

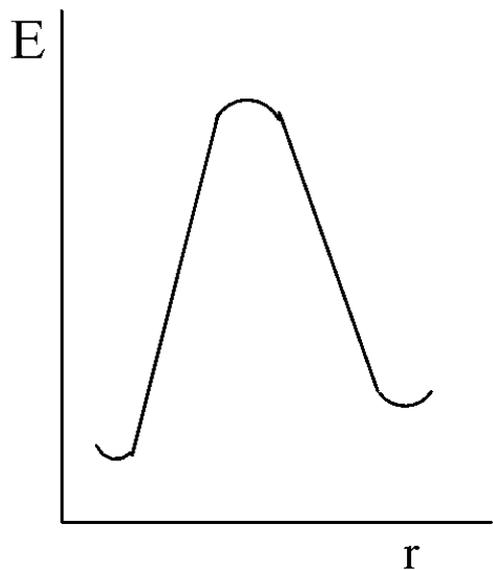
# Теоретические основы органической ХИМИИ

## Строение и свойства карбанионов

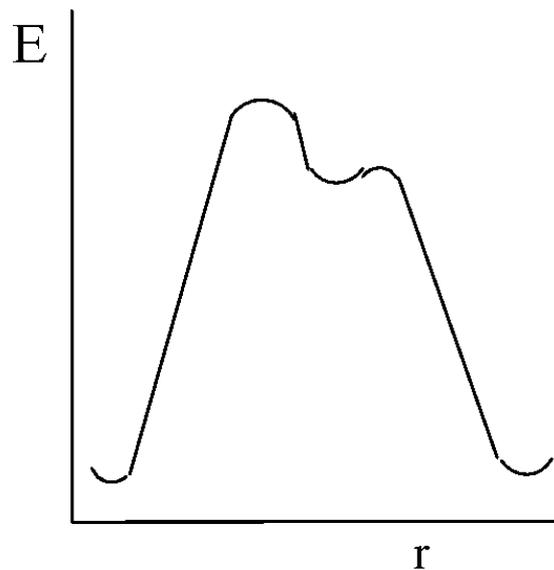
### Лекция 21 (электронно-лекционный курс)

Проф. Бородкин Г.И.

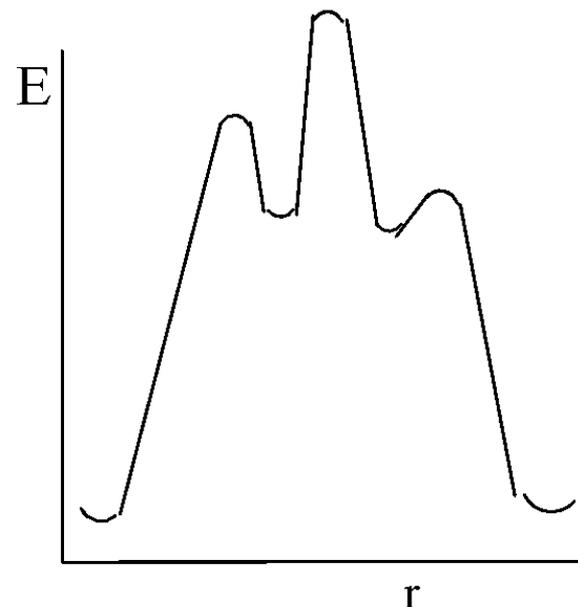
# Свойства активных промежуточных частиц



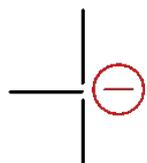
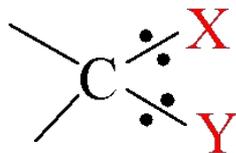
Синхронные  
процессы



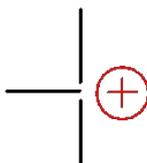
Ступенчатые реакции



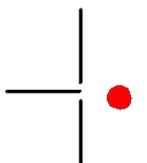
# Типов реакций много, число промежуточных частиц конечно



