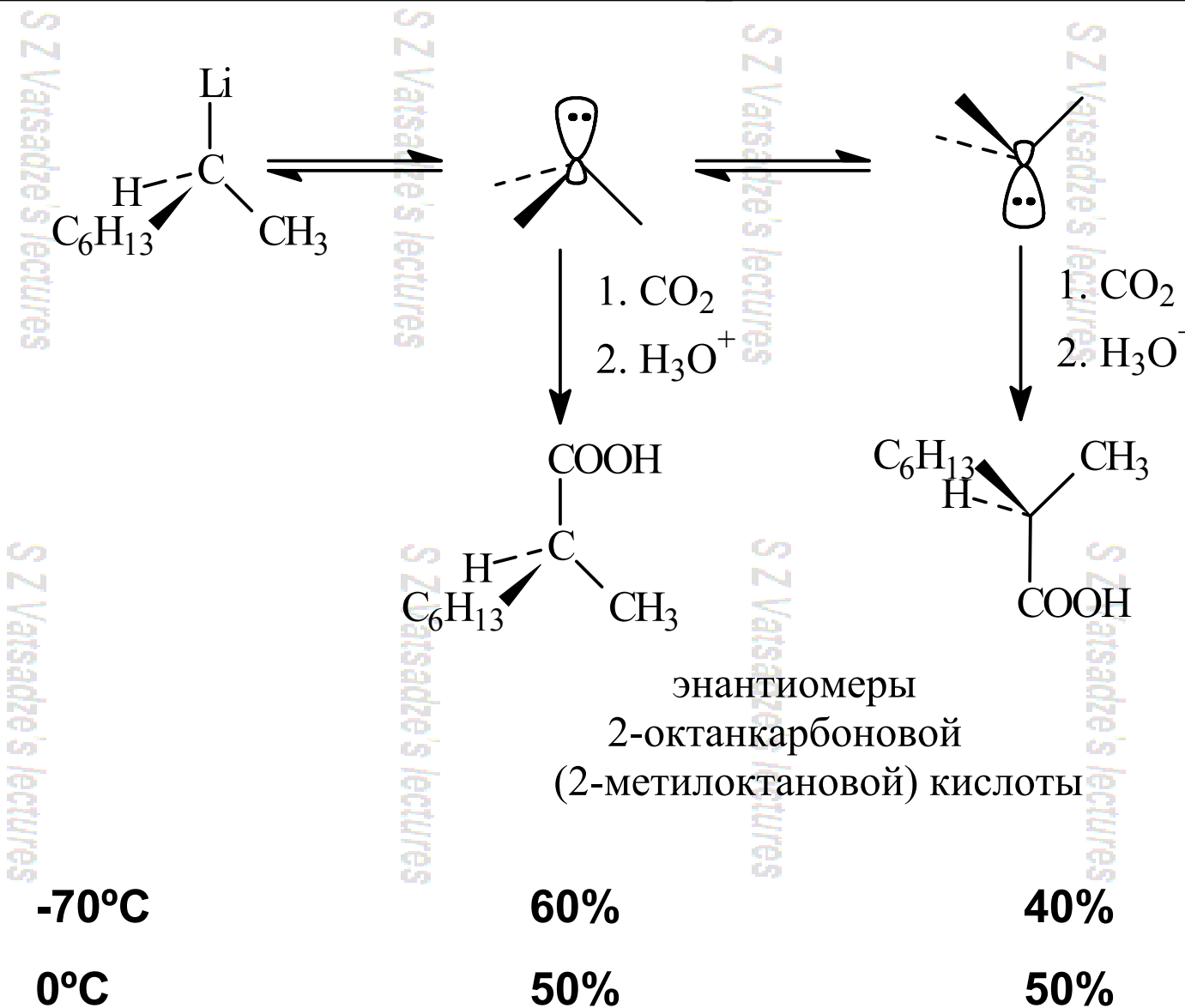


- Карбанионы: строение

В отсутствие сопряженных с ним заместителей карбанионный центр имеет пирамидальную конфигурацию, претерпевающую быструю инверсию. При наличии π -сопряженных заместителей карбанион имеет плоскую конфигурацию



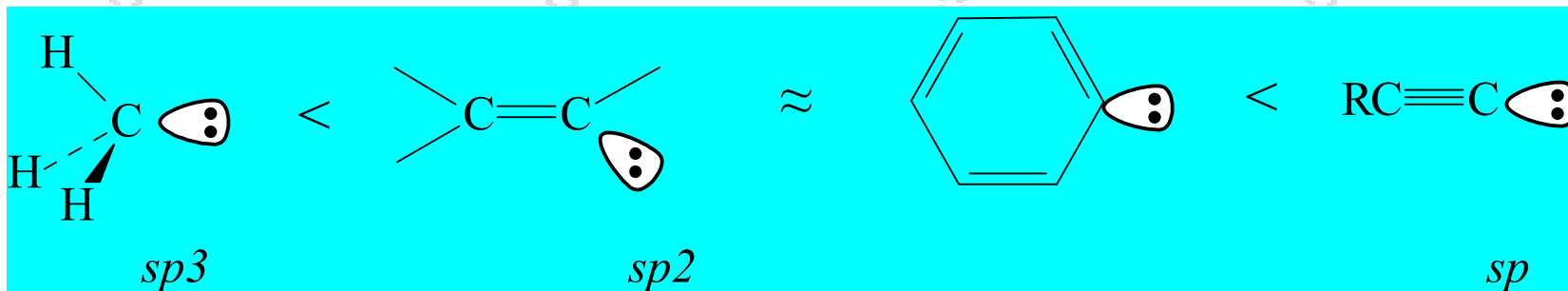
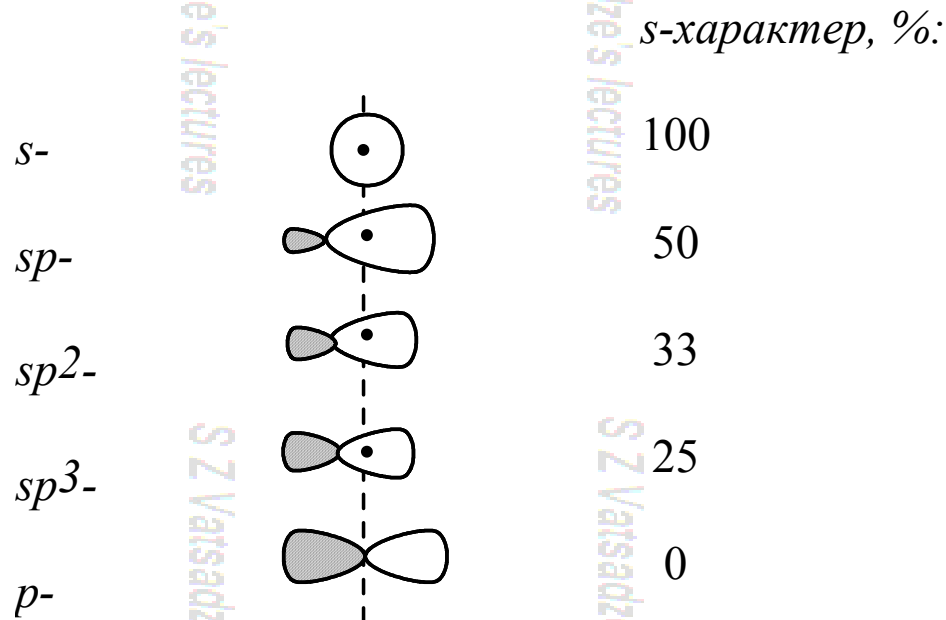
Карбанионы: строение



• Карбокатионы/анионы: строение

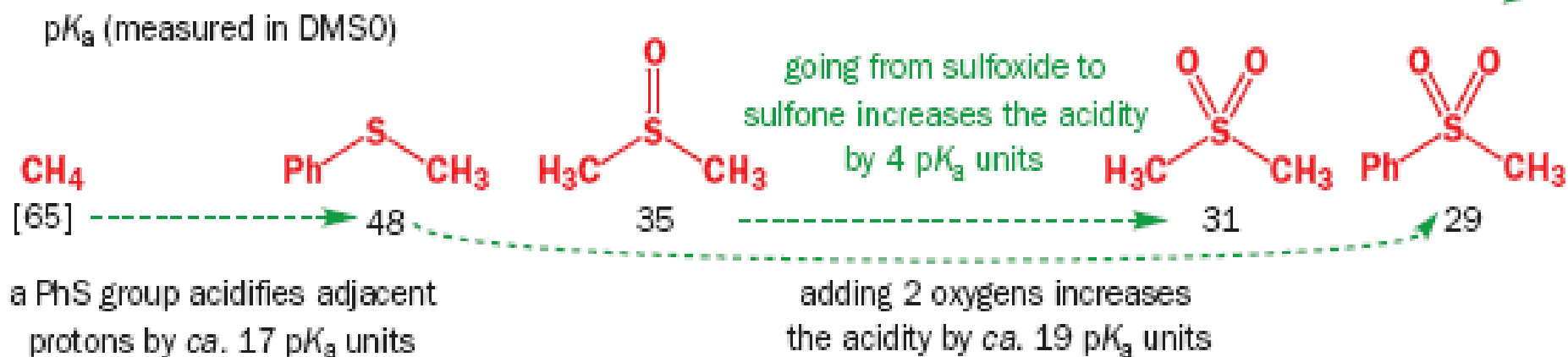
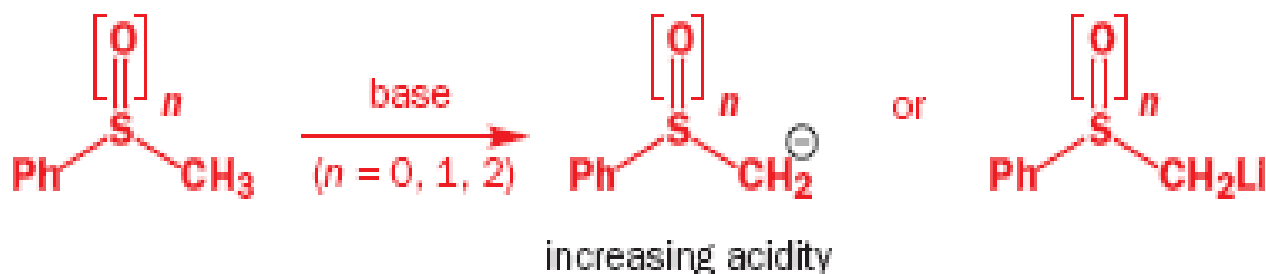
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C}^+ - \text{H} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 - \text{C}^+ \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H } \delta 10,3 \\ \\ \text{C}_3\text{H}_7 - \text{C}^+ \\ \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \\ \delta 3,15 \quad 1,88 \quad 1,01 \end{array}$	$[\text{CH}_2 \equiv \text{CH} \equiv \text{CH}_2]^+$	
$\delta 5,06 \quad 13,50 \quad \delta 4,35$	$\delta 8,97 \quad 9,64 \quad 8,97$	$[\text{CH}_2 \equiv \text{CH} \equiv \text{CH}_2]^-$	
$\delta 2,46 \quad 6,28 \quad 2,46$	$\delta 2,46 \quad 6,28 \quad 2,46$		
$\text{CH}_3\text{Li} \quad \text{CH}_3 - \text{CH}_2\text{Li} \quad (\text{CH}_3)_2\text{Mg} \quad (\text{CH}_3 - \text{CH}_2)_2\text{Mg} \quad (\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2)_2\text{Mg}^{\ominus}$	$\delta -1,3 \quad 1,33 \quad -0,99 \quad -1,3 \quad 1,26 \quad -0,64 \quad 0,90 \quad 1,50 \quad -0,57$		
$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{C} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{C}^+ \\ \\ \text{H} \\ \delta 8,02 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 - \text{C}^+(\text{CH}_3)_2 \\ \delta 8,80 \\ \delta 7,97 \\ \delta 8,45 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH}_2\text{Li} \\ \delta_0 \\ \delta_m \\ \delta_n \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 - \text{N}^+(\text{CH}_3)_3 \\ \delta 7,98 \\ \delta 7,66 \\ \delta 7,60 \end{array}$

Влияние s-характера

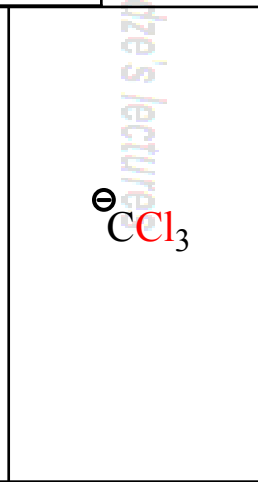
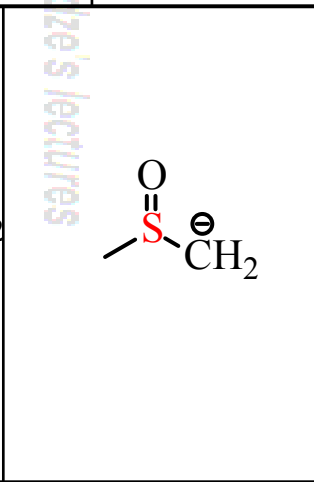
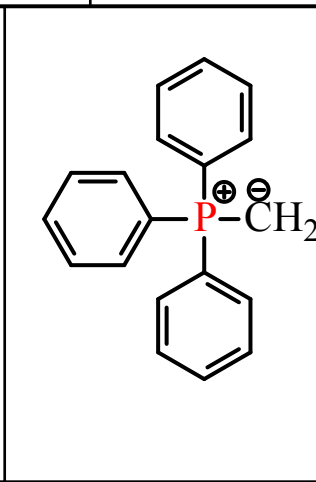
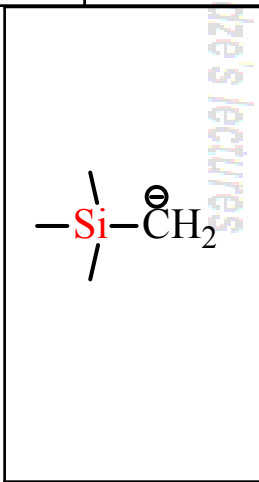
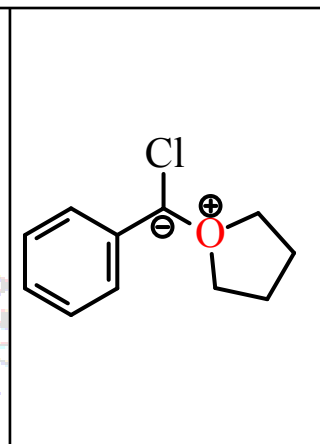
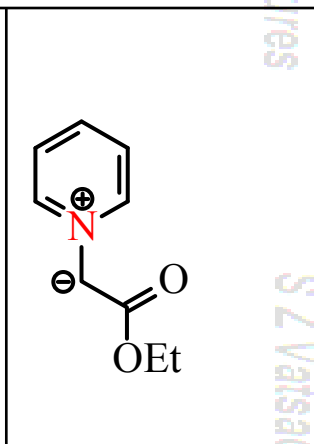
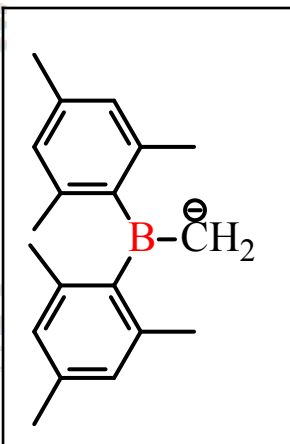
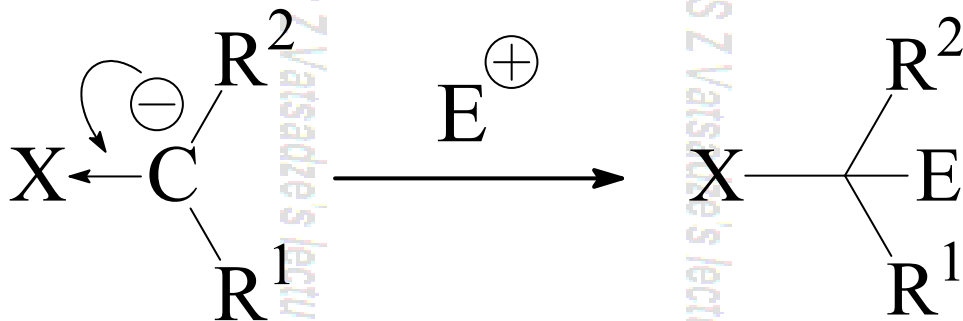


