ИНТЕРМЕДИАТЫ

ОРГАНИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

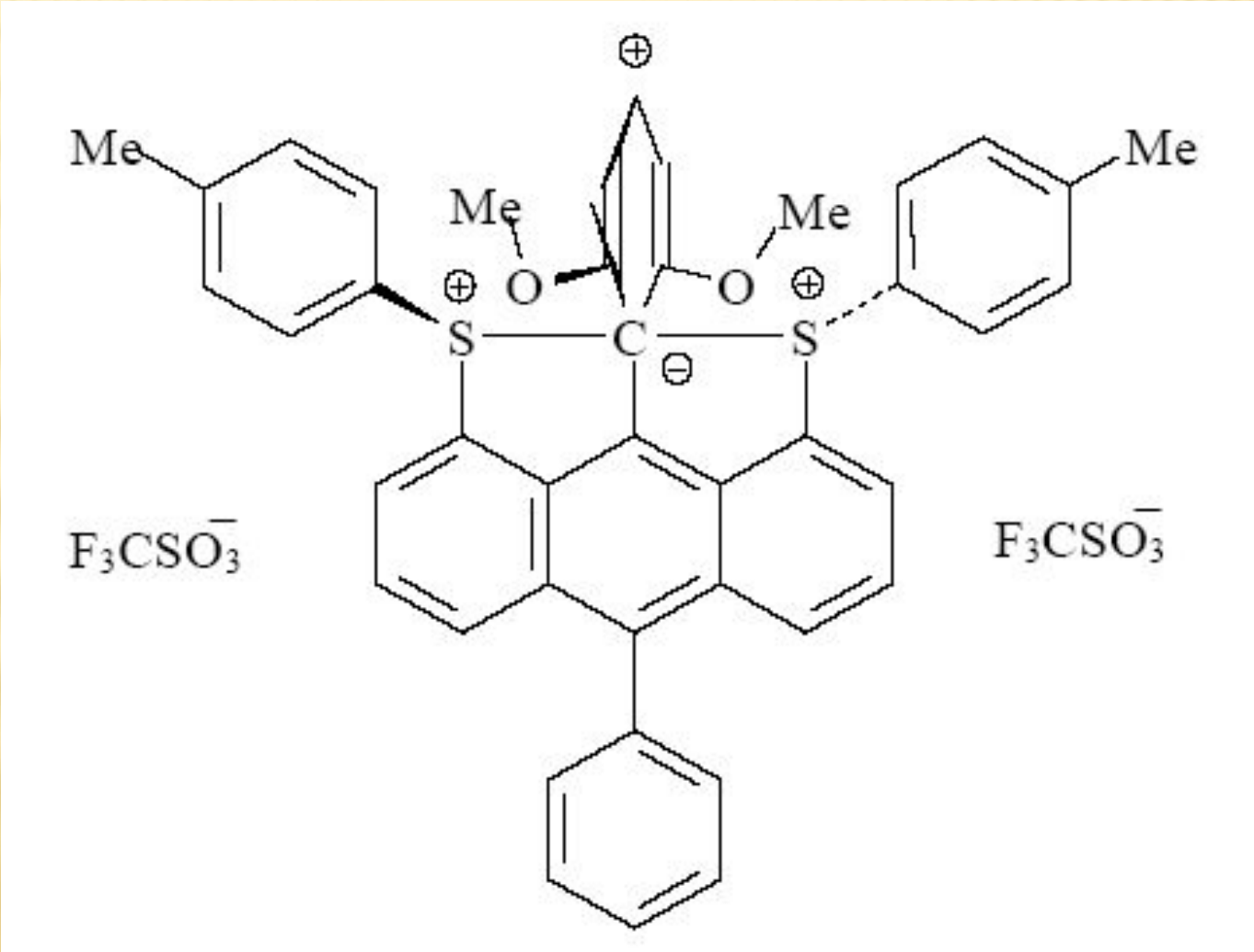
ЕВГЕНИЙ ШВАРЦ «СКАЗКА О ПОТЕРЯННОМ ВРЕМЕНИ»:

«… 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***

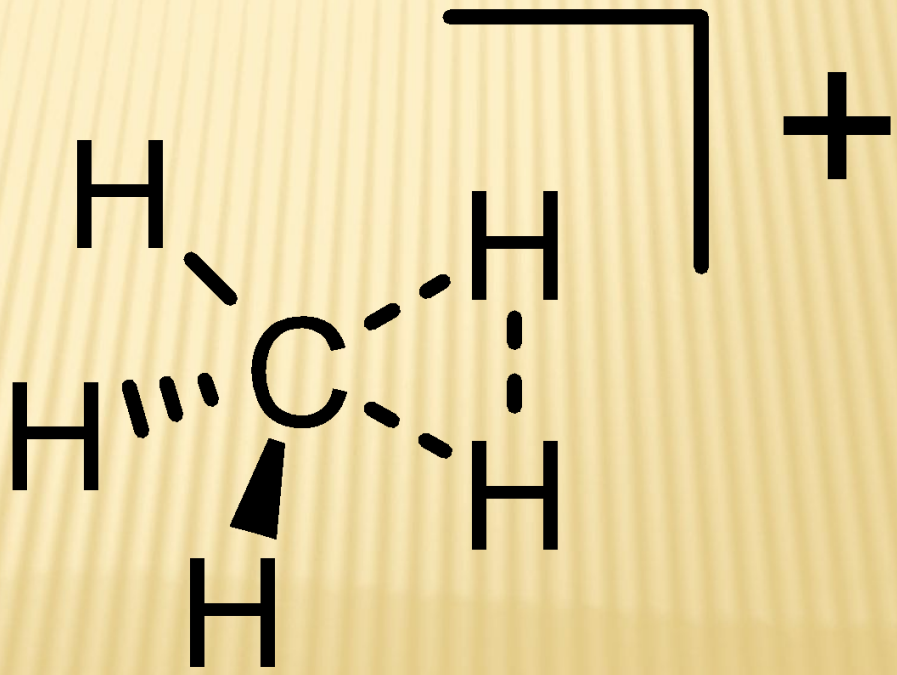
ОБЫЧНО ЭТО КОРОТКОЖИВУЩИЕ ЧАСТИЦЫ, СУЩЕСТВУЮЩИЕ ТОЛЬКО В ВИДЕ **ИНТЕРМЕДИАТОВ**, КОТОРЫЕ ПРЕТЕРПЕВАЮТ БЫСТРОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ В БОЛЕЕ УСТОЙЧИВЫЕ МОЛЕКУЛЫ (НЕКОТОРЫЕ ИЗ НИХ ОТЛИЧАЮТСЯ БОЛЬШЕЙ УСТОЙЧИВОСТЬЮ, И ИХ УДАЕТСЯ ВЫДЕЛИТЬ)

