

Теоретические основы органической ХИМИИ

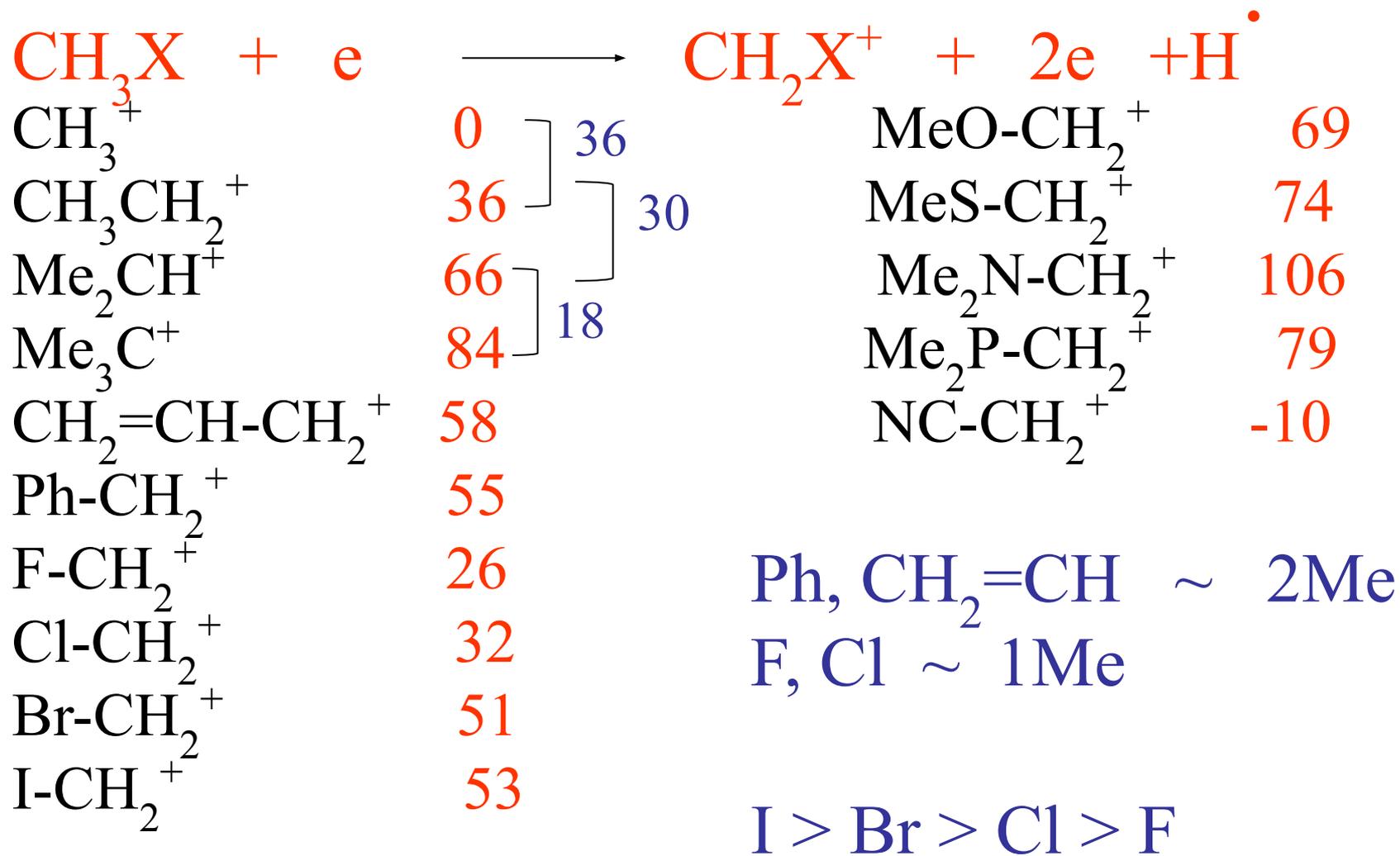
Шкалы устойчивости карбокатионов.
Закономерности 1,2-сдвига в карбокатионах.

Лекция 23
(электронно-лекционный курс)

