

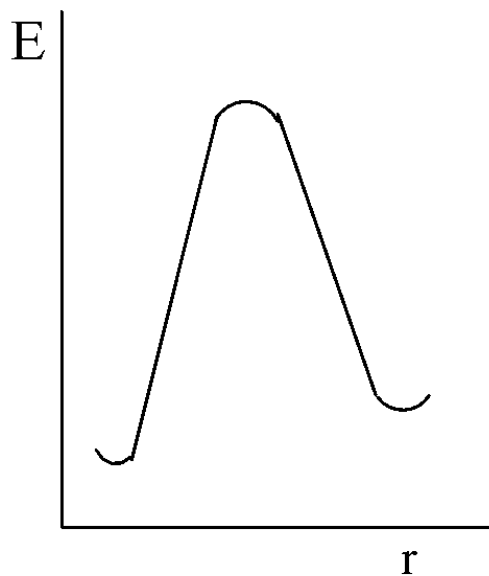
Теоретические основы органической ХИМИИ

Строение и свойства карбанионов

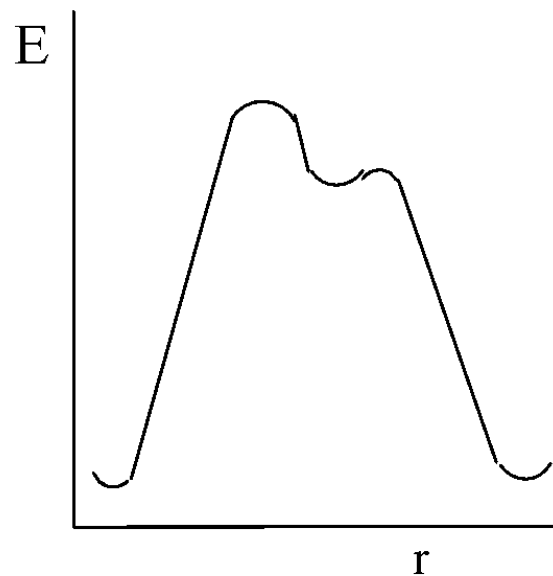
Лекция 21 (электронно-лекционный курс)

Проф. Бородкин Г.И.

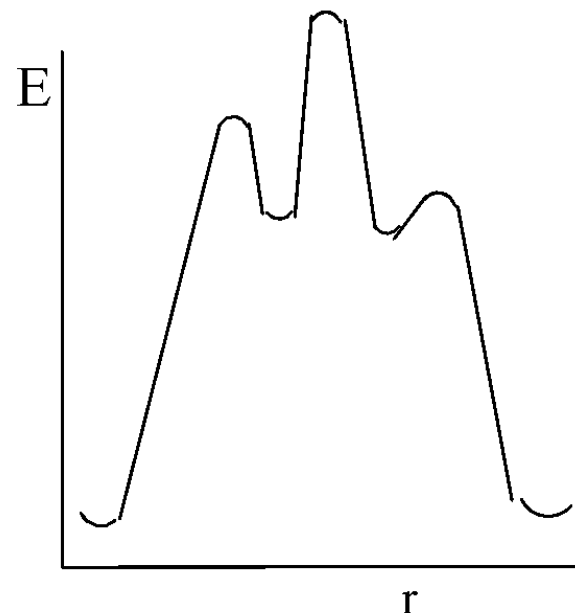
Свойства активных промежуточных частиц



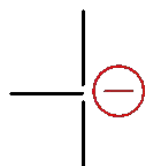
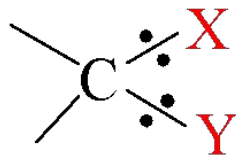
Синхронные
процессы



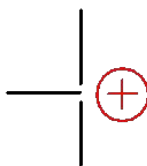
Ступенчатые реакции



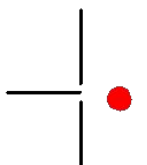
Типов реакций много, число промежуточных частиц конечно



