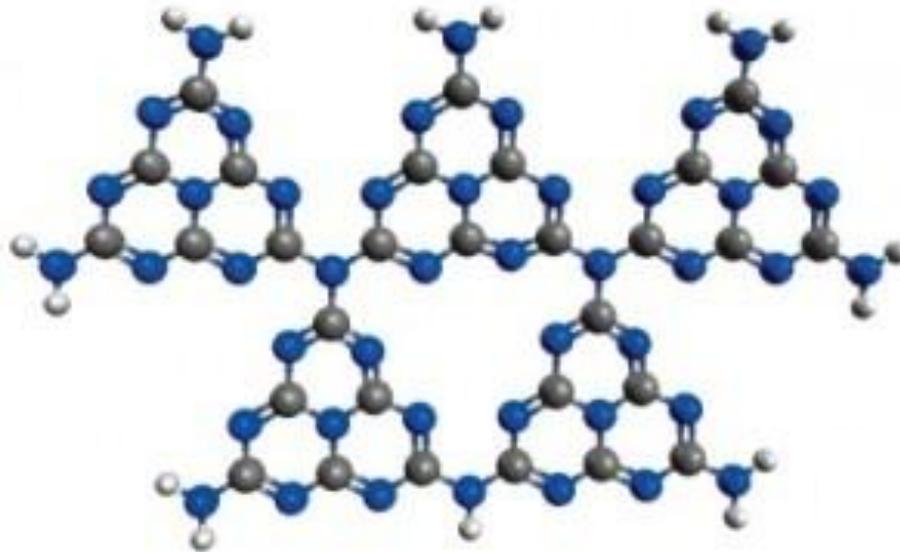
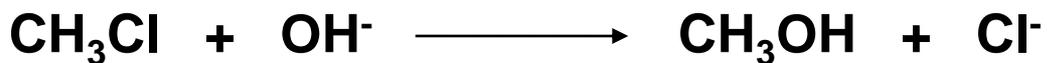


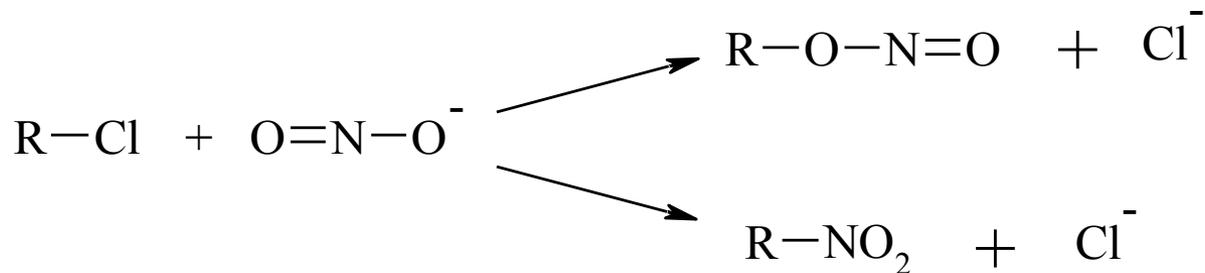
# Реагенты, растворители и катализаторы в органическом синтезе



