
ИНТЕРМЕДИАТЫ

ОРГАНИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

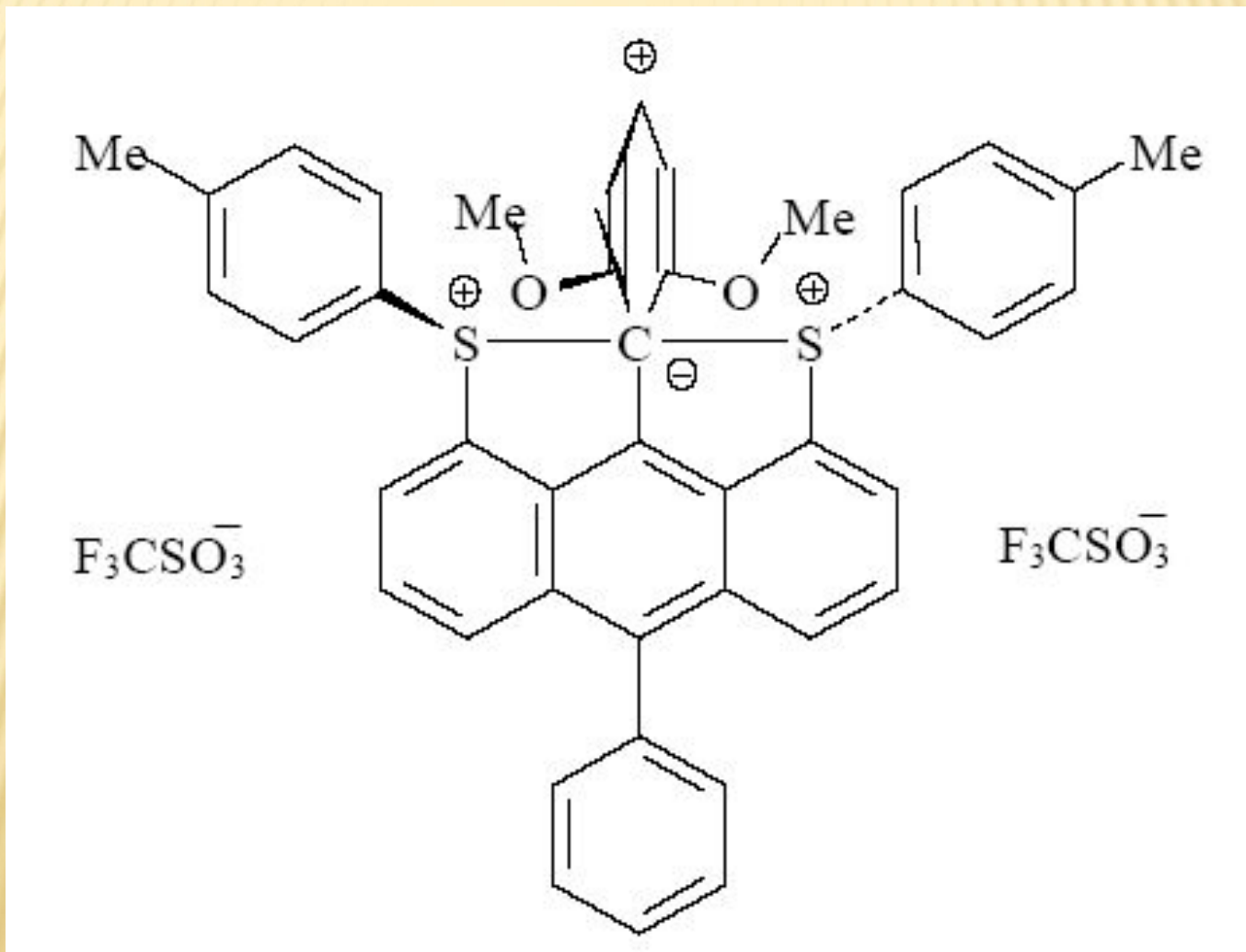
**ЕВГЕНИЙ ШВАРЦ «СКАЗКА О
ПОТЕРЯННОМ ВРЕМЕНИ»:**

**«... ТЫ ПОМНИ: ЧЕЛОВЕК,
КОТОРЫЙ ПОНАПРАСНУ ТЕРЯЕТ
ВРЕМЯ, САМ НЕ ЗАМЕЧАЕТ, КАК
СТАРЕЕТ»**

В ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ
ИЗВЕСТНО НЕСКОЛЬКО ТИПОВ
ЧАСТИЦ, В КОТОРЫХ
**ВАЛЕНТНОСТЬ АТОМА
УГЛЕРОДА ОТЛИЧНА ОТ
ЧЕТЫРЕХ**