карбанионы



карбокатионы



радикала



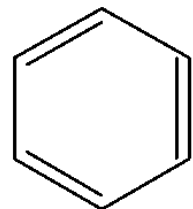
карбены



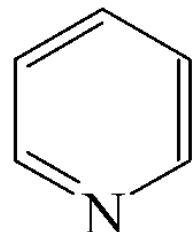
анион-радикалы



катион-радикалы

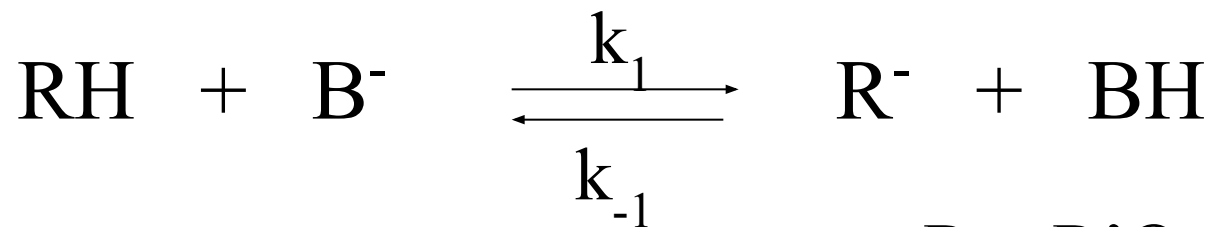


арины



гетарины

Карбанионы

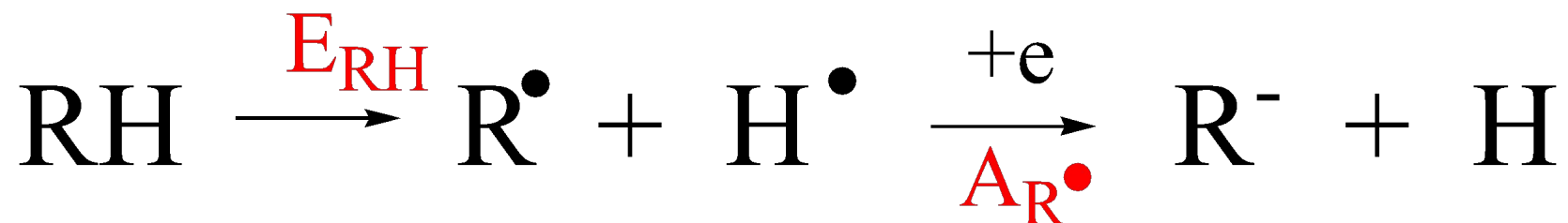


$\text{R} = \text{R}'\text{O}, \text{R}'_3\text{C}, \text{Hal}$

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

Кислотность в газовой фазе

Кебарле, 1976 г. (ион-циклотронный резонанс)



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

E_{RH} - энергия связи R-H

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

Шкала кислотности в газовой фазе

СН- кислота	$E_{RH}-A_{R\cdot}$ ккал/мол	ОН- кислота	$E_{RH}-A_{R\cdot}$ ккал/мол	NH- кислота	$E_{RH}-A_{R\cdot}$ ккал/мол
CH₂(CN)₂	17.2	CF₂HCOOH	13.8	Ac₂NH	30.1
CH₂PhCN	35.0	CH₂FCOOH	21.0	Ac(CONH₂)NH	31.2
CH₂Ph₂	47.1	t-BuOH	59.1		
CH₃CF₃C=O	33.4	i-PrOH	59.9		
CH₃PhC=O	45.6	EtOH	61.3		
CH₃-CN	47.6	MeOH	63.2		
CH₃-Ph	66.9	H₂O	76.4		
CH₃-CH=CH₂	66.9				
CH₄	~100				

Кислотность в газовой фазе:

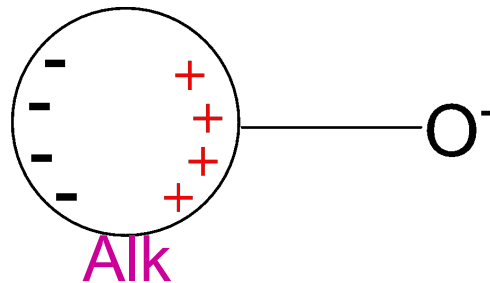
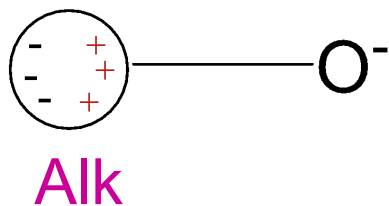
1. Фатального различия между СН-, NH- и OH-кислотами нет.

2. Нарушены обычные представления об относительной кислотности спиртов и H_2O в водных растворах;

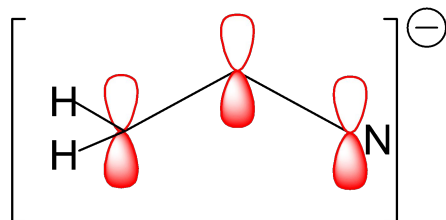
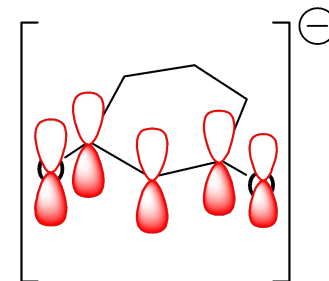
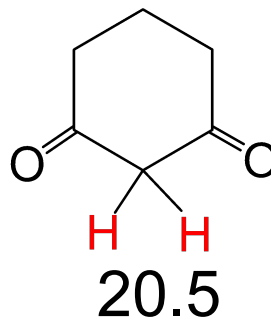
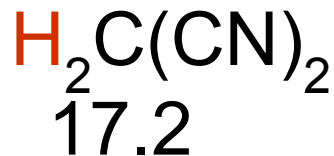
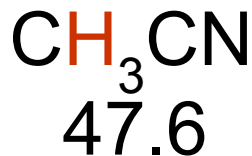
в газе: $\text{t-BuOH} > \text{i-PrOH} > \text{EtOH} > \text{MeOH} > \text{H}_2\text{O}$

в воде: $\text{H}_2\text{O} > \text{MeOH} > \text{EtOH} > \text{i-PrOH} > \text{t-BuOH}$

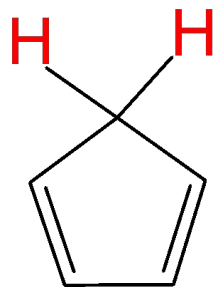
По Брауману и Блаэру кислотность в газе определяется **поляризуемостью** алкильных групп, а в воде – водородными связями.