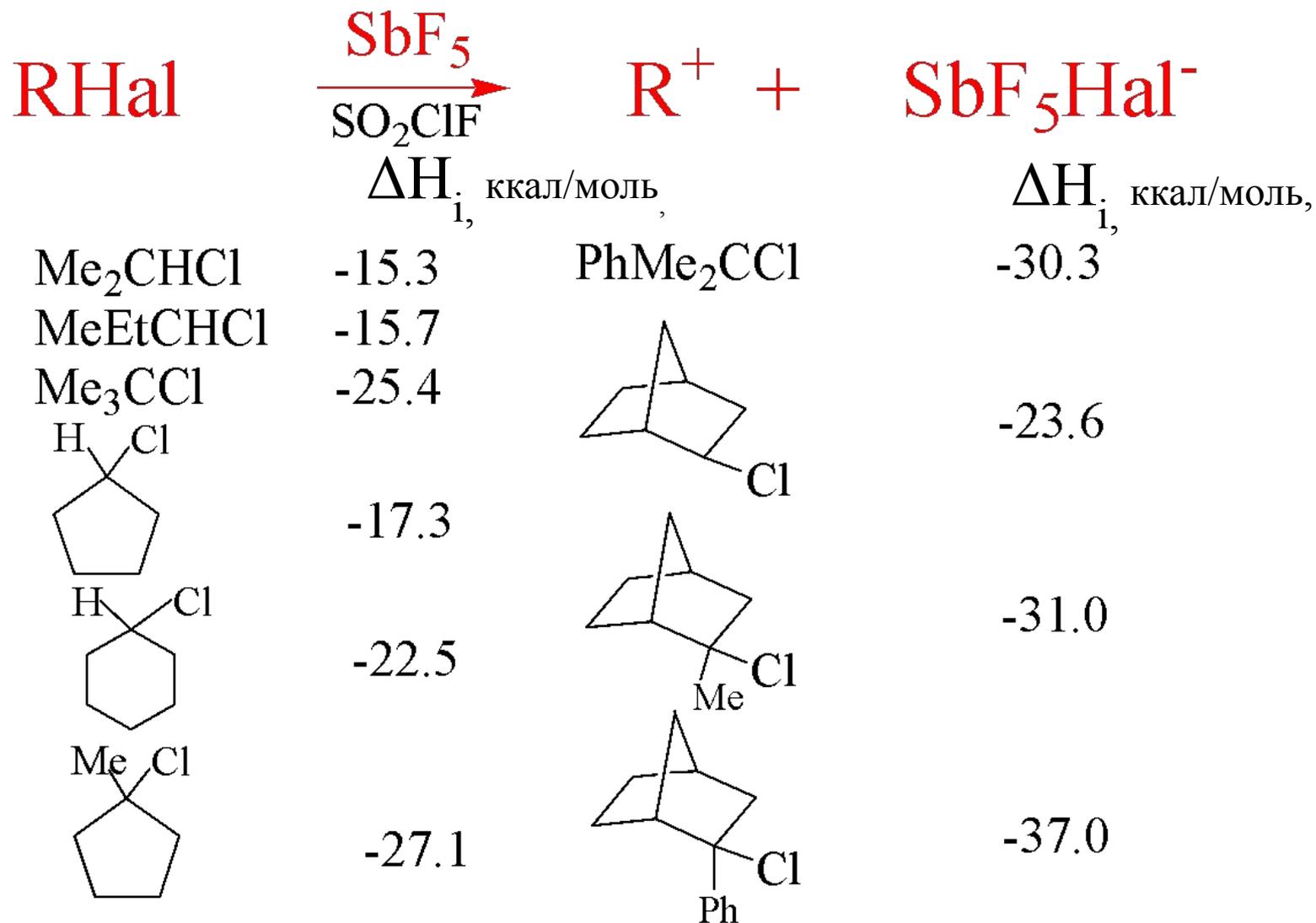
Проф. Бородкин Г.И.

Количественные характеристики устойчивости

В газовой фазе:



Устойчивость карбокатионов в растворе

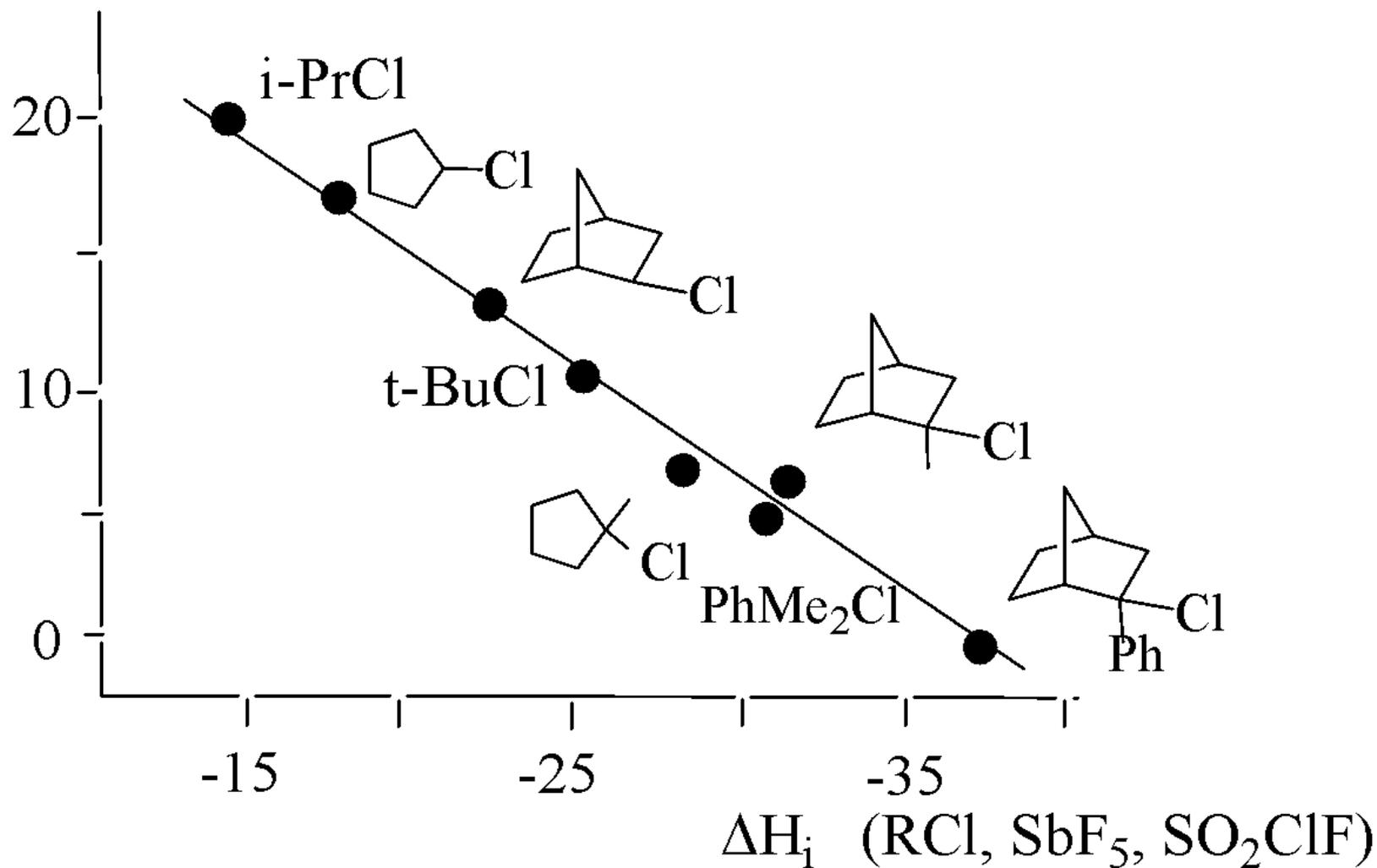


$\text{Me} > \text{H} \quad \sim 7-10 \text{ ккал/моль}$
 $\text{Ph} > \text{Me} \quad \sim 5-6 \text{ ккал/моль}$

E. Arnett et al. JACS 1978, 5408

СОЛЬВОЛИЗ

$\delta\Delta G^\ddagger$ (RCl, EtOH)



Относительная устойчивость карбокатионов в воде



$$K_{R^+} = \frac{[ROH] a_{H^+} f_{ROH}}{[R^+] a_{H_2O} f_{R^+}}$$

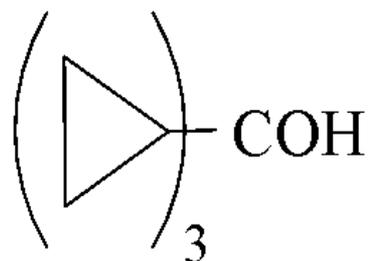
$$H_R = -\lg \left(\frac{a_{H^+} f_{ROH}}{a_{H_2O} f_{R^+}} \right)$$