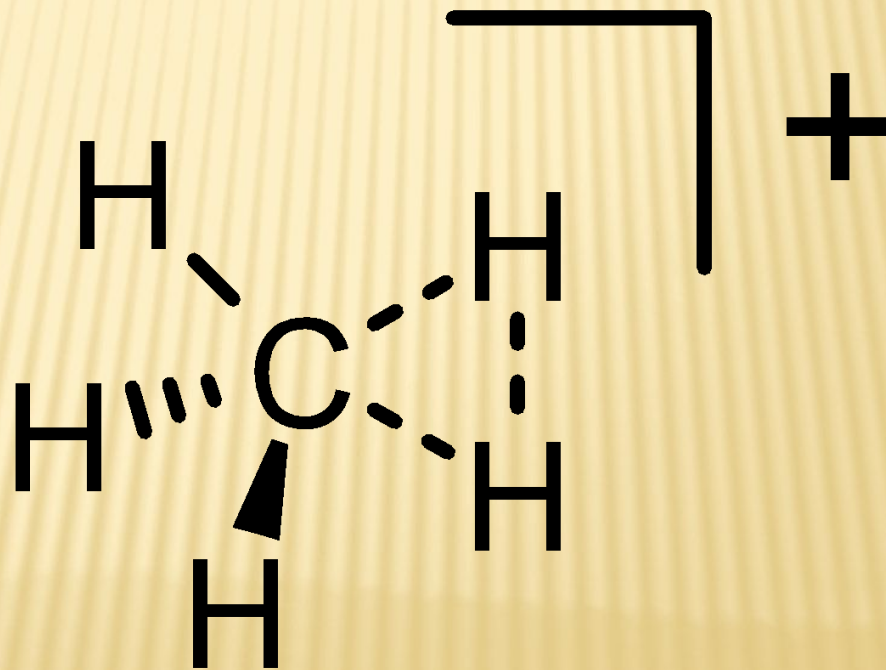
ОБЫЧНО ЭТО
КОРОТКОЖИВУЩИЕ ЧАСТИЦЫ,
СУЩЕСТВУЮЩИЕ ТОЛЬКО В
ВИДЕ **ИНТЕРМЕДИАТОВ**,
КОТОРЫЕ ПРЕТЕРПЕВАЮТ
БЫСТРОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ В
БОЛЕЕ УСТОЙЧИВЫЕ МОЛЕКУЛЫ
(НЕКОТОРЫЕ ИЗ НИХ
ОТЛИЧАЮТСЯ БОЛЬШЕЙ
УСТОЙЧИВОСТЬЮ, И ИХ
УДАЕТСЯ ВЫДЕЛИТЬ)

МОЛЕКУЛЫ С ПЕНТАКООРДИНИРОВАННЫМ АТОМОМ УГЛЕРОДА



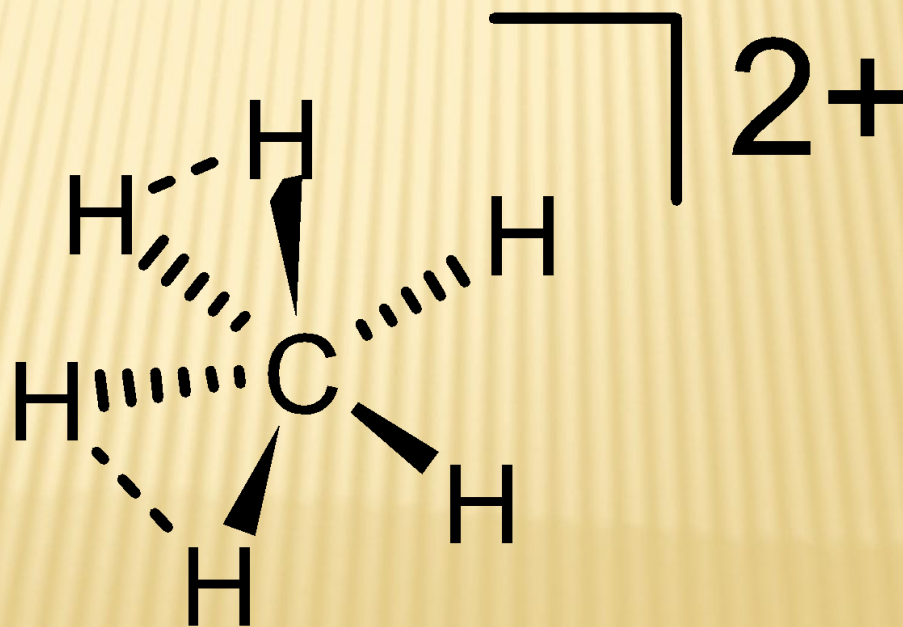
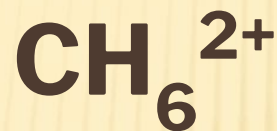
ЧАСТИЦЫ С ГИПЕР- КООРДИНИРОВАННЫМ УГЛЕРОДОМ