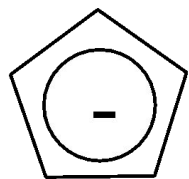
3. Группы с -I, -M-эффектом стабилизируют анионы.



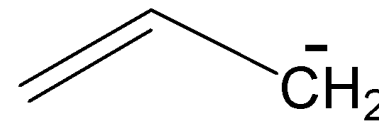
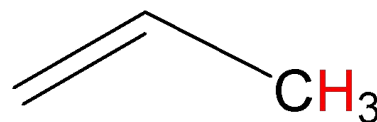
4. Ароматичность.



39.1
66.9

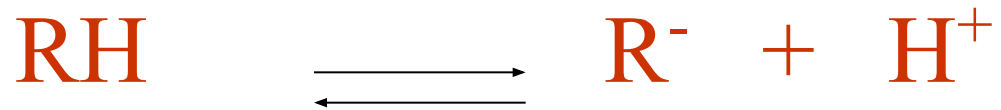


6 π-электронов



Кислотность в растворах

Равновесная кислотность:



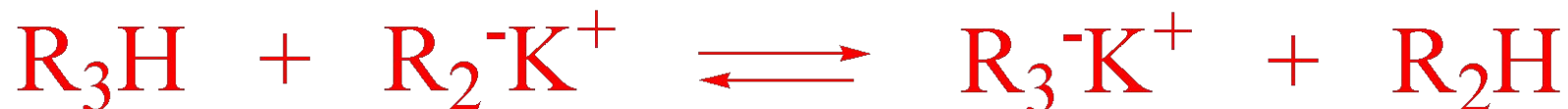
Методы: спектрофотометрия, ЯМР, ИКС и др.

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

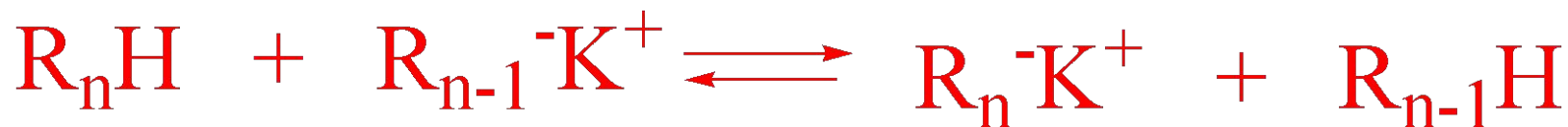
?

Ступенчатый метод

Мак-Ивен, 1936 г.



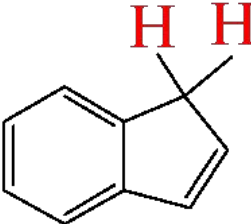
.....

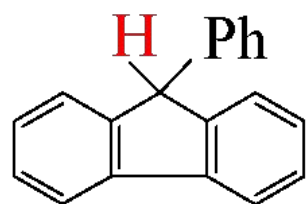


$$\frac{\Delta PK_a}{2} <$$

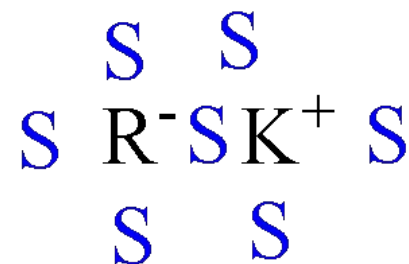
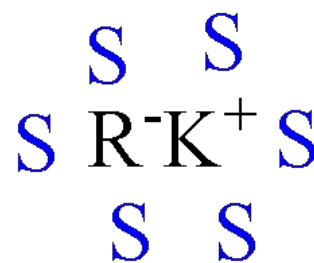
Шкала Мак-Ивена

(C₆H₆, 25 °C, K⁺, стандарт – MeOH, PKa = 16)