- Карбанионы: устойчивость

Наличие сопряженных акцепторных заместителей повышает устойчивость



- Карбанионы: стабилизация гетероатомами

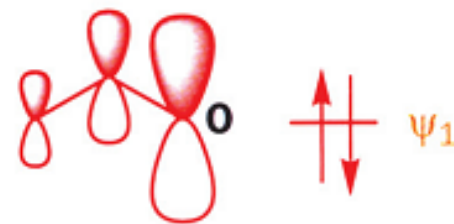
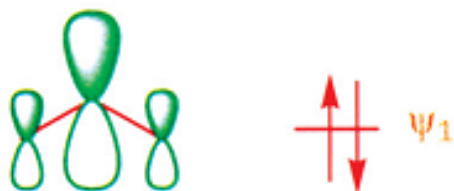
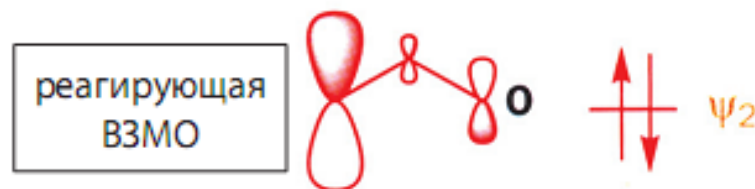
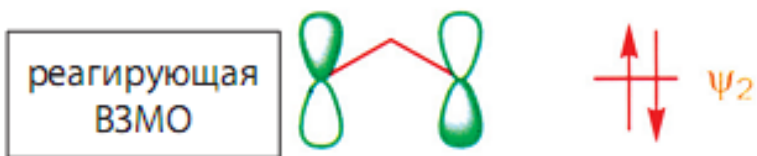


Аналогия с аллильным анионом

Заселенные π -орбитали аллильного аниона

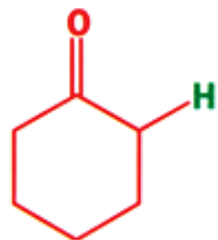


Заселенные π -орбитали енолят-аниона

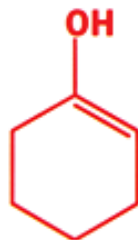


- Виды енолятов

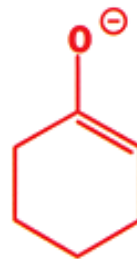
Кетоны и альдегиды



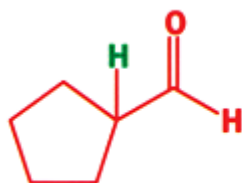
циклогексанон



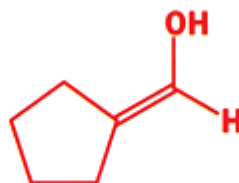
енол



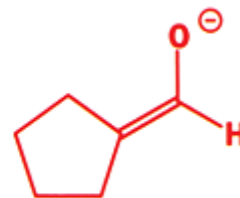
енолят-ион



циклопентанкарбальдегид



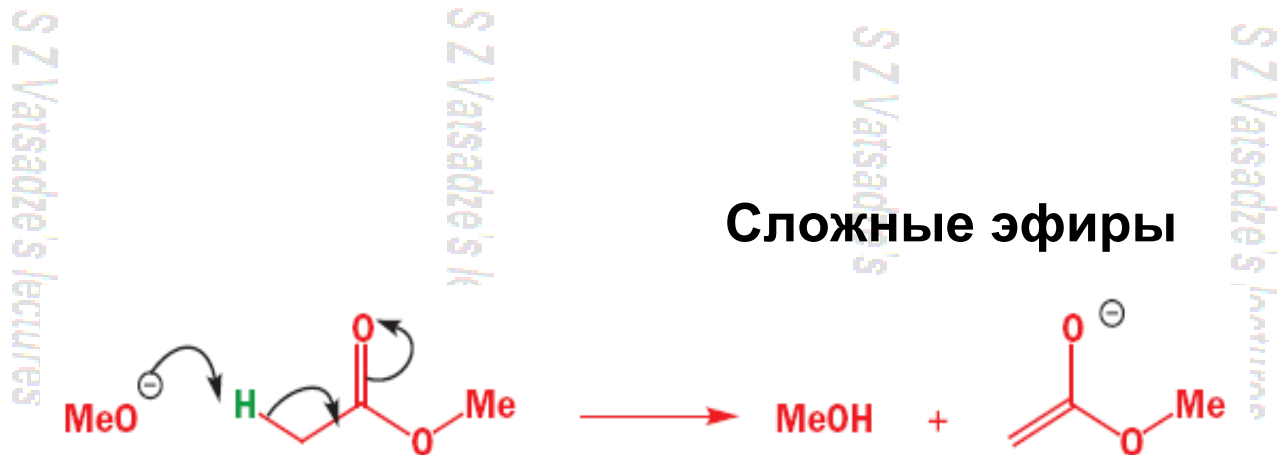
енол



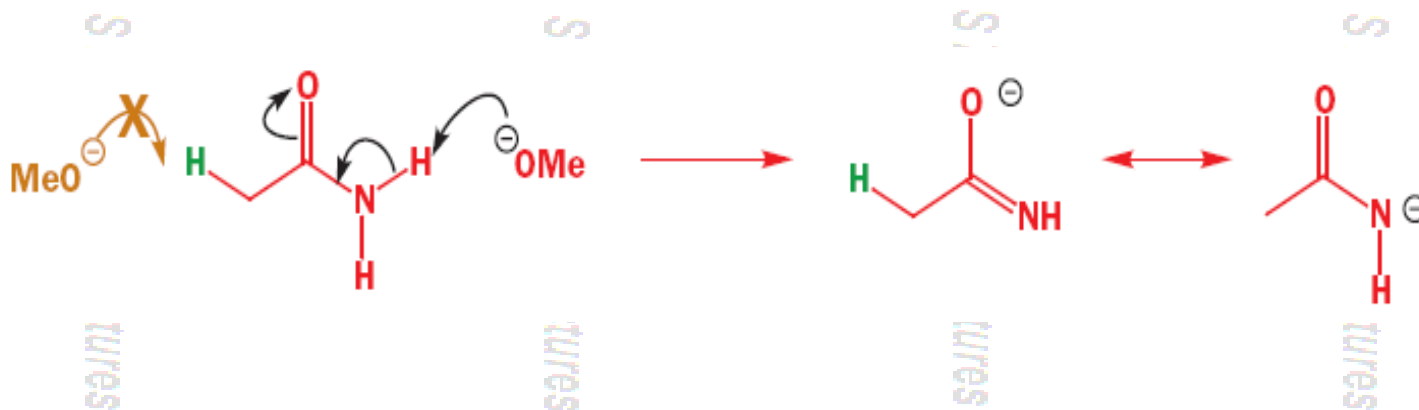
енолят-ион

- Виды енолятов

Сложные эфиры

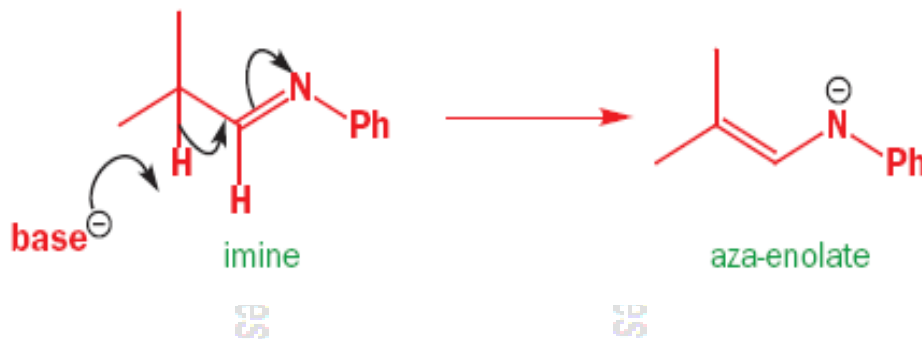


Амиды

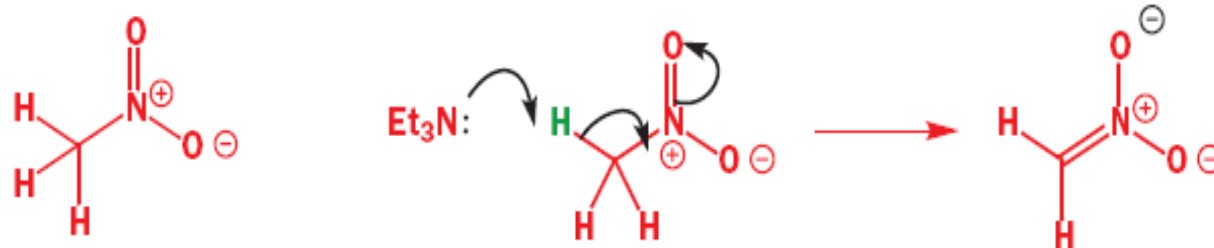


• Аза-еноляты

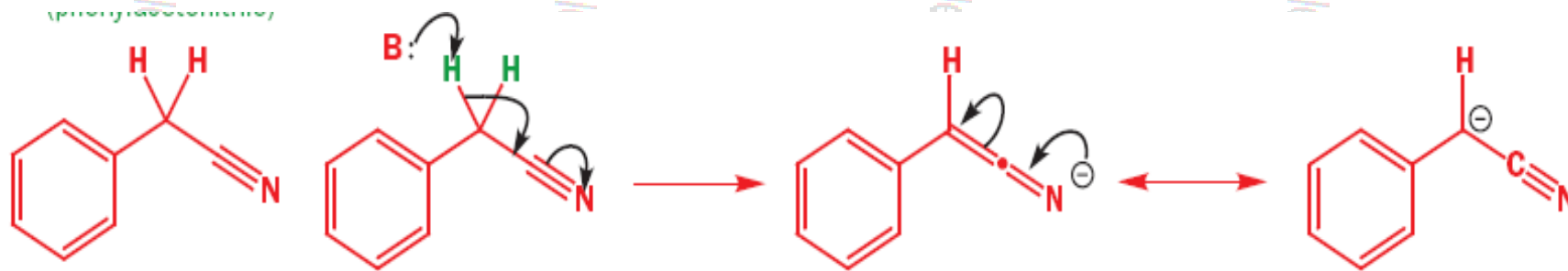
ИМИНЫ



Нитросоединения



Нитрилы



S Z Vatsadze's lectures

S Z Vatsadze's lectures

S Z Vatsadze's lectures

S Z Vatsadze's lectures

S Z Vatsadze's lectures

S Z Vatsadze's lectures

178

178

178

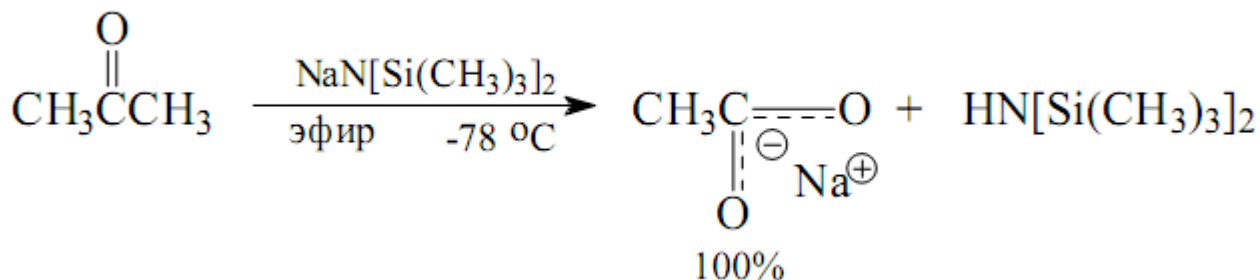
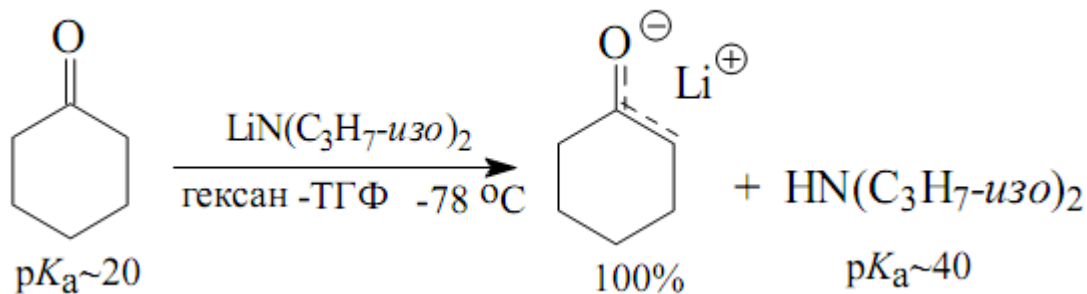
178

