

**Евгений Шварц «Сказка о  
потерянном времени»:**

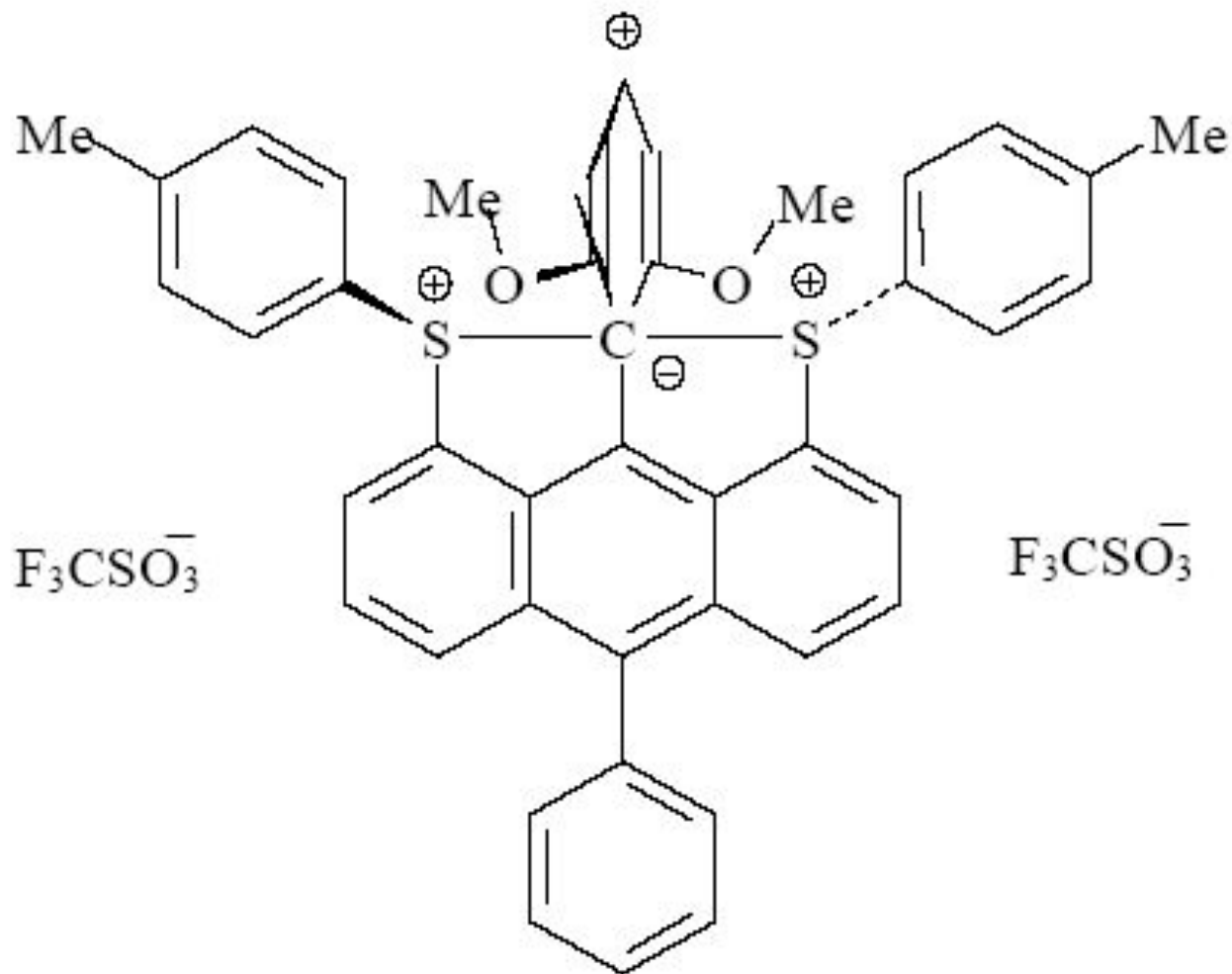
***«... ты помни: человек,  
который понапрасну  
теряет время, сам не  
замечает, как стареет»***

# ИНТЕРМЕДИАТЫ ОРГАНИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

В органической химии  
известно несколько типов  
частиц, в которых  
***валентность атома  
углерода отлична от  
четырёх***

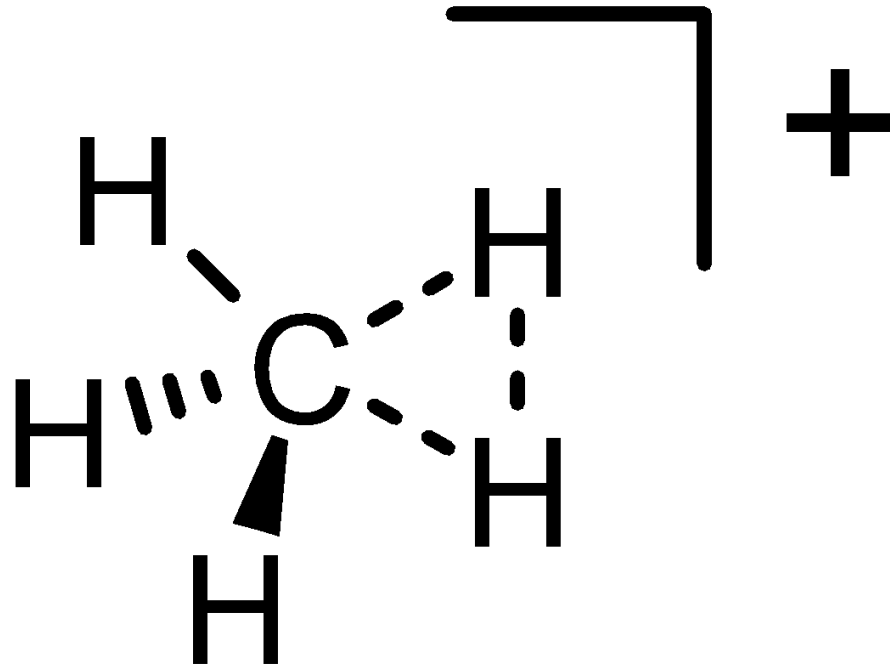
Обычно это короткоживущие  
частицы, существующие  
только в виде **интермедиатов**,  
которые претерпевают  
быстрое превращение в более  
устойчивые молекулы  
(некоторые из них отличаются  
большой устойчивостью, и их  
удается выделить)