$$pK_{R^+} = H_R - \lg \frac{[ROH]}{[R^+]}$$

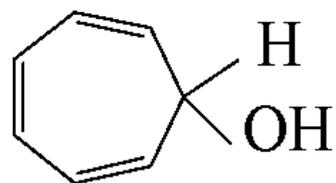


pK_{R}^+

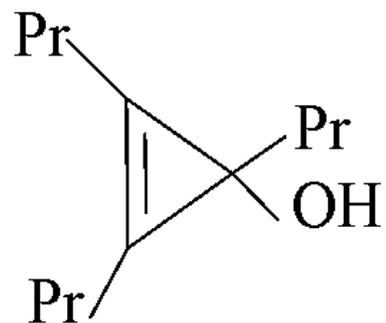
-6.6



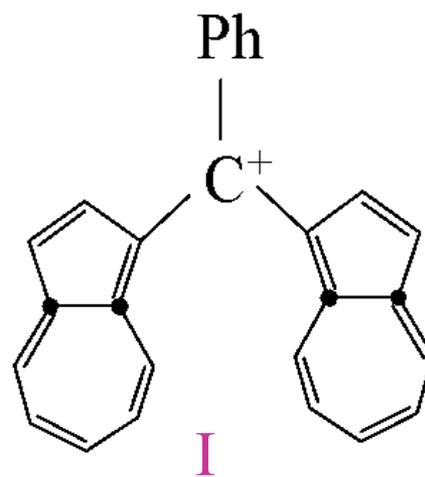
-2.3



+4.7

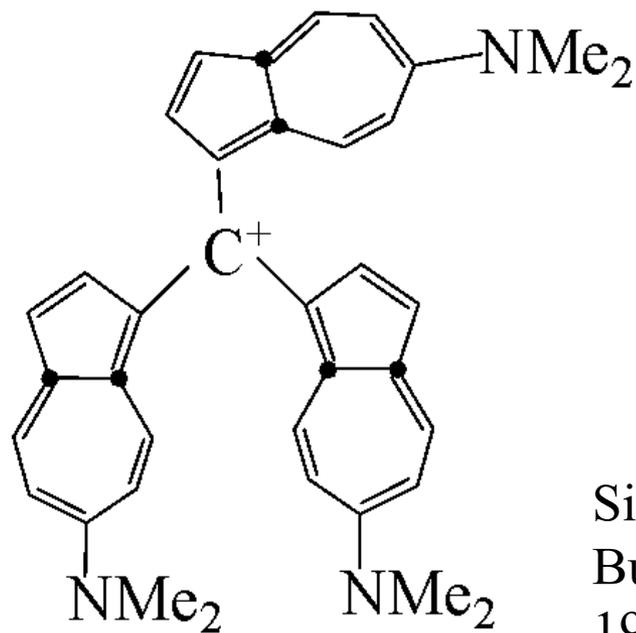


+7.2



pK_{R}^+

10.5

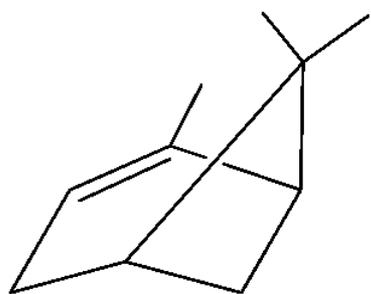


24.3

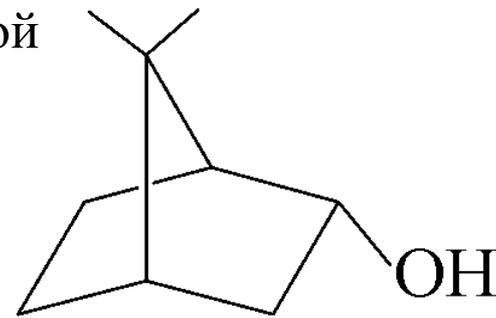
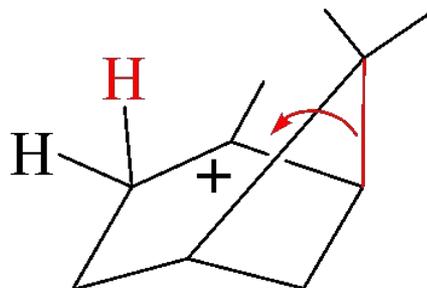
Sito et al.
Bull. Chem. Soc.
1996; J.Org.Chem.
1999, 5815

Перегруппировка Вагнера-Мейервейна

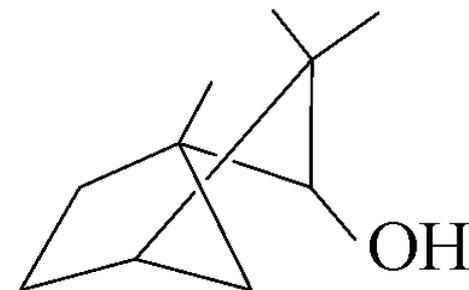
Общее название реакций с **1,2-миграцией** функциональной группы к карбокатионному центру