С-Н кислотность некоторых С-Н-кислот в воде

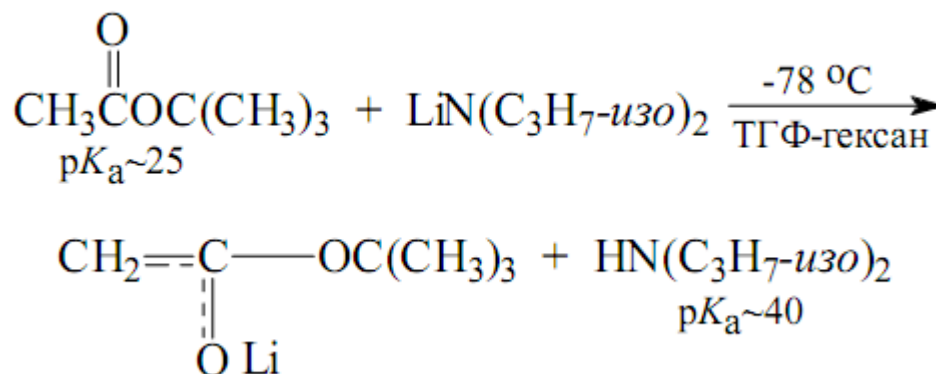
Класс соединений	Соединение	pK_a
1,3,5-трикетоны	триацетилметан $CH(COCH_3)_3$	5,0
1,3-дикетоны	$CH_3COCH_2COCH_3$ (ацетилацетон)	9,0
1,3-кетозэфиры	$CH_3COCH_2COC_2H_5$ (ацетоуксусный эфир)	10,7
1,3-динитрилы	$CH_2(CN)_2$ (динитрил малоновой кислоты)	11,2
1,3-диэфиры карбоновых кислот	$CH_2(COOC_2H_5)_2$ (малоновый эфир)	13,0
Ацилгалогениды	$CH_3C(O)Cl$ (хлористый ацетил)	~16
Альдегиды	CH_3CHO (уксусный альдегид)	~18
Кетоны	CH_3COCH_3 (ацетон)	~20
Сложные эфиры	$CH_3COOCH_2CH_3$ (этилацетат)	~25
Нитрилы	CH_3CN (ацетонитрил)	~25
N,N-диалкилами́ды	$CH_3CON(CH_3)_2$ (N,N-диметилацетамид)	~30

• КИСЛОТНОСТЬ И ОСНОВНОСТЬ

S Z Vatsadze's lectures

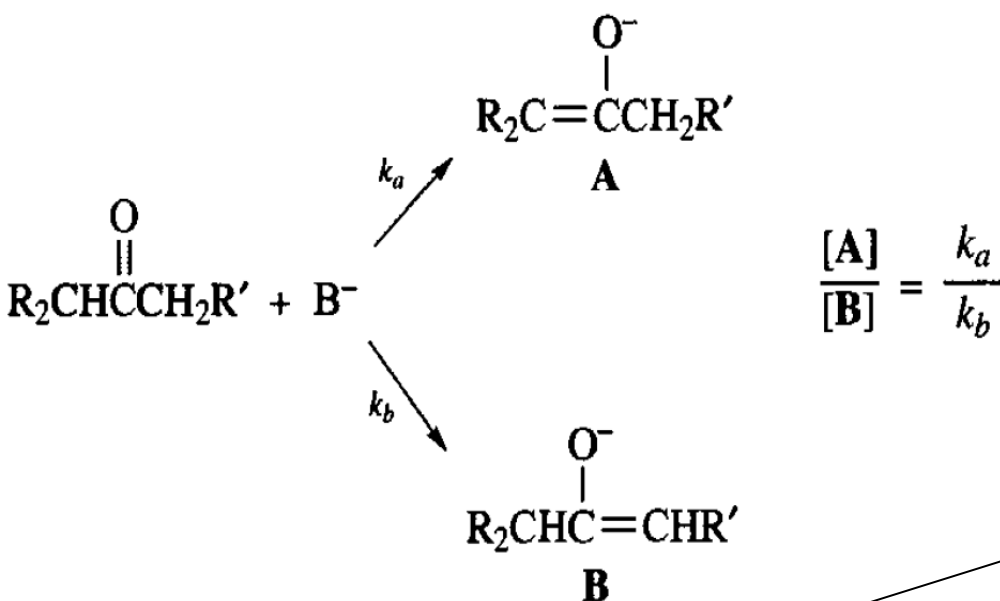


Sadze's lectures



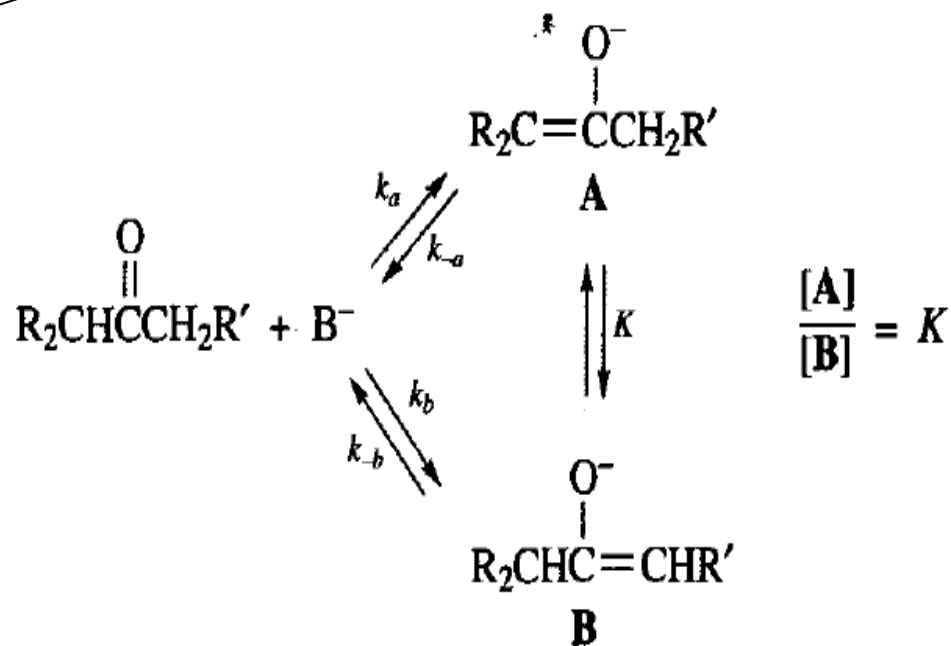
Sadze's lectures

Устойчивость: региохимия



Кинетический контроль

Термодинамический контроль



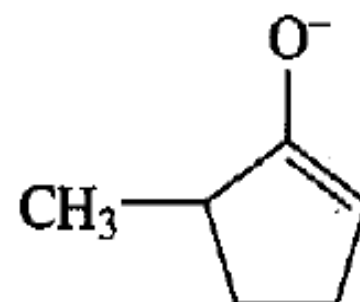
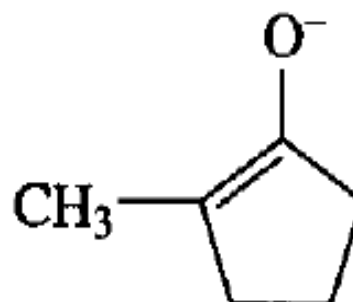
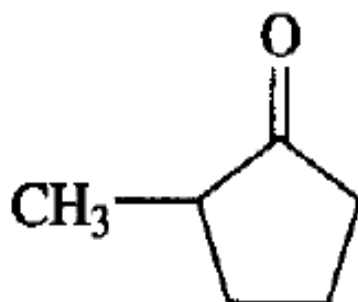
Устойчивость: региохимия

S Z Vaisadze's

S Z Vaisadze's

S Z Vaisadze's

S Z Vaisadze's



Kinetic control ($\text{Ph}_3\text{CLi}/$
dimethoxyethane)

Thermodynamic control ($\text{Ph}_3\text{CLi}/$
equilibration in the presence
of excess ketone)

28

72

94

6

yes

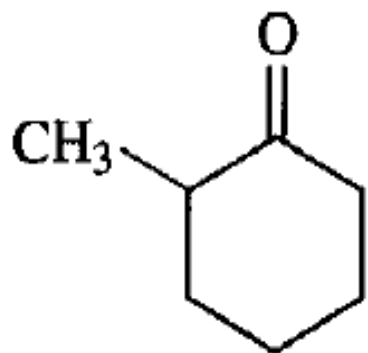
yes

yes

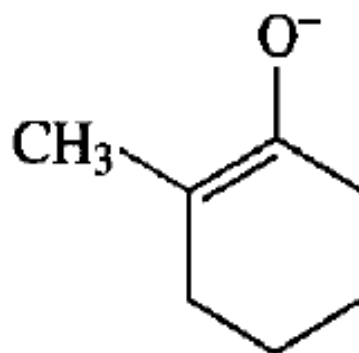
yes

- Устойчивость: региохимия

S Z Vaisadze



S Z Vaisadze



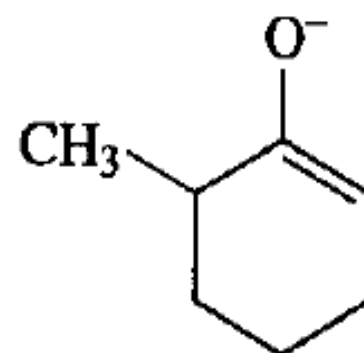
1

78

S Z Vaisadze

ictures

S Z Vaisadze



99

22

ictures

Kinetic control (LDA/
dimethoxyethane)

Thermodynamic control
(Et₃N/DMF)

ictures

ictures

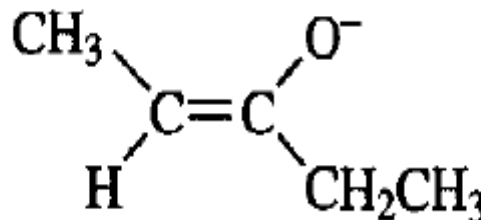
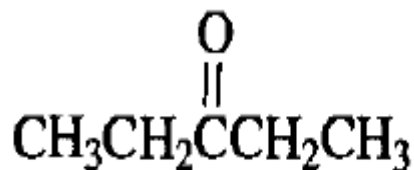
Устойчивость: стереохимия

S Z Vais:

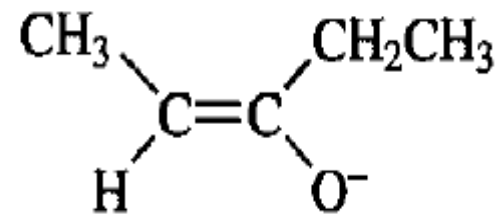
S Z Vais:

S Z Vais

S Z Vais



Z-enolate



E-enolate

Kinetic control (lithium
2,2,6,6-tetramethylpiperidide/
tetrahydrofuran)

13

87

Thermodynamic control
(equilibration in the presence
of excess ketone)

84

16

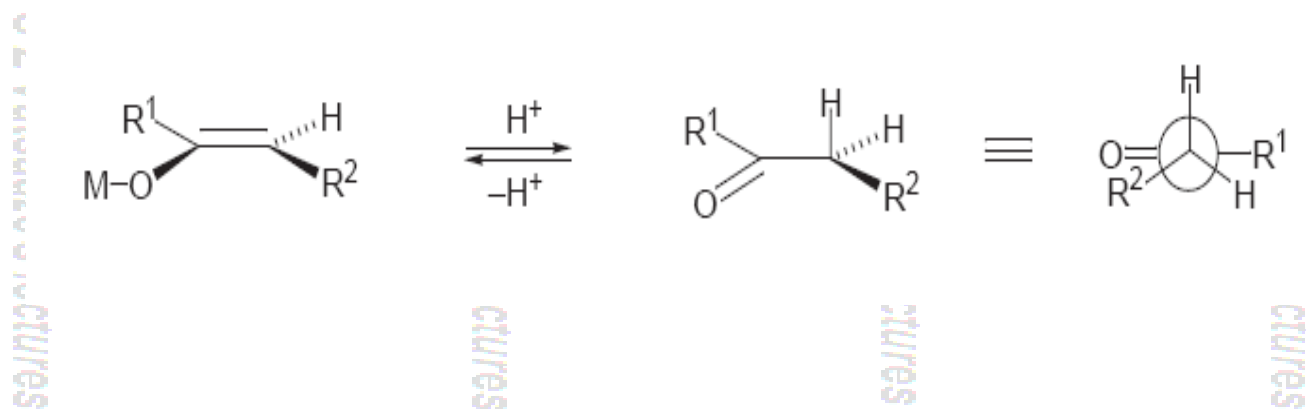
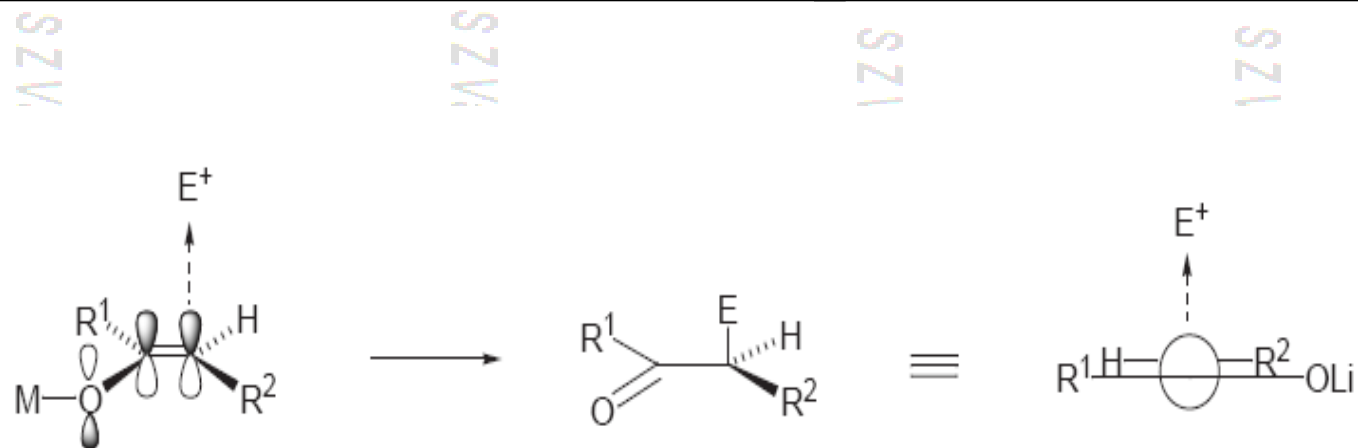
/res

/res

/res

/res

• Алкилирование енолятов

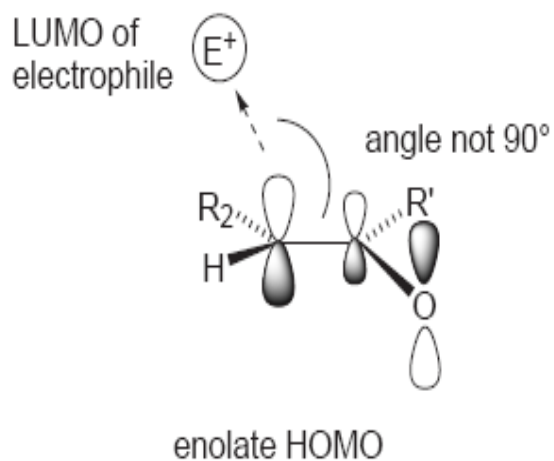


Стереэлектронные эффекты

Алкилирование енолятов

S Z Vatsadze's

S Z Vatsadze's



S Z Vatsadze's lectures

S Z Vatsadze's lectures

$105 \pm 5^\circ$

Dunitz *Tetrahedron* **1974**, 30, 1563.