карбанионы



карбокатионы



радикала



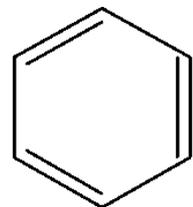
карбены



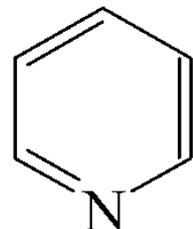
анион-радикалы



катион-радикалы

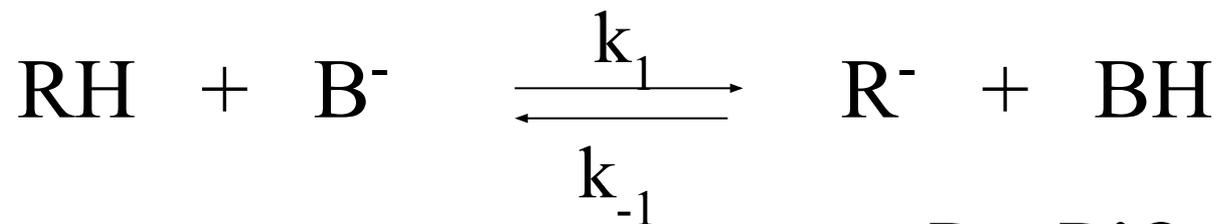


арины



гетарины

# Карбанионы

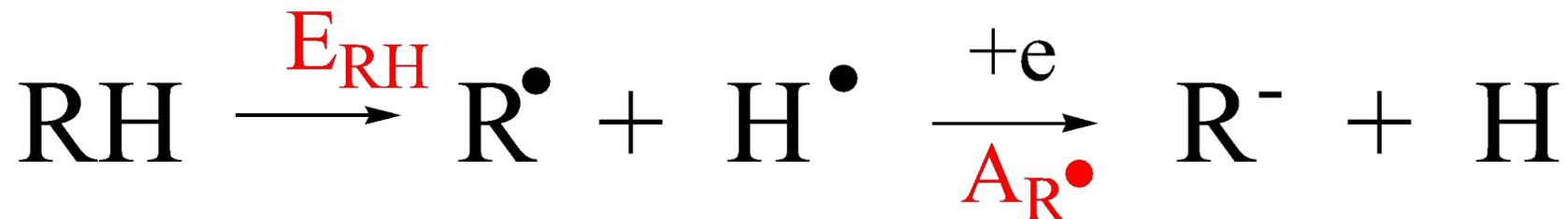


$\text{R} = \text{R}'\text{O}, \text{R}'_3\text{C}, \text{Hal}$

$$K_a = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{\{\text{R}^-\} \{\text{BH}\}}{\{\text{RH}\} \{\text{B}^-\}}$$

# Кислотность в газовой фазе

Кебарле, 1976 г. (ион-циклотронный резонанс)



$E_{\text{RH}} - \text{A}_{\text{R}^\bullet} =$  мера кислотности

$E_{\text{RH}}$  - энергия связи R-H

$\text{A}_{\text{R}^\bullet}$  - сродство к электрону радикала R'

## Шкала кислотности в газовой фазе

<b>СН- кислота</b>	<b><math>E_{RH}-A_{R\cdot}</math> ккал/мол</b>	<b>ОН- кислота</b>	<b><math>E_{RH}-A_{R\cdot}</math> ккал/мол</b>	<b>NH- кислота</b>	<b><math>E_{RH}-A_{R\cdot}</math> ккал/мол</b>
<b>CH<sub>2</sub>(CN)<sub>2</sub></b>	<b>17.2</b>	<b>CF<sub>2</sub>HCOOH</b>	<b>13.8</b>	<b>Ac<sub>2</sub>NH</b>	<b>30.1</b>
<b>CH<sub>2</sub>PhCN</b>	<b>35.0</b>	<b>CH<sub>2</sub>FCOOH</b>	<b>21.0</b>	<b>Ac(CONH<sub>2</sub>)NH</b>	<b>31.2</b>
<b>CH<sub>2</sub>Ph<sub>2</sub></b>	<b>47.1</b>	<b>t-BuOH</b>	<b>59.1</b>		
<b>CH<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>C=O</b>	<b>33.4</b>	<b>i-PrOH</b>	<b>59.9</b>		
<b>CH<sub>3</sub>PhC=O</b>	<b>45.6</b>	<b>EtOH</b>	<b>61.3</b>		
<b>CH<sub>3</sub>-CN</b>	<b>47.6</b>	<b>MeOH</b>	<b>63.2</b>		
<b>CH<sub>3</sub>-Ph</b>	<b>66.9</b>	<b>H<sub>2</sub>O</b>	<b>76.4</b>		
<b>CH<sub>3</sub>-CH=CH<sub>2</sub></b>	<b>66.9</b>				
<b>CH<sub>4</sub></b>	<b>~100</b>				

# Кислотность в газовой фазе:

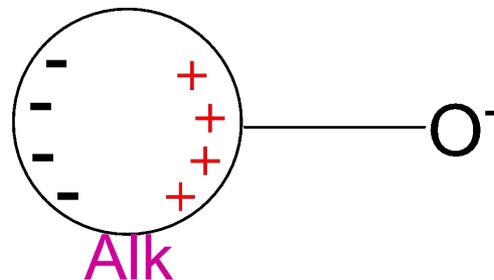
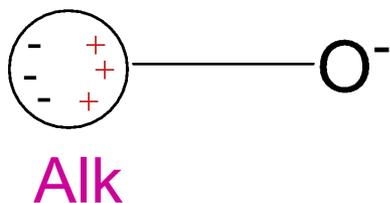
1. Фатального различия между СН-, NH- и OH-кислотами нет.