	PKa		PKa
PhCOCH ₃	19	Ph ₃ CH	33
PhC≡CH	21	Ph ₂ CH ₂	35
	21	PhCHMe ₂	37

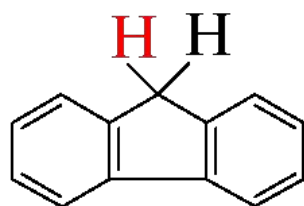


21



тесная ИП

разделенная ИП

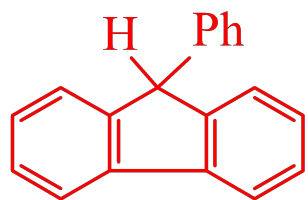
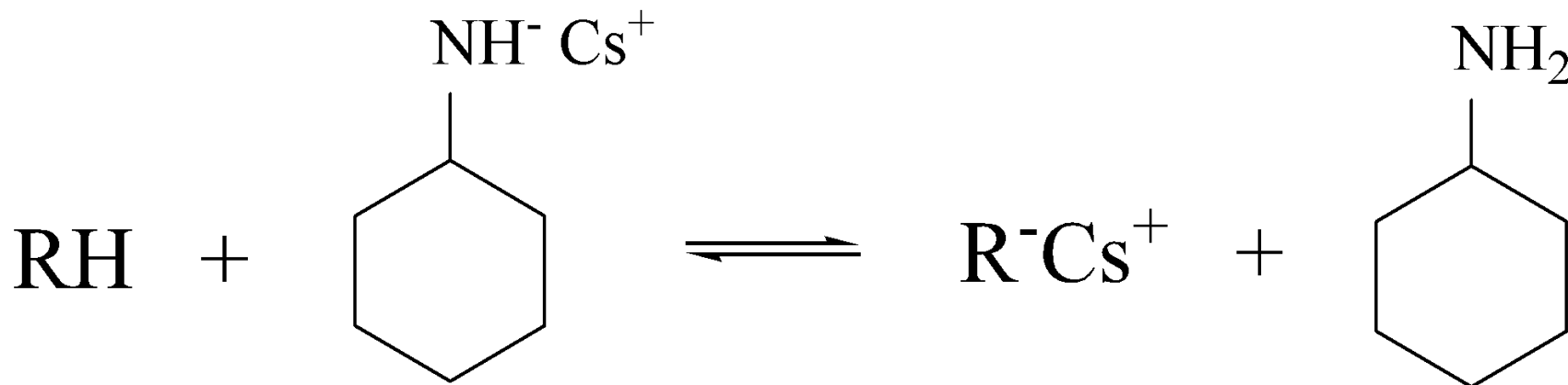


25

(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

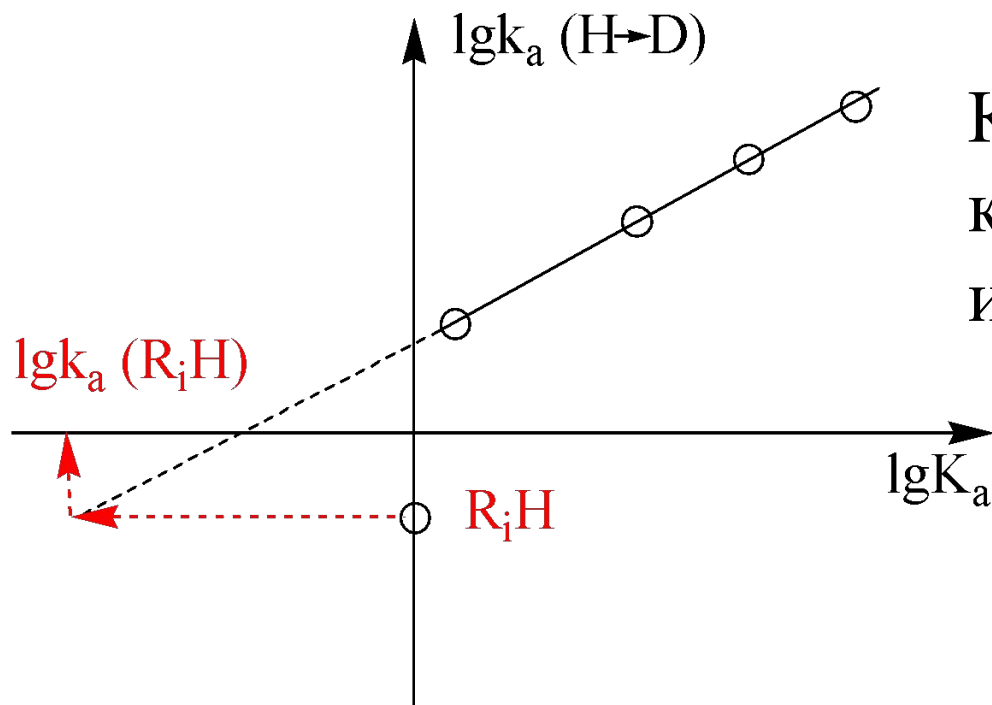
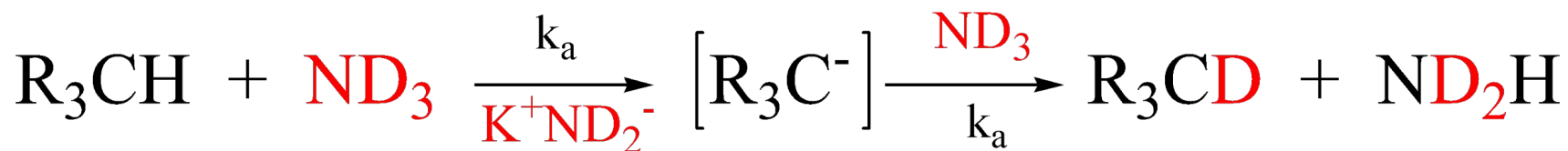
(малополярный
растворитель)