's lectures

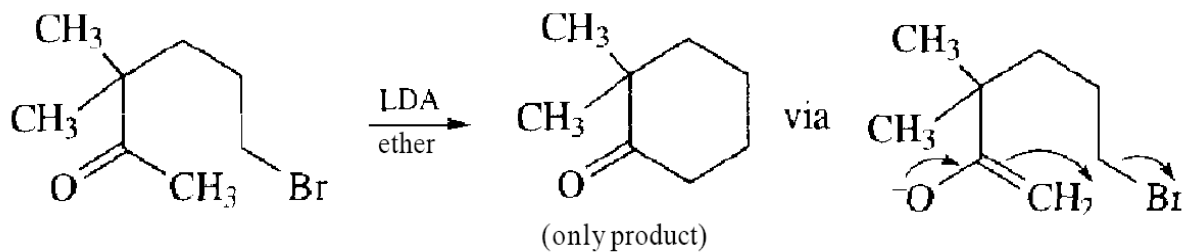
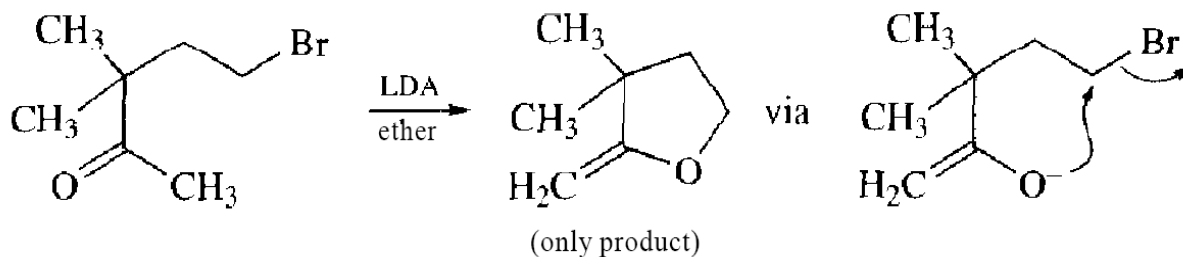
's lectures

's lectures

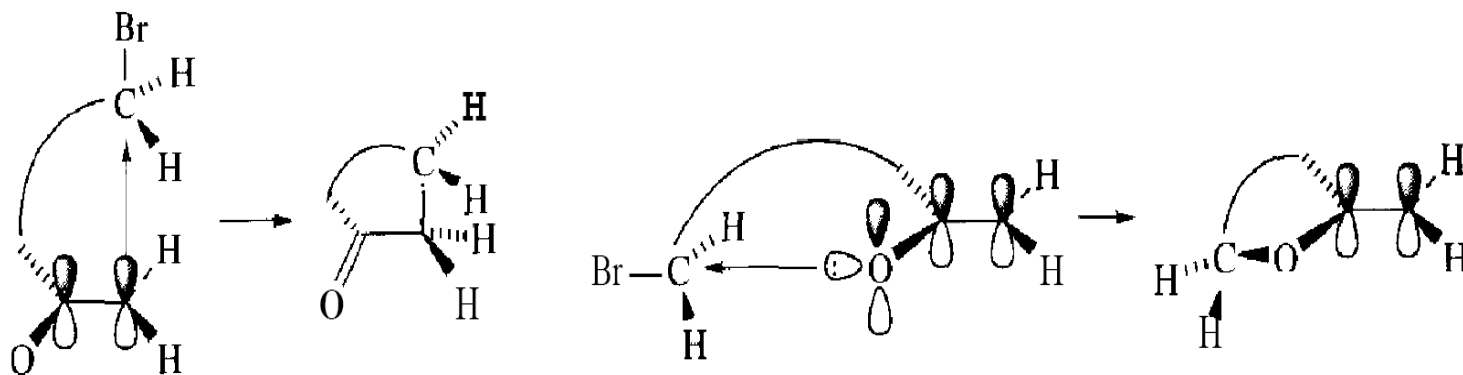
's lectures

Стереoeлектронные эффекты

Алкилирование енолятов



Стереозэлектронные эффекты

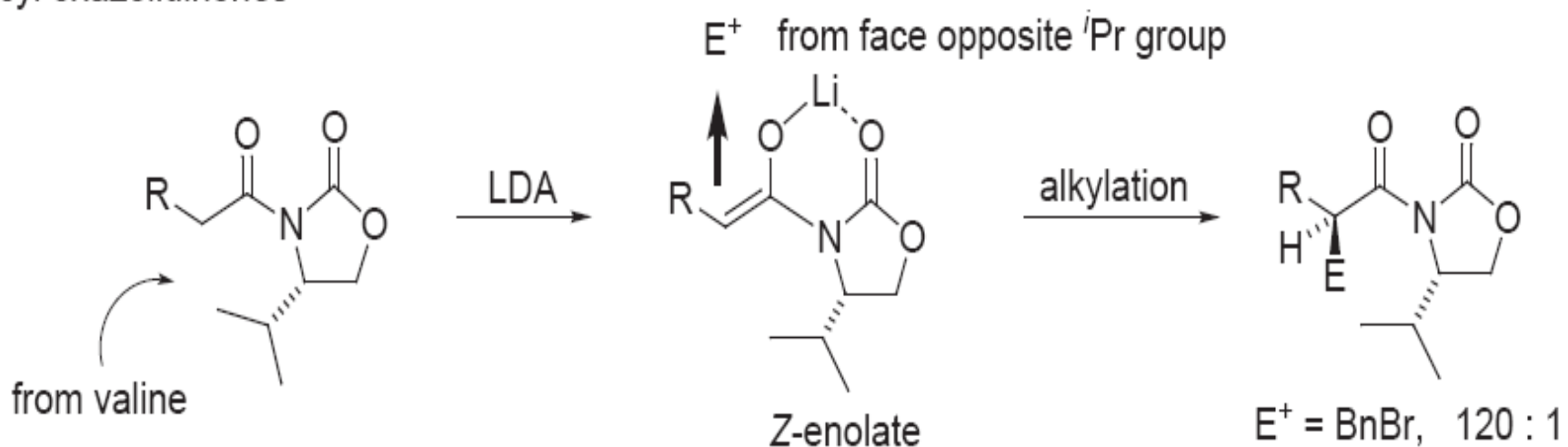


- Асимметрическое алкилирование енолятов

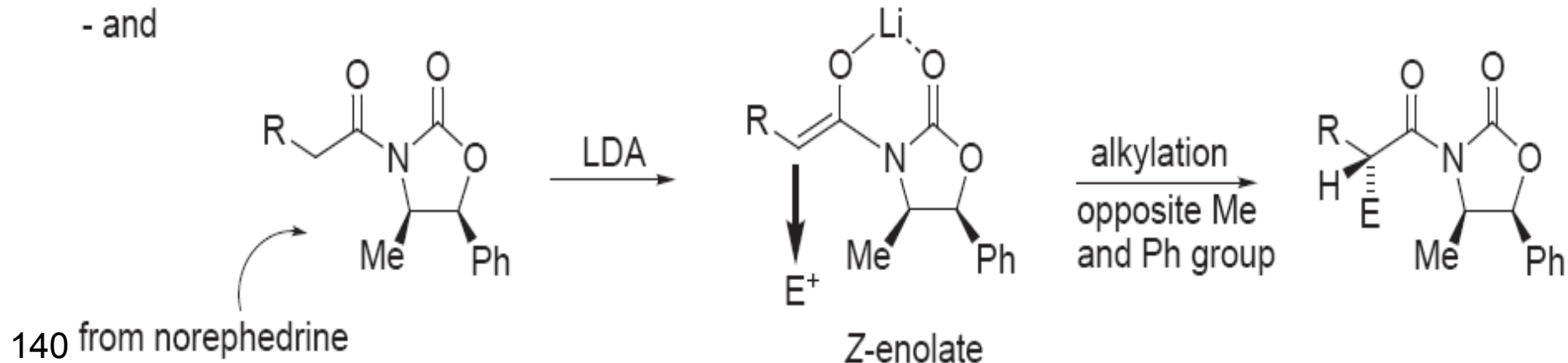
Перенос хиральности с помощью хелатирования

5. Evans' chiral imide auxiliaries: *J. Am. Chem. Soc.* 1982, 104, 1737.

N-acyl oxazolidinones

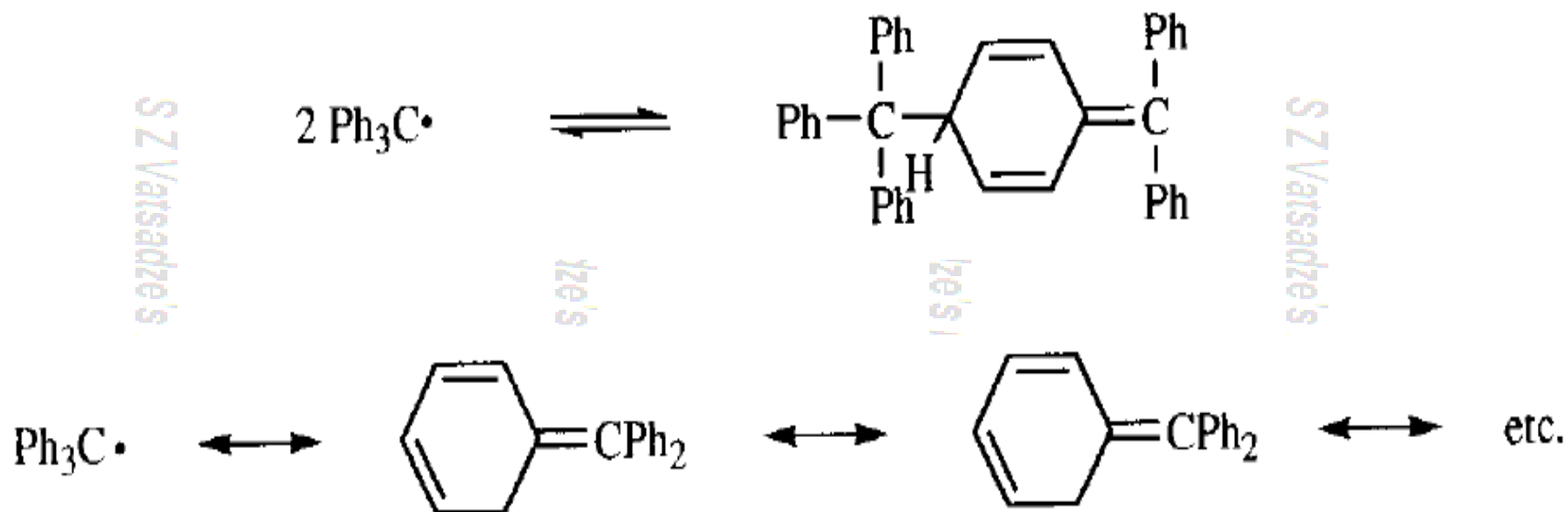


- and

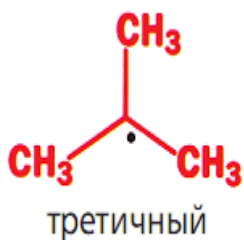
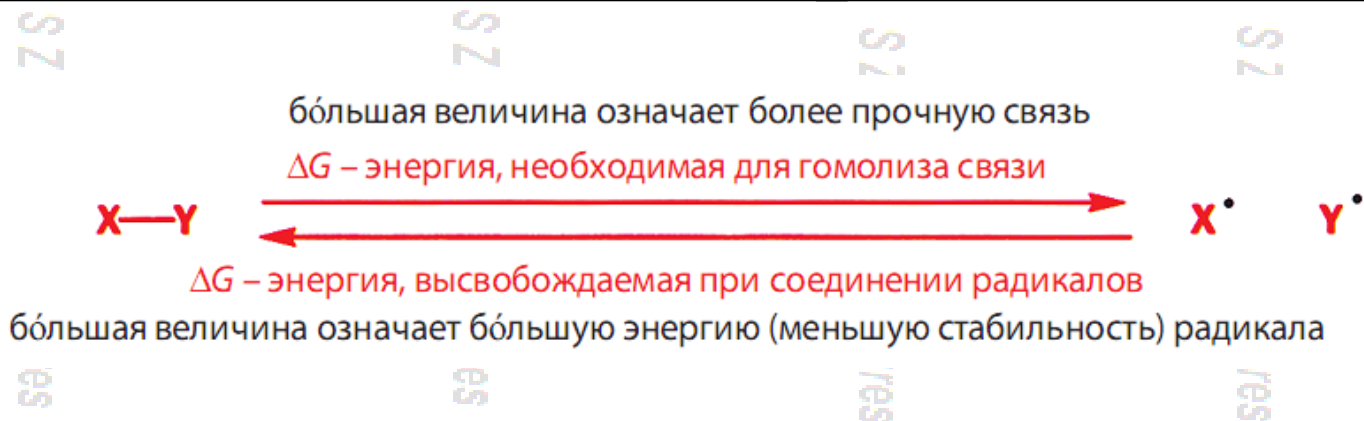


- Радикалы

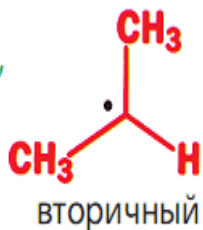
Радикал – частица, имеющая неспаренный электрон, например, $\cdot\text{CH}_3$, $\cdot\text{SnH}_3$, $\text{Cl}\cdot$. Парамагнитные ионы металлов обычно также рассматривают как радикалы.



