

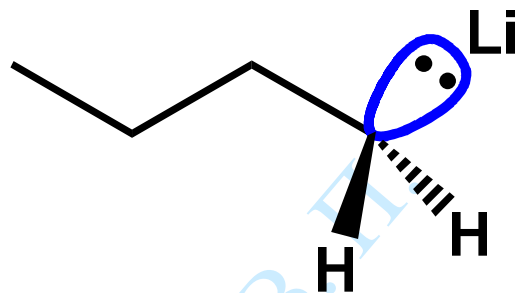
# Методы органической химии

*Курс лекций для студентов  
Химического факультета МГУ  
имени М. В. Ломоносова*

*Автор и лектор  
доктор химических наук  
Дядченко В. П.*

# Лекция 16

# *s*-Характер гибридных орбиталей

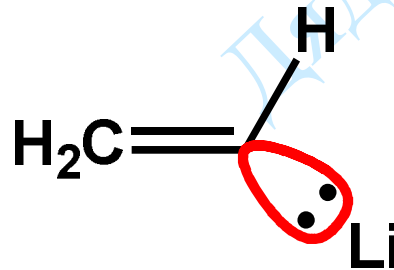


Гибридизация

$sp^3$

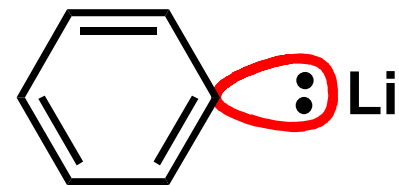
Вклад  