α -пинен



борнеол



фенхильовый спирт

Открыта

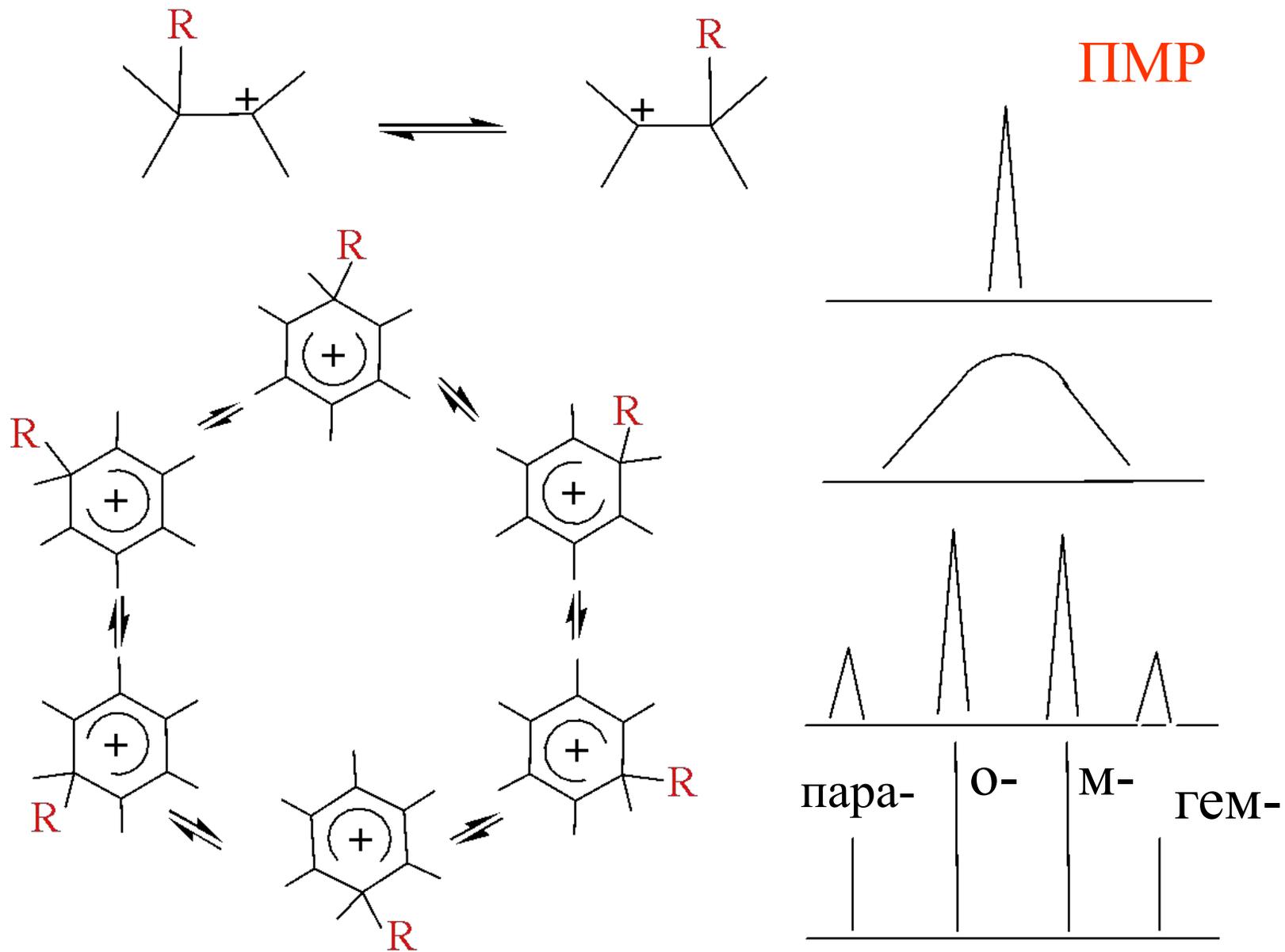
Е. Е. Вагнером в

1899 г.

и подробно исследована

Х. Меервейном в

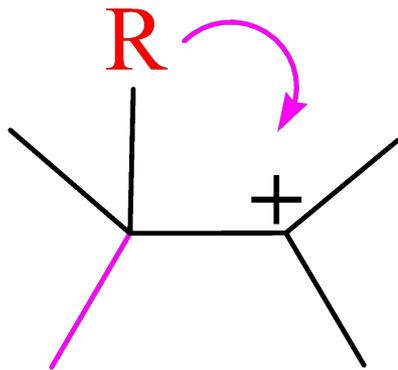
1,2-Сдвиги в карбокатионах



1. Природа мигранта

R	H	CH ₃	NO ₂	SO ₃ H
k ⁰ , сек ⁻¹	5 · 10 ⁴	0.1	2 · 00	6

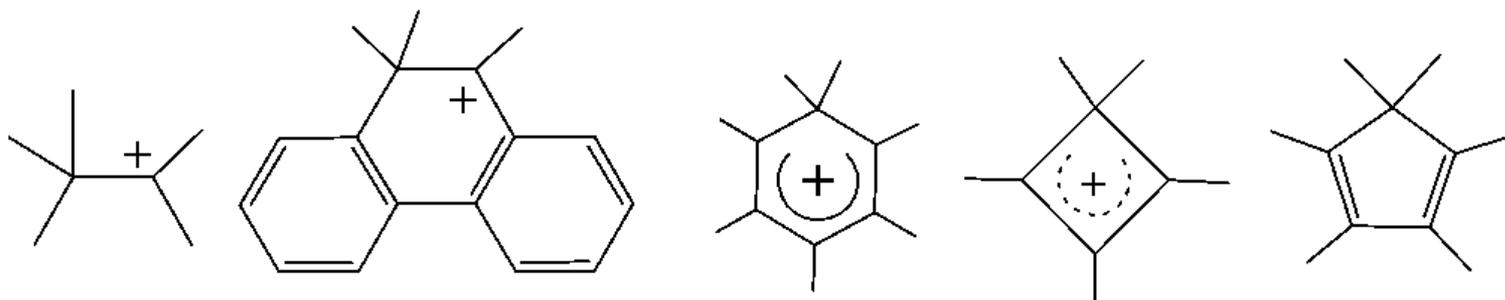
$$\Delta G^\ddagger = a + b E_{\text{св.}}(\text{Me-R}) + \text{РА}_{\text{H}}^+(\text{Me-R})$$



$E_{\text{св.}}$ - энергия разрыва связи
 РА – сродство к протону

Me^+ сродство A_{Me}^+

2. Остов



$k^0, \text{сек}^{-1}$

$>10^9$

$7 \cdot 10^3$

0.1

$<10^{-7}$

10^{-22}

$\lg k_{25}^0$

10-

алкильные
карбокатионы

5-

200

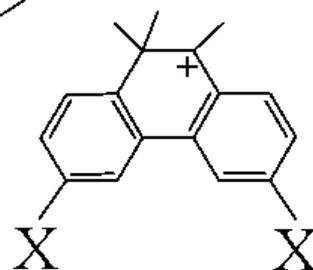
220

240

260

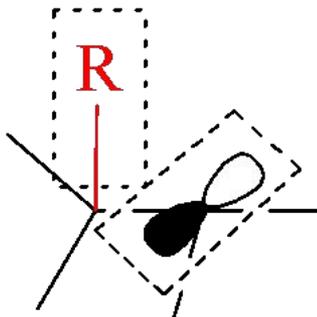
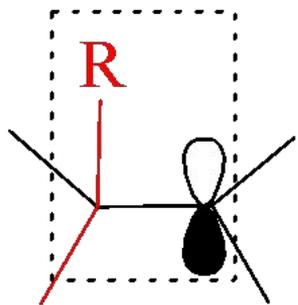
280