# Молекулы с пентакоординированным атомом углерода



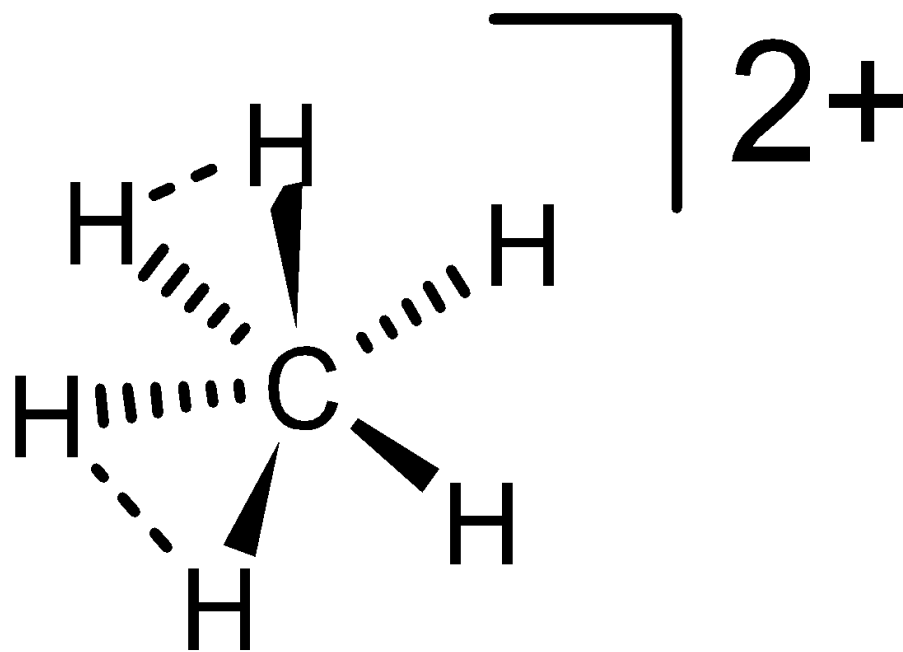
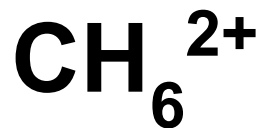
# Частицы с гипер- координированным углеродом

- Катион метония:  $\text{CH}_5^+$



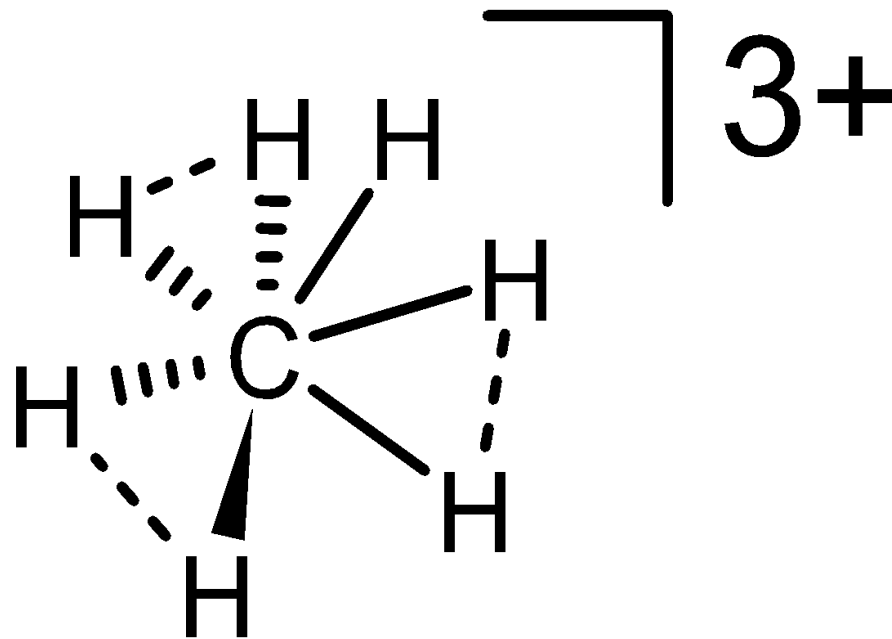
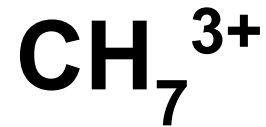
# Частицы с гипер- координированным углеродом

Дипротонированная молекула метана:



# Частицы с гипер- координированным углеродом

Трипротонированная молекула метана:





# Классификация интермедиатов

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

# Карбокатионы

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



# Устойчивость карбкатионов

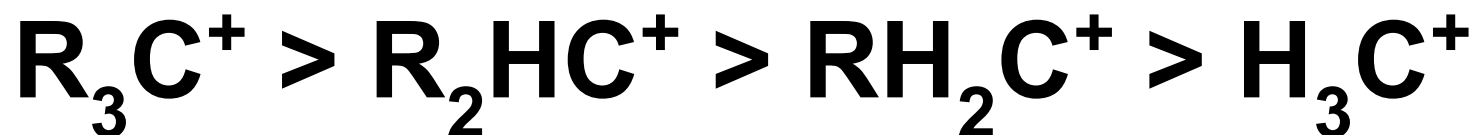
- Они наиболее ***устойчивы в растворах*** (в некоторых случаях их удастся выделить в виде солей)

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

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

# Устойчивость карбокатионов

Уменьшается в ряду:

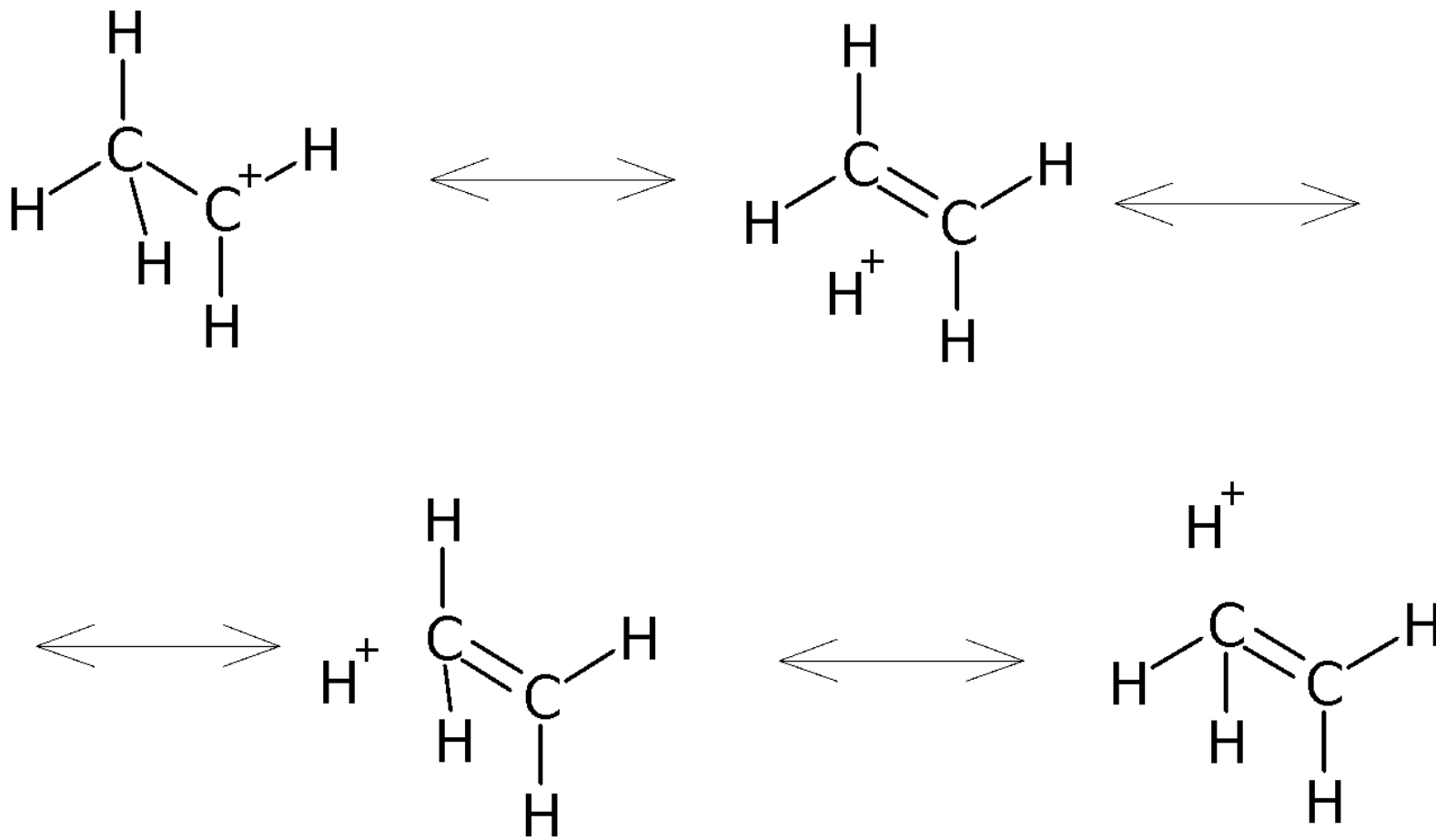


Известны *перезгруппировки*  
первичных и вторичных  
карбокатионов в третичные

Объясняется

*гиперконъюгацией* или  
эффектом поля

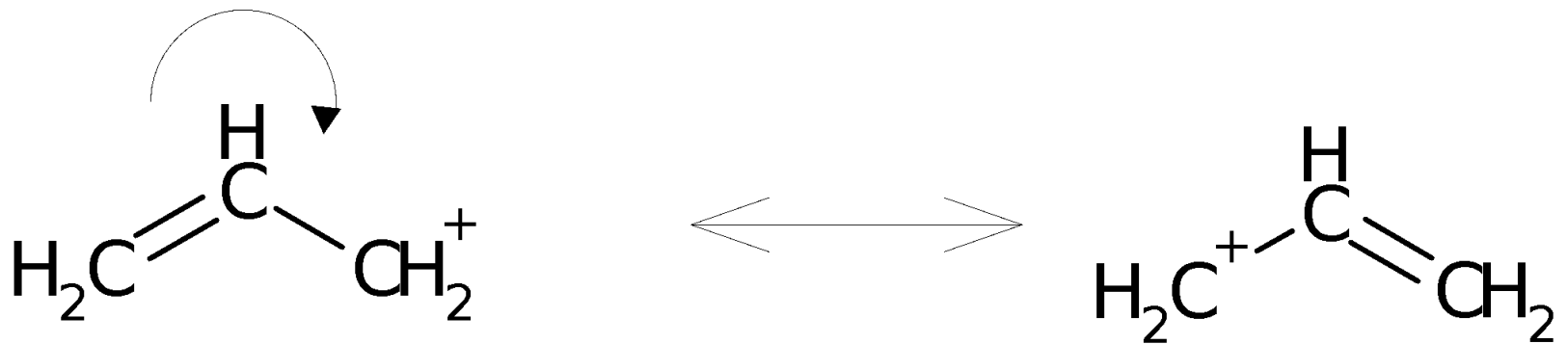
# Устойчивость карбокатионов



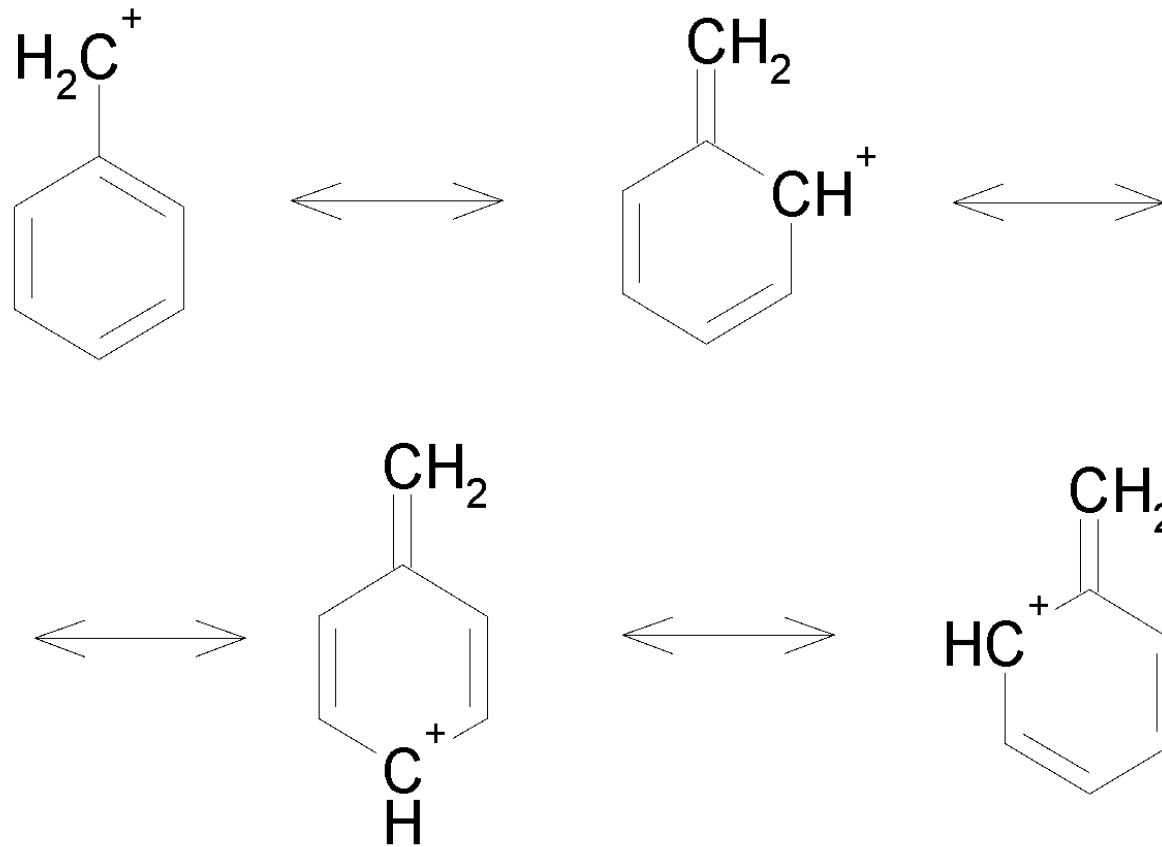
# Устойчивость карбокатионов

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

# Аллильный катион



# Бензильный карбкатион





# Устойчивость карбокатионов

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

# Устойчивость карбокатионов

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

# Пространственная структура карбокатионов

$sp^2$ -гибридизация атома  
углерода

Структура *плоская*

# Способы генерации карбокатионов

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



# Способы генерации карбокатионов

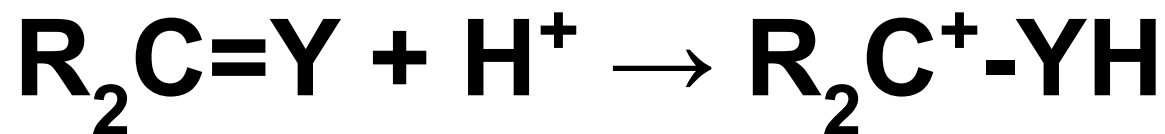
- Алканы образуют карбокатионы в суперкислотах за счет ***потери гидрид-иона*** (легче всего от третичного, труднее от первичного)