Соотношение Бренстеда

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

k_a – константа скорости

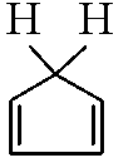
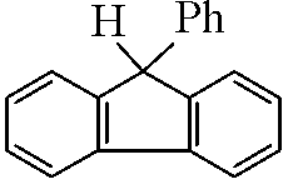
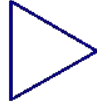
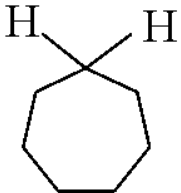
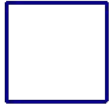

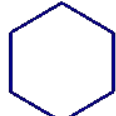
K_a – константа равновесия



Кинетическая шкала
кислотности – не прямые
измерения

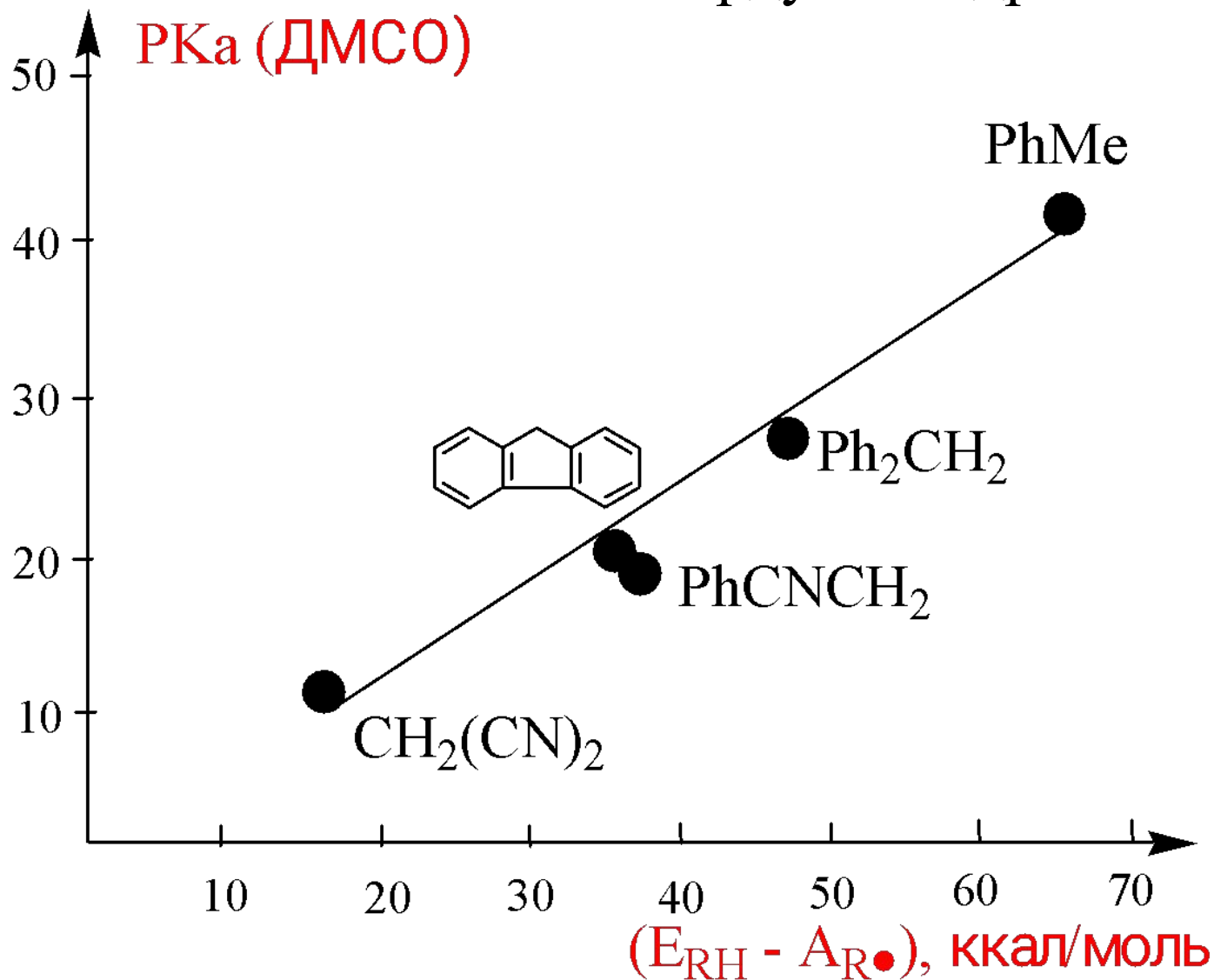
Шкала МСЭД (Крам)