- Катион метония: CH_5^+



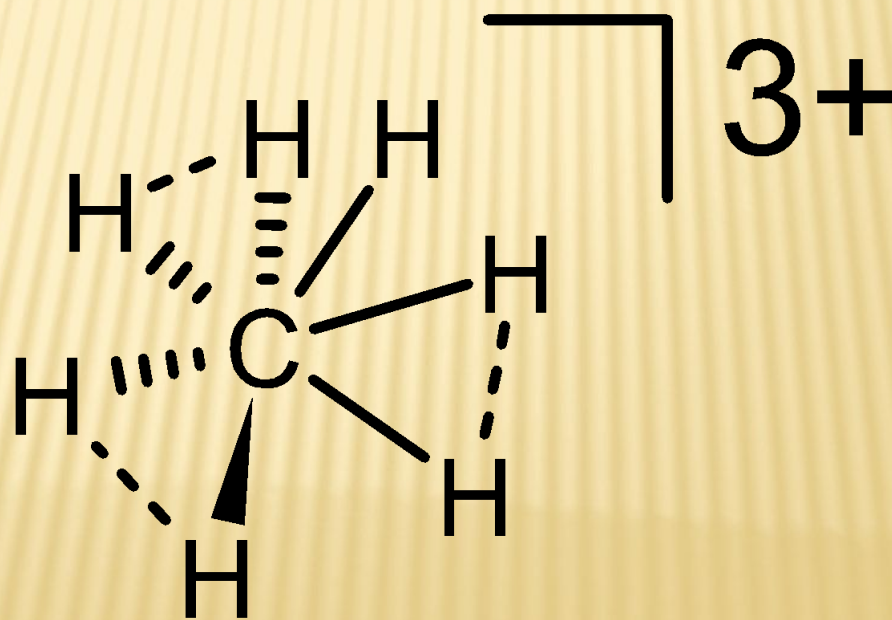
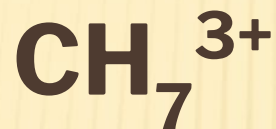
ЧАСТИЦЫ С ГИПЕР- КООРДИНИРОВАННЫМ УГЛЕРОДОМ

Дипротонированная молекула метана:



ЧАСТИЦЫ С ГИПЕР- КООРДИНИРОВАННЫМ УГЛЕРОДОМ

Трипротонированная молекула метана:



КЛАССИФИКАЦИЯ ИНТЕРМЕДИАТОВ

- ▣ *Радикалы*
- ▣ *Карбокатионы*
- ▣ *Карбанионы*
- ▣ *Карбены*
- ▣ *Нитрены*
- ▣ *Арины*

КАРБКАТИОНЫ

Карбкатионы – положительно заряженные частицы, у которых положительный заряд сосредоточен на атоме углерода



УСТОЙЧИВОСТЬ

КАРБКАТИОНОВ

- Они наиболее *устойчивы в растворах* (в некоторых случаях их удастся выделить в виде солей)

В полярных растворителях могут быть *свободными* (сольватированы)

В неполярных растворителях существуют в виде *ионных пар*, т.е. тесно связаны с отрицательным ИОНОМ

УСТОЙЧИВОСТЬ КАРБКАТИОНОВ

Уменьшается в ряду:

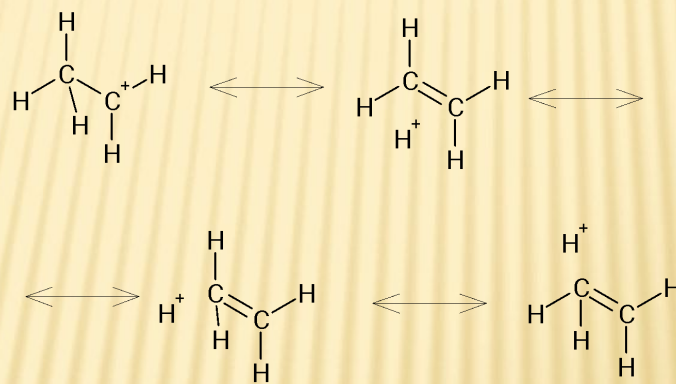


Известны *перегруппировки*
первичных и вторичных
карбкатионов в третичные

Объясняется

гиперконъюгацией или
эффектом поля

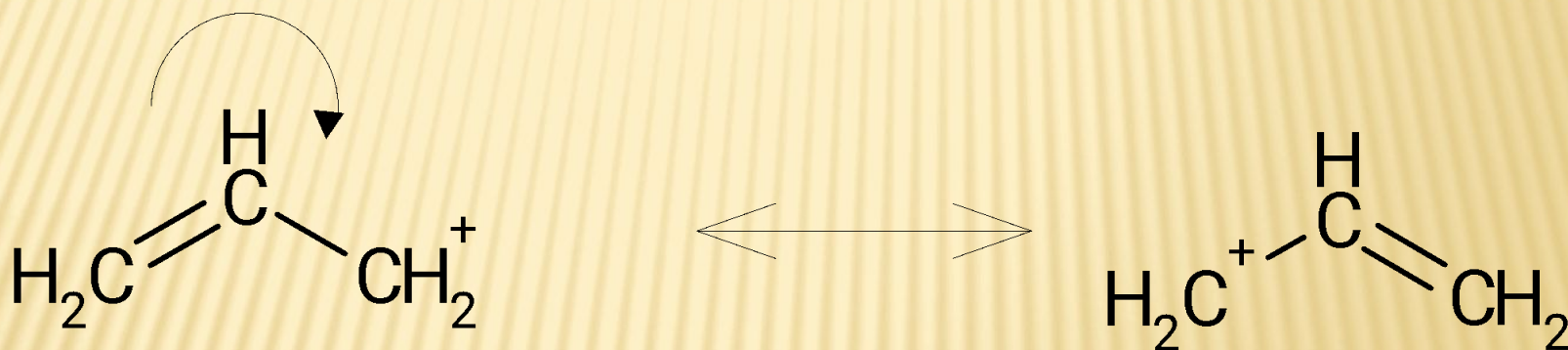
УСТОЙЧИВОСТЬ КАРБКАТИОНОВ



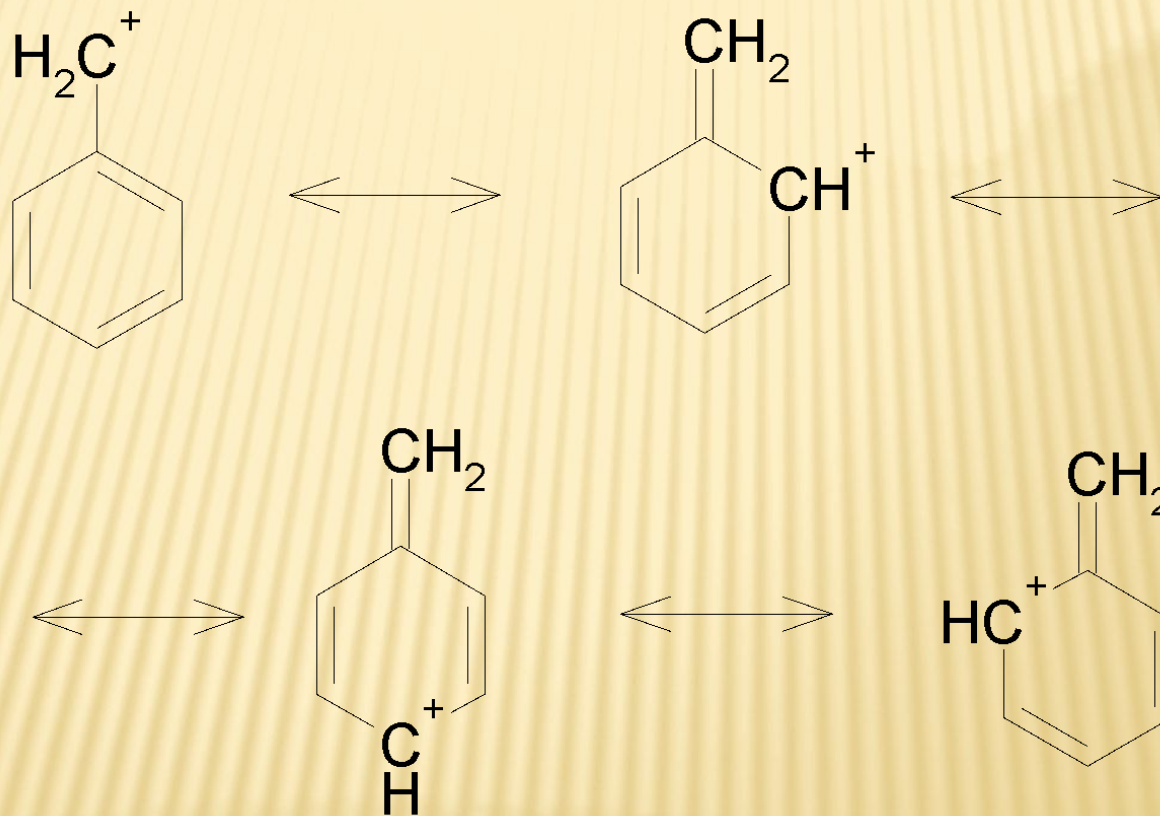
УСТОЙЧИВОСТЬ КАРБКАТИОНОВ

- ▣ **Сопряжение** с двойной **связью** повышает устойчивость системы вследствие увеличения делокализации заряда

АЛЛИЛЬНЫЙ КАТИОН



БЕНЗИЛЬНЫЙ КАРБАНИОН



УСТОЙЧИВОСТЬ КАРБКАТИОНОВ

- Трифенилметил- и дифенилметил-катионы были выделены в виде твердых солей
- $\text{Ph}_3\text{C}^+\text{BF}_4^-$ - продажный реактив

УСТОЙЧИВОСТЬ КАРБКАТИОНОВ

- Наличие в соседнем положении гетероатома повышает устойчивость карбокатионов
- $\text{MeOCH}_2^+ \text{BF}_6^-$ - устойчивое твердое вещество

ПРОСТРАНСТВЕННАЯ СТРУКТУРА КАРБКАТИОНОВ

sp^2 -гибридизация атома
углерода

Структура *плоская*

СПОСОБЫ ГЕНЕРАЦИИ КАРБКАТИОНОВ

- Прямая *ионизация*, при которой группа, связанная с атомом углерода, уходит вместе с электронной парой (процесс обратимый)



СПОСОБЫ ГЕНЕРАЦИИ КАРБКАТИОНОВ

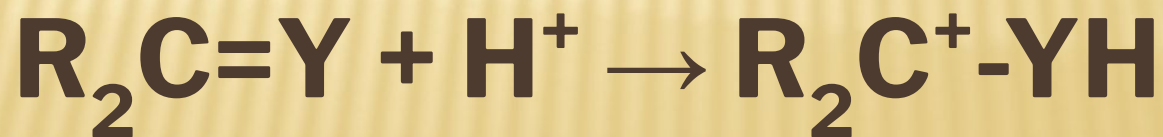
- Алканы образуют карбкатионы в суперкислотах за счет ***потери гидрид-иона*** (легче всего от третичного, труднее от первичного)