# Способы генерации карбокатионов

- Растворы фторсульфоновой кислоты ( $\text{FSO}_3\text{H}$ ) и пentaфторида сурьмы ( $\text{SbF}_5$ ) в  $\text{SO}_2$  или  $\text{SO}_2\text{ClF}$  являются самыми сильными из известных кислых растворов и называются ***суперкислотами***

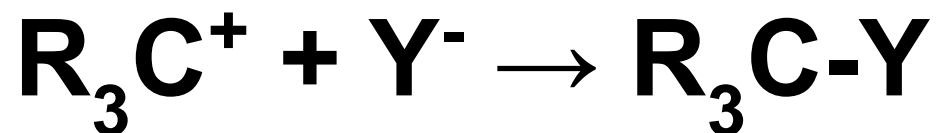
# Способы генерации карбокатионов

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



# Реакции карбокатионов

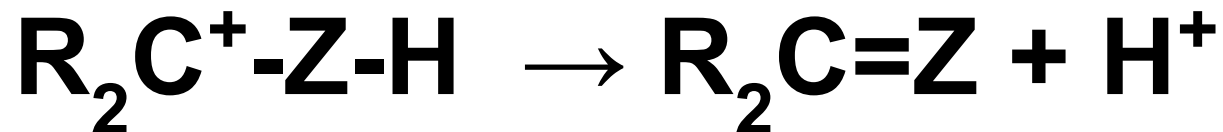
- Комбинация с частицей, имеющей электронную пару:





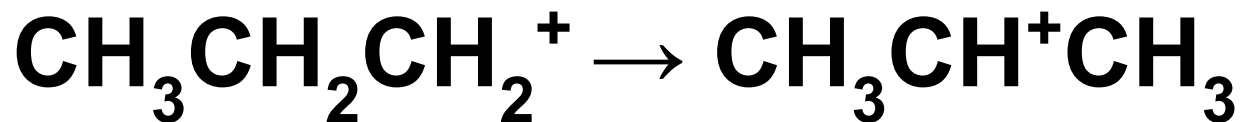
# Реакции карбокатионов

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

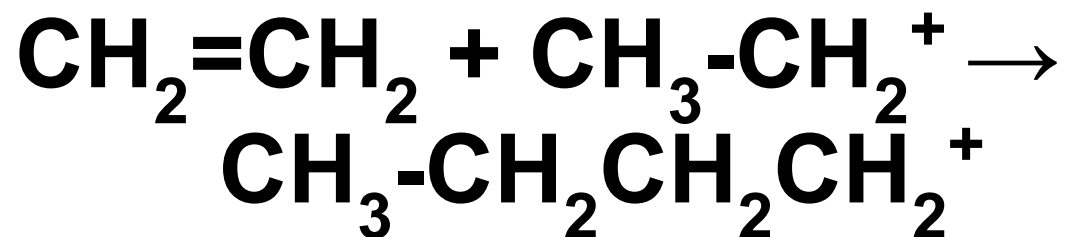


# Реакции карбокатионов

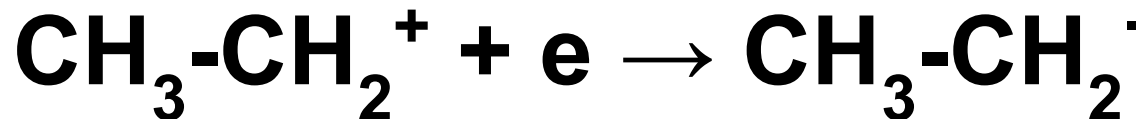
- Перегруппировка



- Присоединение по двойной СВЯЗИ

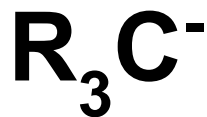


- Восстановление



# Карбанионы

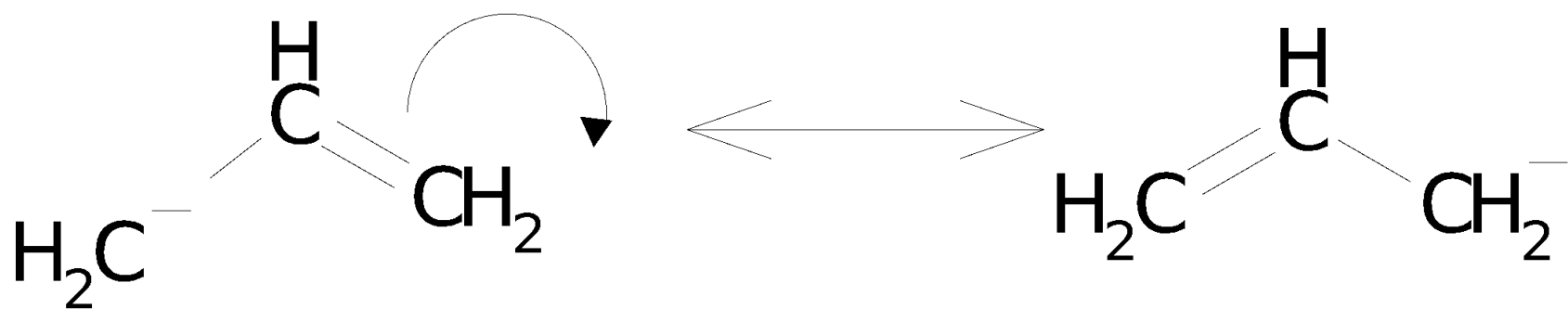
Карбанионы – отрицательно заряженные частицы, у которых заряд сосредоточен на атоме углерода