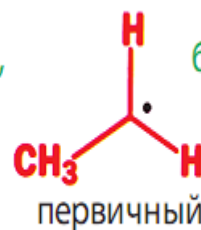
• Устойчивость радикалов



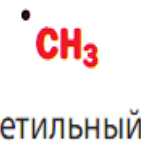
более устойчив,
 чем



более устойчив,
 чем



более устойчив,
 чем



91
 lectures

95
 lectures

98
 lectures

104
 lectures

Также важно сопряжение – **аллильный**, **бензильный**, **пропаргильный** радикалы
 чрезвычайно устойчивы

- Устойчивость радикалов: энергии связей

Интермедиаы

<i>S Z Vatsadze's lectures</i>	H – F	136	<i>S Z Vatsadze's lectures</i>
	H – Cl	103	
	H – Br	88	
	H – I	71	
	F – F	38	
<i>S Z Vatsadze's lectures</i>	Cl – Cl	58	<i>S Z Vatsadze's lectures</i>
	Br – Br	46	
	I – I	36	
	H ₃ C – H	104	
	H ₃ C – F	109	
	H ₃ C – Cl	84	
	H ₃ C – Br	70	
	H ₃ C – I	56	

143 Рассчитайте тепловые эффекты фторирования, бромирования и иодирования

TABLE 5.4 The D_{298} Values for Some R—H Bonds^a

R	<i>D</i>	
	kcal mol ⁻¹	kJ mol ⁻¹
Ph•	111	464
CF ₃ •	107	446
CH ₂ =CH•	106	444
Cyclopropyl ^c	106	444
Me•	105	438
Et•	100	419
Me ₃ CCH ₂ •	100	418
Pr•	100	417
Cl ₃ C•	96	401
Me ₂ CH•	96	401
Me ₃ C• ^d	95.8	401
Cyclohexyl	95.5	400
PhCH ₂ •	88	368
HCO•	87	364
CH ₂ =CH—CH ₂ •	86	361

^aFree-radical stability is in the reverse order.

- Радикалы: устойчивость

S Z Vatsadze's lectures

178

78

S Z Vatsadze's lectures

S Z Vatsadze's lectures

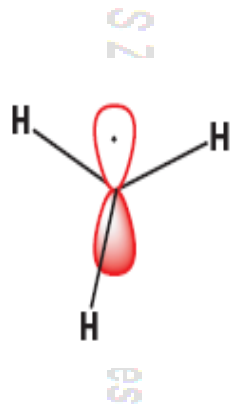
Bond X-Y	ΔG for X-Y $\rightarrow X^\bullet + Y^\bullet$, kJ mol^{-1}	Bond X-Y	ΔG for X-Y $\rightarrow X^\bullet + Y^\bullet$, kJ mol^{-1}
H-OH	498	CH ₃ -Br	293
H ₃ C-H	435	CH ₃ -I	234
H ₃ C-OH	383	Cl-Cl	243
H ₃ C-CH ₃	368	Br-Br	192
H-Cl	431	I-I	151
H-Br	366	HO-OH	213
H-I	298	MeO-OMe	151
CH ₃ -Cl	349		

S Z Vatsadze's lectures

• Радикалы: строение

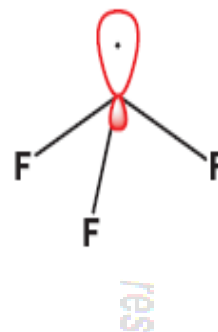
SZ

planar CH_3 radical



S

pyramidal CF_3 radical

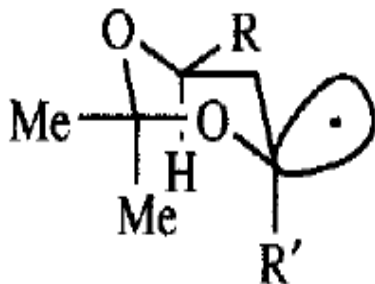


S

res

• CH_3 и • CD_3 имеют плоское строение, но:

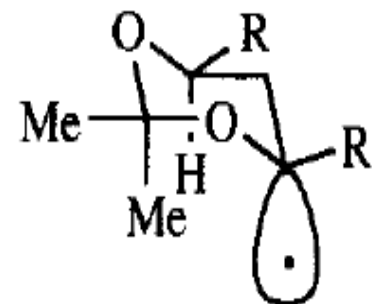
SZVa



SZVa



SZVa



SZVa

- Радикалы: строение

S Z Vatsadze's lectures

S Z Vatsadze's lectures

S Z Vatsadze's lectures

S Z Vatsadze's lectures

Потенциалы ионизации свободных радикалов, измеренные методом электронного удара

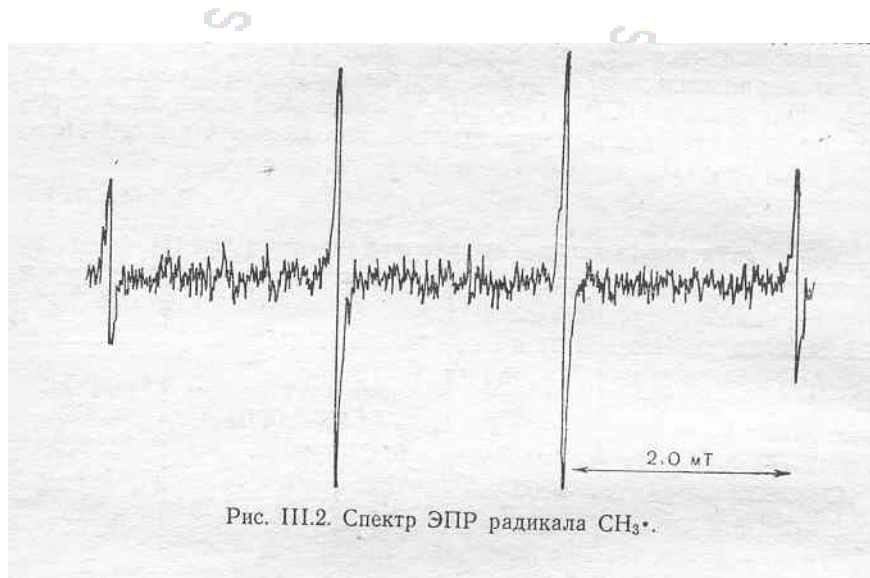
Радикал	$I (R \cdot), \text{эВ} [75, 80]$	$I (R \cdot)_{\text{расчетн}}, \text{эВ}^a$
OH \cdot	13,2	
NH \cdot	13,1	
HO $_2\cdot$	11,5	
NH $_2\cdot$	11,4	
NF $_2\cdot$	12,0	
Me \cdot	9,9 (9,84) ^б	9,95
CD $_3\cdot$	9,9 (9,83) ^б	
Et \cdot	8,7	8,71
Pr ⁿ \cdot	8,7	
Pr ⁱ \cdot	7,9	7,84
Bu ⁿ \cdot	8,6	
Bu ⁱ \cdot	8,4	
Bu ^s \cdot	7,9	
Bu ^t \cdot	7,4	7,40
CH $_2\text{F}\cdot$	9,4	
CH $_2\text{Cl}\cdot$	9,3—9,7	9,42
CH $_2\text{Br}\cdot$	8,3—9,3	
CHF $_2\cdot$	9,5	
CHCl $_2\cdot$	9,3—9,5	9,04
CHBr $_2\cdot$	8,1	
CF $_3\cdot$	10,2	
CCl $_3\cdot$	8,8	8,64

^а Расчет по методу молекулярных орбиталей [83].

^б В скобках спектроскопические данные Герцберга [84].