МОЛЕКУЛЫ С ПЕНТАКООРДИНИРО-ВАННЫМ АТОМОМ УГЛЕРОДА



ЧАСТИЦЫ С ГИПЕР-КООРДИНИРОВАННЫМ УГЛЕРОДОМ

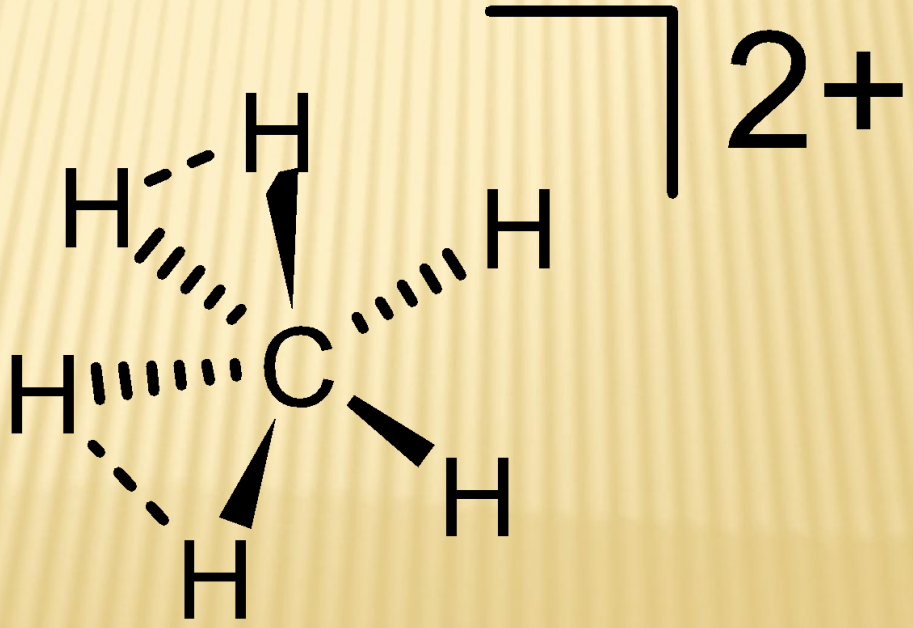
- Катион метония: **CH_5^+**



ЧАСТИЦЫ С ГИПЕР-КООРДИНИРОВАННЫМ УГЛЕРОДОМ

Дипротонированная молекула метана:

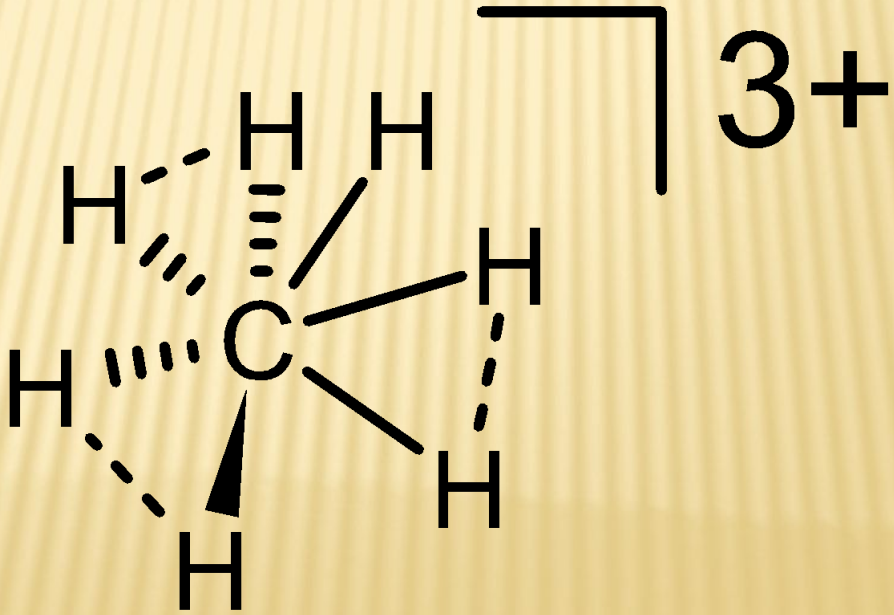
$$CH_6^{2+}$$



ЧАСТИЦЫ С ГИПЕР-КООРДИНИРОВАННЫМ УГЛЕРОДОМ

Трипротонированная молекула метана:

$$CH_7^{3+}$$



КЛАССИФИКАЦИЯ ИНТЕРМЕДИАТОВ

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

КАРБКАТИОНЫ

Карбкатионы – положительно заряженные частицы,

у которых положительный заряд сосредоточен

на атоме углерода

$$R_3C^+$$

УСТОЙЧИВОСТЬ КАРБКАТИОНОВ

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

В полярных растворителях могут быть ***свободными*** (сольватированы)

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

УСТОЙЧИВОСТЬ КАРБКАТИОНОВ

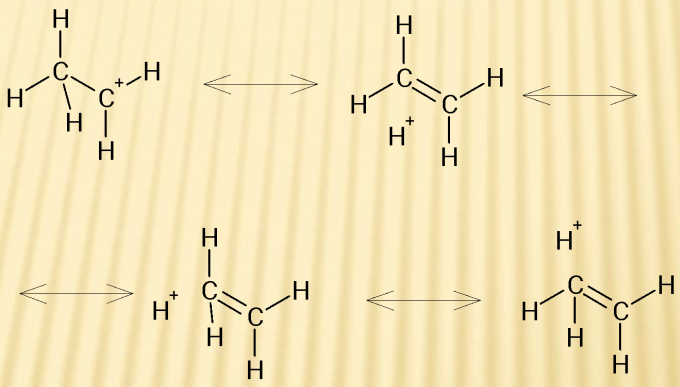
Уменьшается в ряду:

