

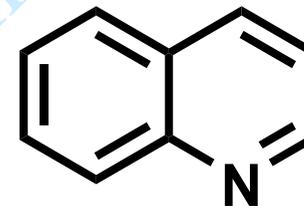
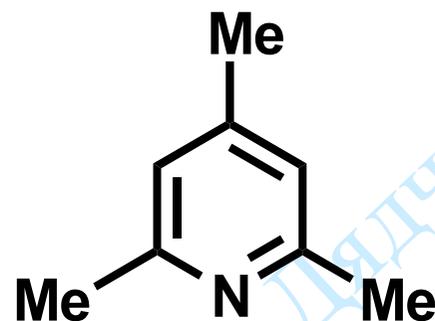
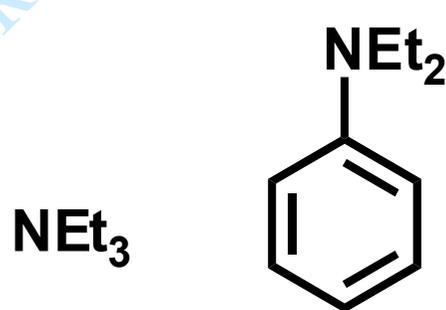
Методы органической химии

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

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

Лекция 20

Основания, используемые для отщепления галогеноводорода



γ -КОЛЛИДИН

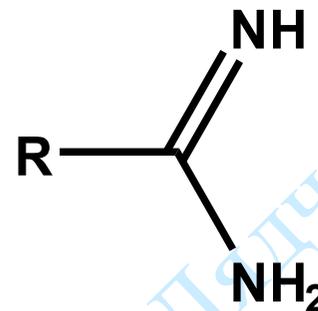
Т. КИП.

89,5°

217°

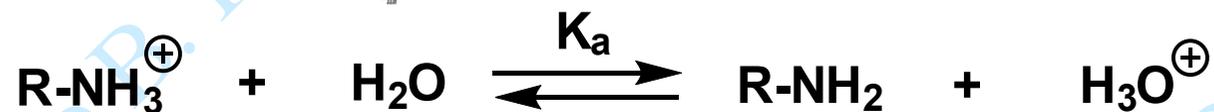
170°

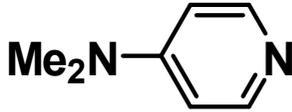
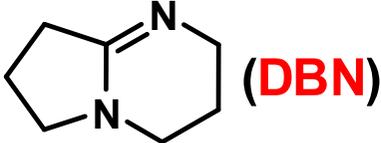
237°



амидины

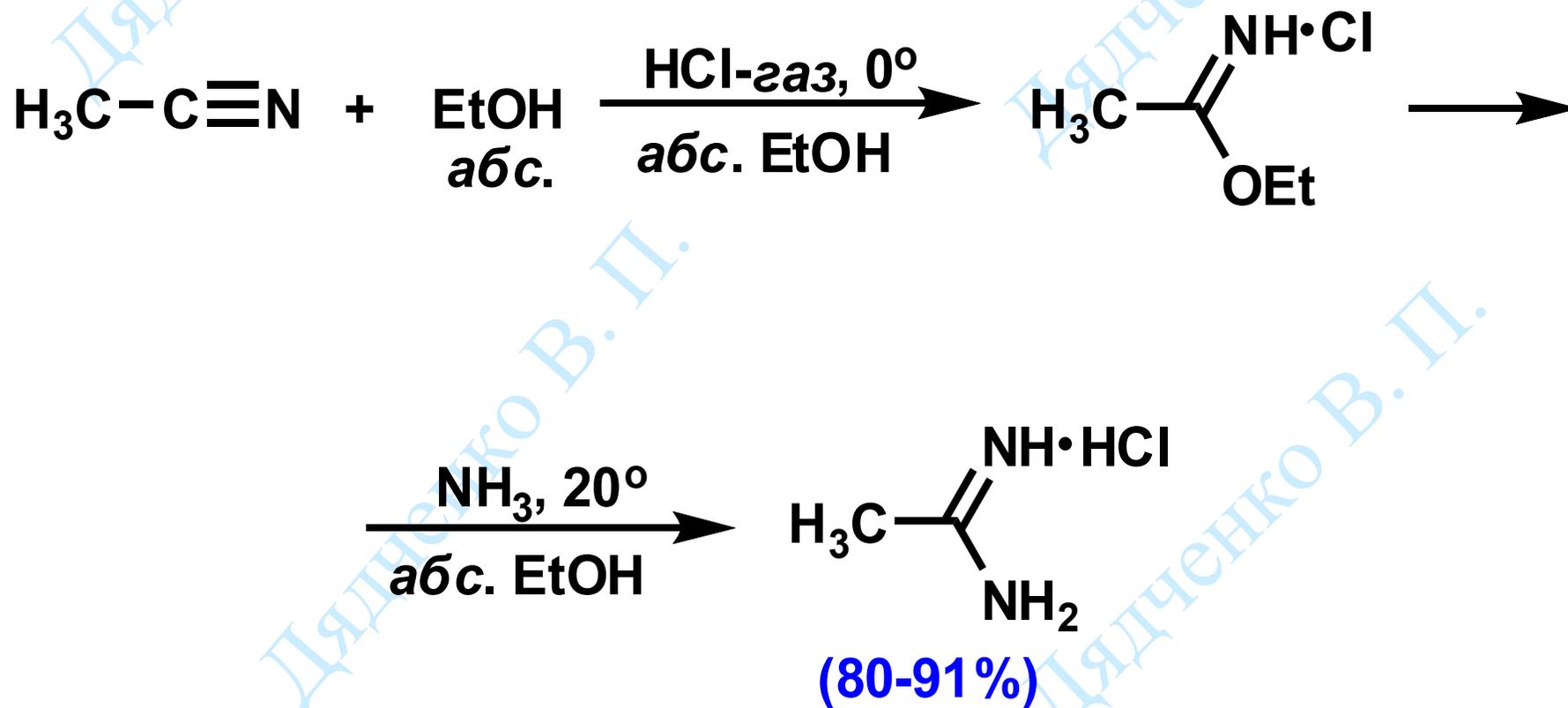
Азотсодержащие основания



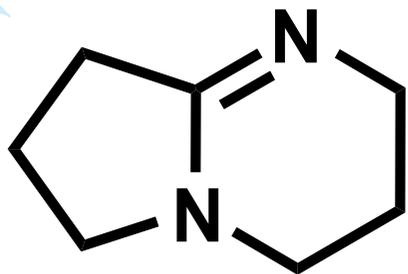
Соединение	pK_a сопряженной кислоты (H_2O , 25°C)	Соединение	pK_a сопряженной кислоты (H_2O , 25°C)
	5,23	Et_3N	10,85
NH_3	9,25	Et_2NH	11,09
	9,37	 (DBN)	~12
EtNH_2	10,80	CH_3ONa	~16

Синтез ацетамидина

А. В. Докс, Синтезы органических препаратов, сб. 1, М., ИЛ, 1949, с. 66

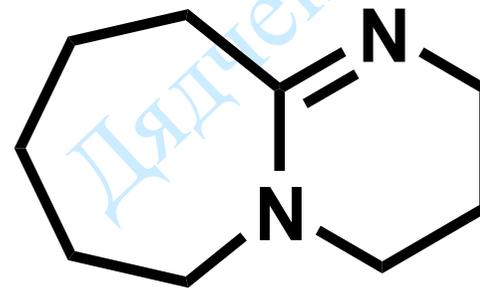


Амидины - сильные основания



1,5-Диазацикло[4,3,0]-
нонен-5

ДБН



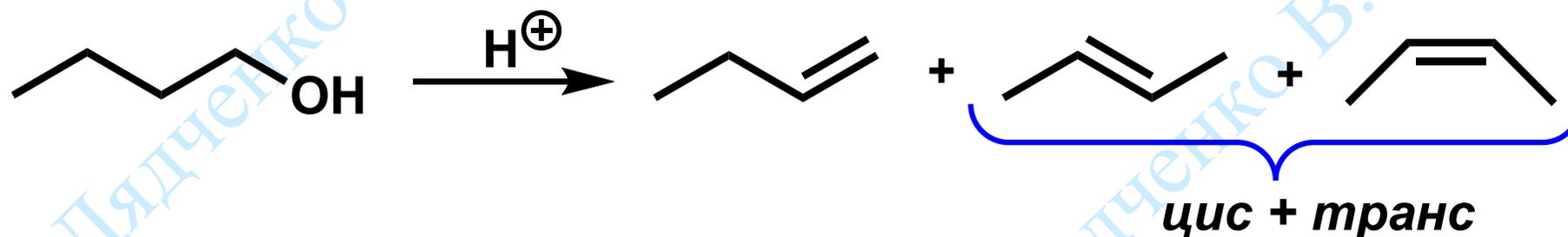
1,5-Диазацикло[5,4,0]-
ундецен-5

ДБУ

pK_a сопряженной кислоты ~ 12

Дегидратация бутанола-1

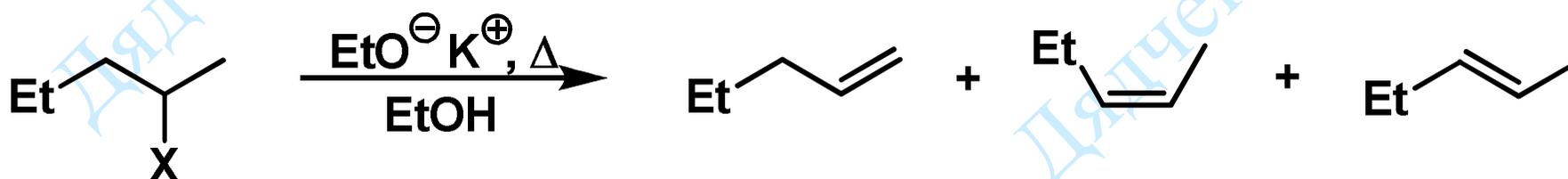
W. G. Young, H. J. Lucas, *J. Am. Chem. Soc.*, 1930, v. 52, p. 1964