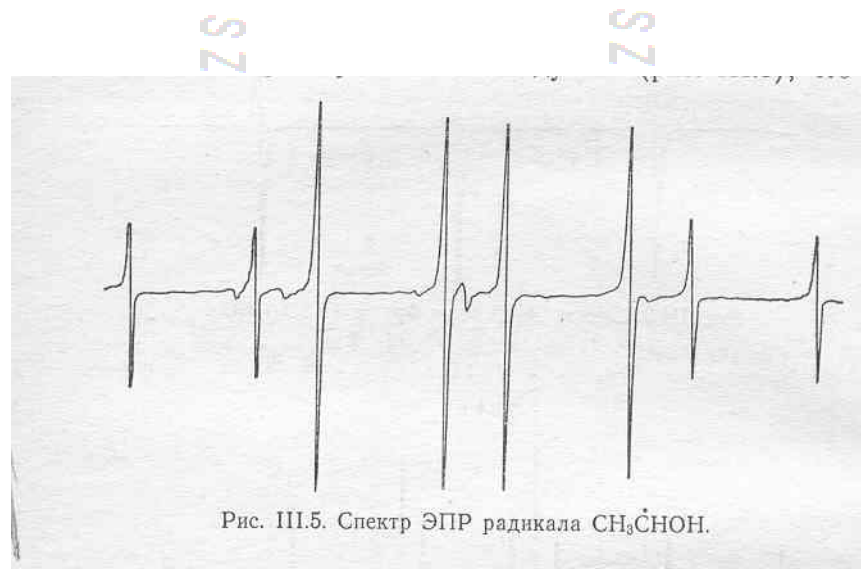
- Радикалы: строение

SZ Vatsadze's lectures



SZ Vatsadze's lectures

SZ Vatsadze's lectures



SZ Vatsadze's lectures

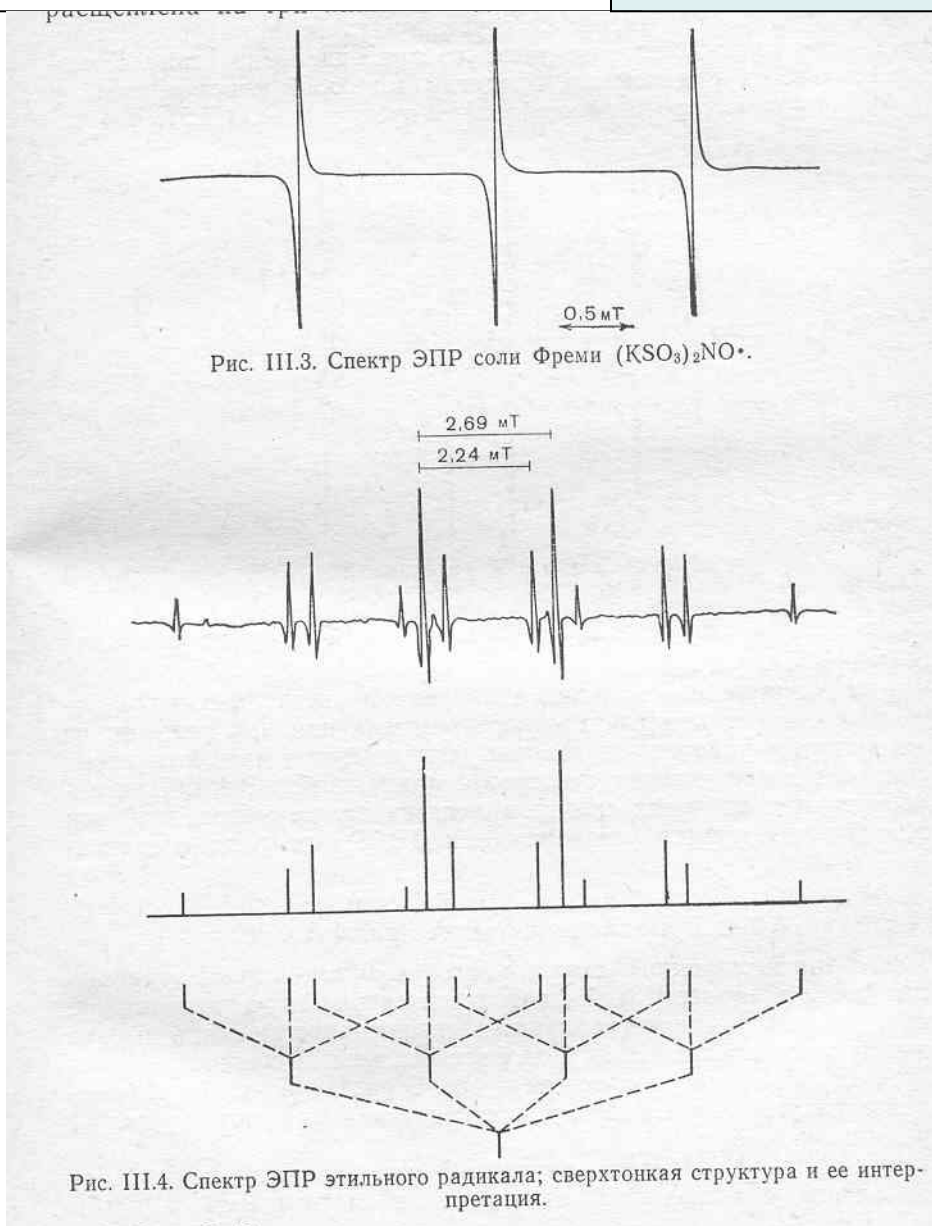
• Радикалы: строение

S Z Vatsadze's lectures

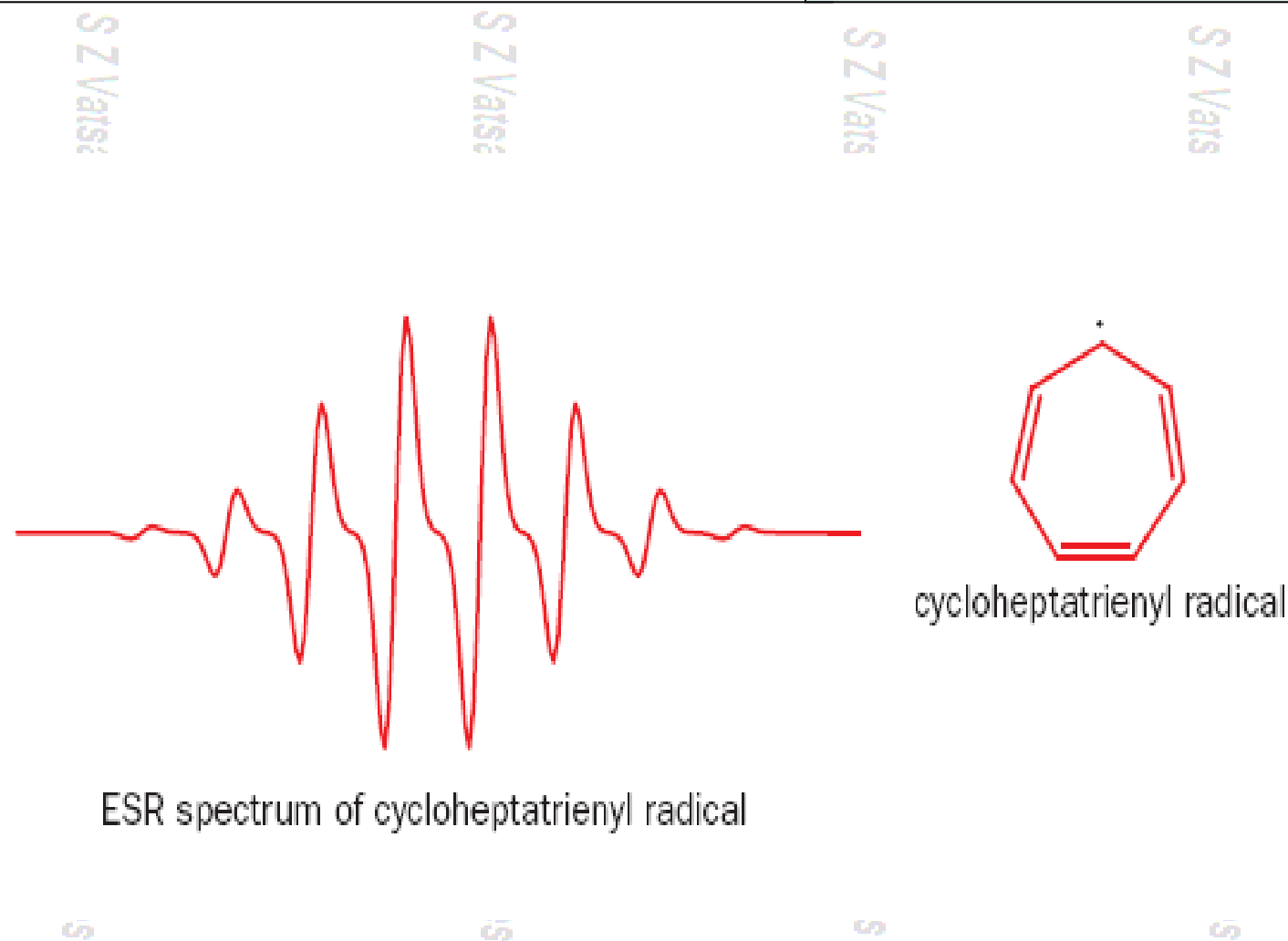
S Z Vatsadze's lectures

S Z Vatsadze's lectures

S Z Vatsadze's lectures



- Радикалы: строение



- Образование радикалов

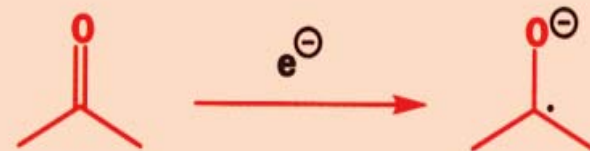
- Основные методы образования радикалов

Радикалы из молекул со спаренными электронами:

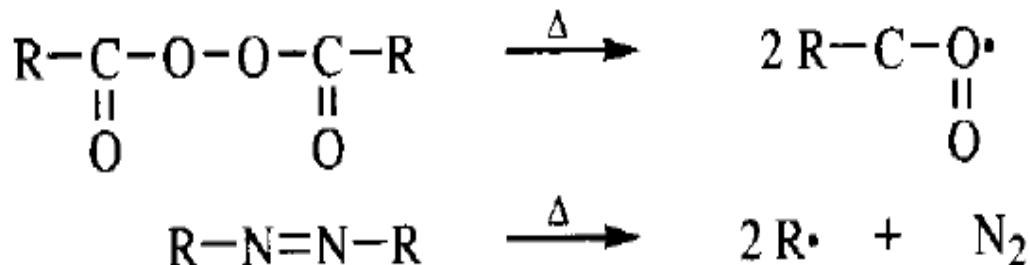
- гомолиз слабых σ -связей
- перенос электрона: восстановление (присоединение электрона) и т. п.

Радикалы из других радикалов:

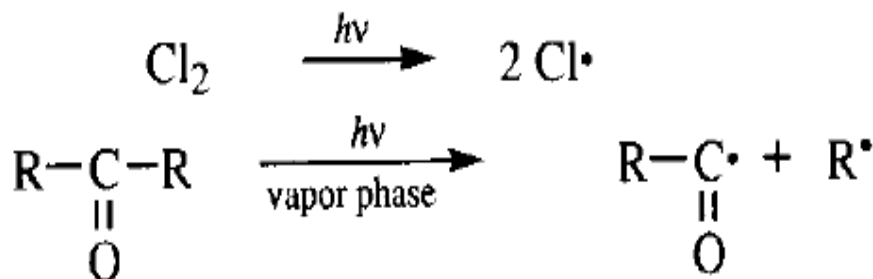
- замещение (отрыв)
- присоединение
- элиминирование (гомолиз)



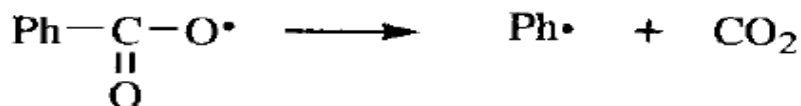
1. Термический распад предшественника



2. Фотохимический распад



3. Из других радикалов



- Что такое гомолиз

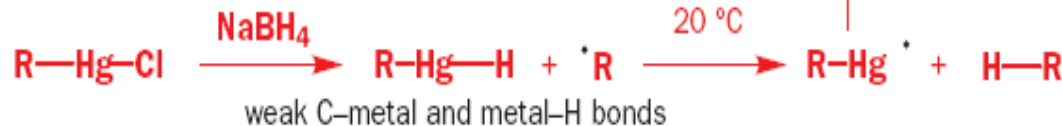
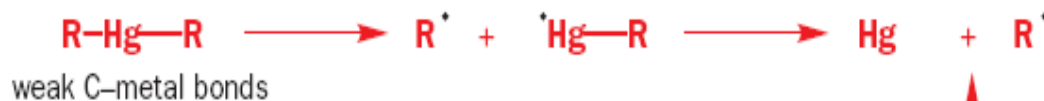
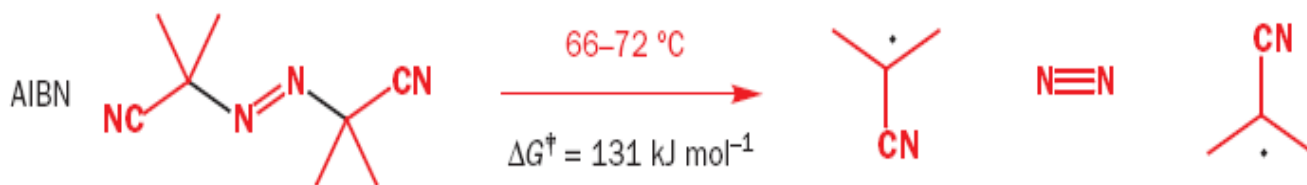
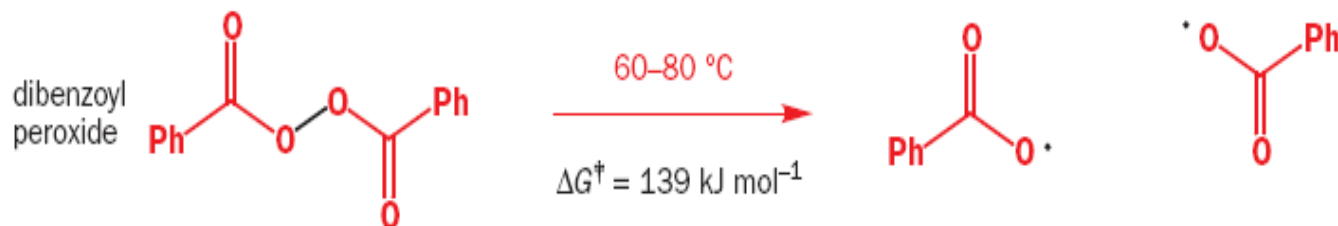
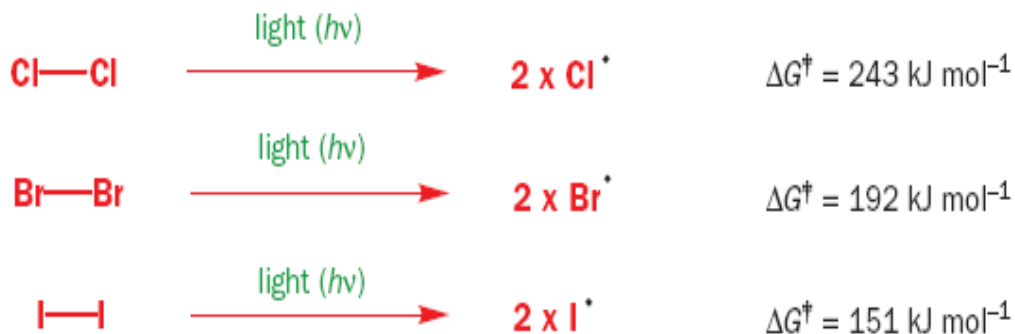
Гомолизом называют процесс разрыва связи, при котором каждый из атомов разрывающейся связи получает по одному неспаренному электрону.

Продуктами гомолиза являются **радикалы**, которые могут быть атомами или молекулами и которые содержат неспаренные электроны.

• Радикалы: генерация

S Z Vaisadze's lectures

S Z Vaisadze's lectures



ctures

- Основные реакции радикалов

• Три возможности

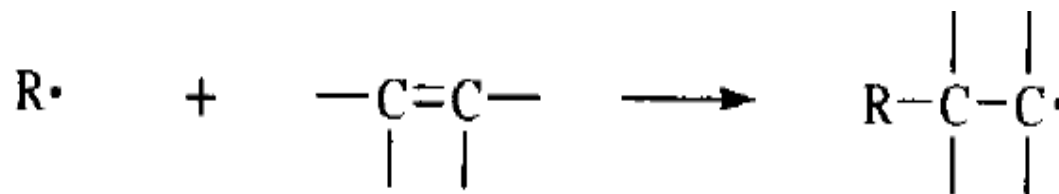
- Радикал + радикал \rightarrow молекула со спаренными электронами
- Радикал + молекула со спаренными электронами \rightarrow новый радикал + новая молекула со спаренными электронами
- Радикал \rightarrow новый радикал + молекула со спаренными электронами

- Радикалы: основные реакции

1. Захват атома или группы атомов, обычно, водород:



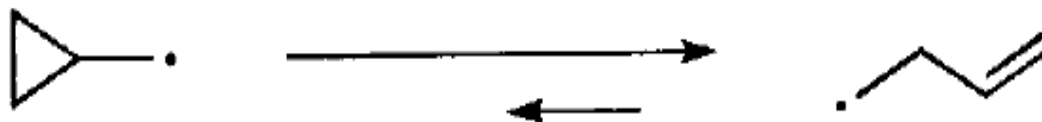
2. Присоединение к кратной связи, ароматической системе:



3. Распад (см. выше)

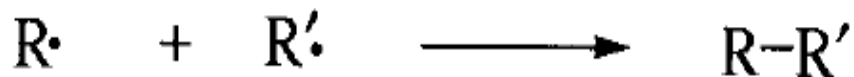


4. Перегруппировки:



- Радикалы: основные реакции

Гибель радикалов



Кроме этого, радикалы можно окислить в **карбокатионы** или восстановить в **карбанионы** (особенно актуально для стабилизированных бензильных систем)

S Z Vatsadze's lectures

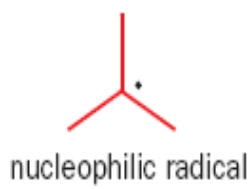


S Z Vatsadze's

Umpolung

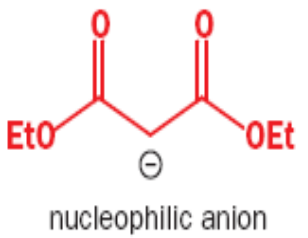


S Z Vatsadze's

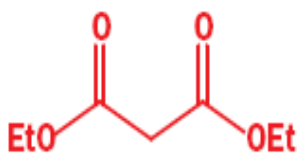


S Z Vatsadze's lectures

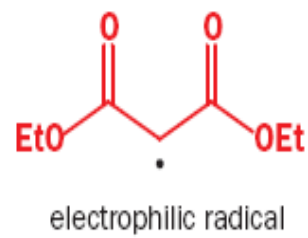
S Z Vatsadze's lectures



S Z I



S Z V



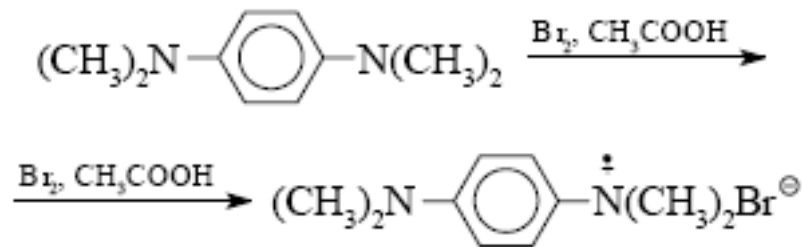
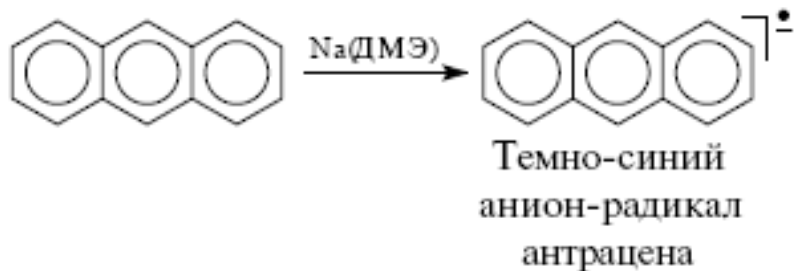
S Z Vatsadze's lectures

• Ион-радикалы

Немного из истории

Анион-радикалы

Катион-радикалы

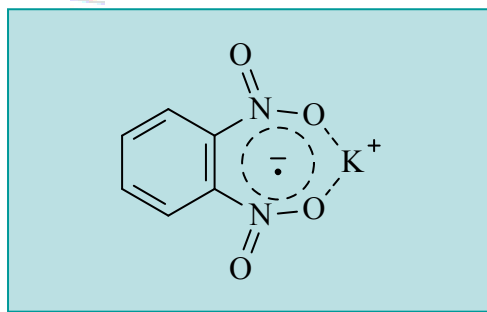
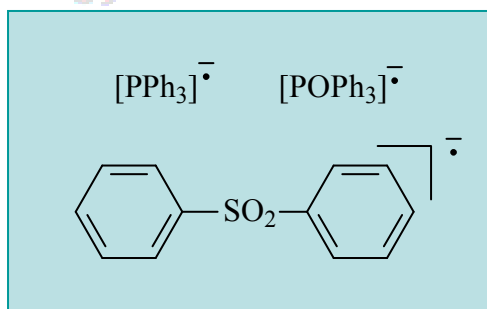
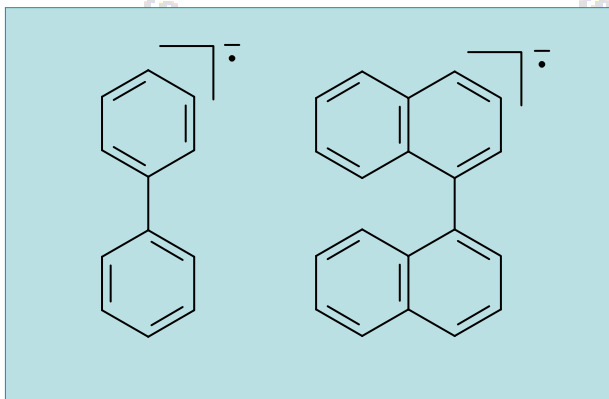


1867г.
П.Э.М. Бертло,
В. Шленк

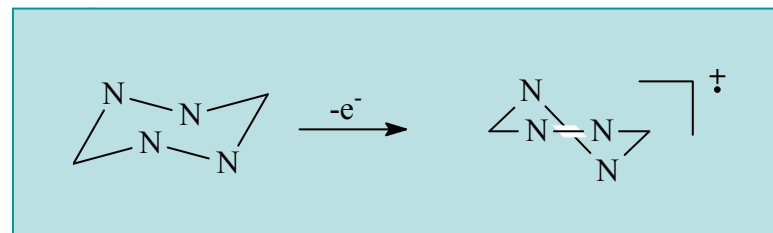
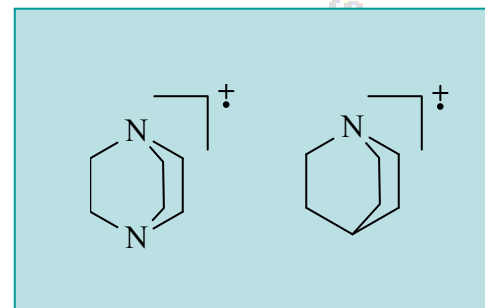
1889г.
“синий Вюрстер”

Устойчивость. Методы стабилизации.