$$R_3C^+ > R_2HC^+ > RH_2C^+ > H_3C^+$$

Известны ***перегруппировки*** первичных и вторичных карбкатионов в третичные

Объясняется ***гиперконъюгацией*** или эффектом поля

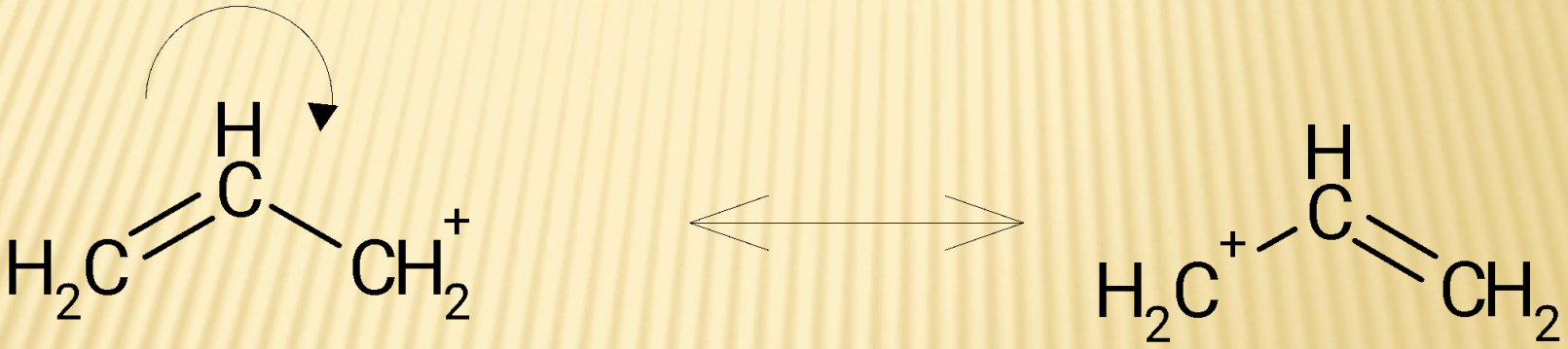
УСТОЙЧИВОСТЬ КАРБКАТИОНОВ



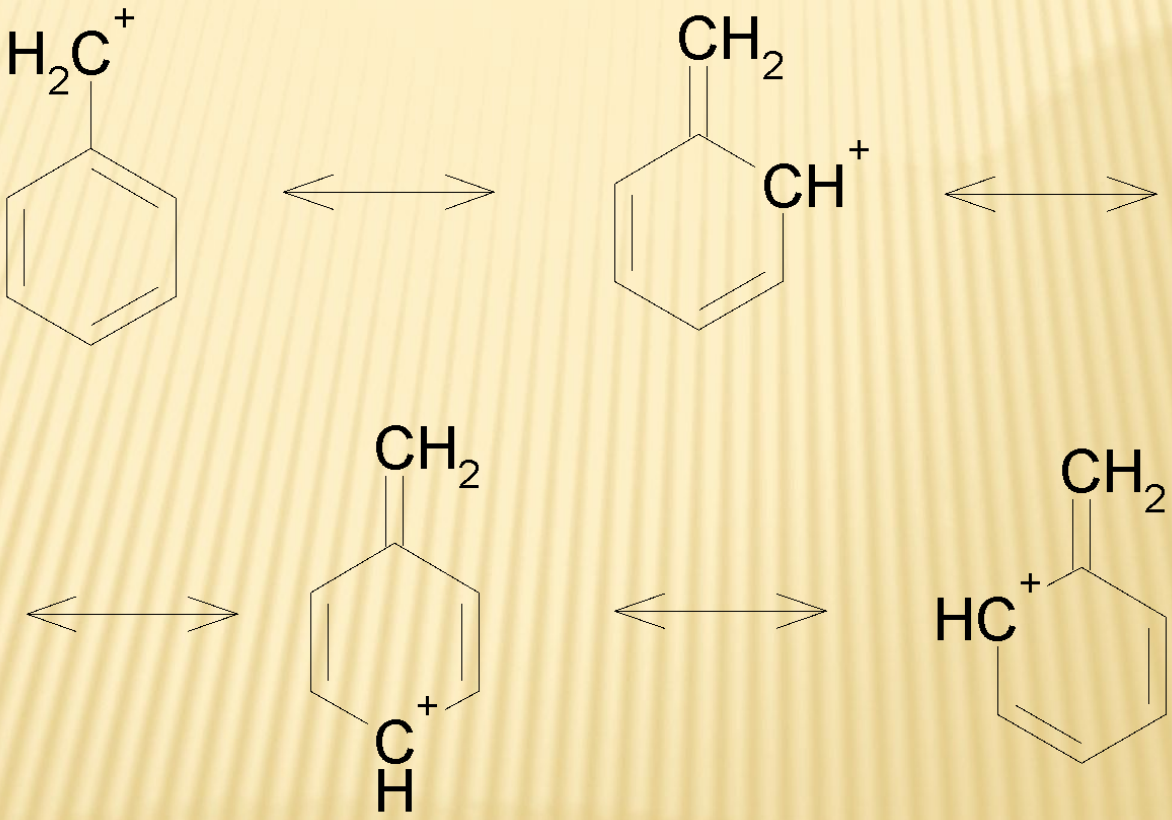
УСТОЙЧИВОСТЬ КАРБКАТИОНОВ

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

АЛЛИЛЬНЫЙ КАТИОН



БЕНЗИЛЬНЫЙ КАРБКАТИОН



УСТОЙЧИВОСТЬ КАРБКАТИОНОВ

- Трифенилметил- и дифенилметил-катионы были выделены в виде твердых солей

- $\mathbf{Ph_3C^+BF_4^-}$ - продажный реактив

УСТОЙЧИВОСТЬ КАРБКАТИОНОВ

- Наличие в соседнем положении гетероатома повышает устойчивость карбкатионов

- **$MeOCH_2^+BF_6^-$** - 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)

$$R_3CX \rightarrow R_3C^+ + X^-$$

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

$$R_2C{=}Y + H^+ \rightarrow R_2C^+\text{-}YH$$

РЕАКЦИИ КАРБКАТИОНОВ

- Комбинация с частицей, имеющей электронную пару:

$$R_3C^+ + Y^- \rightarrow R_3C\text{-}Y$$

$$R_3C^+ + :Y \rightarrow R_3C\text{-}Y^+$$

РЕАКЦИИ КАРБКАТИОНОВ

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

$$R_2C^+\text{-}Z\text{-}H \rightarrow R_2C{=}Z + H^+$$

РЕАКЦИИ КАРБКАТИОНОВ

- Перегруппировка

$$CH_3CH_2CH_2^+ \rightarrow CH_3CH^+CH_3$$

- Присоединение по двойной связи

$$CH_2{=}CH_2 + CH_3\text{-}CH_2^+ \rightarrow CH_3\text{-}CH_2CH_2CH_2^+$$

- Восстановление

$$CH_3\text{-}CH_2^+ + e \rightarrow CH_3\text{-}CH_2^{\cdot}$$

КАРБАНИОНЫ

Карбанионы – отрицательно заряженные частицы,

у которых заряд сосредоточен

на атоме углерода

$$R_3C^-$$

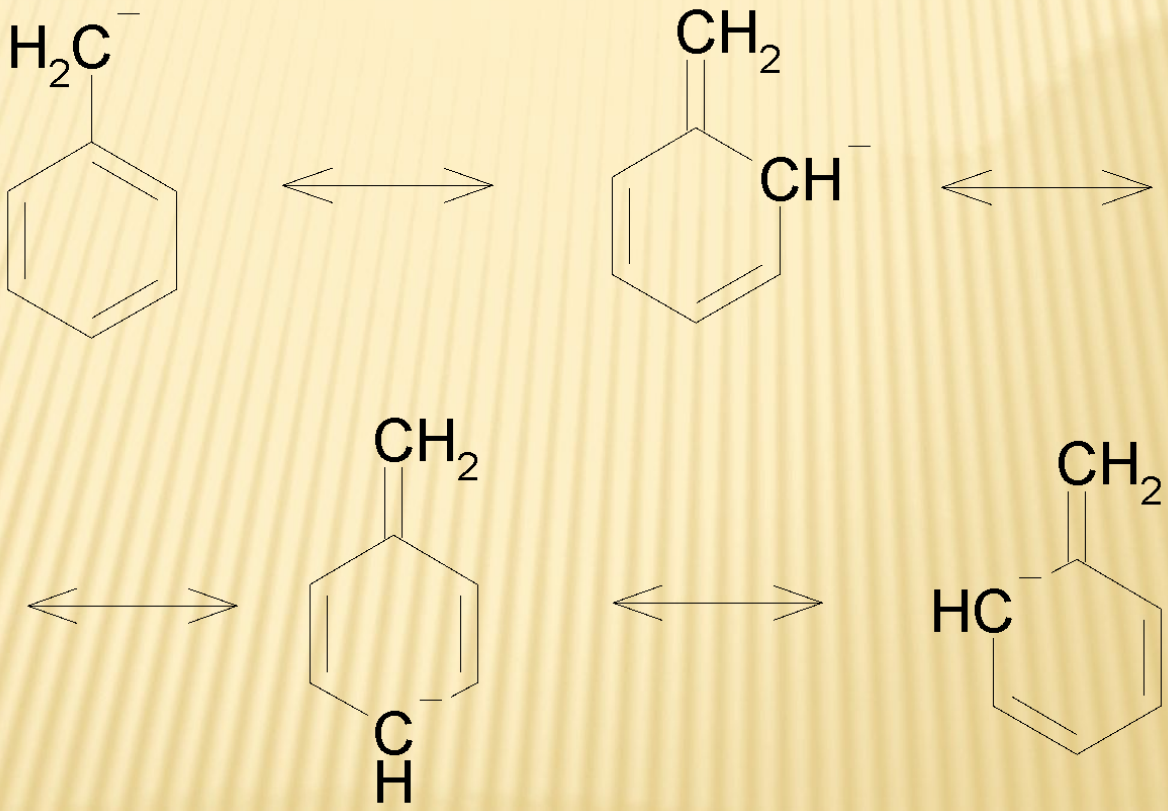
УСТОЙЧИВОСТЬ КАРБАНИОНОВ

- *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

$$R_2C^{-}\text{-}C(Y)=O \leftrightarrow R_2C=C(Y)\text{-}O^{-}$$