(Мак-Ивен, Стрейтвизер, Эпаквист и Десси)

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

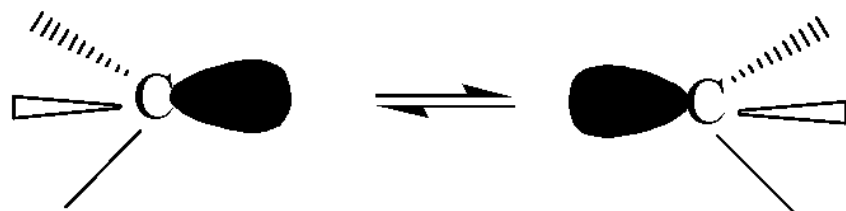
Шкала кислотности в ДМСО

Бордуэлл и др.

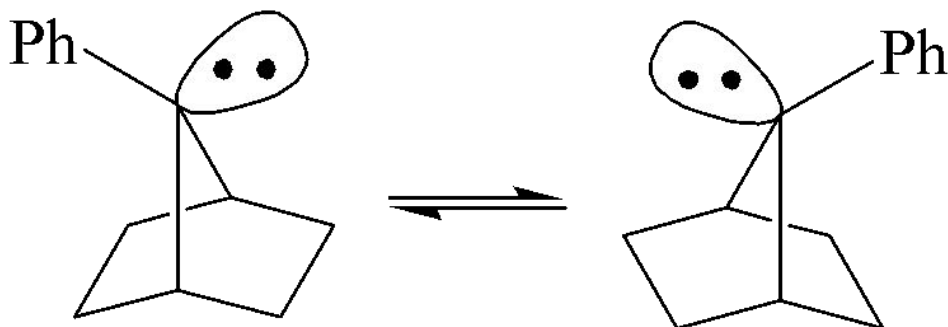


Строение карбанионов и механизмы их стабилизации

C^- изоэлектронен N

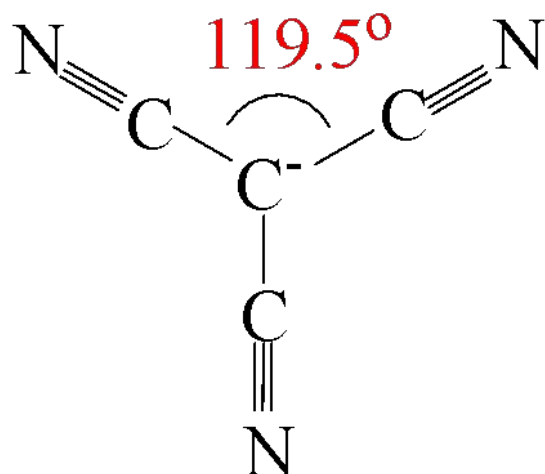


	NH_3	CH_3^-
$E_a,$	5.9	3.8-5.9
<u>ккал</u>	(микроволн.	(ССП)
моль	спектроскопия)	

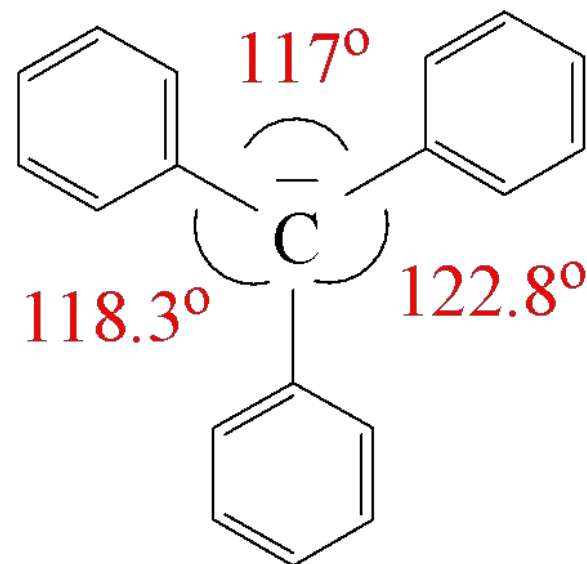
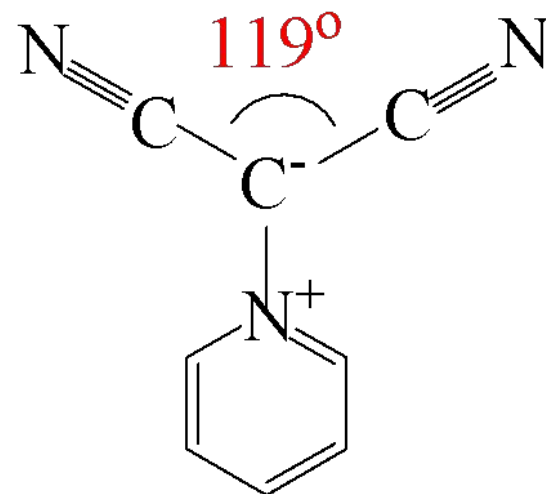