Катализатор, температура	Выходы продуктов, %	
60% H_2SO_4 , 140-160°	0,1	99,9
P_2O_5 , 100-140°	0,2	99,8
H_3PO_4 на пемзе, 390-400°	19,1	80,9
$AlPO_4$, 440-450°	56,0	44,0
Al_2O_3 , 340-370°	72,9	27,1

Элиминирование под действием основания

H. C. Brown, O. H. Wheeler, *J. Am. Chem. Soc.*, 1956, v. 78, p. 2199



Содержание алкена в смеси, %

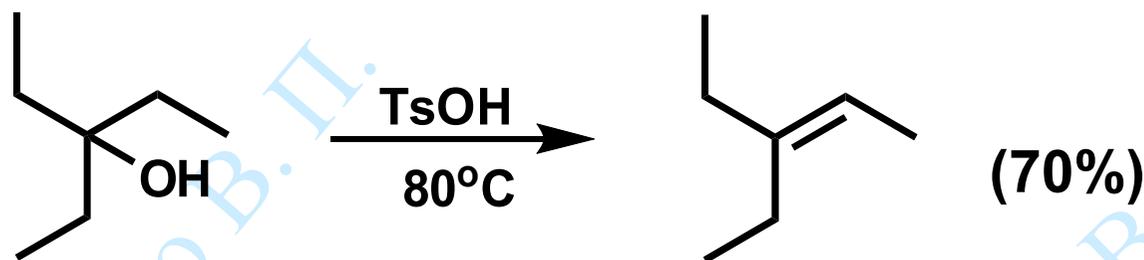
X = Br	31	18	51
X = I	30	16	54
X = 4-CH ₃ C ₆ H ₄ SO ₃	48	18	34

Состав смесей продуктов установлен с помощью ГЖХ

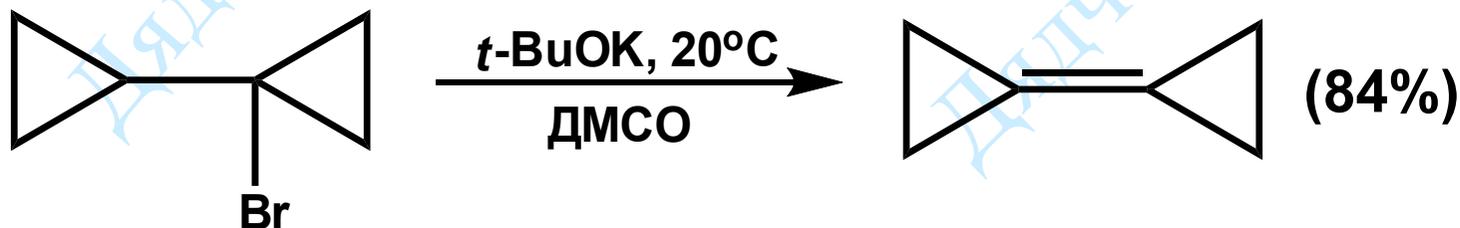
Анти-элиминирование в синтезе

Реакции **анти**-элиминирования от спиртов, их эфиров и алкилгалогенидов имеют синтетическое значение только в тех случаях, когда элиминирование происходит **безальтернативно**.

G. Balavoine, D. H. Barton *et al.*, *Tetrahedron*, 1988, v. 44, p. 1091:



A. de Meijere, S. I. Kozhushkov, T. Späth, *Org. Synth. Coll. Vol. 10*, 2004, p. 88:



Основными
синтетическими методами
являются

реакции региоселективного

син-элиминирования,

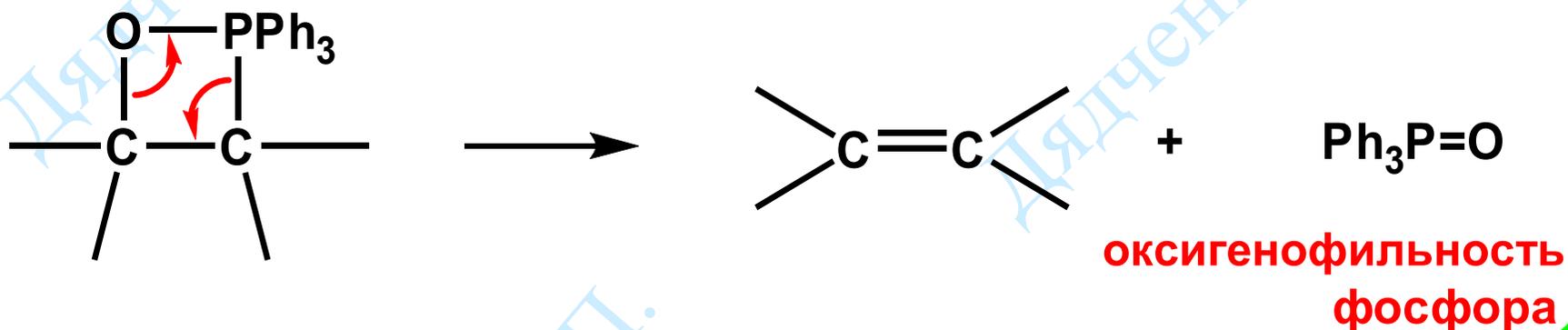
а также элиминирование по Гофману.

Элементы, участвующие в реакциях региоселективного син-элиминирования

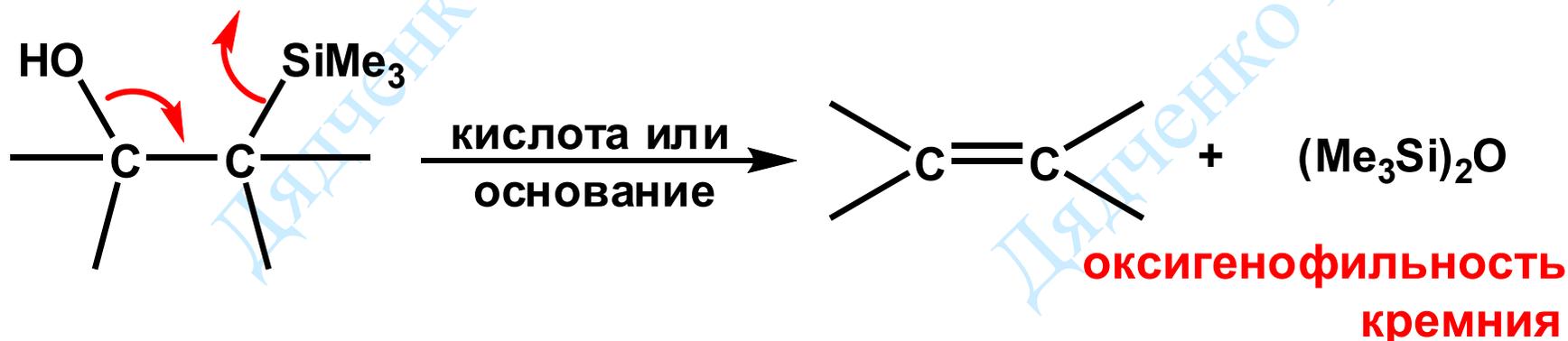
	7 N	
14 Si	15 P	16 S

Региоселективное син-элиминирование

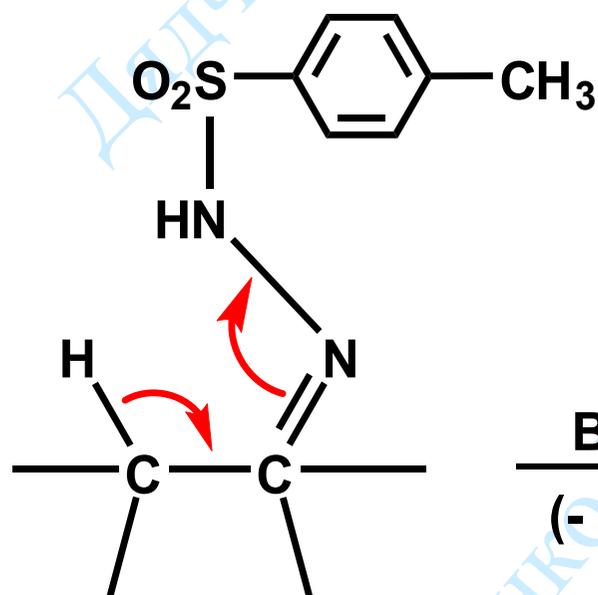
Реакция Виттига (G. Wittig, 1954 г.)