$$CH_2^{-}\text{-}NO_2 \leftrightarrow CH_2=NO_2^{-}$$

pK_a составляет **10.2**

$$CH_3\text{-}NO_2 \Leftrightarrow CH_2^{-}\text{-}NO_2 + H^{+}$$

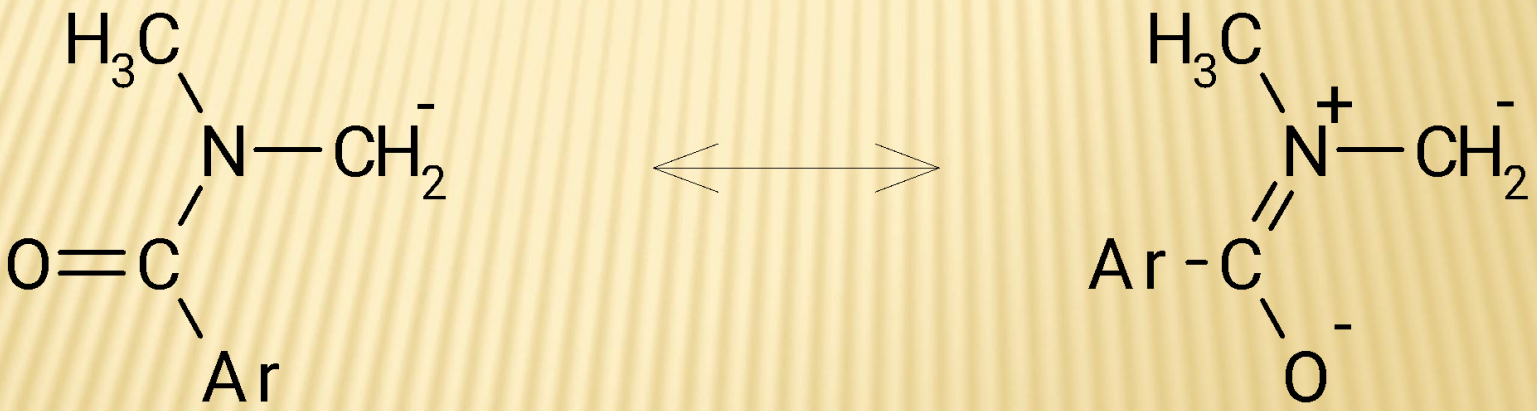
УСТОЙЧИВОСТЬ КАРБАНИОНОВ

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

NO_2 > RCO > COOR > SO_2 > CN ~ $CONH_2$ > Hlg > H > R

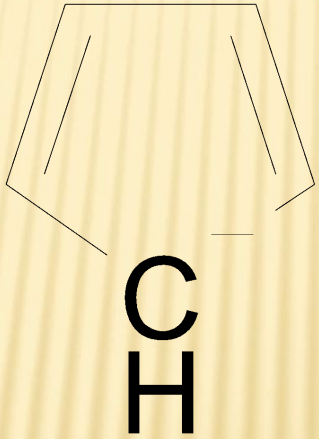
УСТОЙЧИВОСТЬ КАРБАНИОНОВ

- 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

$$R\text{-}H \rightarrow R^- + H^+$$

СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ КАРБАНИОНОВ

- Присоединение к С=С связи

$$CH_2{=}CH_2 + Y^- \rightarrow YCH_2CH_2^-$$

- Из анионов

$$R\text{-}COO^- \rightarrow R^- + CO_2$$

РЕАКЦИИ КАРБАНИОНОВ

- Комбинация с положительно заряженной частицей:

$$R_3C^- + Y^+ \rightarrow R_3C\text{-}Y$$