Li^+ ΔG^\ddagger 9.4 ккал/моль
 K^+, Cs^+ планарная структура

Данные РСА (плоские структуры)

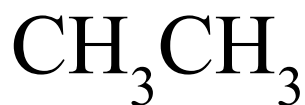


Почти плоский,
отклонение 3-х C
на 0.13 \AA

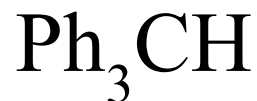


Механизм стабилизации карбанионов

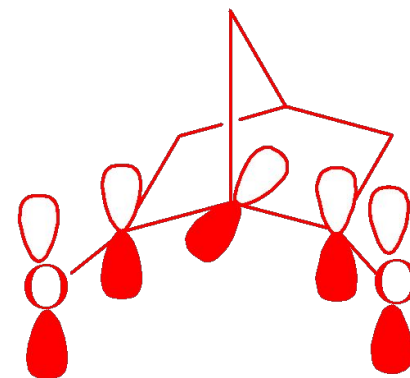
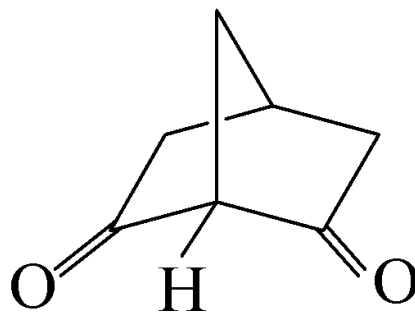
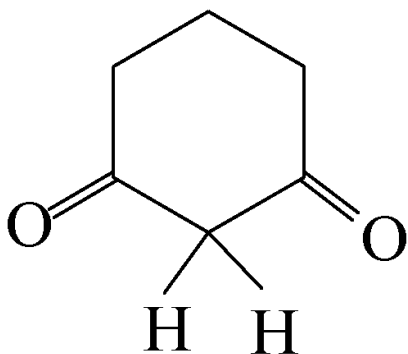
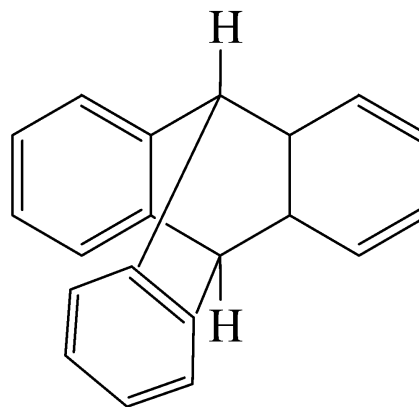
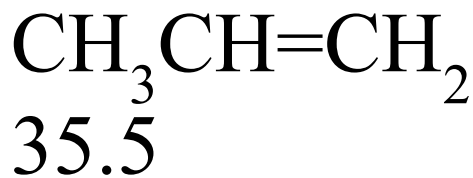
1. Эффект сопряжения