2. Нарушены обычные представления об относительной кислотности спиртов и H<sub>2</sub>O в водных растворах;

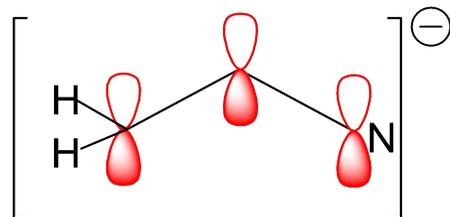
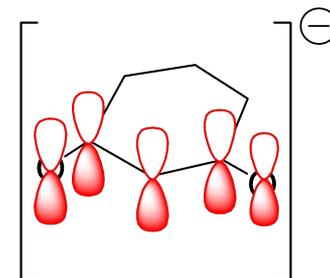
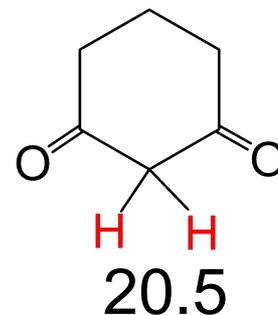
в газе: t-BuOH > i-PrOH > EtOH > MeOH > H<sub>2</sub>O

в воде: H<sub>2</sub>O > MeOH > EtOH > i-PrOH > t-BuOH

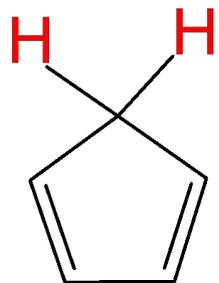
По Брауману и Блаэру кислотность в газе определяется **поляризуемостью** алкильных групп, а в воде – водородными связями.



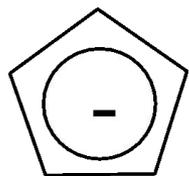
### 3. Группы с -I, -M-эффектом стабилизируют анионы.



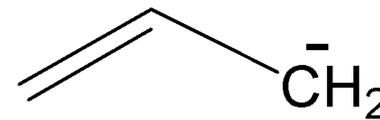
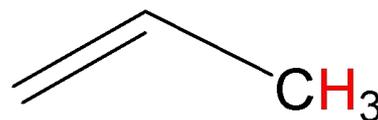
### 4. Ароматичность.



39.1  
66.9

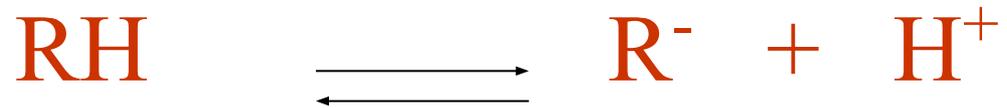


6  $\pi$ -электронов



# Кислотность в растворах

Равновесная кислотность:



Методы: спектрофотометрия, ЯМР, ИКС и др.

Предел чувствительности:  $\text{pK}_a < 20$

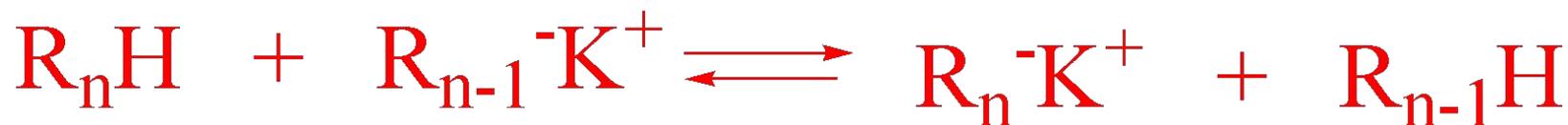
?

# Ступенчатый метод

Мак-Ивен, 1936 г.



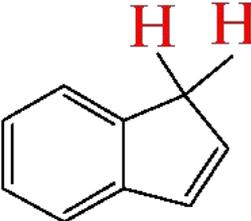
.....

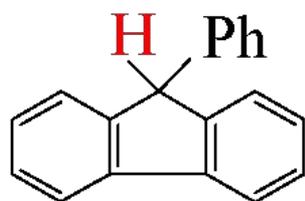


$$\frac{\Delta PK_a}{2} <$$

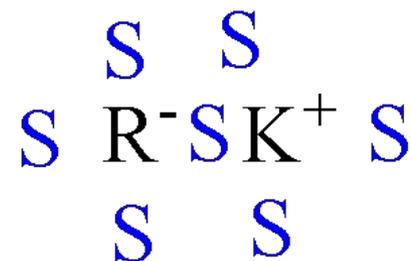
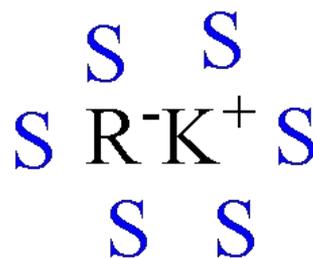
# Шкала Мак-Ивена

(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, 25 °C, K<sup>+</sup>, стандарт – MeOH, PKa = 16)