s-орбитали

25%



$sp^2$

33%

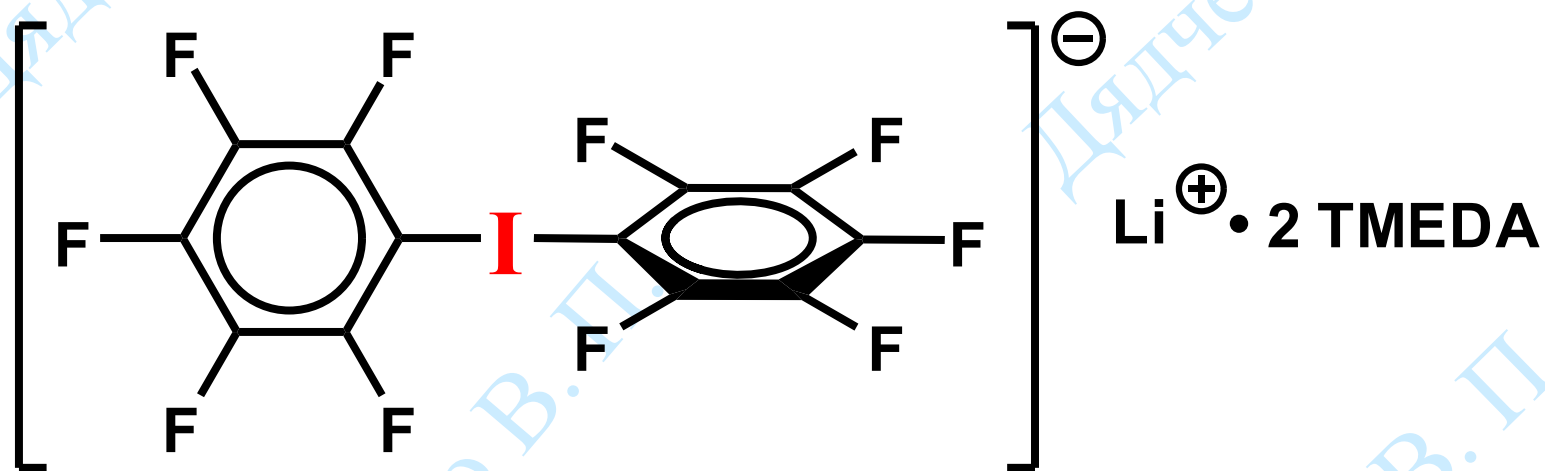


$sp^2$

33%

# Гипервалентное производное иода

W. B. Farnham, J. C. Calabrese, *J. Am. Chem. Soc.*, 1986, v. 108, p. 2449



Угол C-I-C:  $175^\circ$

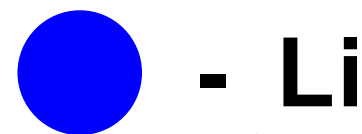
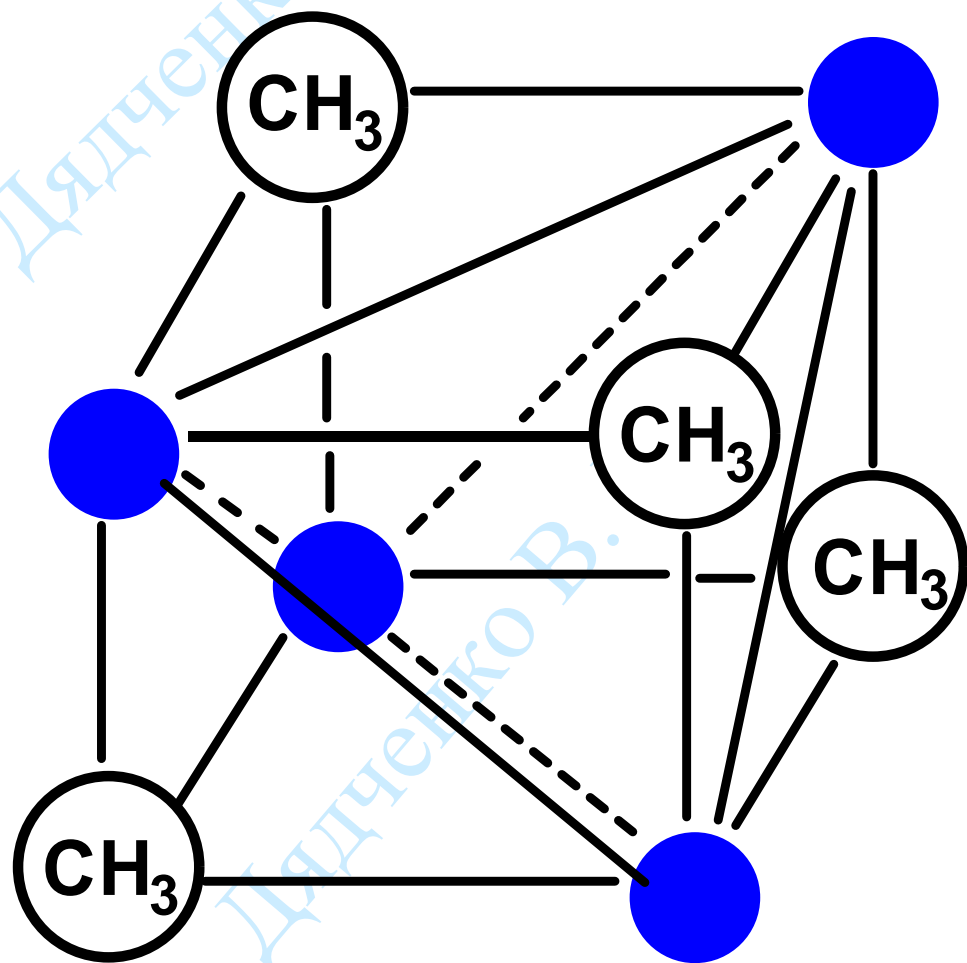
Расстояния C-I:  $2,331 \text{ \AA}$  и  $2,403 \text{ \AA}$