300

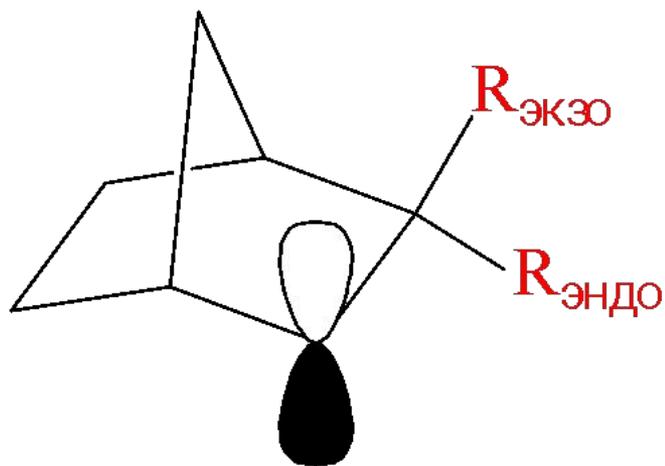


X	$\lg k_{25}^0$	δC^+
CF ₃	6.01	243
H	4.63	231
Me	3.28	223

3. Эффект орбитальной ориентации



благоприятно



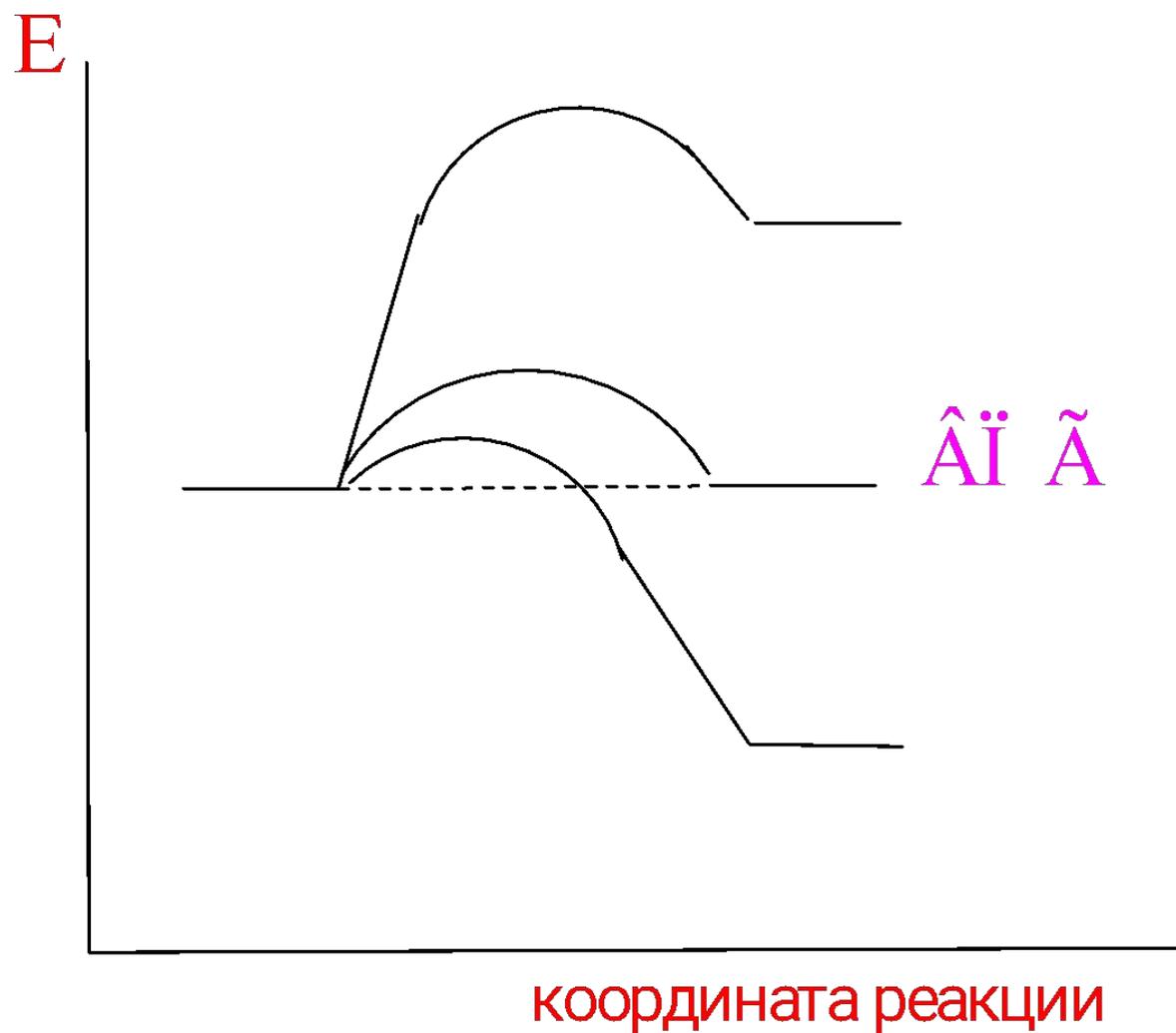
$$\frac{R_{\text{эндо}}}{R_{\text{экзо}}}$$