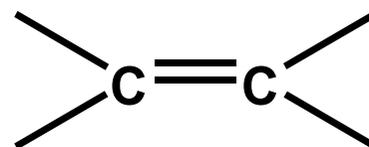
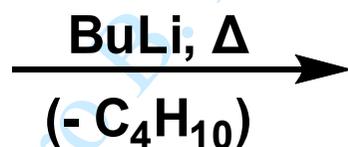
Реакция Петерсона (D. Peterson, 1968 г.)



Региоселективное син-элиминирование

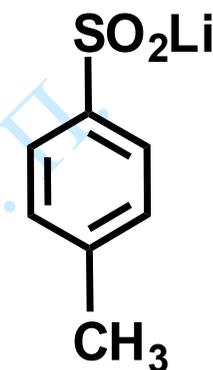


Реакция Шапиро
(R. Shapiro, 1967 г.)



+ N₂

+



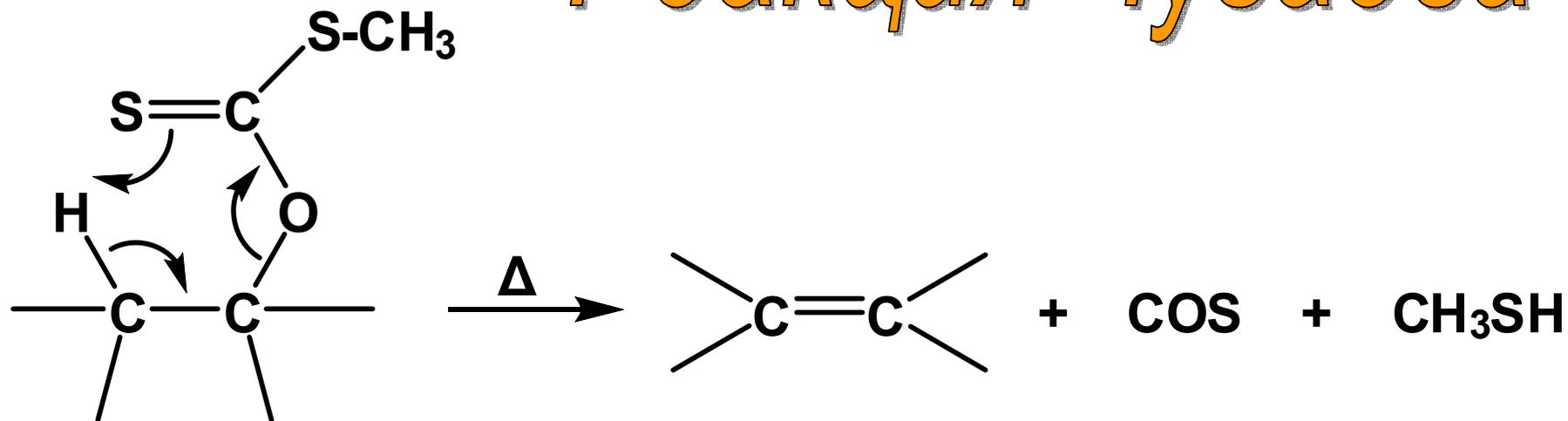
Региоселективные реакции элиминирования

происходят как **син**-элиминирование
через циклическое 4-, 5- или 6-членное
переходное состояние.



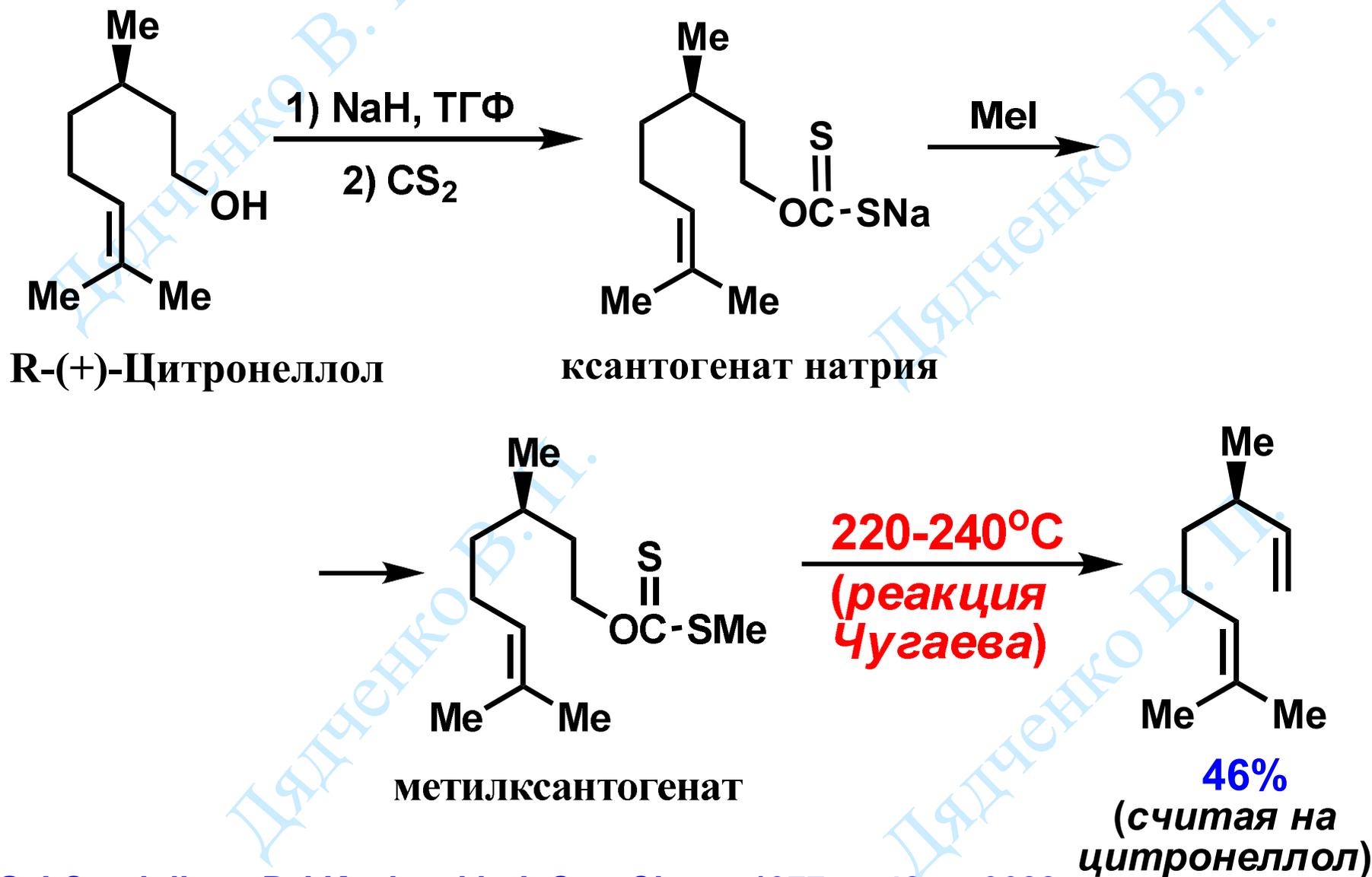
**Лев Александрович
Чугаев
(1873 - 1922)**