	PKa		PKa
PhCOCH <sub>3</sub>	19	Ph <sub>3</sub> CH	33
PhC≡CH	21	Ph <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	35
	21	PhCHMe <sub>2</sub>	37

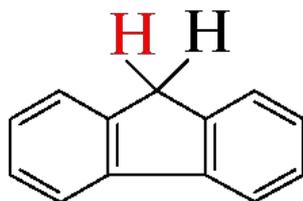


21



тесная ИП

разделенная ИП

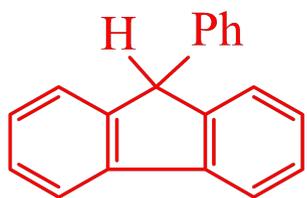
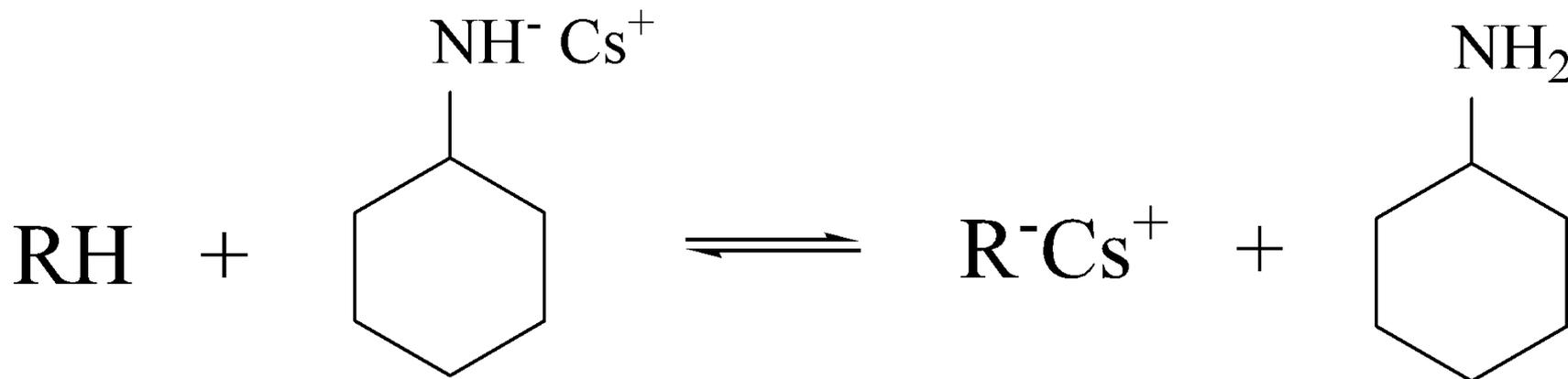


25

(ион-парная шкала)

# Шкала Стрейтвизера (1965-66 гг)

( $C_6H_{11}NH_2$ , 25 °C,  $Cs^+$ ),



$PK_a$   
18.5

флуорен 22.9

$Ph_3CH$  32,5

$Ph_2CH_2$  34.1

Ограничения:

\* $PK_a < 37$

\*ион-парная шкала

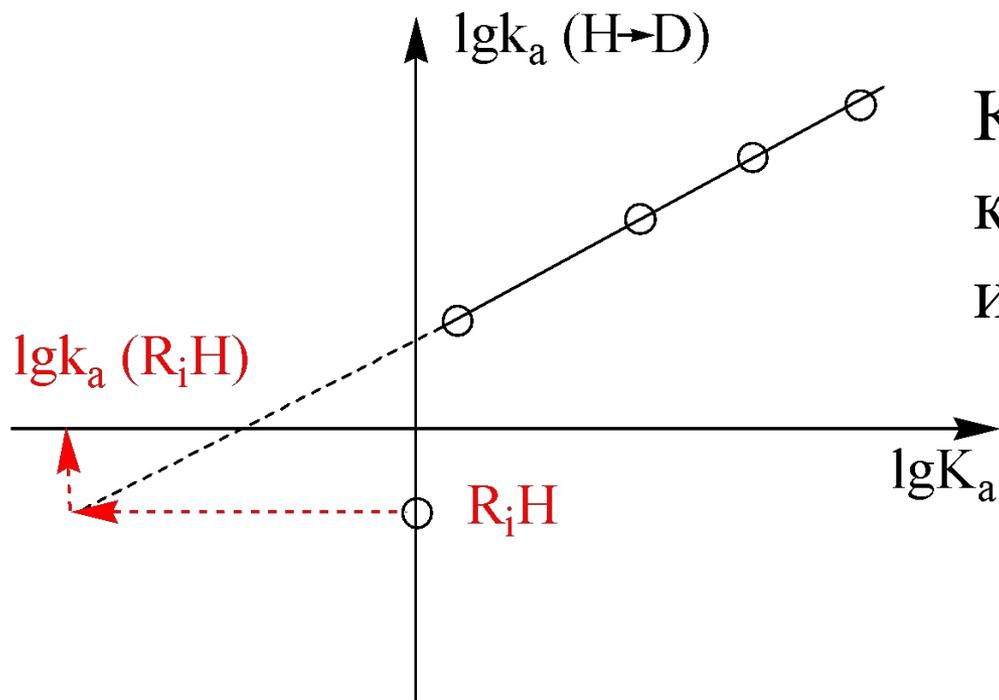
(малополярный  
растворитель)