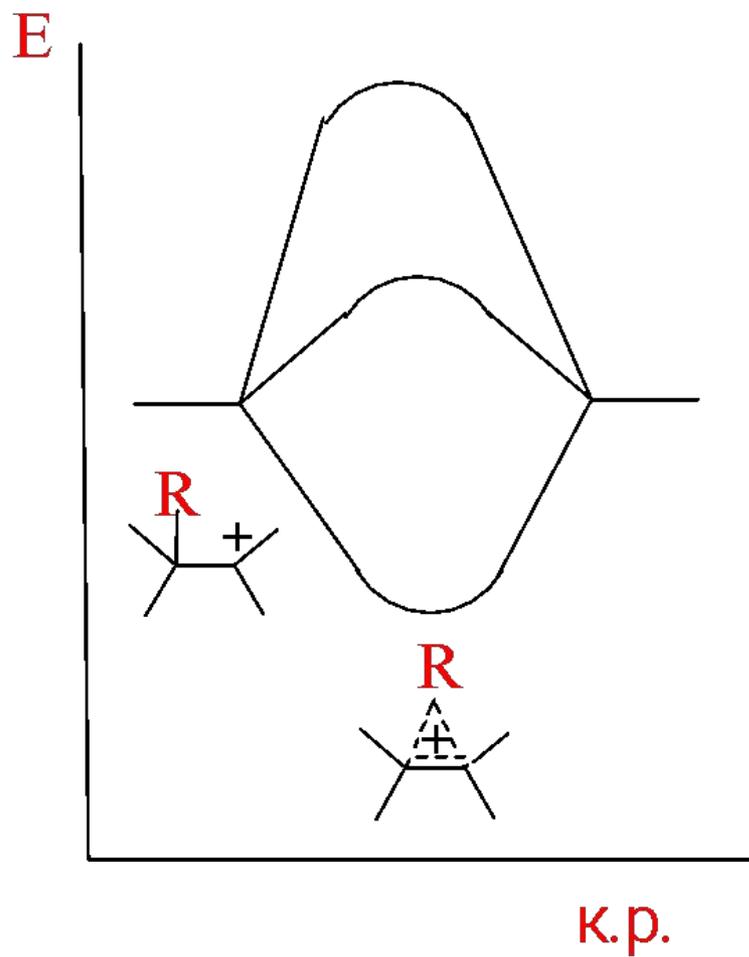
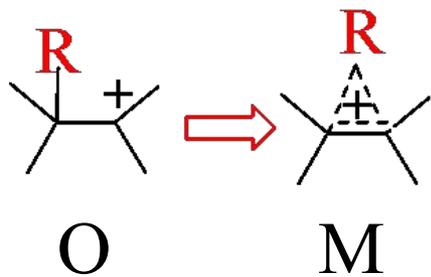
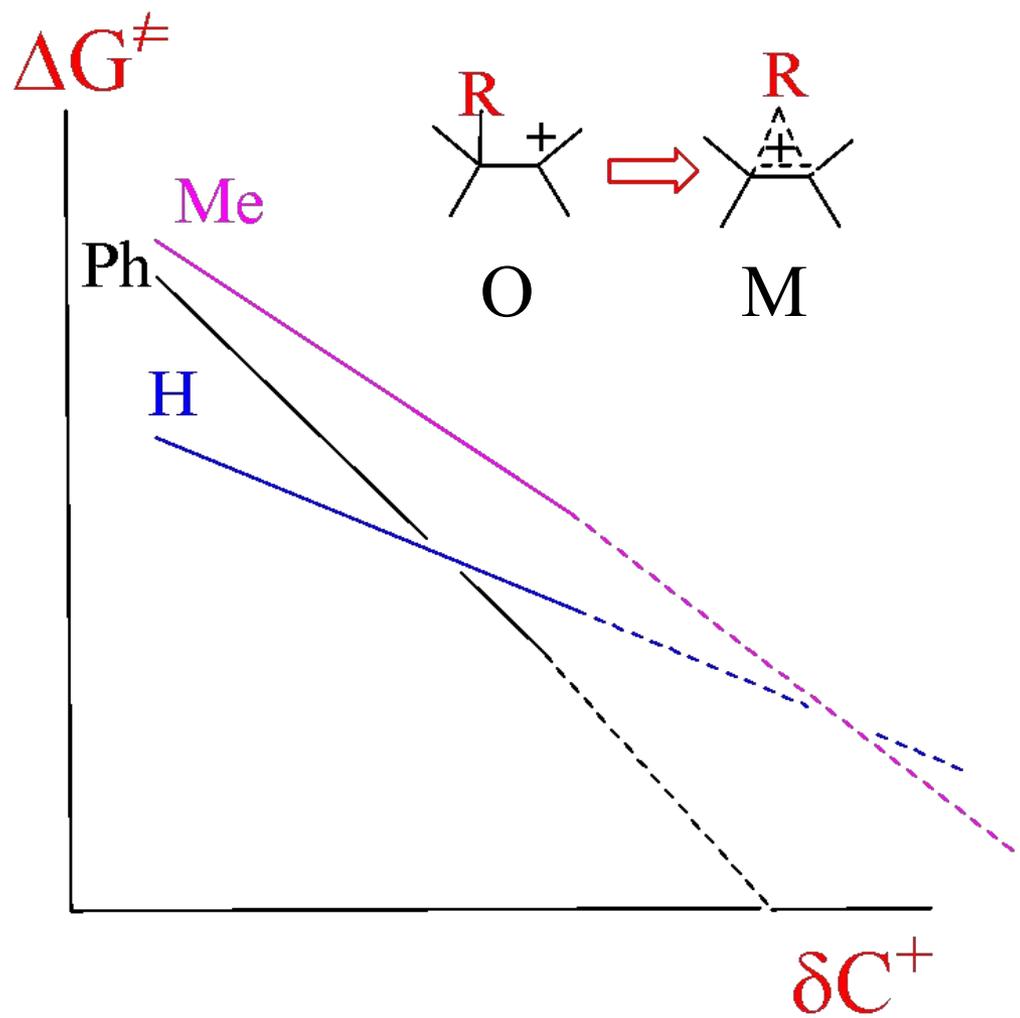
$$\text{H} > 5.5$$