СПОСОБЫ ГЕНЕРАЦИИ КАРБКАТИОНОВ

- Растворы фторсульфоновой кислоты (**FSO_3H**) и пентафторида сурьмы (**SbF_5**) в **SO_2** или **SO_2ClF** являются самыми сильными из известных кислых растворов и называются ***суперкислотами***

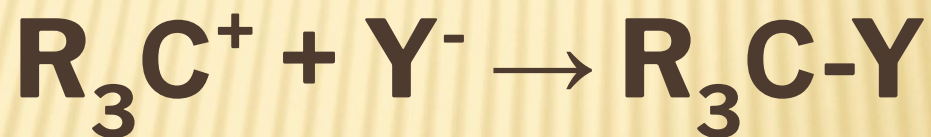
СПОСОБЫ ГЕНЕРАЦИИ КАРБКАТИОНОВ

- ▣ *Присоединение протона*
или другой положительно
заряженной частицы к одному
из атомов ненасыщенной
системы



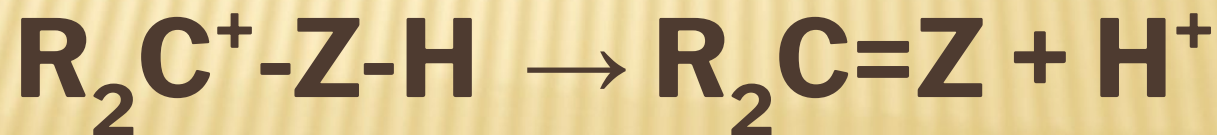
РЕАКЦИИ КАРБКАТИОНОВ

- Комбинация с частицей, имеющей электронную пару:



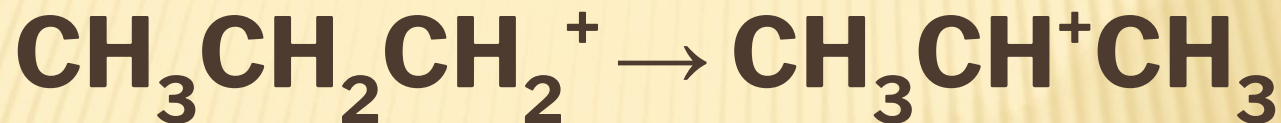
РЕАКЦИИ КАРБКРАТИОНОВ

- Потеря атомом, соседним с карбкатионным центром, протона или другого положительного иона:

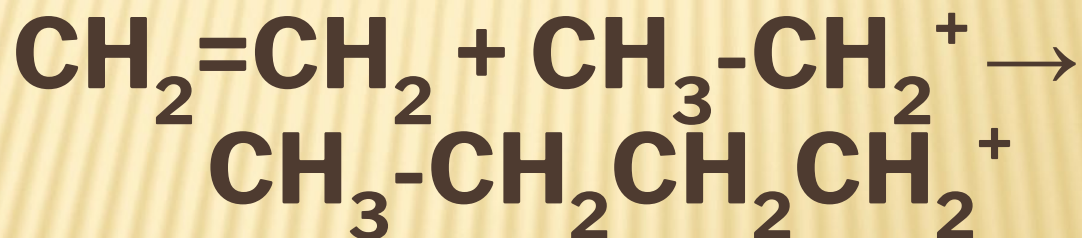


РЕАКЦИИ КАРБКАТИОНОВ

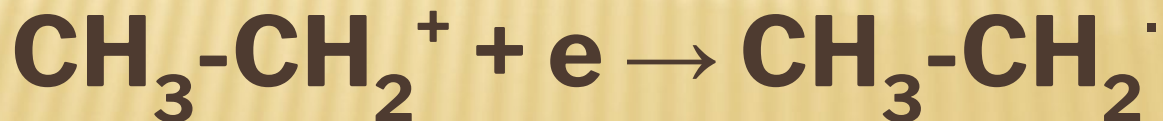
- Перегруппировка



- Присоединение по двойной СВЯЗИ



- Восстановление



КАРБАНИОНЫ

Карбанионы – отрицательно заряженные частицы, у которых заряд сосредоточен на атоме углерода