Реакция Чугаева



ксантогенат

Реакция Чугаева

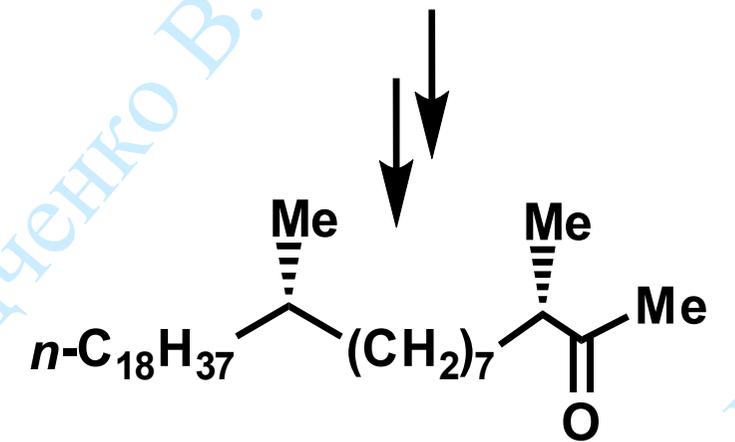
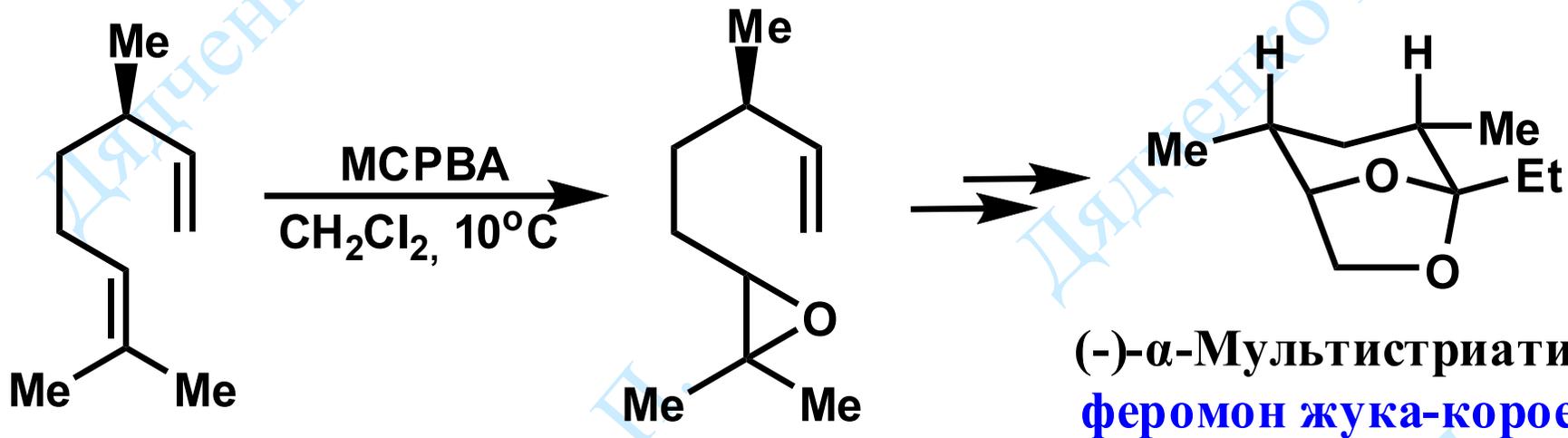


G.J.Cernigliaro, P.J.Kocienski, *J. Org. Chem.*, 1977, v. 42, p. 3622.

K.Mori, T.Suguro, S.Masuda, *Tetrahedron Lett.*, 1978, p. 3447.

Синтез феромонов

G.J.Cernigliaro, P.J.Kocienski, *J.Org.Chem.*, 1977, v. 42, p.3622
K.Mori, T.Suguro, S.Masuda, *Tetrahedron Lett.*, 1978, p. 3447



Золотой фонд

органического синтеза

Реакция Виттига

Нобелевская премия по химии за 1979 г.

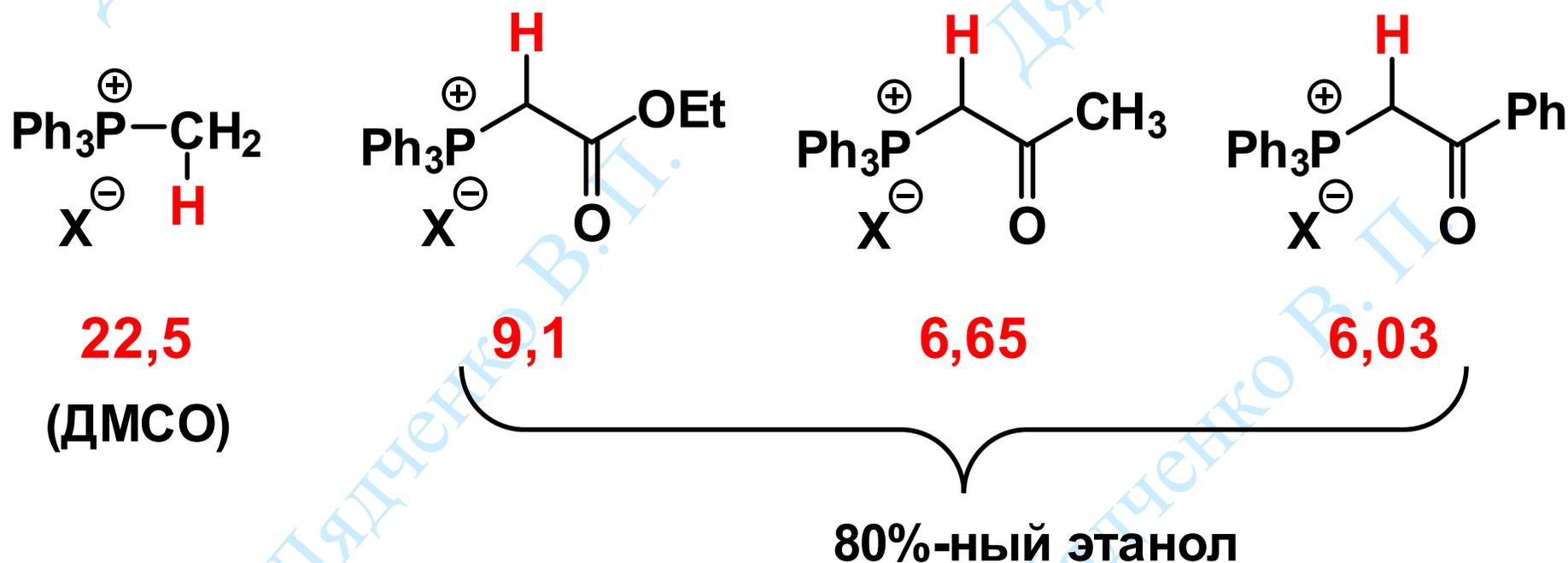


Georg Wittig

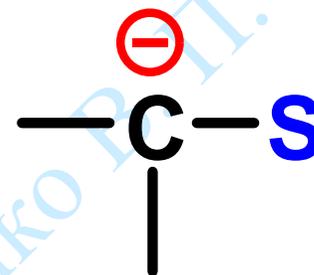
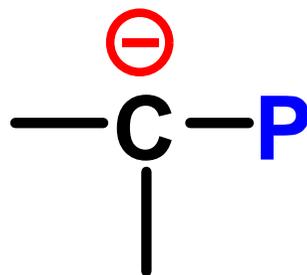
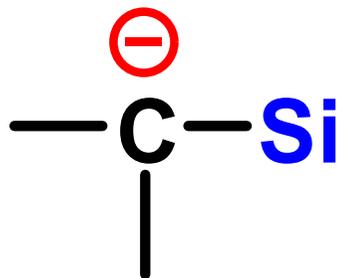
1897 – 1987

Величины pK_a для фосфониевых солей

M. I. Kabachnik, T. A. Mastryukova, *Chem. Rev.*, 1996, v.21, part 3, p.16



Кремний, фосфор и сера
эффективно стабилизируют
 α -карбанион



Периоды	Ряды	ГРУППЫ ЭЛЕМЕНТОВ										Энергетический уровень									
		I		II		III		IV		V			VI		VII		VIII				
		а	б	а	б	а	б	а	б	а	б		а	б			а				
1	1	H водород 1,008																He гелий 4,003	2	к	
2	2	Li литий 6,941	Be бериллий 9,0122	B бор 10,811	C углерод 12,011	N азот 14,007	O кислород 15,999	F фтор 18,998										Ne неон 20,179	10	л.к.	
3	3	Na натрий 22,99	Mg магний 24,312	Al алюминий 26,982	Si кремний 28,086	P фосфор 30,974	S сера 32,064	Cl хлор 35,453										Ar аргон 39,948	18	л.к.	
4	4	K калий 39,102	Ca кальций 40,08	Sc скандий 44,955	Ti титан 47,867	V ванадий 50,941	Cr хром 51,996	Mn марганец 54,938	Fe железо 55,849	Co кобальт 58,933	Ni никель 58,7										л.к.
	5	Cu медь 63,546	Zn цинк 65,37	Ga галлий 69,72	Ge германий 72,59	As мышьяк 74,922	Se селен 76,56	Br бром 79,904											Kr криптон 83,8	36	л.к.
5	6	Rb рубидий 85,468	Sr стронций 87,62	Y иттрий 88,906	Zr цирконий 91,22	Nb ниобий 92,906	Mo молибден 95,94	Tc технеций [98]	Ru рутений 101,07	Rh родий 102,905	Pd палладий 106,4										л.к.
	7	Ag серебро 107,868	Cd кадмий 112,41	In индий 114,82	Sn олово 118,69	Sb сурьма 121,75	Te теллур 127,6	I йод 126,905											Xe ксенон 131,3	54	л.к.
6	8	Cs цезий 132,905	Ba барий 137,34	57-71 лантаноиды		Hf гафний 178,49	Ta тантал 180,948	W вольфрам 183,85	Re рений 186,207	Os осмий 190,2	Ir иридий 192,22	Pt платина 195,08									л.к.
	9	Au золото 196,967	Hg ртуть 200,59	Tl таллий 204,37	Pb свинец 207,19	Bi висмут 208,98	Po полоний [210]	At астат [210]											Rn радон [222]	86	л.к.
7	10	Fr франций [223]	Ra радий [226]	89-103 актиноиды		Rf резерфордий [261]	Db дубний [262]	Sg сигборгий [263]	Bh борий [262]	Hn ханний [265]	Mt мейтнерий [268]	110									л.к.
ВЫСШИЕ ОКСИДЫ		R_2O		RO		R_2O_3		RO_2		R_2O_5		RO_3		R_2O_7		RO_4					
ЛЕТУЧИЕ ВОДОРОДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ						RH_4		RH_3		H_2R		HR									