PKa
42



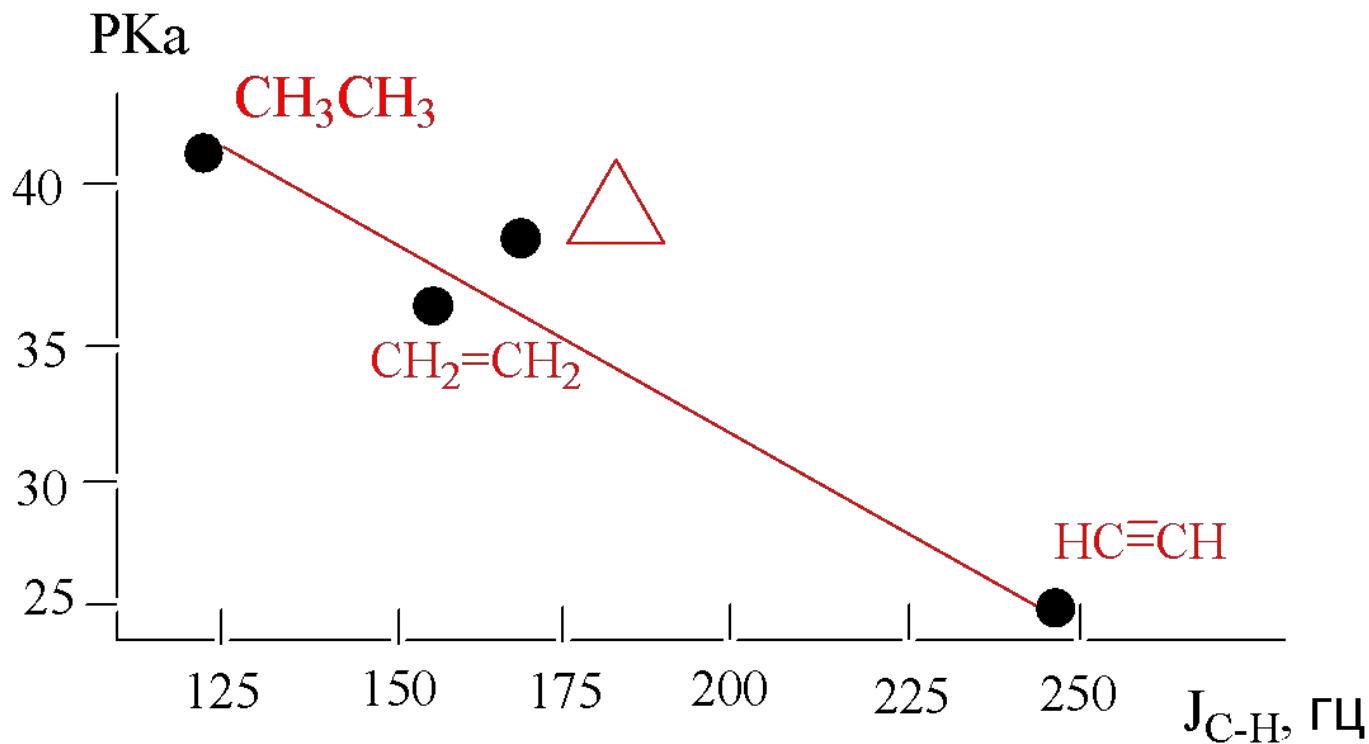
PKa
32.5



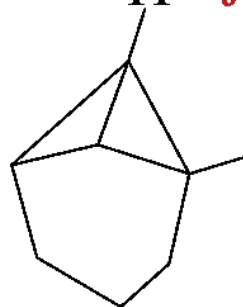
сильная кислота

слабая кислота

2. s-характер орбитали



H^1 J 200 гц, PKa ~ 32 (по графику)



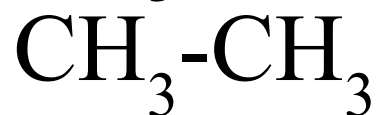
H^2 J 145 гц, PKa ~ 39

3. Индуктивный эффект

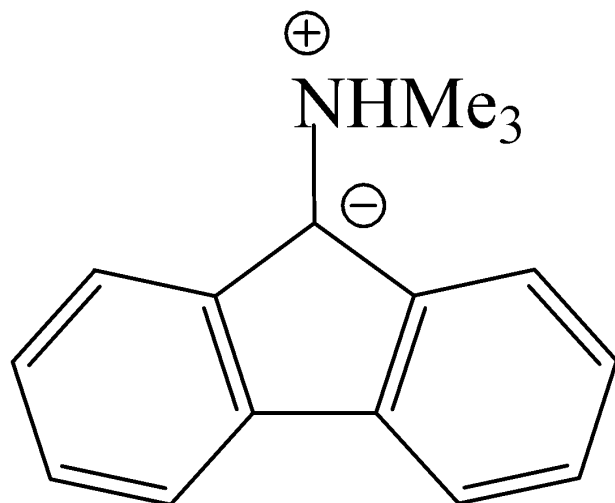
pK_a



33



42



Илиды:

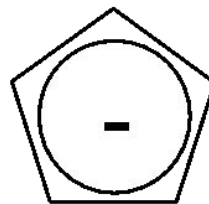
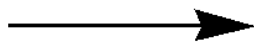
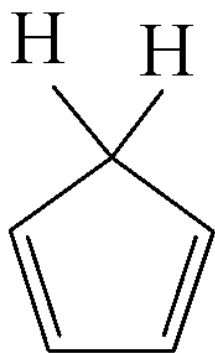
$X = \text{N, P, S, As}$

триметиламмоний
флуоренилид

4. -I, -M – эффект

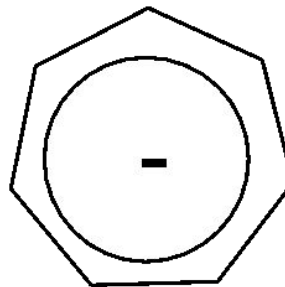
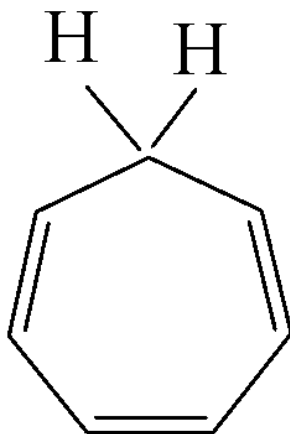
	pKa
MeNO_2	11
$\text{CH}_2(\text{NO}_2)_2$	4
$\text{CH}(\text{NO}_2)_3$	0
$\text{CH}_3(\text{COMe})$	20
$\text{CH}(\text{COMe})_3$	6

5. Ароматичность



pKa

15



36