Анион-радикалы

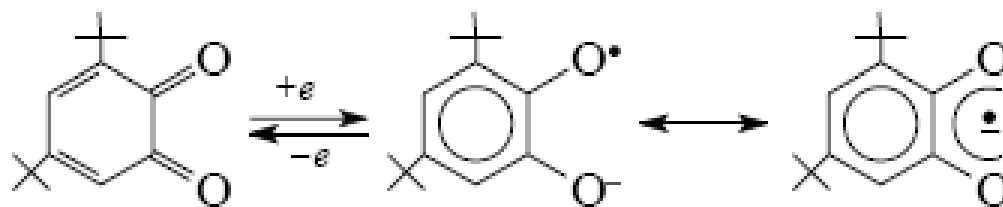
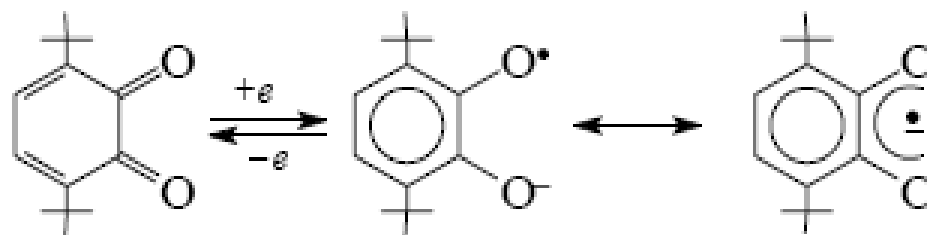


Катион-радикалы

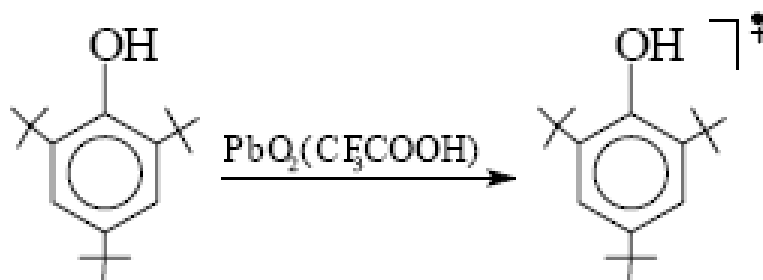


• Ион-радикалы

S Z Vatsadze's lectures

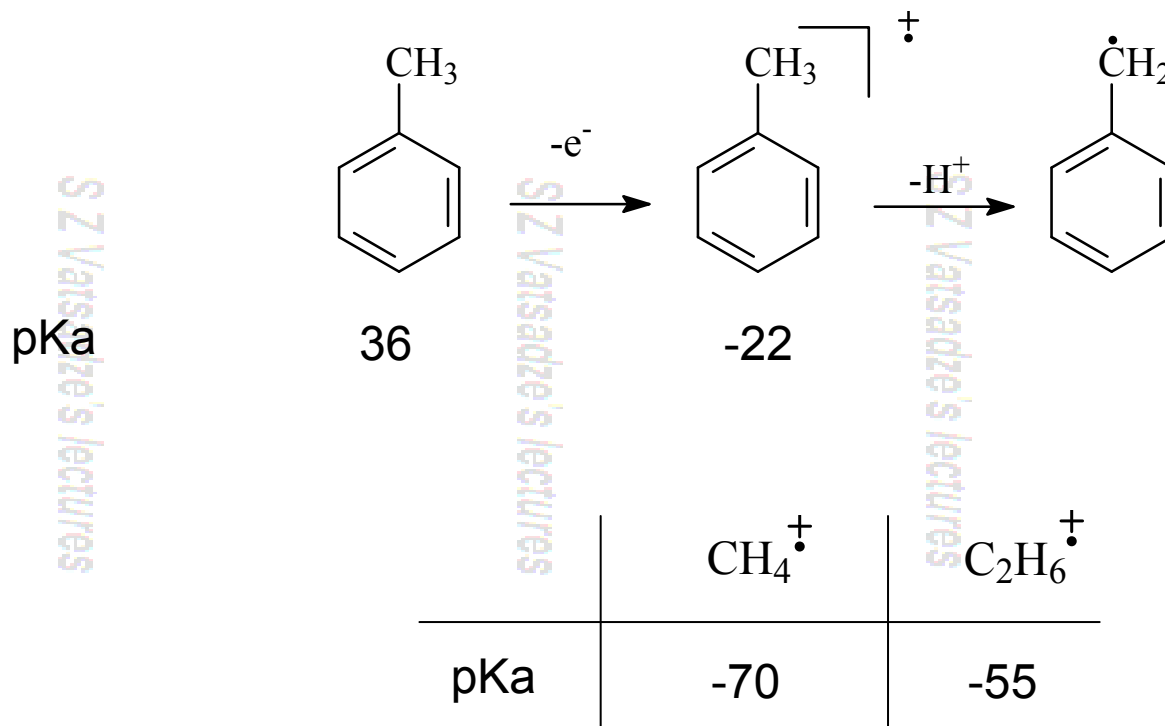
3,5-ди-трет.-бутил-
o-бензохинон3,6-ди-трет.-бутил-
o-бензохинон

S Z Vatsadze's lectures



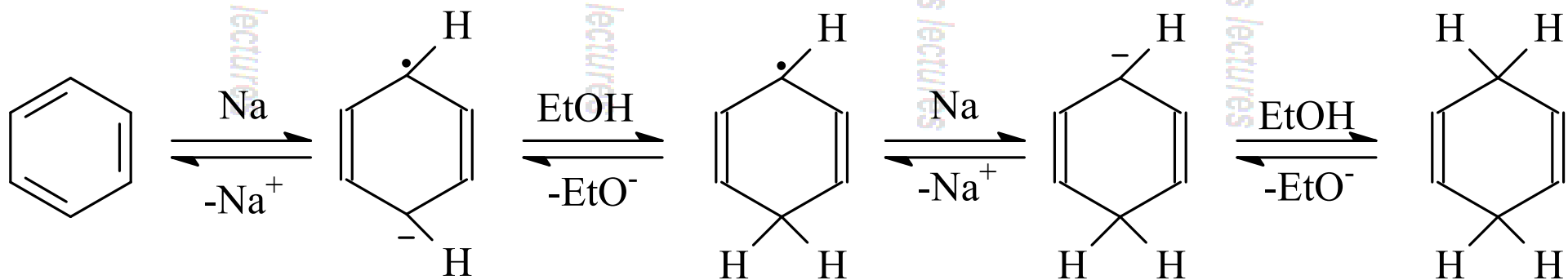
S Z Vatsadze's lectures

Катион-радикалы как сверхкислоты

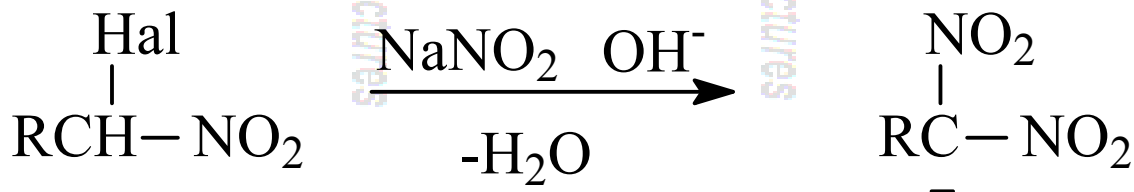


• Ион-радикалы

Восстановление по Берчу

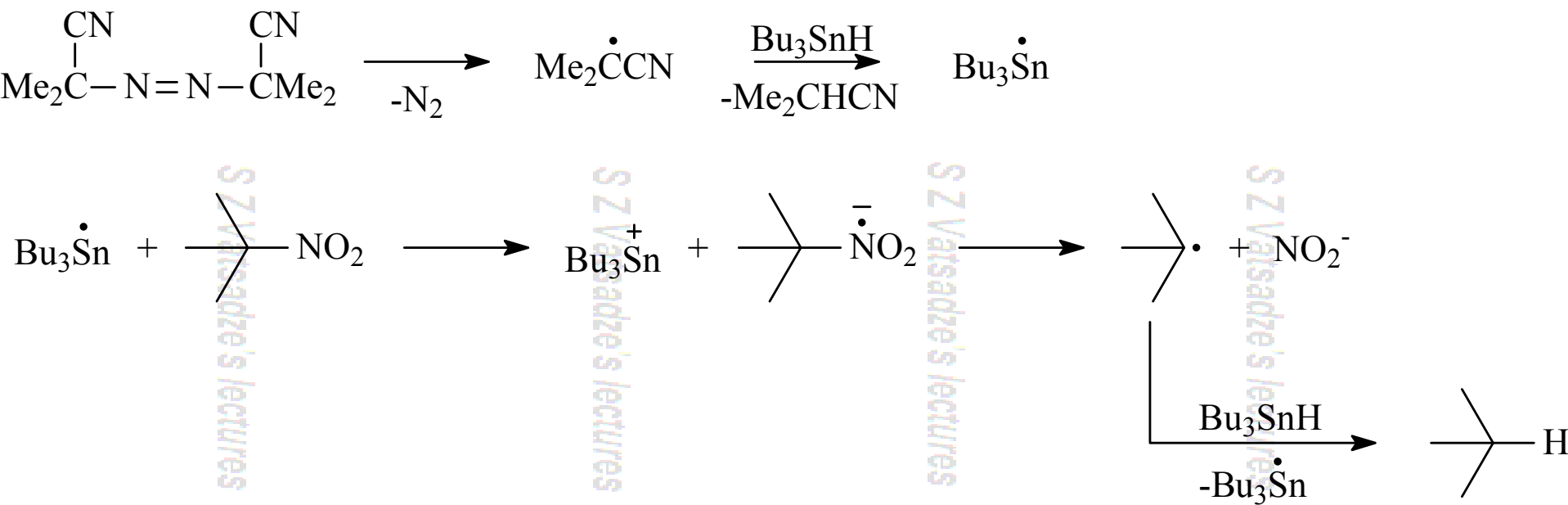


Реакция Тер-Меера



• Ион-радикалы

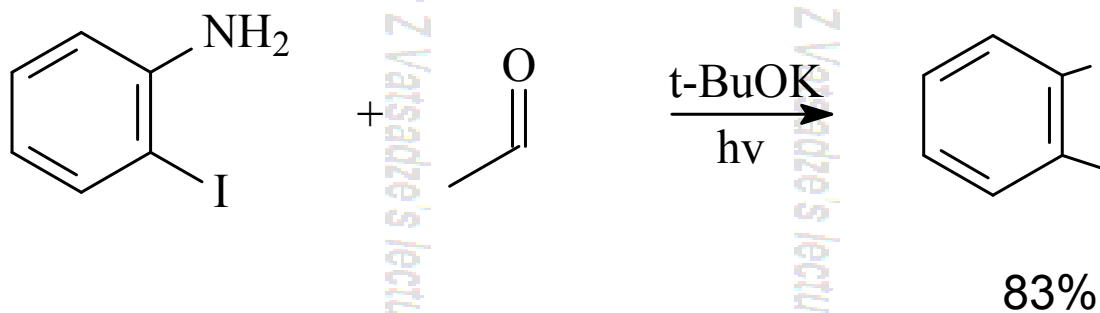
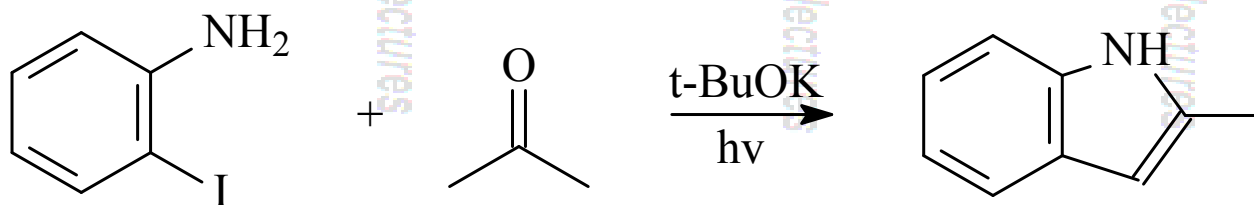
Прямое замещение нитрогруппы на кислород