# Соотношение Бренстеда

$$\lg k_a = \alpha \lg K_a + \beta$$

$k_a$  – константа скорости

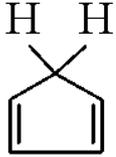
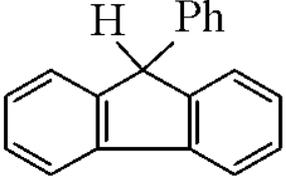
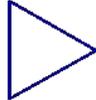
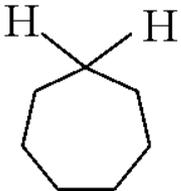
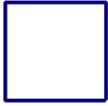
$K_a$  – константа равновесия



Кинетическая шкала  
кислотности – не прямые  
измерения

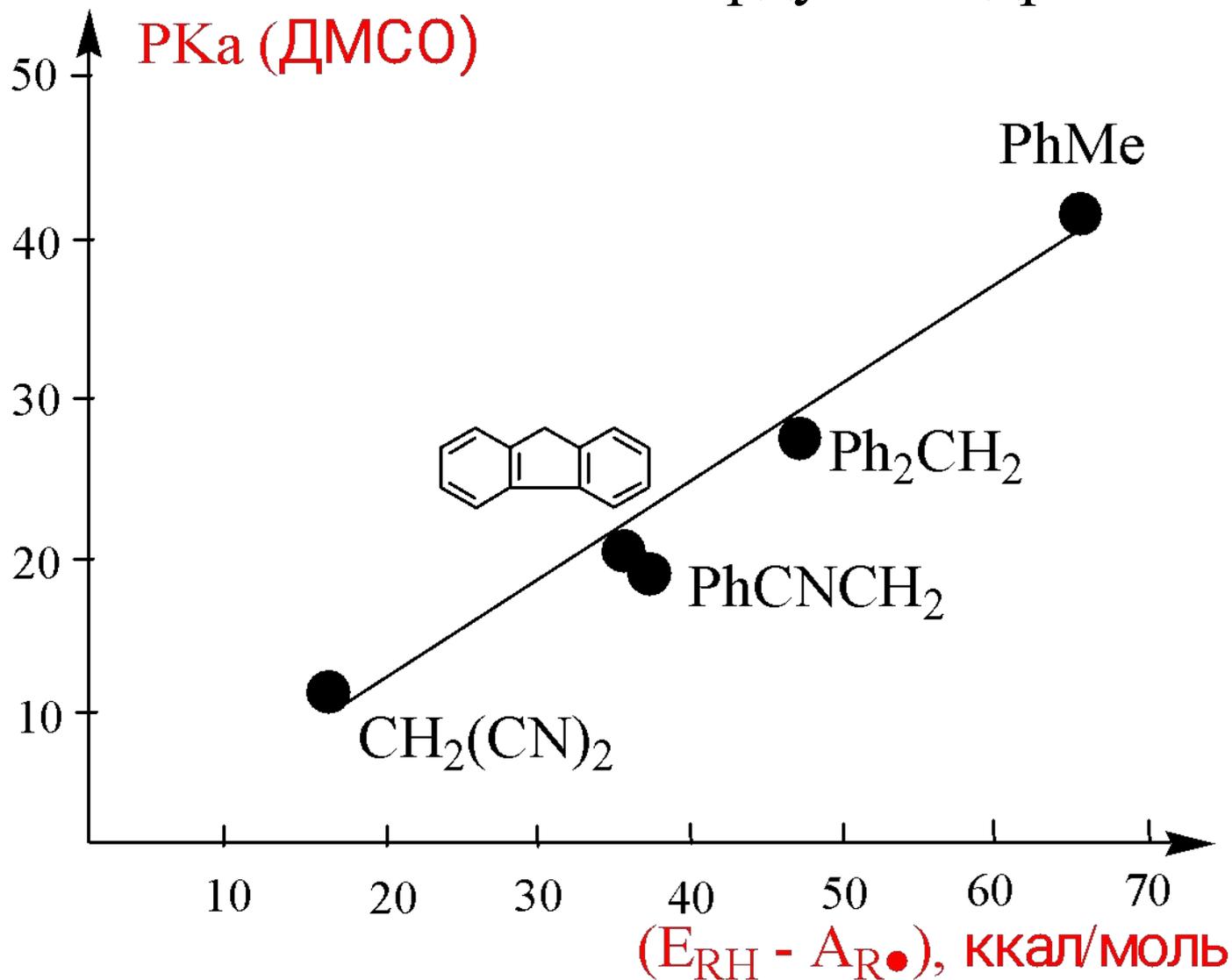
# Шкала МСЭД (Крам)