- Присоединение по двойным связям

$$CH_2{=}O + R_3C^- \rightarrow R_3C\text{-}CH_2\text{-}O^-$$

РЕАКЦИИ КАРБАНИОНОВ

- Перегруппировки

$$Ph_3CCH_2^- \rightarrow Ph_2C^- - CH_2Ph$$

- Окисление

$$RCH_2^- - e \rightarrow RCH_2^{\cdot}$$

КАРБЕНЫ

- Карбены - высокореакционноспособные частицы, имеющие ***два неспаренных электрона***
- Их удается получить только в матрицах при низких температурах
- ***Карбен*** - это ***метилен*** $\cdot CH_2 \cdot$
- ***Дихлоркарбен*** $\cdot CCl_2 \cdot$

СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ КАРБЕНОВ

- α-Элиминированием от углерода

$$CHCl_3 + OH^- \rightarrow :CCl_2 + HCl + OH^-$$

$$CCl_3\text{-}COO^- \rightarrow :CCl_2 + CO_2 + Cl^-$$

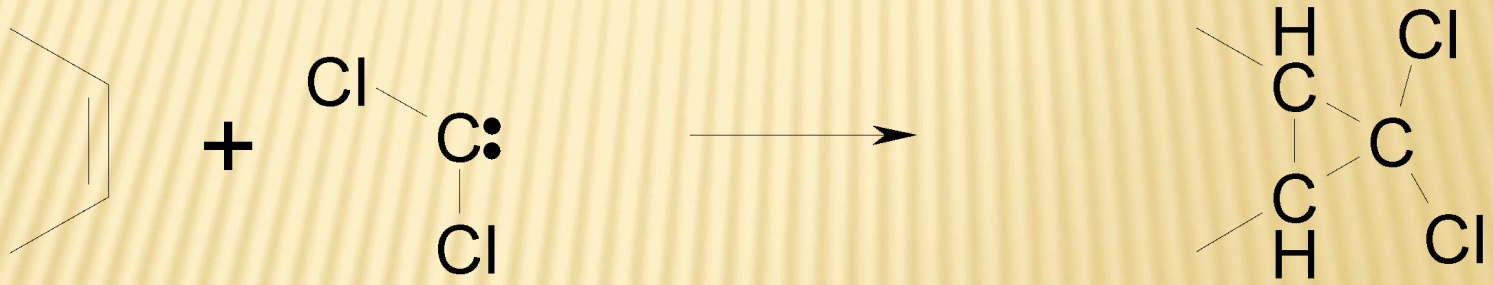
- Распад соединений, содержащих определенные типы двойных связей