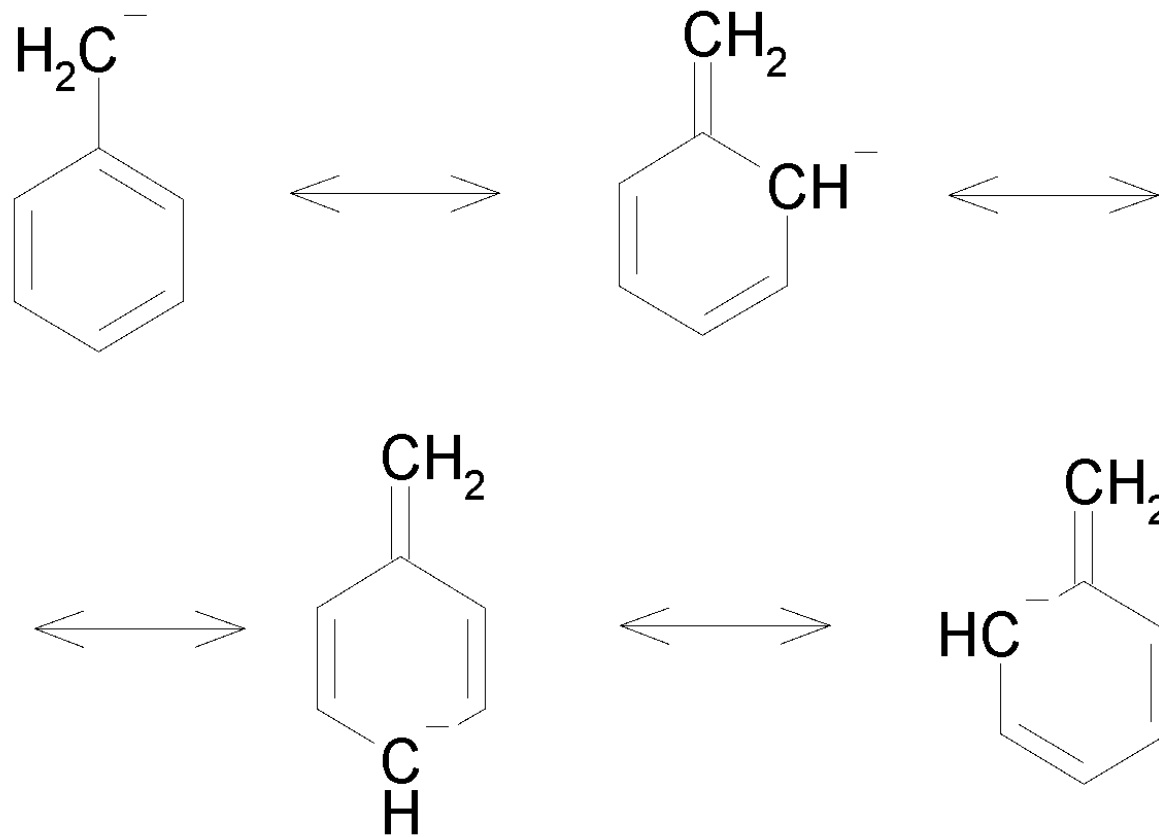
# Устойчивость карбанионов

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

# Аллильный анион



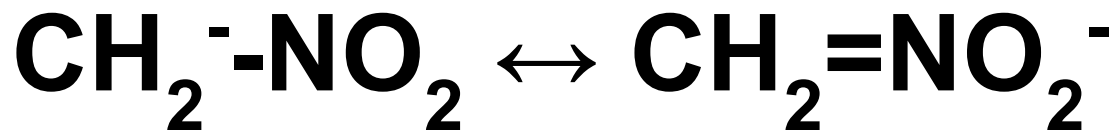
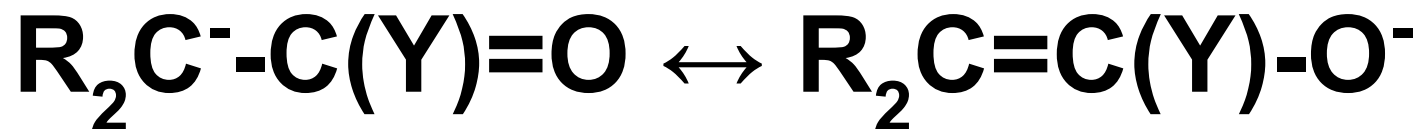
# Бензильный карбанион



# 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





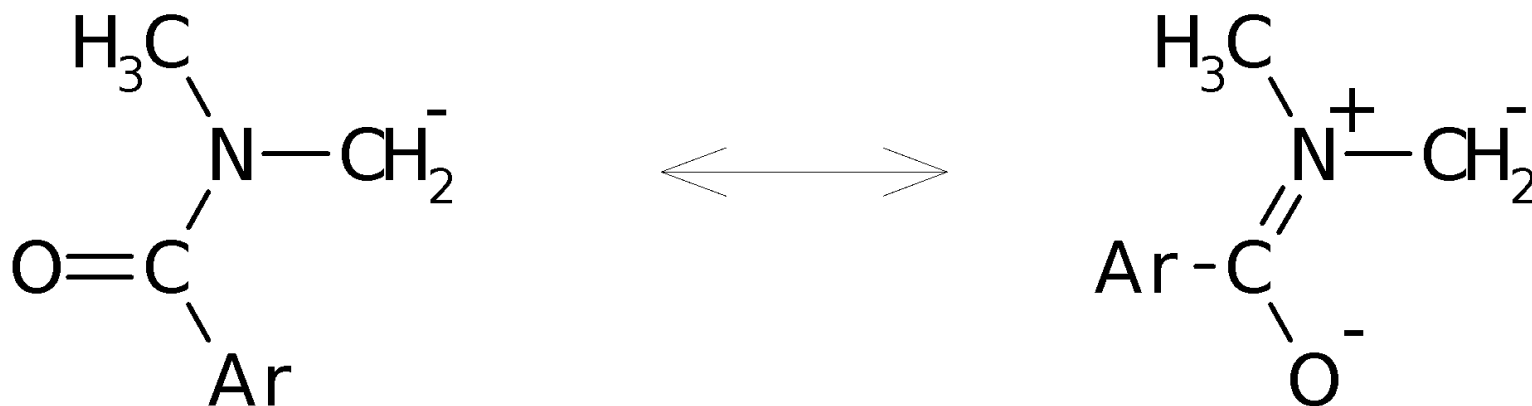
# Устойчивость карбанионов

- Стабилизирующий эффект функциональных групп в  $\alpha$ -положении к карбанионному центру убывает в ряду:



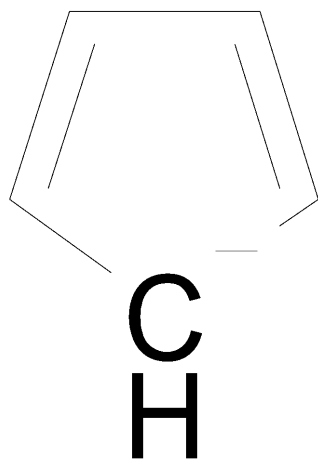
# Устойчивость карбанионов

- 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

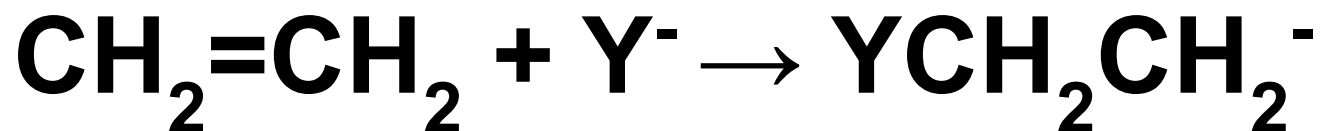
# Способы получения карбанионов

- Отщепление протона

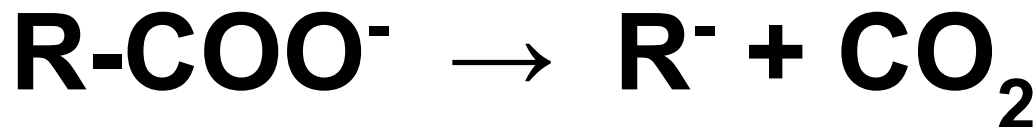


# Способы получения карбанионов

- Присоединение к C=C связи

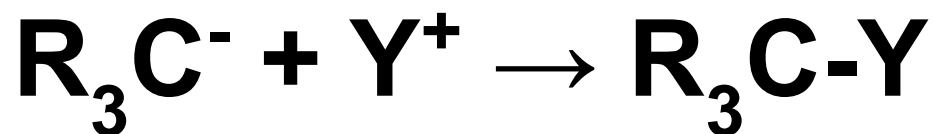


- Из анионов

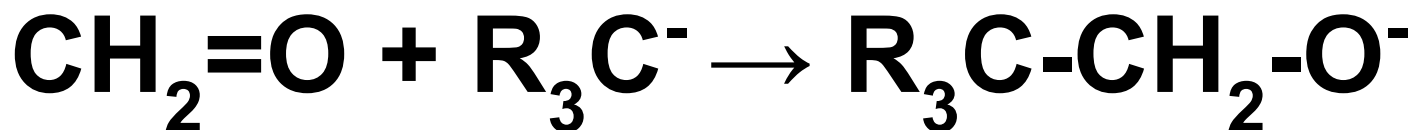


# Реакции карбанионов

- Комбинация с положительно заряженной частицей:



- Присоединение по двойным СВЯЗЯМ

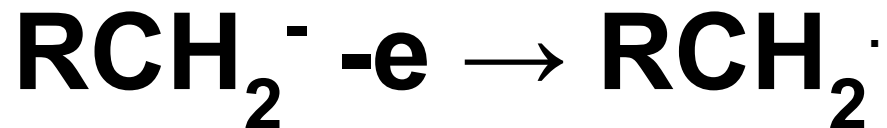


# Реакции карбанионов

- Перегруппировки



- Окисление



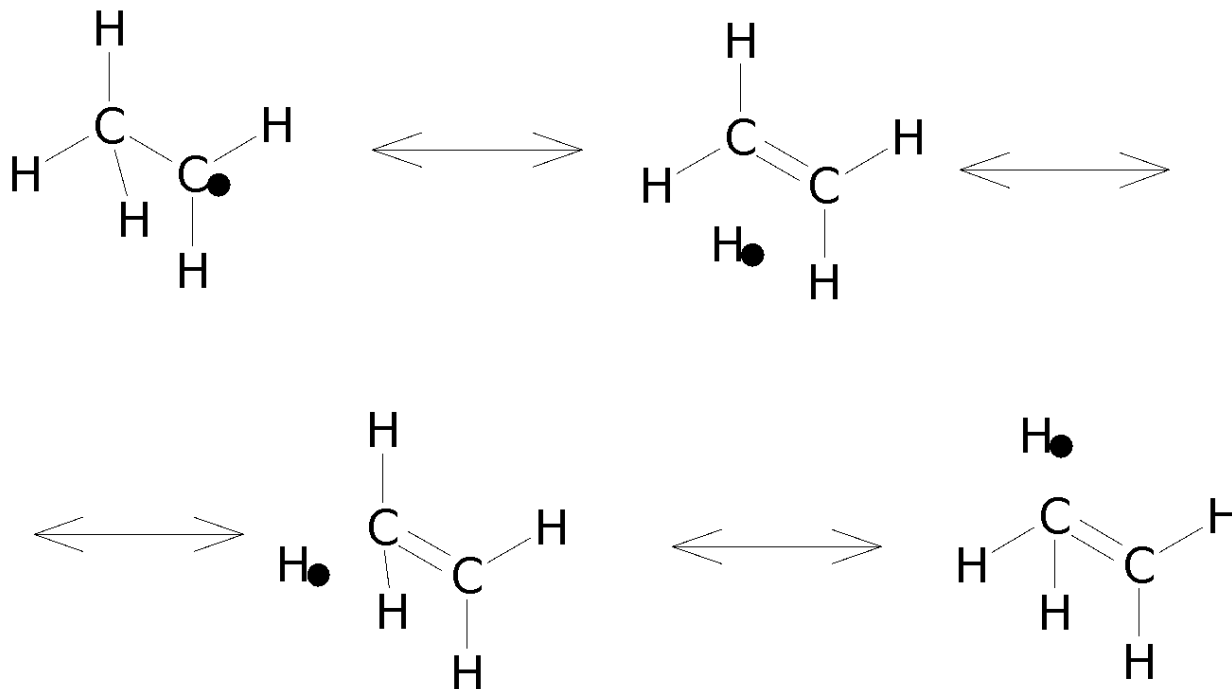


# Свободные радикалы

- Радикалы - частицы, содержащие **неспаренный электрон** (являются парамагнитными частицами)
- Для их детектирования используют метод электронного парамагнитного резонанса (**ЭПР**)

# Устойчивость свободных радикалов

- Устойчивость уменьшается в ряду:  
**третичный > вторичный > первичный**

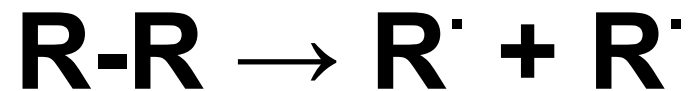


# Пространственная структура радикалов

- *Пирамидальная*  
структура
- *Плоская*

# Способы получения радикалов

- Термическое или фотохимическое расщепление



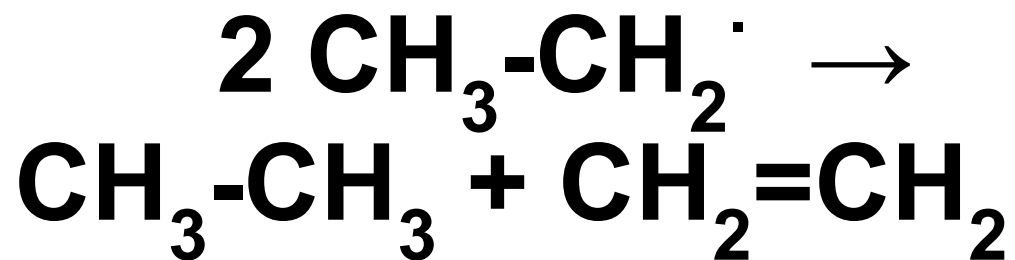
# Реакции радикалов

- *Окисление* или *восстановление*
- Соединение радикалов

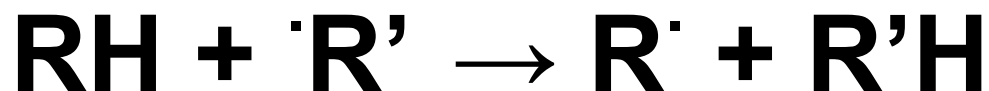


# Реакции радикалов

- Диспропорционирование:

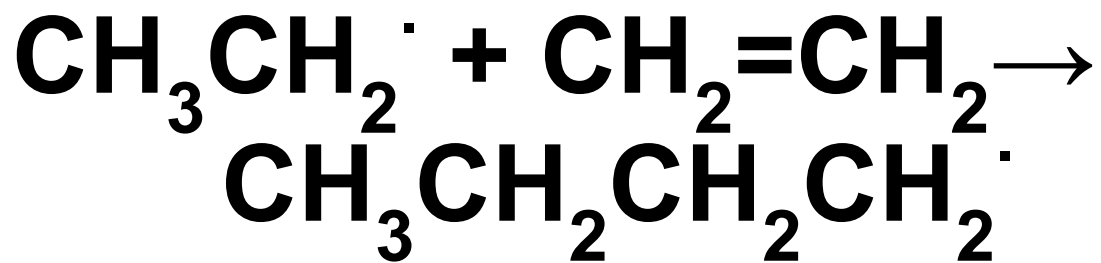


- Отрыв радикалом атома или группы от молекулы



# Реакции радикалов

- Присоединение к кратной СВЯЗИ



- *Перегруппировки*

первичные → вторичные →  
третичные

# Ион-радикалы

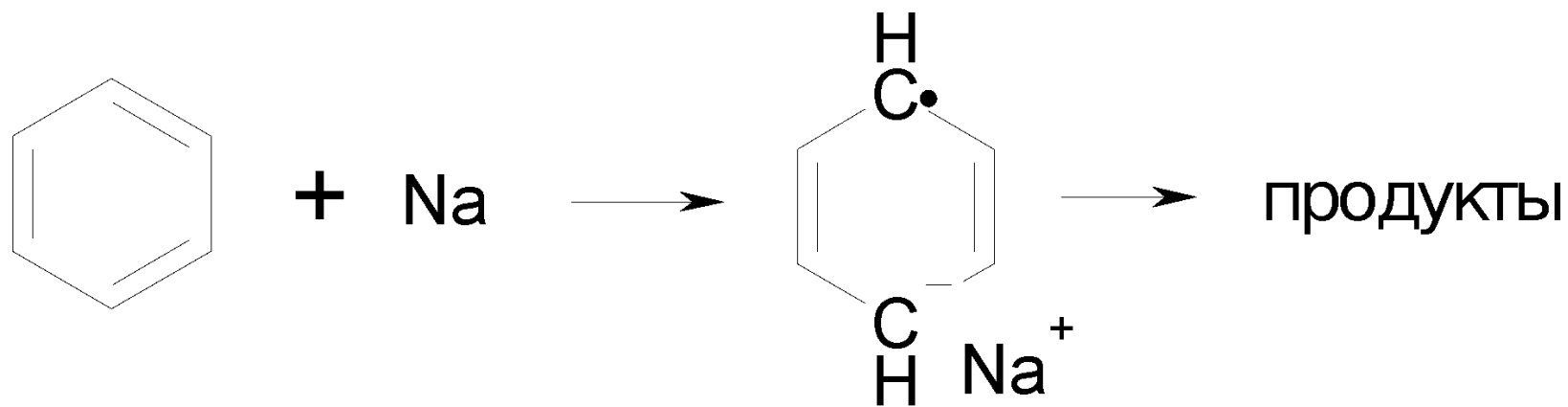
- Ион-радикалы - частицы, имеющие ***неспаренный электрон и заряд***

Неспаренный электрон и заряд могут находиться на атомах отличных от углерода (семихиноны, кетилы)

Лишь в немногих ион-радикалах неспаренный электрон и заряд находятся на атомах углерода



# Ион-радикалы



# Карбены

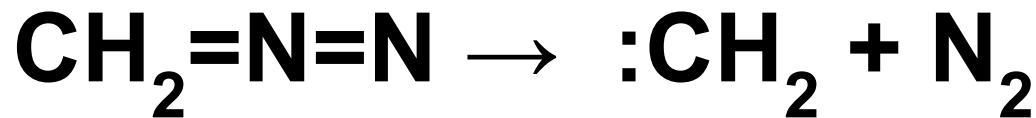
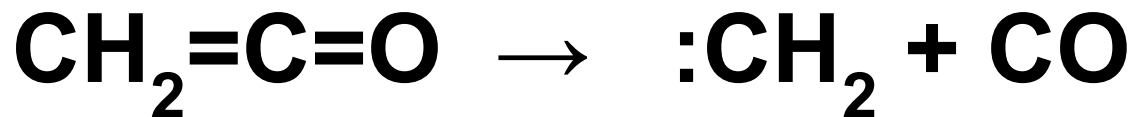
- Карбены - высокорреакционноспособные частицы, имеющие **два неспаренных электрона**
- Их удастся получить только в матрицах при низких температурах
- **Карбен** - это метилен  $\cdot\text{CH}_2\cdot$
- **Дихлоркарбен**  $\cdot\text{CCl}_2\cdot$