ЛАНТАНОИДЫ

57 La лантан 138,905	58 Ce церий 140,12	59 Pr празеодим 140,908	60 Nd неодим 144,24	61 Pm прометий [145]	62 Sm самарий 150,4	63 Eu европий 151,96	64 Gd гадолиний 157,25	65 Tb тербий 158,925	66 Dy диспрозий 162,5	67 Ho гольмий 164,93	68 Er эрбий 167,26	69 Tm тулий 168,934	70 Yb иттербий 173,04	71 Lu лютеций 174,97
-----------------------------------	---------------------------------	--------------------------------------	----------------------------------	-----------------------------------	----------------------------------	-----------------------------------	-------------------------------------	-----------------------------------	------------------------------------	-----------------------------------	---------------------------------	----------------------------------	------------------------------------	-----------------------------------

АКТИНОИДЫ

89 Ac актиний [227]	90 Th торий 232,038	91 Pa протактиний [231]	92 U уран 238,29	93 Np нептуний [237]	94 Pu плутоний [244]	95 Am амерций [243]	96 Cm кюрий [247]	97 Bk берклий [247]	98 Cf калфорний [251]	99 Es эйнштейний [254]	100 Fm фермий [257]	101 Md менделевий [258]	102 No нобелий [259]	103 Lr лоуренсий [260]
----------------------------------	----------------------------------	--------------------------------------	-------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	----------------------------------	--------------------------------	----------------------------------	------------------------------------	-------------------------------------	----------------------------------	--------------------------------------	-----------------------------------	-------------------------------------

d-Орбитали у элементов 3-го периода

D. H. Gilheany,

***Chem. Rev.*, 1994, v. 94, p. 1339-1374**

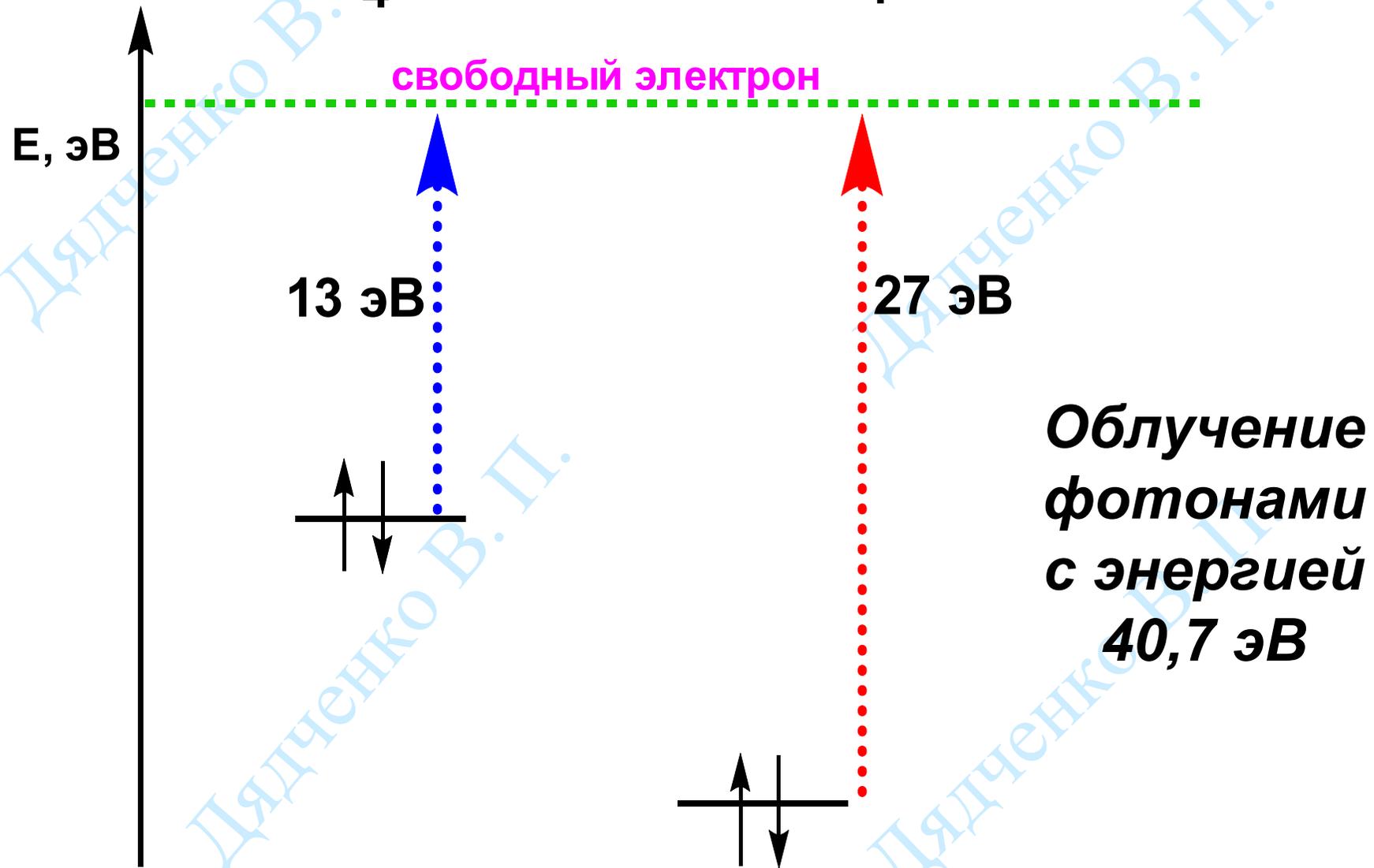
“No d Orbitals

but Walsh Diagrams and Maybe Banana Bonds:

Chemical Bonding in Phosphines,

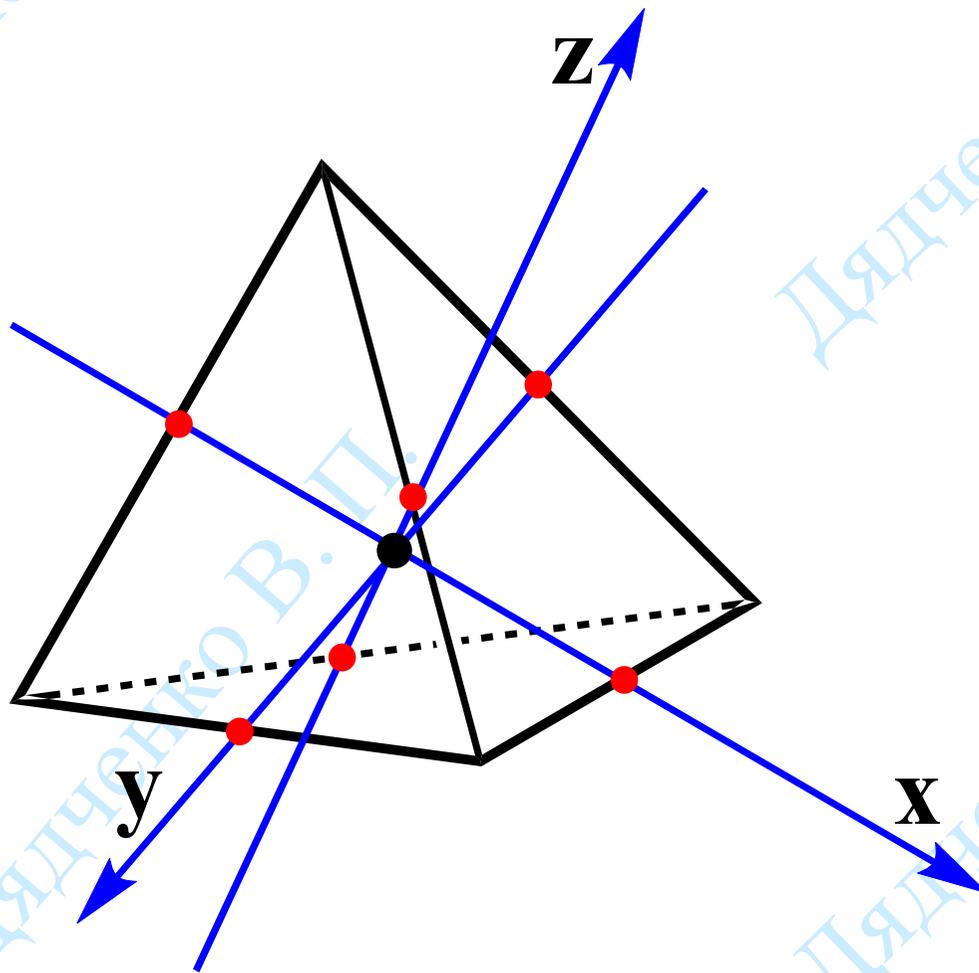
Phosphine Oxides, and Phosponium Ylides”