(Мак-Ивен, Стрейтвизер, Эпаквист и Десси)

	РКа		РКа
	15	PhH	37
	18.5	PhCHMe <sub>2</sub>	37
HC≡CH	25		39
Ph <sub>3</sub> CH	32.5	CH <sub>4</sub>	40
PhCH <sub>3</sub>	35	CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	42
	36		43
H <sub>2</sub> C=CH <sub>2</sub>	36.5		44
			45

# Шкала кислотности в ДМСО

Бордуэлл и др.

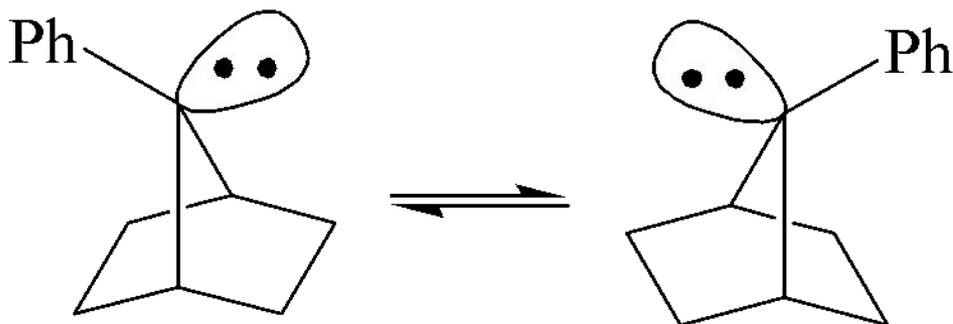


# Строение карбанионов и механизмы их стабилизации

$C^-$  изоэлектронен  $N$

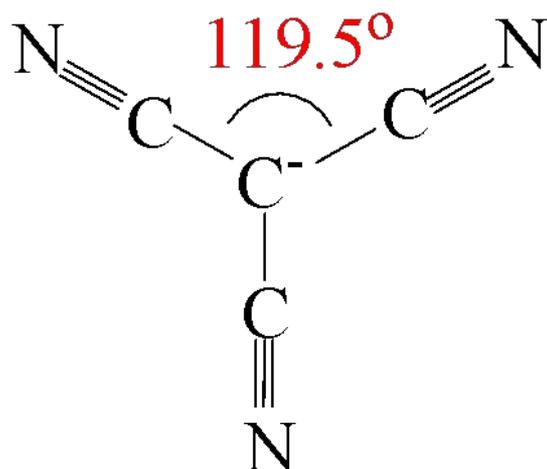


	$NH_3$	$CH_3^-$
$E_a,$	5.9	3.8-5.9
<u>ккал</u>	(микроволн.	(ССП)
моль	спектроскопия)	

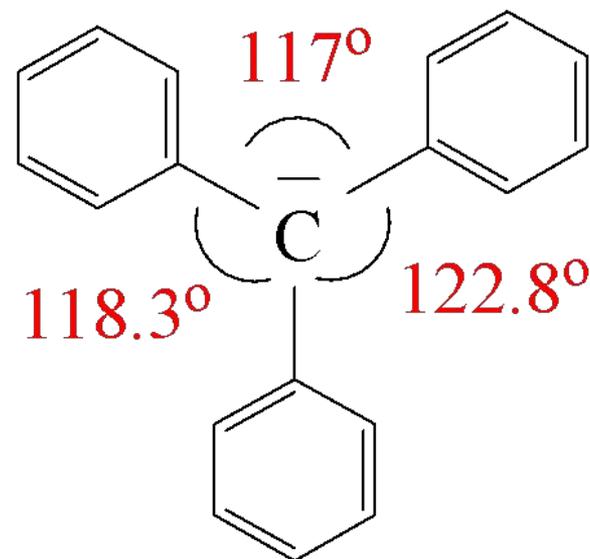
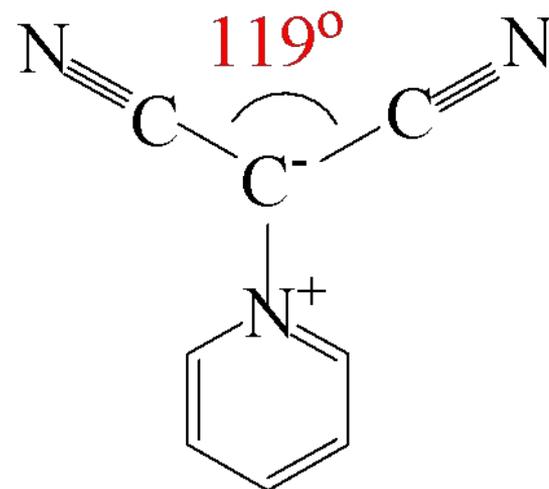