# Способы получения карбенов

- $\alpha$ -Элиминированием от углерода

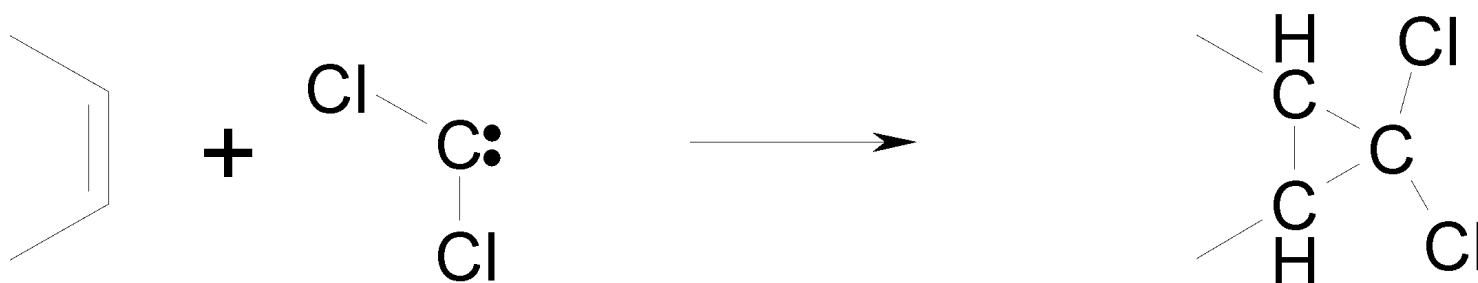


- Распад соединений, содержащих определенные типы двойных связей



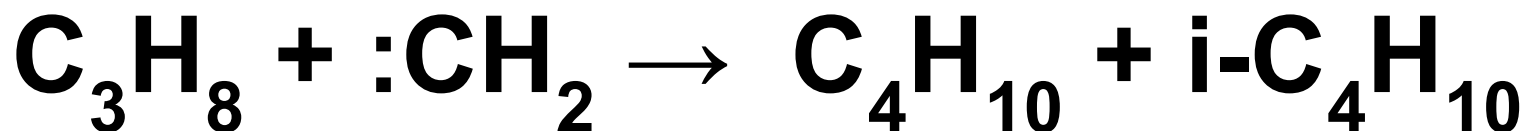
# Реакции карбенов

- Присоединение к двойным СВЯЗЯМ

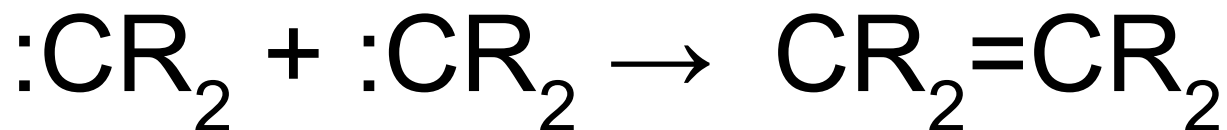


# Реакции карбенов

- Внедрение по связи C-H

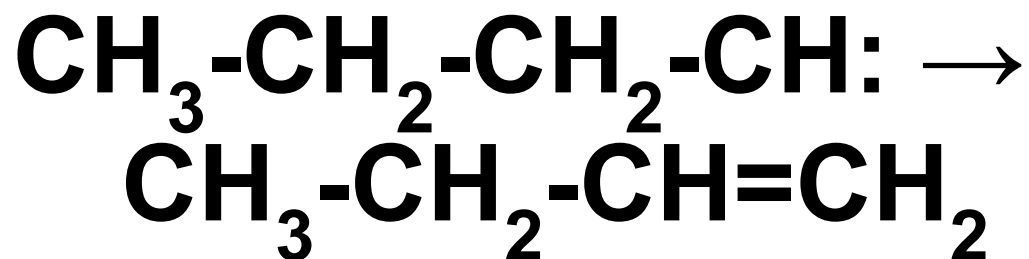


- Димеризация

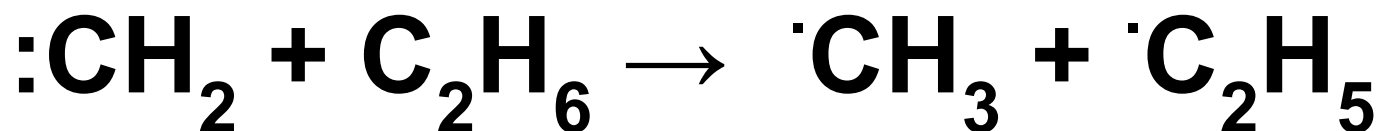


# Реакции карбенов

- Перегруппировка



- Отрыв от молекулы атомов водорода



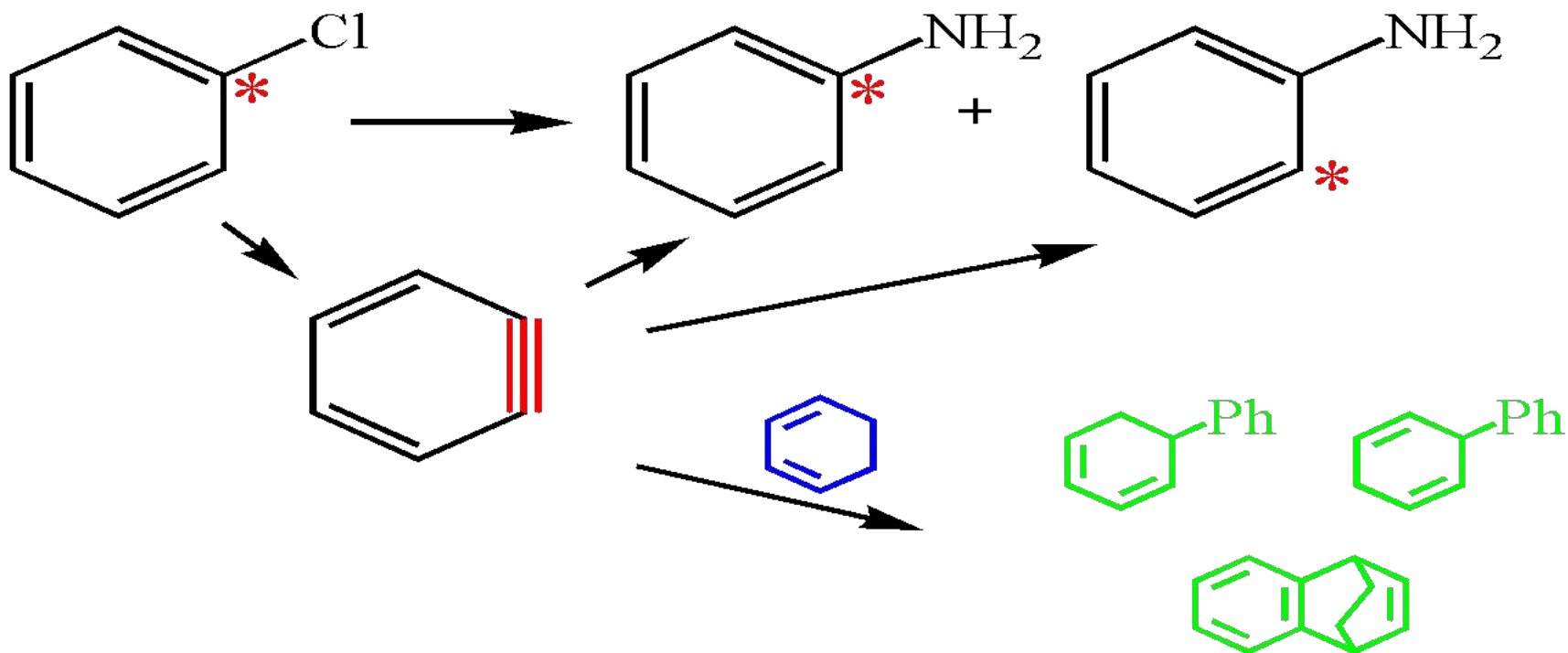
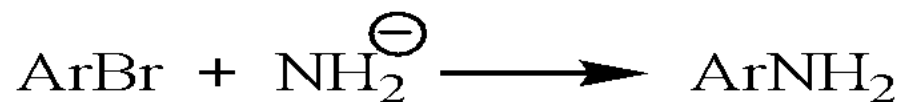
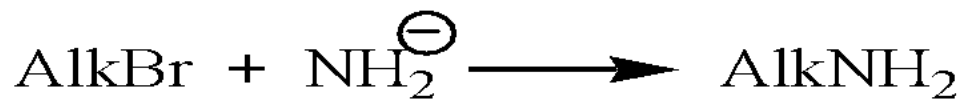
# Нитрены

- Аналоги карбенов
- Частицы одновалентного азота



- Получают *термическим* или *фотохимическим разложением* азидов

# Арины





**Без труда ...**