Первые потенциалы ионизации метана

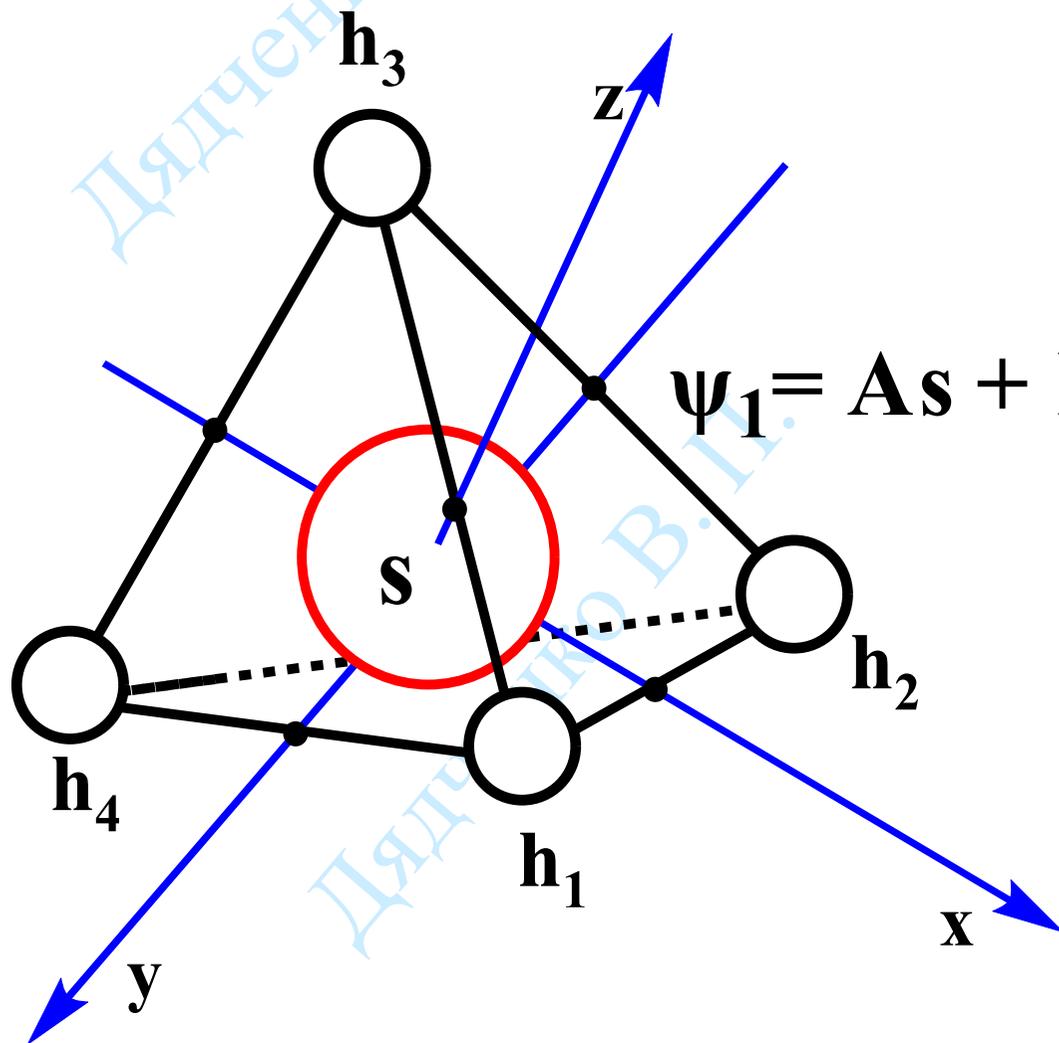


B. P. Pullen, T. A. Carlson, W. E. Moddeman, G. K. Schetzer, W. E. Bull,
F. A. Grimm, *J. Chem. Phys.*, 1970, v. 53, p. 768

Расположение тетраэдра относительно системы координат

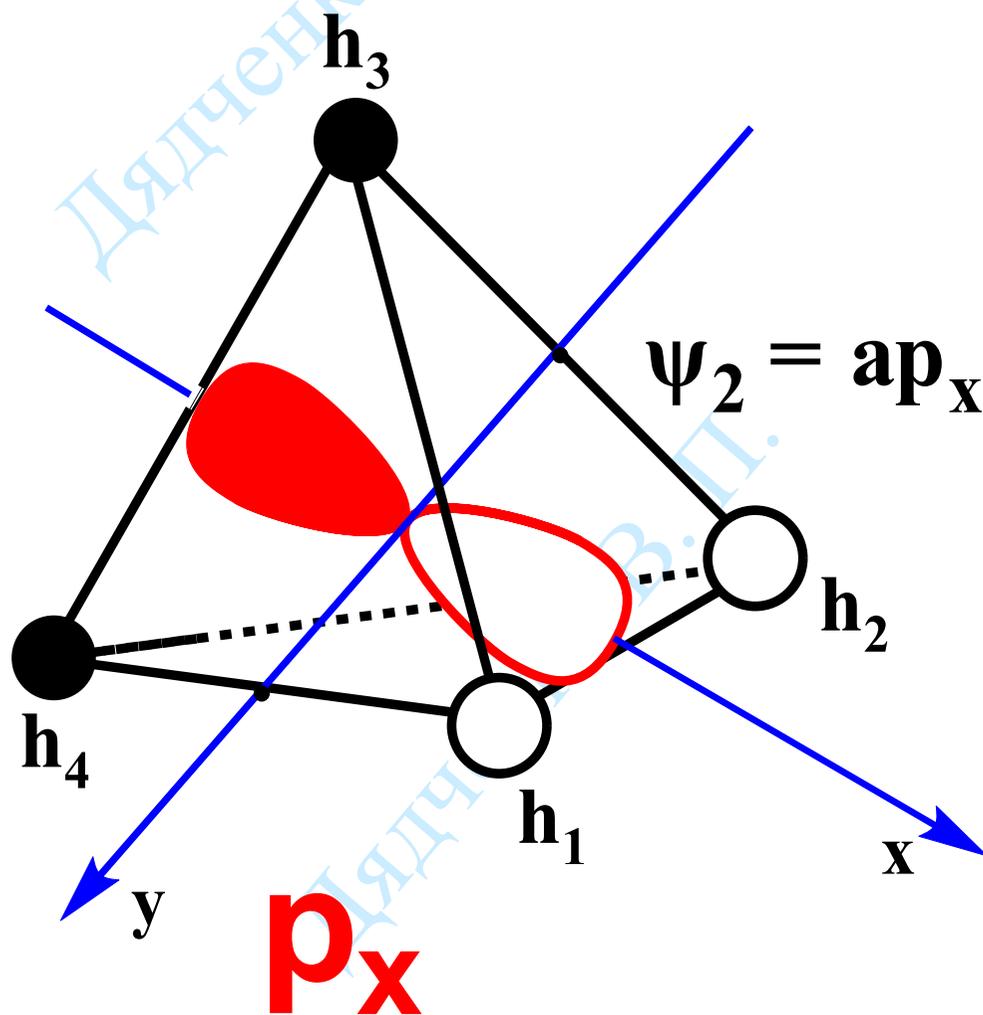


Образование симметричной многоцентровой МО молекулы CH_4



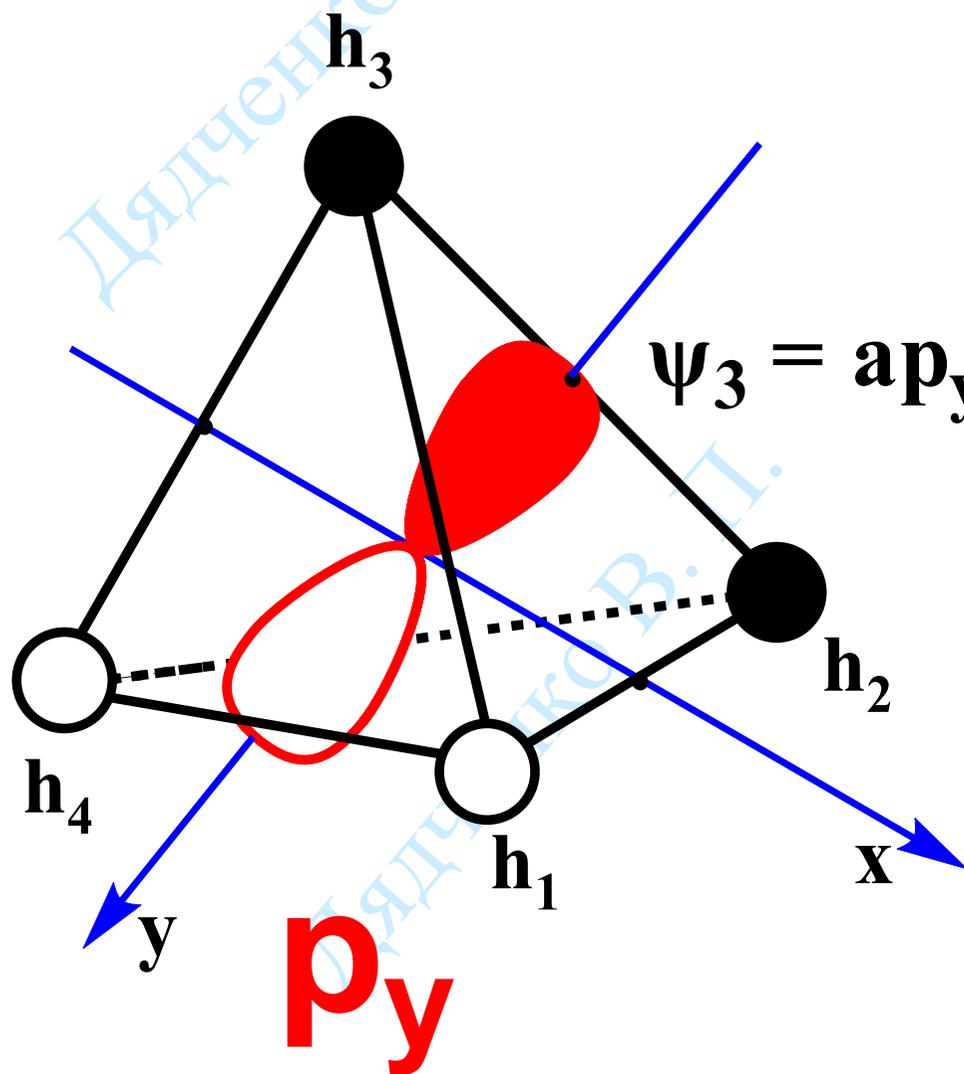
$$\psi_1 = A s + B(h_1 + h_2 + h_3 + h_4)$$