# Смесь Трэппа

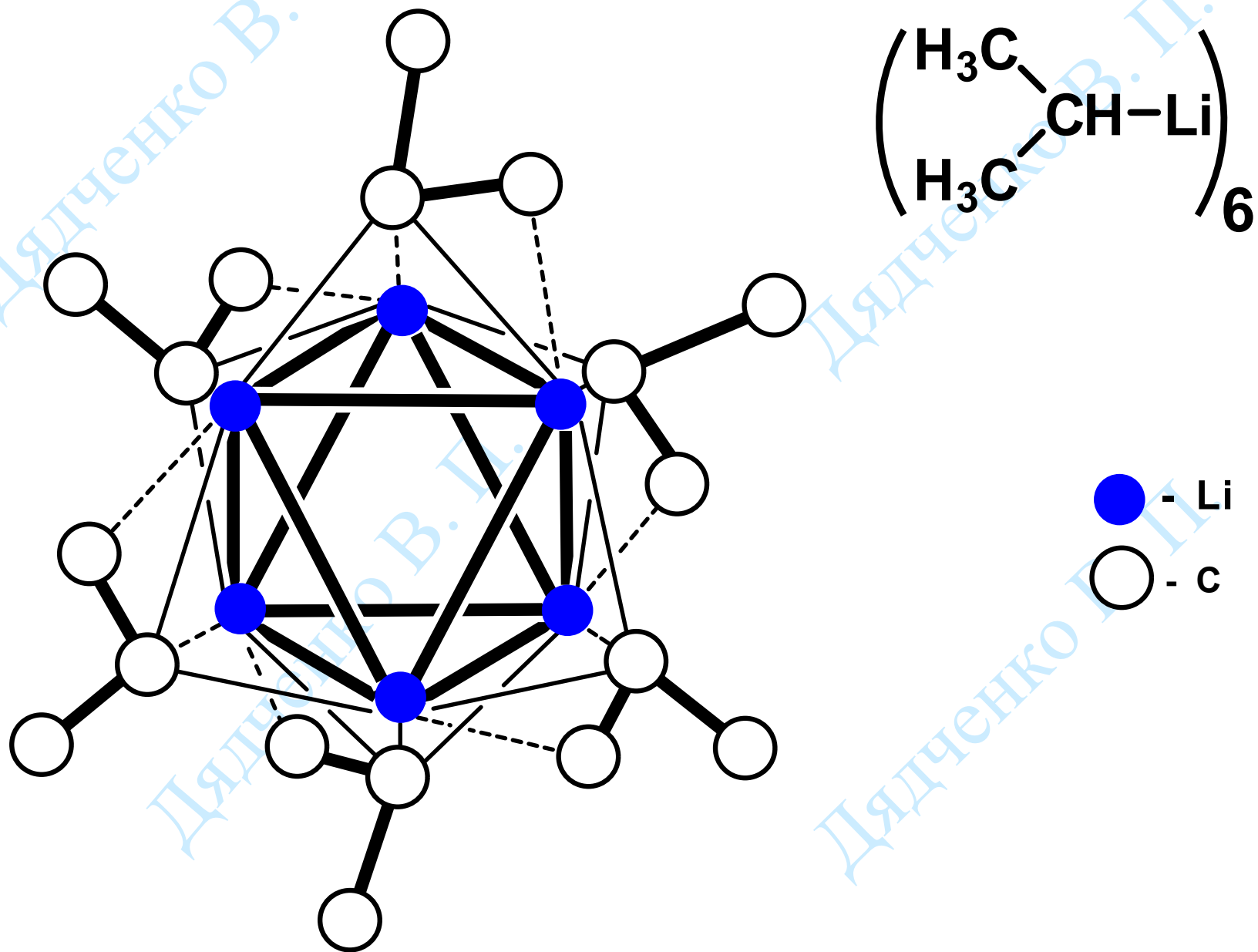
G. Köbrich, H. Trapp, *Chem. Ber.*, 1966, Bd. 99, S. 680

ТГФ - эфир - пентан = 4 : 1 : 1

# Тетрамер метиллития



# Гексамер изопропиллития



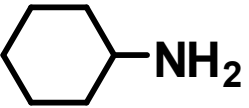

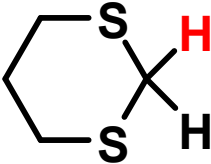
О. А. Реутов, И. П. Белецкая, К. П. Бутин,  
СН-Кислоты,  
М., Наука, 1980.