$Li^+$   $\Delta G^\ddagger$  9.4 ккал/моль  
 $K^+, Cs^+$  планарная структура

# Данные РСА (плоские структуры)



Почти плоский,  
отклонение 3-х C  
на  $0.13 \text{ \AA}$



# Механизм стабилизации карбанионов

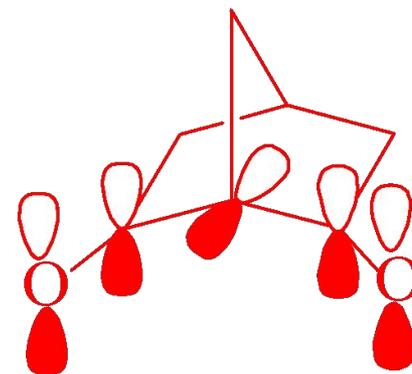
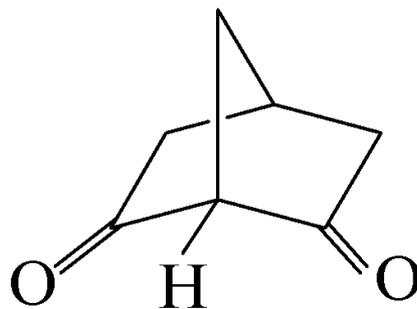
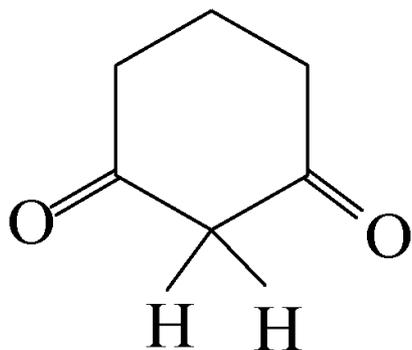
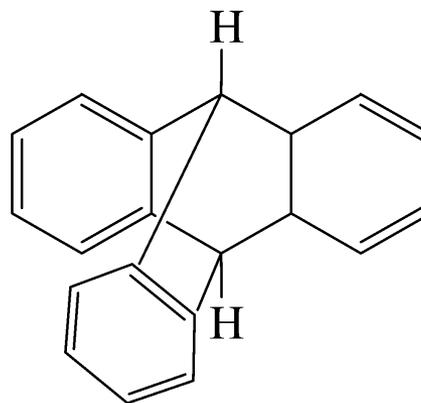
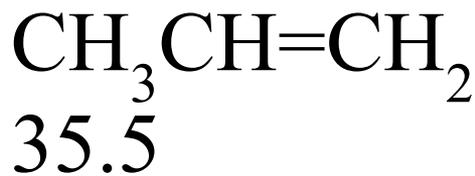
## 1. Эффект сопряжения