$$CH_2{=}C{=}O \rightarrow :CH_2 + CO$$

$$CH_2{=}N{=}N \rightarrow :CH_2 + N_2$$

РЕАКЦИИ КАРБЕНОВ

- Присоединение к двойным связям



РЕАКЦИИ КАРБЕНОВ

- Внедрение по связи С-Н

$$\mathbf{C_3H_8 + :CH_2 \rightarrow C_4H_{10} + i\text{-}C_4H_{10}}$$

- Димеризация

$$:CR_2 + :CR_2 \rightarrow CR_2{=}CR_2$$

РЕАКЦИИ КАРБЕНОВ

- Перегруппировка

$$CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH: \rightarrow CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH{=}CH_2$$

- Отрыв от молекулы атомов водорода

$$:CH_2 + C_2H_6 \rightarrow {}^{\cdot}CH_3 + {}^{\cdot}C_2H_5$$

НИТРЕНЫ

- Аналоги карбенов
- Частицы одновалентного азота

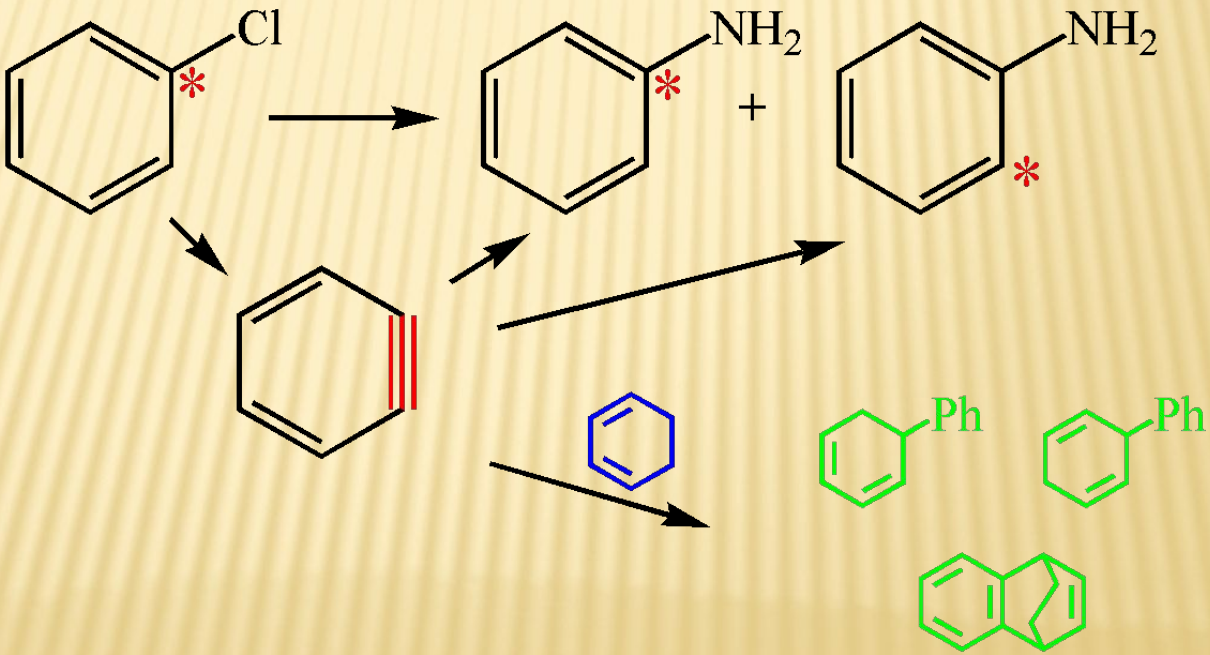
$$R\ddot{N}^{\cdot}$$

- Получают ***термическим*** или ***фотохимическим разложением*** азидов

АРИНЫ

$$AlkBr + NH_2^{\ominus} \longrightarrow AlkNH_2$$

$$ArBr + NH_2^{\ominus} \longrightarrow ArNH_2$$



БЕЗ ТРУДА …