# s-Характер орбитали и СН-кислотность

Соединение	Гибридизация атома углерода	s-Характер орбитали (%)	pK <sub>a</sub>
	sp	50	25
	sp <sup>2</sup>	33	36
	sp <sup>2,28</sup>	30	39
H <sub>3</sub> CCH <sub>2</sub> -H	sp <sup>3</sup>	25	44

## $pK_a$ в разных растворителях

СН-кислота	ж.-NH <sub>3</sub>		ТГФ	ДМСО
	21 [a]	23,2 [b]	-	22,6 [c] 26,5 [d] 28,8 [e]
	-	31,1 [f] 37,5 [g]	34,8 [h] 36,5 [g]	39 [g]

a. N. S. Wooding, W. C. E. Higginson, *J. Chem. Soc.*, 1952, p. 774.

b. A. Streitwieser, Jr., D. M. E. Reuben, *J. Am. Chem. Soc.*, 1971, v. 93, p. 1794.

c. J. Christment, J.-J. Delpuech, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II*, 1977, p. 407.

d. F. G. Bordwell, W. S. Matthews, *J. Am. Chem. Soc.*, 1974, v. 96, p. 1214.

e. W. S. Matthews, J. E. Bares, J. E. Bartmess, F. G. Bordwell, F. J. Cornforth, G. E. Drucker, Z. Margolin, R. J. McCallum, G. J. McCollum, N. R. Vanier, *J. Am. Chem. Soc.*, 1975, v. 97, p. 7006.

f. A. Streitwieser, Jr., S. P. Ewing, *J. Am. Chem. Soc.*, 1975, v. 97, p. 190.

g. L. Xie, D. A. Bors, A. Streitwieser, *J. Org. Chem.*, 1992, v. 57, p. 4986.

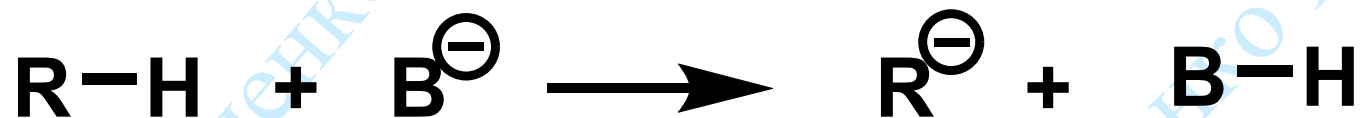
h. R. R. Fraser, M. Bresse, T. S. Mansour, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1983, p. 620.

# Уравнение Бренстеда


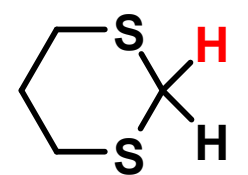
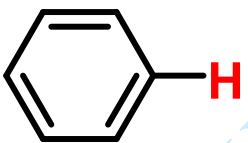
$$\lg k_1 = -\alpha pK_a + \text{const}$$

$\alpha$  – коэффициент Бренстеда ( $0 < \alpha < 1$ )

$k_1$  – константа скорости реакции:



# Величины $pK_a$ СН-, NH- и ОН-кислот

Соединение	$pK_a$	Растворитель	Соединение	$pK_a$	Растворитель
	15,5	DMF - H <sub>2</sub> O [1]		34,8	ТГФ [3]
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O-H	18	ж.-NH <sub>3</sub> [2]	H <sub>2</sub> C=CH-CH <sub>2</sub> -H	35,5	4
Ph-C(=O)-CH <sub>2</sub> -H	19	ж.-NH <sub>3</sub> [2]	<i>i</i> -Pr-NH- <i>i</i> -Pr	35,7	ТГФ [5]
Ph-C≡C-H	21	ж.-NH <sub>3</sub> [2]	NH <sub>3</sub>	36	ж.-NH <sub>3</sub> [2]
H-C≡C-H	26	ж.-NH <sub>3</sub> [2]		37	DMF - H <sub>2</sub> O [1]
Ph-NH <sub>2</sub>	27	ж.-NH <sub>3</sub> [2]	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -H	50	DMF [1]

# Литература к таблице по $pK_a$

1. K. P. Butin, I. P. Beletskaya, A. N. Kashin, O. A. Reutov, *J. Organomet. Chem.*, 1967, v. 10, p.197.
2. N. S. Wooding, W. C. E. Higginson, *J. Chem. Soc.*, 1952, p. 774.
3. R. R. Fraser, M. Bresse, T. S. Mansour, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1983, p. 620.
4. Д. Крам, *Основы химии карбанионов*, М., Мир, 1967.
5. R. R. Fraser, T. S. Mansour, *J. Org. Chem.*, 1984, v. 49, p. 3442.