$\Delta\Delta G^\ddagger$, ккал/моль

$$\text{Me} > 7.5$$

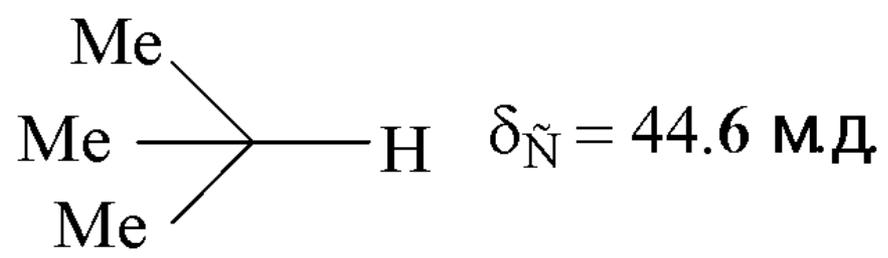
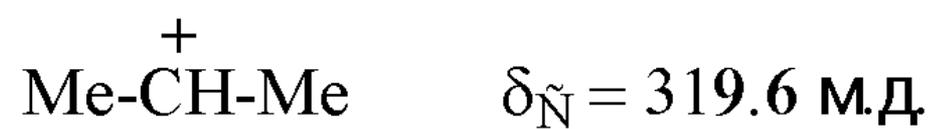
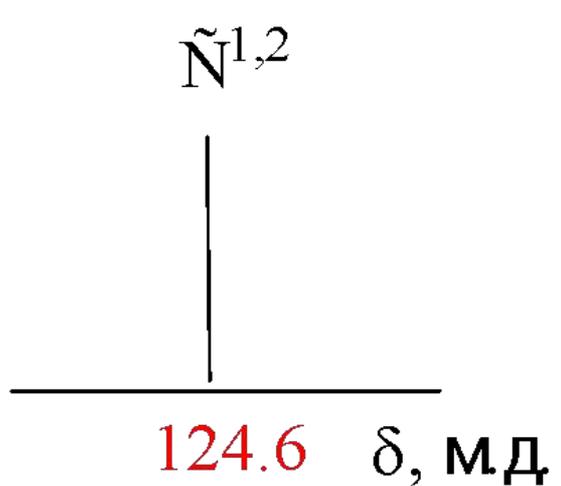
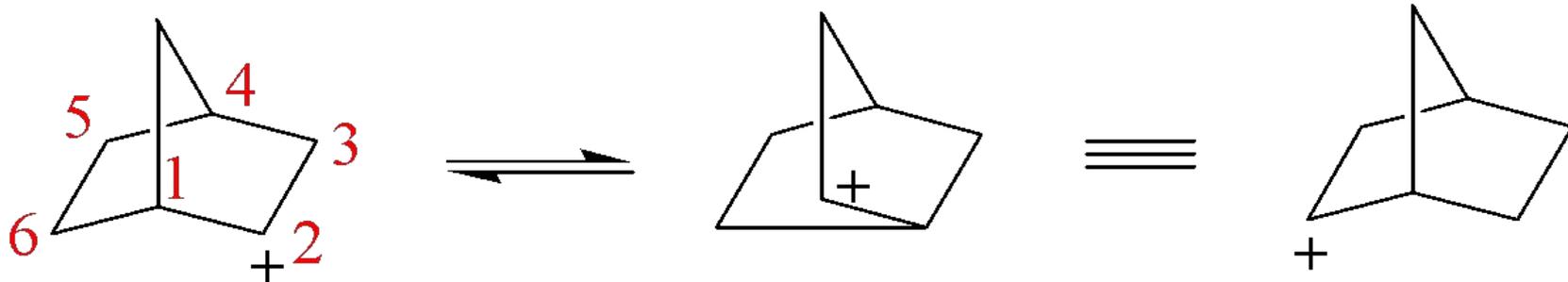
4. Относительная устойчивость карбокатионов





Норборнильный катион

G.A. Olah et al.



$$\delta_{\tilde{N}} = \frac{319.6 + 44.6}{2} = 182.1 \text{ м.д.}$$