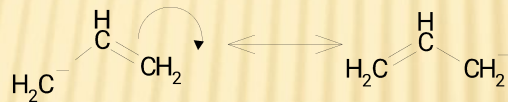


УСТОЙЧИВОСТЬ

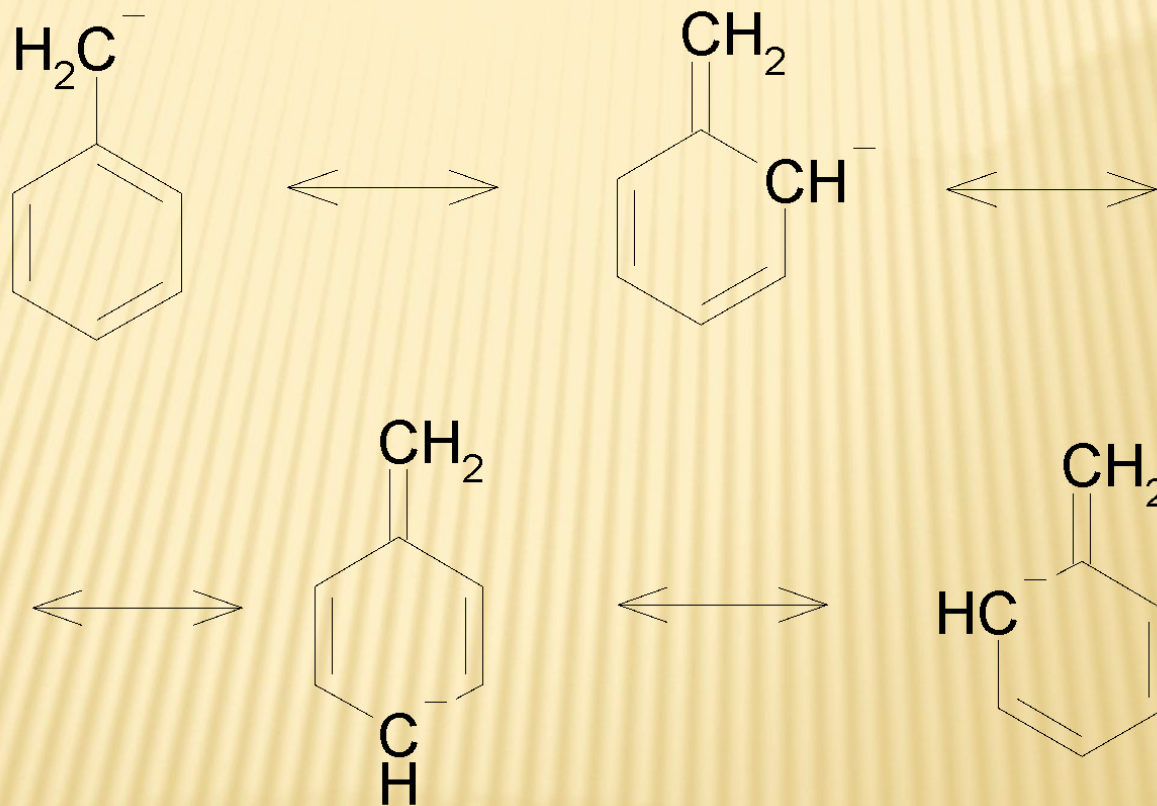
КАРБАНИОНОВ

- *Алкильные карбанионы очень не устойчивы в растворах*
- Устойчивость уменьшается в ряду: **фенил > винил > циклопропил > метил > > первичный > вторичный > третичный**

АЛЛИЛЬНЫЙ АНИОН



БЕНЗИЛЬНЫЙ КАРБАНИОН



УСТОЙЧИВОСТЬ КАРБАНИОНОВ

- Еще более устойчивы дифенилметил- и трифенилметил-анионы, которые сохраняются в растворах неопределенно долгое время при условии абсолютного отсутствия воды

УСТОЙЧИВОСТЬ КАРБАНИОНОВ



pK_a составляет **10.2**



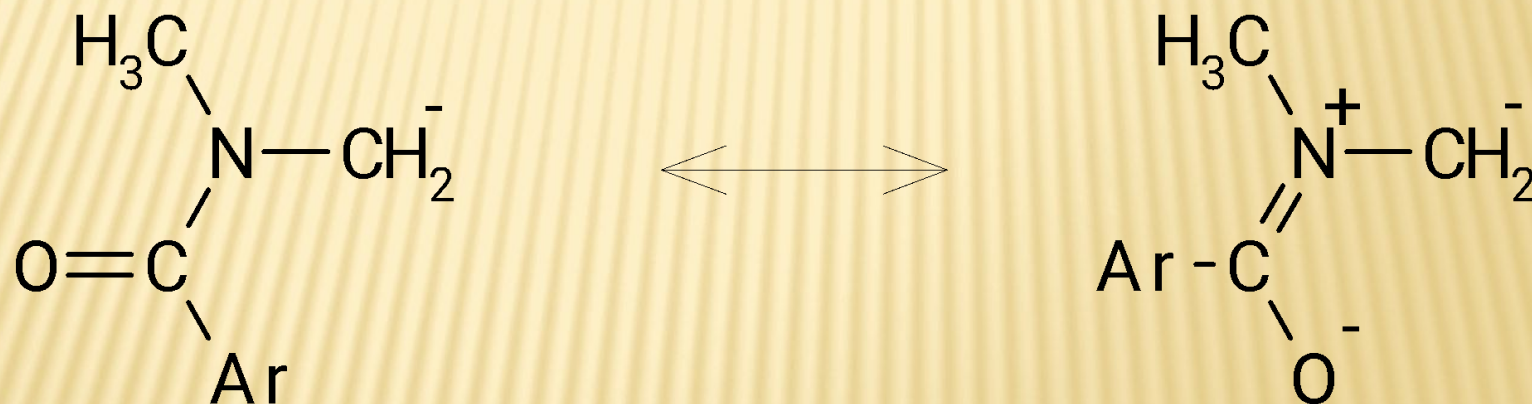
УСТОЙЧИВОСТЬ КАРБАНИОНОВ

- Стабилизирующий эффект функциональных групп в α -положении к карбанионному центру убывает в ряду:



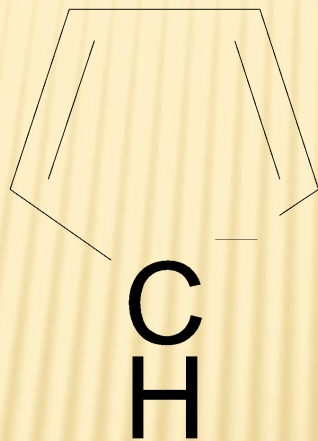
УСТОЙЧИВОСТЬ КАРБАНИОНОВ

□ Эффекты поля



УСТОЙЧИВОСТЬ КАРБАНИОНОВ

- Ароматический характер



ПРОСТРАНСТВЕННАЯ СТРУКТУРА КАРБАНИОНОВ

- ▣ sp^3 -гибридизация атома углерода
неподеленная электронная пара
занимает одну из вершин тетраэдра
(пирамидальная структура)
- ▣ sp^2 -гибридизация атома углерода
(стабилизация резонансом)
Структура плоская

СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ КАРБАНИОНОВ

- Отщепление протона

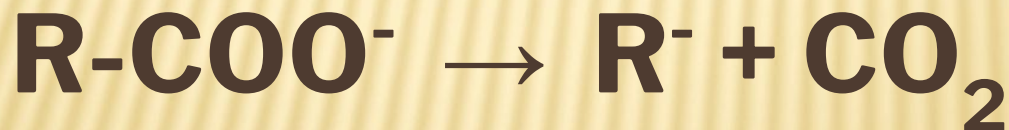


СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ КАРБАНИОНОВ

- Присоединение к С=C связи

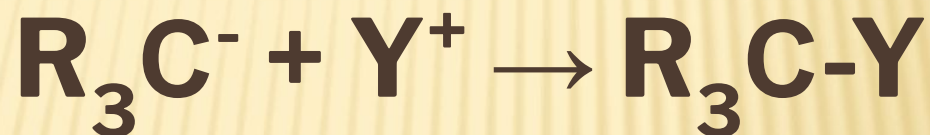


- Из анионов

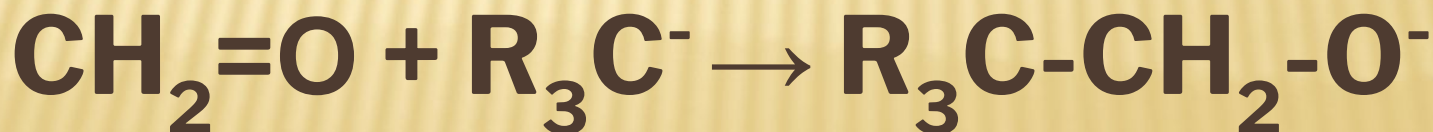


РЕАКЦИИ КАРБАНИОНОВ

- Комбинация с положительно заряженной частицей:



- Присоединение по двойным СВЯЗЯМ

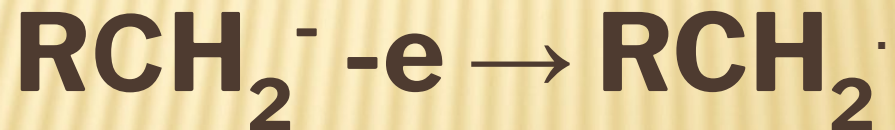


РЕАКЦИИ КАРБАНИОНОВ

- Перегруппировки



- Окисление



КАРБЕНЫ

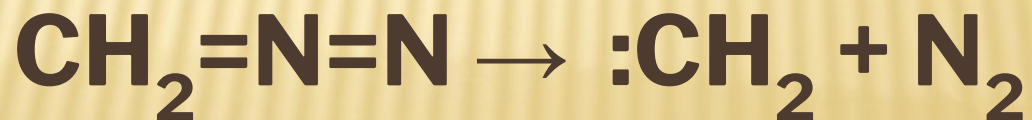
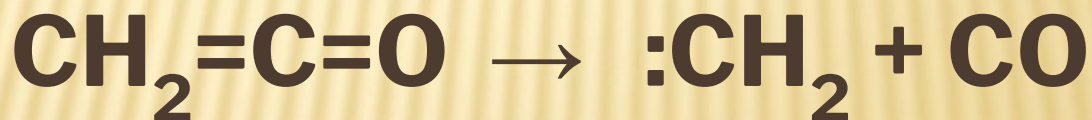
- Карбены - высокорреакционноспособные частицы, имеющие **два неспаренных электрона**
- Их удается получить только в матрицах при низких температурах
- **Карбен** - это метилен $\cdot\text{CH}_2\cdot$
- **Дихлоркарбен** $\cdot\text{CCl}_2\cdot$

СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ КАРБЕНОВ

- α -Элиминированием от углерода



- Распад соединений, содержащих определенные типы двойных связей



РЕАКЦИИ КАРБЕНОВ

- Присоединение к двойным СВЯЗЯМ

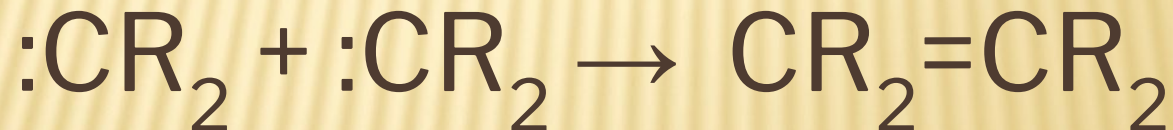


РЕАКЦИИ КАРБЕНОВ

- Внедрение по связи С-Н

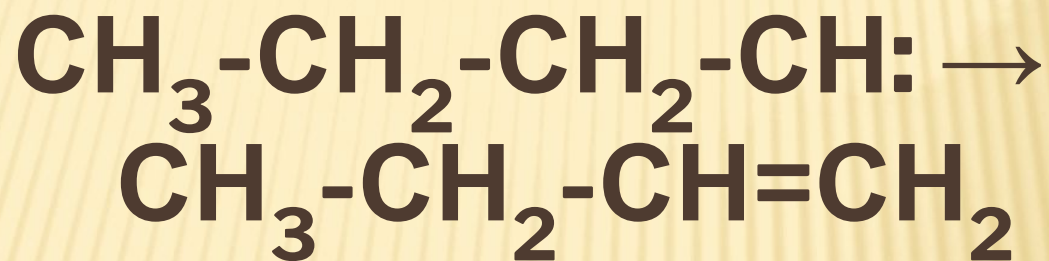


- Димеризация

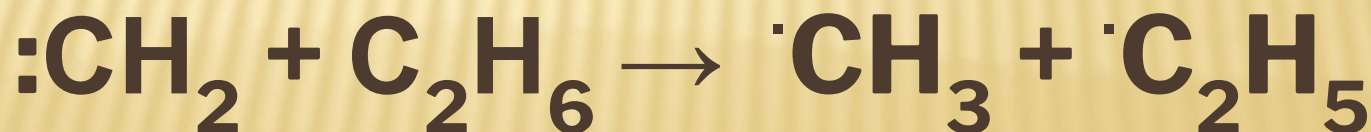


РЕАКЦИИ КАРБЕНОВ

- Перегруппировка



- Отрыв от молекулы атомов водорода



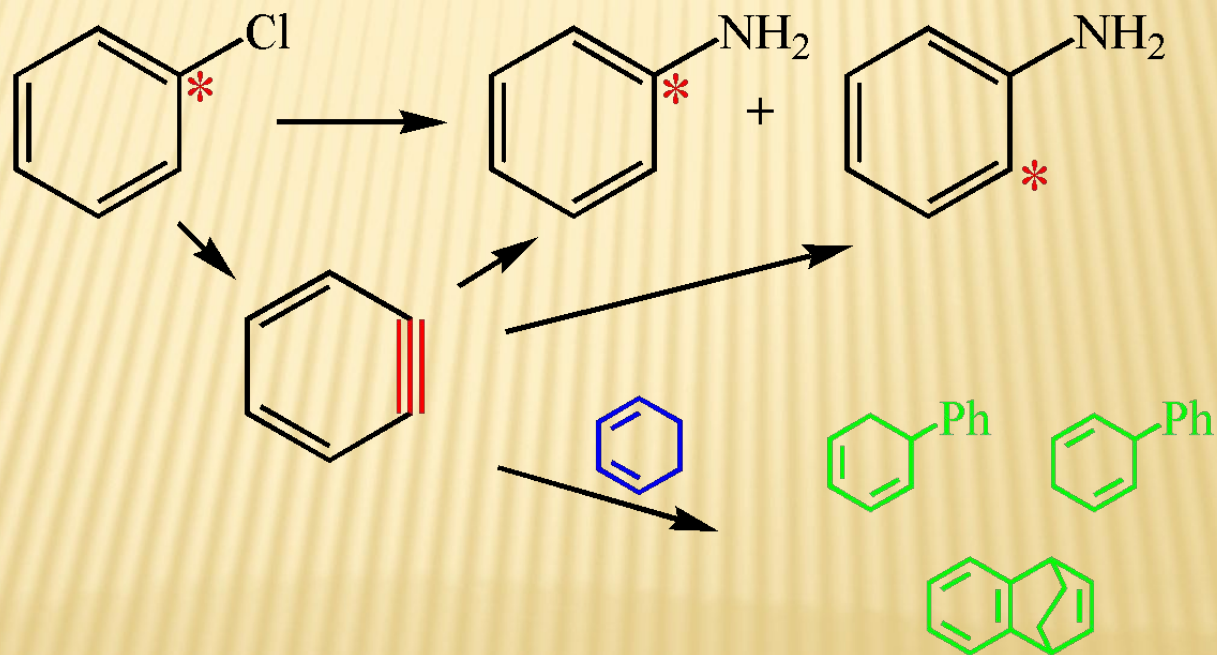
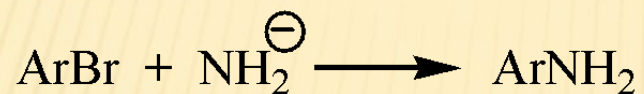
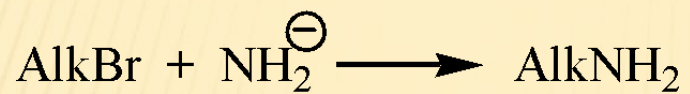
НИТРЕНЫ

- Аналоги карбенов
- Частицы одновалентного азота



- Получают *термическим* или *фотохимическим разложением* азидов

АРИНЫ



БЕЗ ТРУДА ...