80%

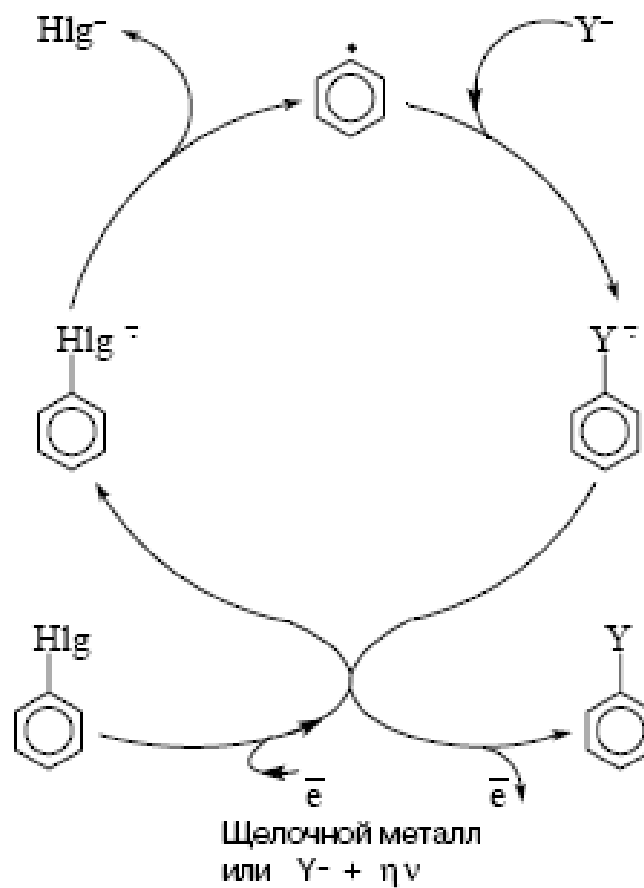
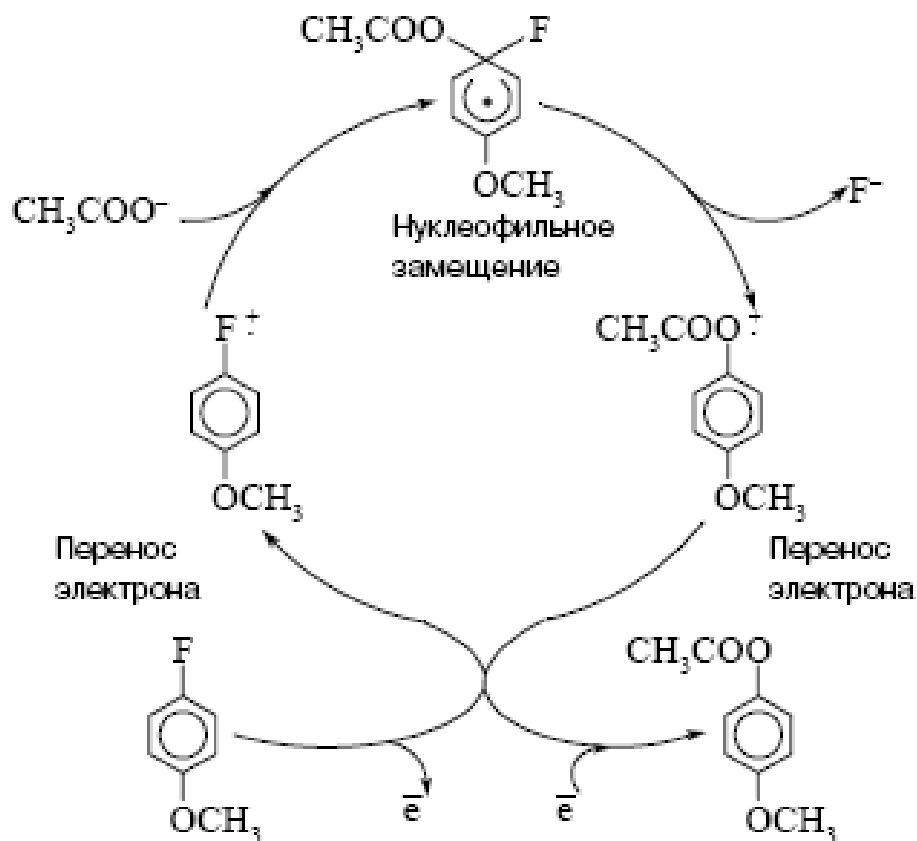
• Ион-радикалы

Синтез конденсированных бензогетероциклов
Внутримолекулярной циклизацией ион-радикального типа



• Ион-радикалы

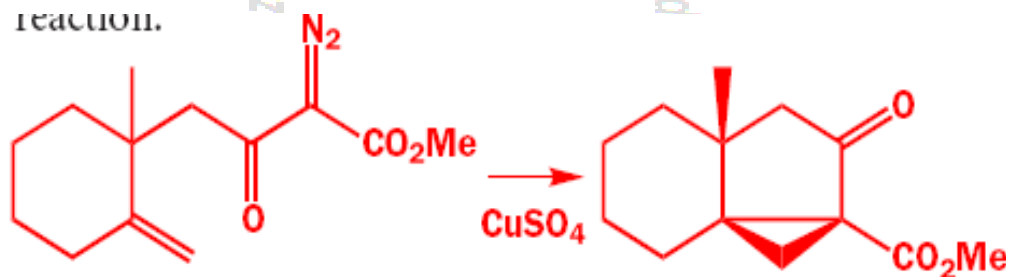
Активация галогенирилов путем одноэлектронного переноса



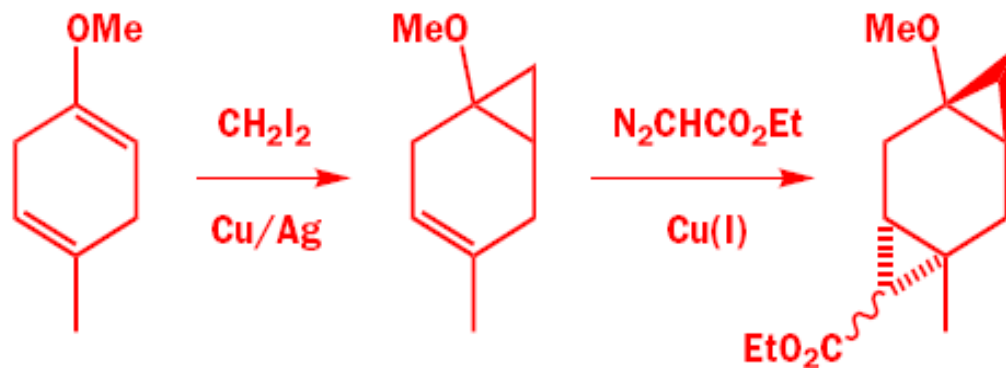
Y = NR₂, C(CH₃)₂R (R = CN, COR' и др.),
 CN, ER_n (E = Ge, Sn, P, S, Se, Te, Si, As, Sb, ...)

• Д/З

Д/З. Предложите механизм и объясните стереохимию:

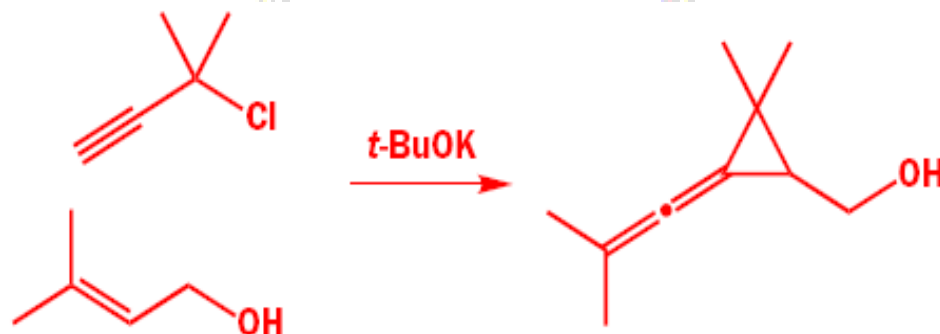


Д/З. Объясните стереохимию:

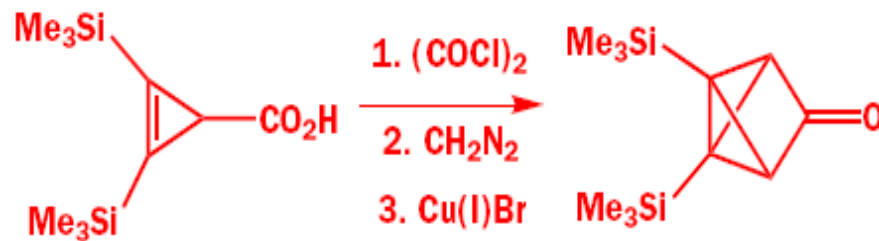


• Д/З

Д/З. Предложите механизм:

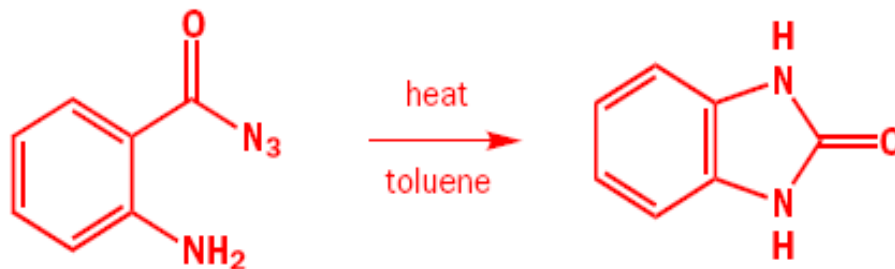


Д/З. Предложите механизм:



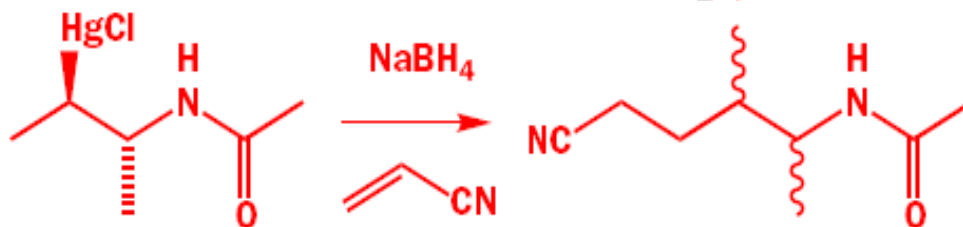
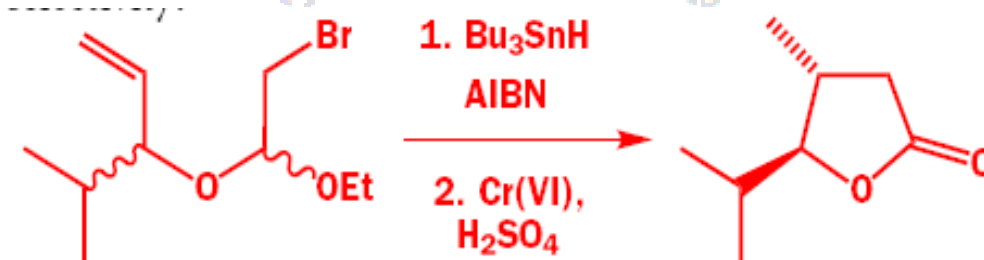
• Д/З

Д/З. Предложите механизм:



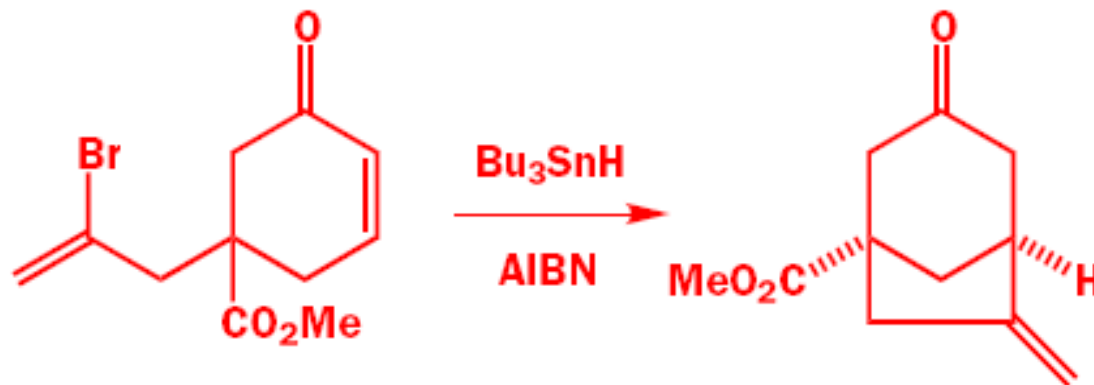
• Радикалы: Д/З

Предложите механизмы, объясняющие наблюдаемую стереохимию реакций:

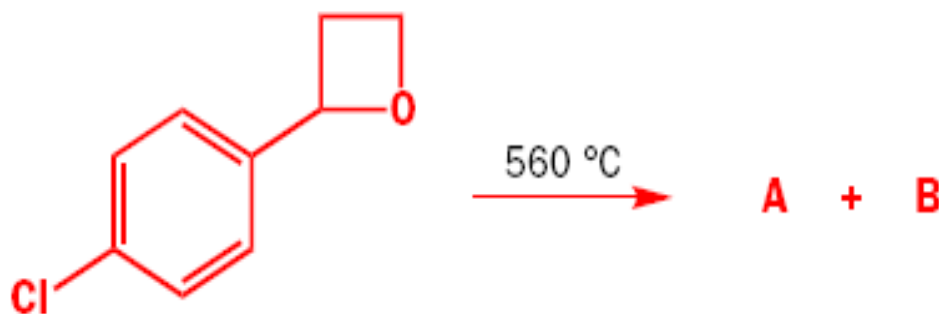


- Радикалы: Д/З

Предложите механизм, объясняющий наблюдаемую стереохимию реакций:



Предложите строение и схему образования продуктов А и В:



A has IR 1640 cm^{-1} ; m/z 138 (100%), 140 (33%); δ_{H} 7.1 p.p.m. (4H, s), 6.5 p.p.m. (1H, dd, J 17, 11 Hz), 5.5 p.p.m. (1H, dd, J 17, 2 Hz), and 5.1 p.p.m. (1H, dd, J 11, 2 Hz).

B has IR 1700 cm^{-1} ; m/z 111 (45%), 113 (15%), 139 (60%), 140 (100%), 141 (20%), and 142 (33%); δ_{H} 9.9 p.p.m. (1H, s), 7.75 p.p.m. (2H, d, J 9 Hz), and 7.43 (p.p.m. 2H, d, J 9 Hz).

• Радикалы: Д/З

Реакция Бородина-Хундиккера ускоряется светом.



При проведении реакции в хлористом метиле наряду с другими продуктами образуется дихлорбромметан. При взаимодействии бензоата серебра с бромом в CCl_4 среди продуктов реакции находят хлорбензол и трихлорбромметан. Предложите механизм реакции.

Присоединение брома к 3,3,3-трихлорпропену в уксусной кислоте дает только один дибромид. Если же реакция ведется в неполярном растворителе в присутствии перекисей или при облучении, то образуется смесь двух изомерных дибромидов. Чем это объясняется? Каково строение образующихся дибромидов.