Образование антисимметричной многоцентровой МО молекулы CH_4



$$\psi_2 = ap_x + b(h_1 + h_2 - h_3 - h_4)$$

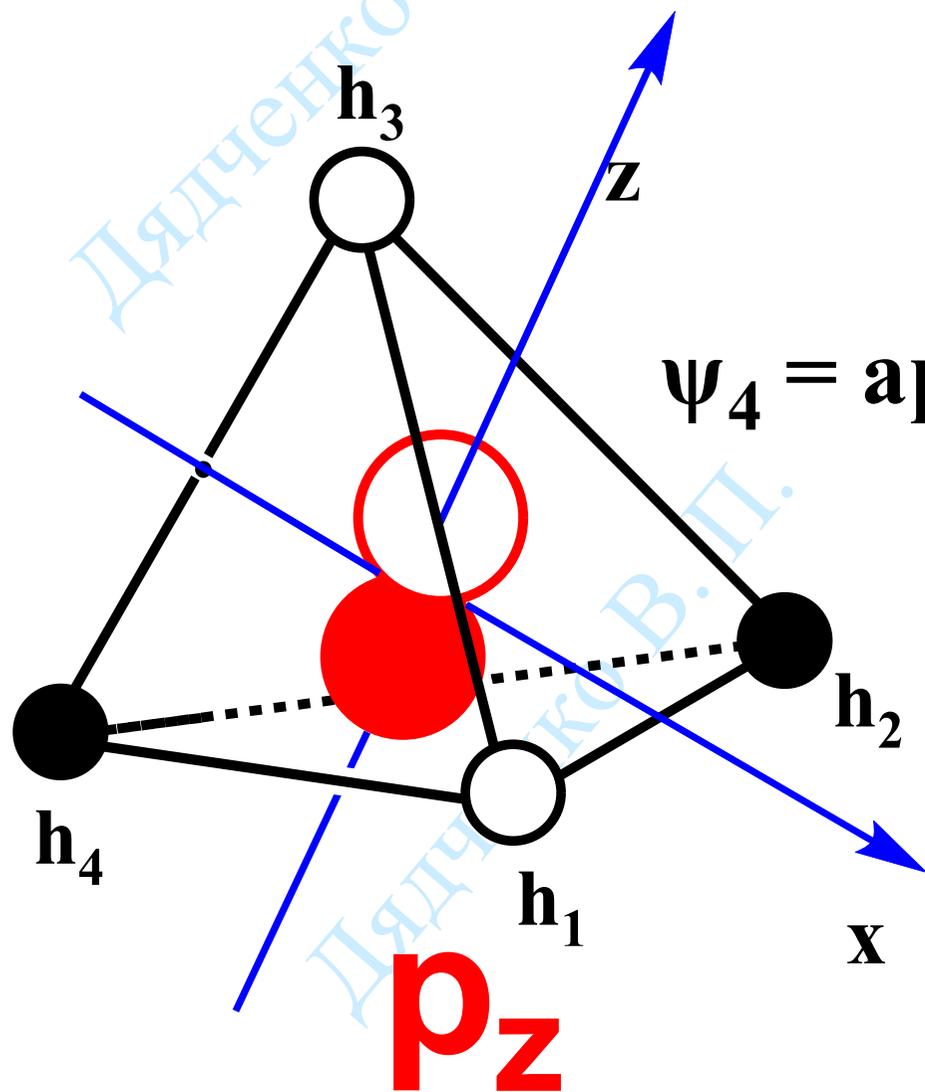
Образование антисимметричной многоцентровой МО молекулы CH_4



$$\psi_3 = ap_y + b(h_1 + h_4 - h_2 - h_3)$$

Дядченко В. П.

Образование антисимметричной многоцентровой МО молекулы CH_4



$$\psi_4 = ap_z + b(h_1 + h_3 - h_2 - h_4)$$

Гибридизация как "математическое явление"

**Многоцентровые
орбитали CH_4**

$$\psi_1 = As + B(h_1 + h_2 + h_3 + h_4)$$

$$\psi_2 = ap_x + b(h_1 + h_2 - h_3 - h_4)$$

$$\psi_3 = ap_y + b(h_1 + h_4 - h_2 - h_3)$$

$$\psi_4 = ap_z + b(h_1 + h_3 - h_2 - h_4)$$

sp^3 -Гибридные

двухцентровые орбитали CH_4

$$\varphi_1 = Q\left\{h_1 + \left[\frac{A}{B}s + \frac{a}{b}(p_x + p_y + p_z)\right]\right\}$$

$$\varphi_2 = Q\left\{h_2 + \left[\frac{A}{B}s + \frac{a}{b}(p_x - p_y - p_z)\right]\right\}$$

$$\varphi_3 = Q\left\{h_3 + \left[\frac{A}{B}s + \frac{a}{b}(-p_x - p_y + p_z)\right]\right\}$$

$$\varphi_4 = Q\left\{h_4 + \left[\frac{A}{B}s + \frac{a}{b}(-p_x + p_y - p_z)\right]\right\}$$

**Унитарное
преобразование**

Концепция гибридизации

адекватно предсказывает

коллективные свойства

молекулярной системы

(энергия образования, валентные углы).