PKa  
42



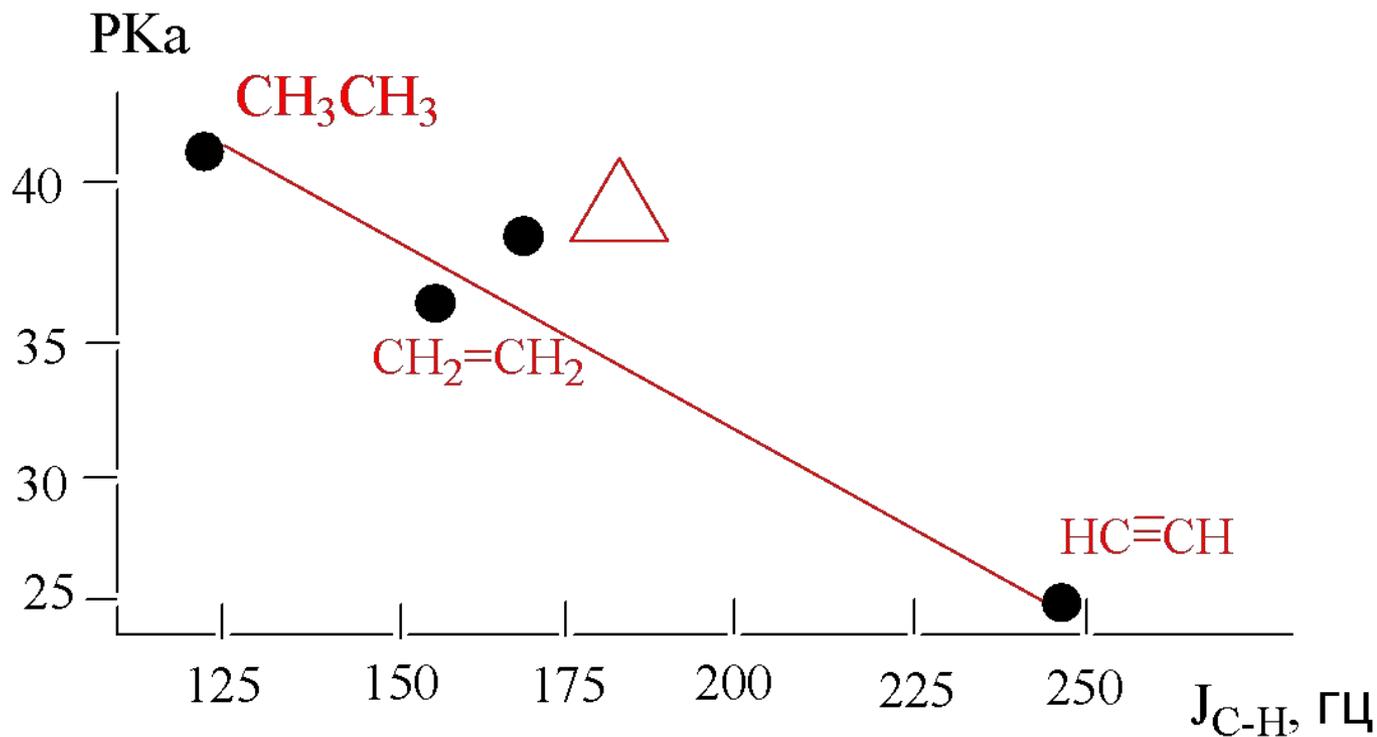
PKa  
32.5



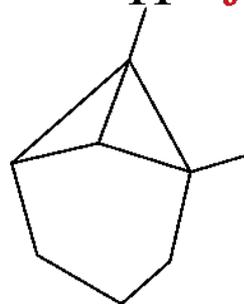
сильная кислота

слабая кислота

## 2. s-характер орбитали



$H^1$   $J$  200 гц, PKa ~ 32 (по графику)



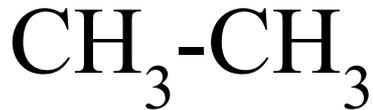
$H^2$   $J$  145 гц, PKa ~ 39

### 3. Индуктивный эффект

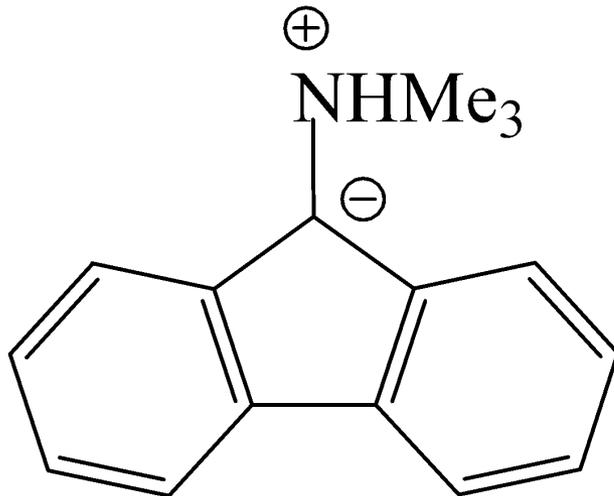
$pK_a$



33



42



Илиды:

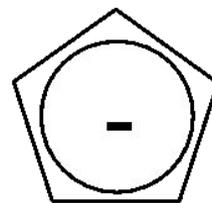
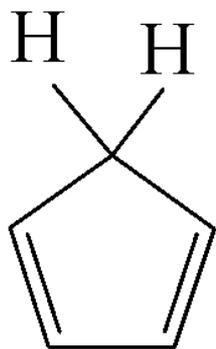
$X = \text{N}, \text{P}, \text{S}, \text{As}$

триметиламмоний  
флуоренилид

## 4. -I, -M – эффект

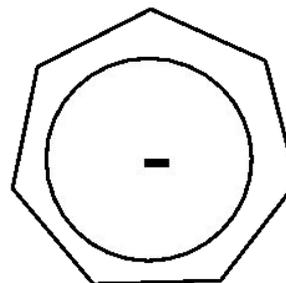
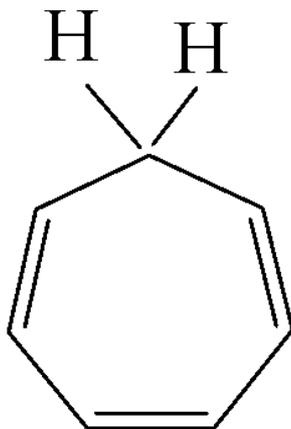
	pKa
$\text{MeNO}_2$	11
$\text{CH}_2(\text{NO}_2)_2$	4
$\text{CH}(\text{NO}_2)_3$	0
$\text{CH}_3(\text{COMe})$	20
$\text{CH}(\text{COMe})_3$	6

## 5. Ароматичность



pKa

15



36