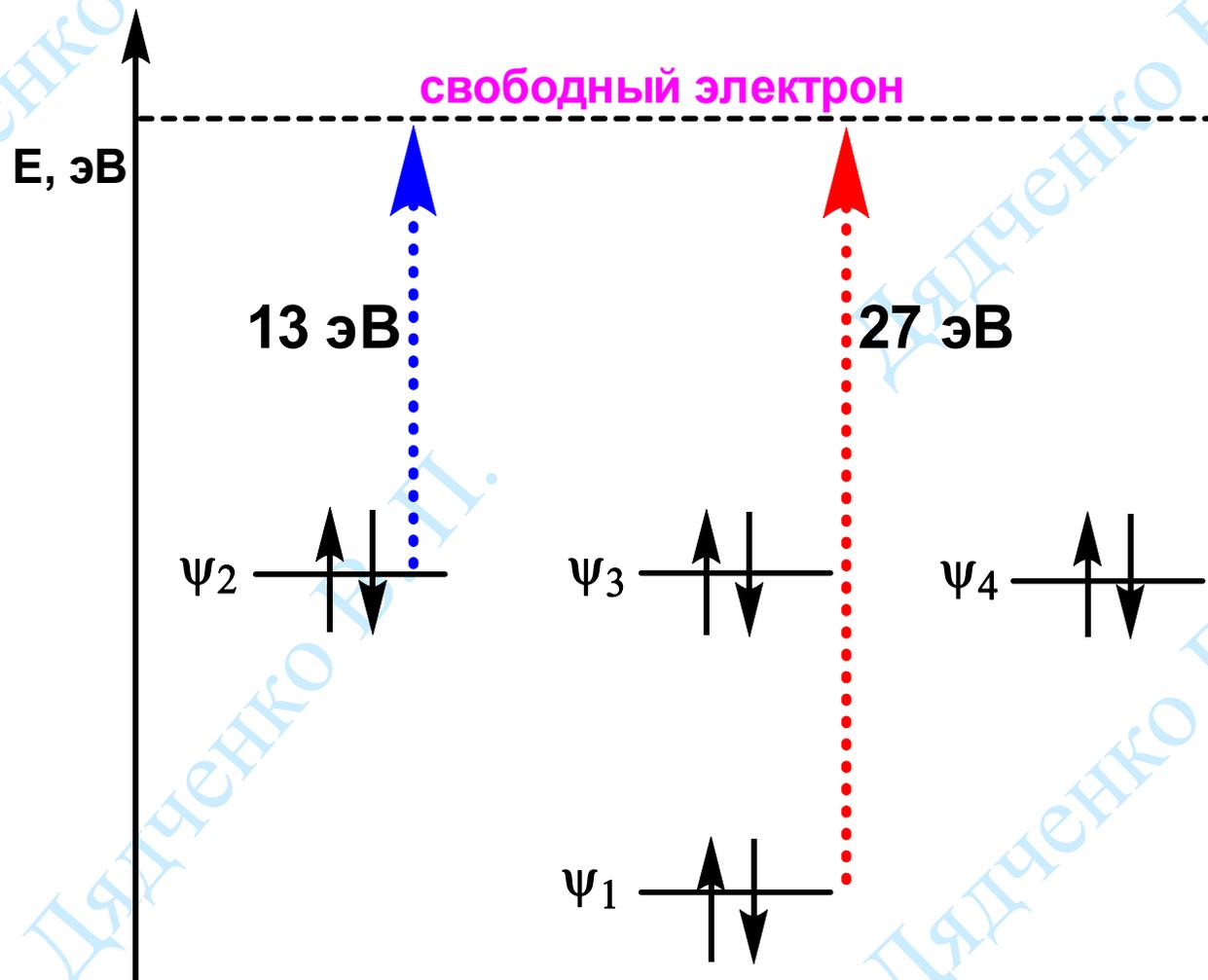
Эта концепция **неприменима**

в случае **одноэлектронных свойств**

(потенциал ионизации).

Первые потенциалы ионизации метана

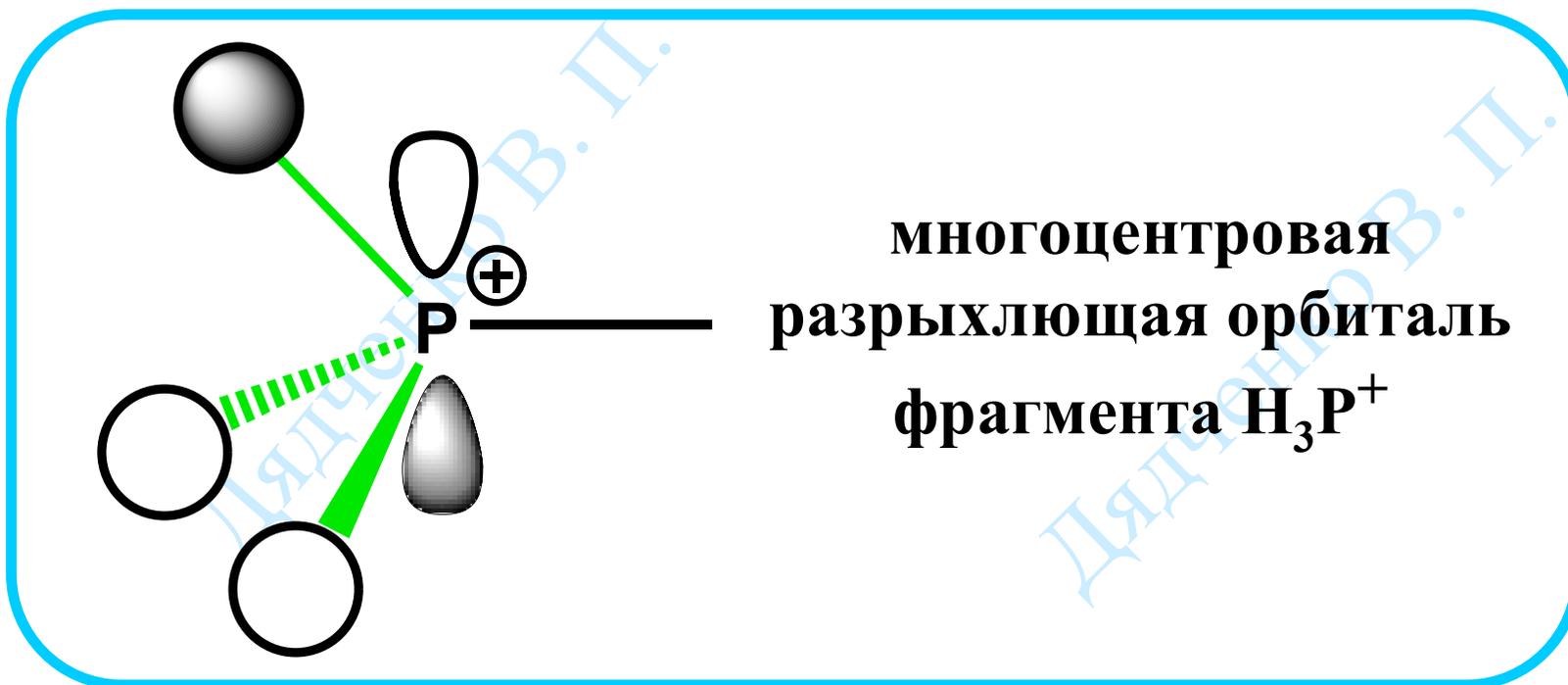
B. P. Pullen, T. A. Carlson, W. E. Moddeman, G. K. Schetzer, W. E. Bull,
F. A. Grimm, *J. Chem. Phys.*, 1970, v. 53, p. 768



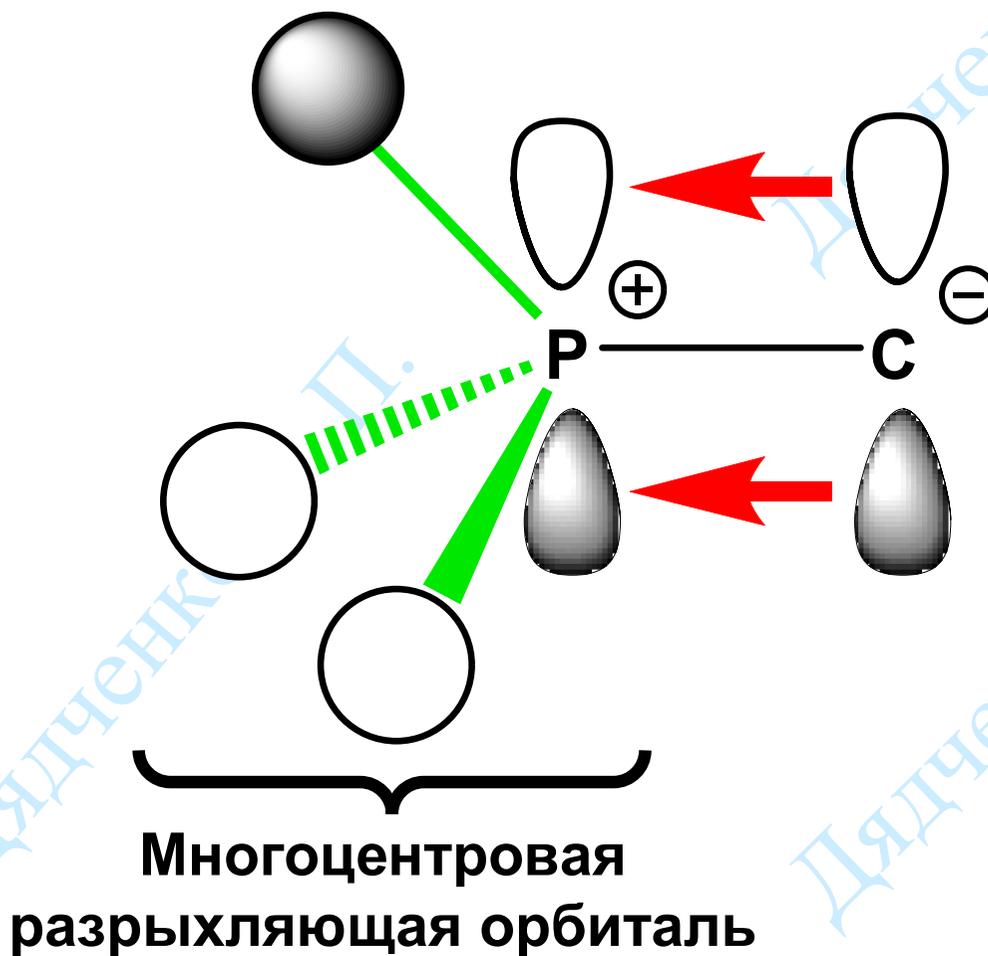
Облучение фотонами с энергией 40,7 эВ

Стабилизация илидов фосфора

D. H. Gilheany, *Chem. Rev.*, 1994, v. 94, p. 1339-1374

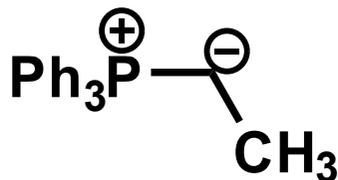


Стабилизация илидов фосфора - это эффект гиперконъюгации

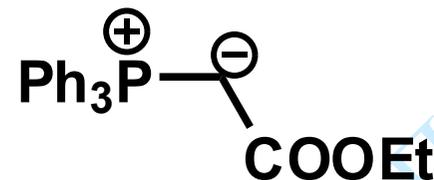


Илиды фосфора

Нестабилизированные



Стабилизированные



**Частично
стабилизированные**