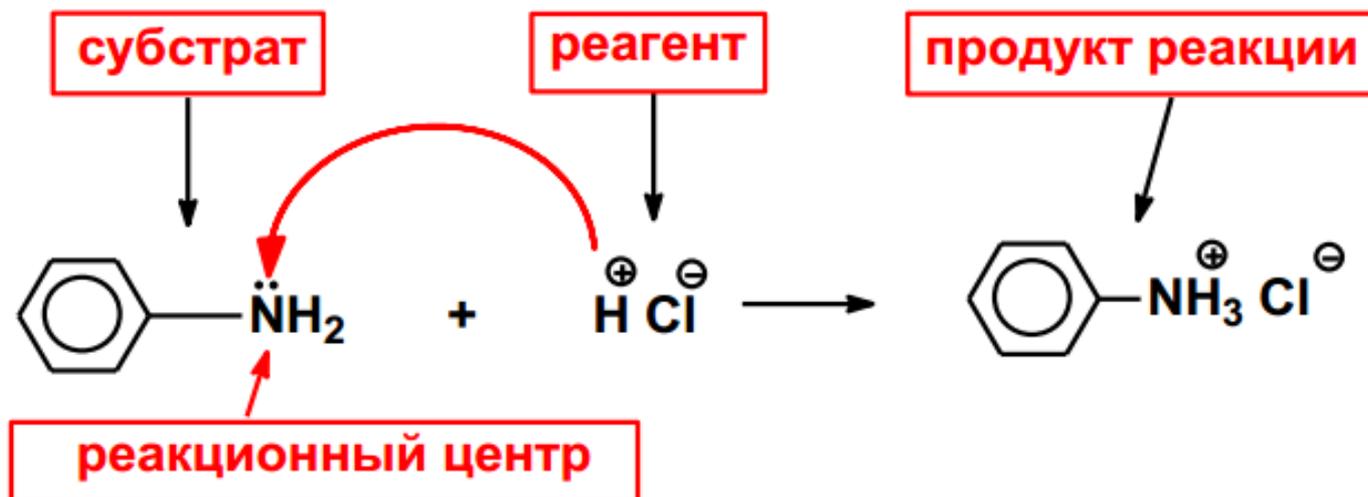
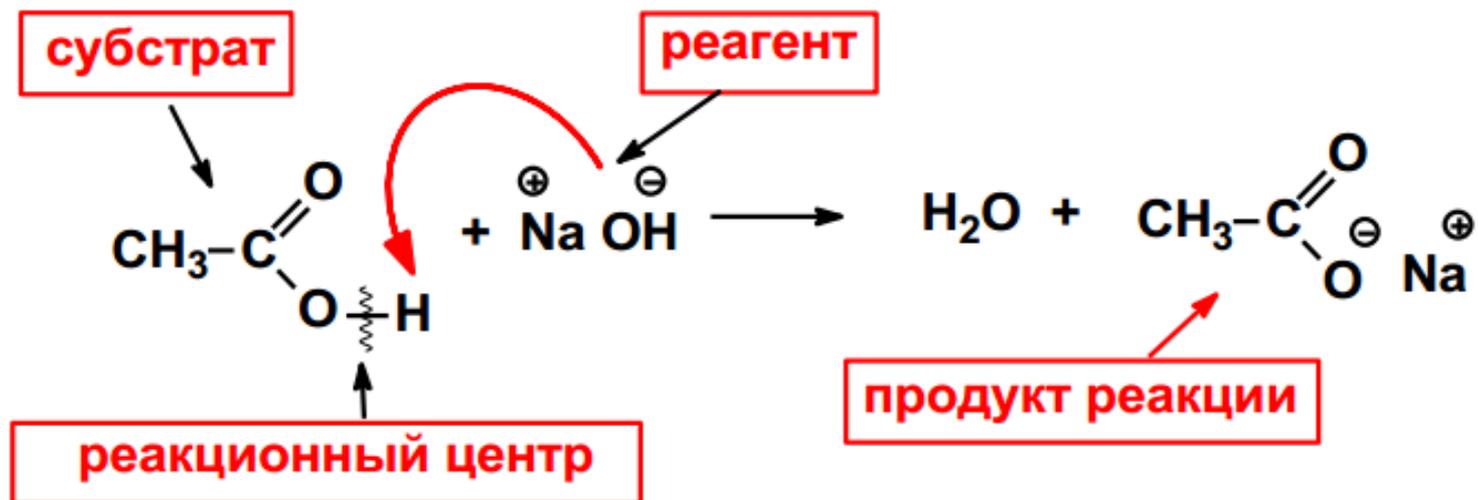
# Реагент и субстрат в органической реакции



*Пример амбидентного реагента*



## Термины и определения на конкретных примерах

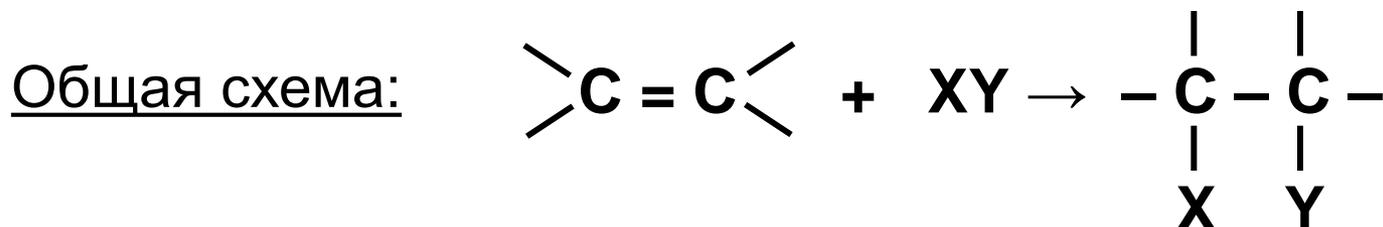


# КЛАССИФИКАЦИЯ РЕАКЦИЙ В ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

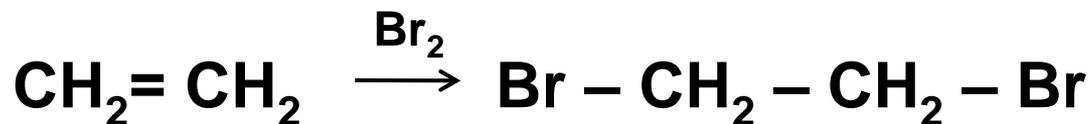
Химические реакции могут классифицироваться по разным принципам. Для многих органических реакций наиболее важная классификация по следующим признакам:

**I. По изменению числа частиц в ходе реакций (т.е. по связыванию или удалению структурных фрагментов). В соответствии с этим признаком различают:**

1. Реакции присоединения:



Пример:

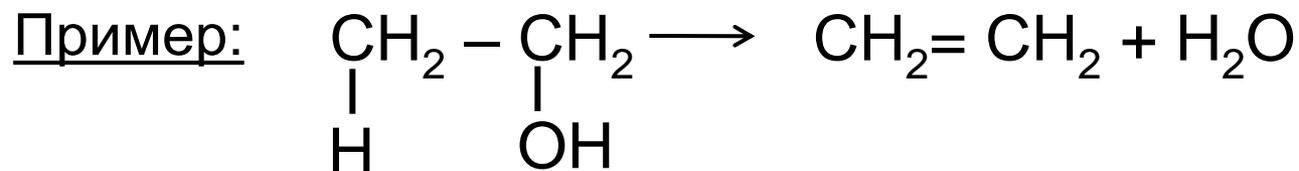
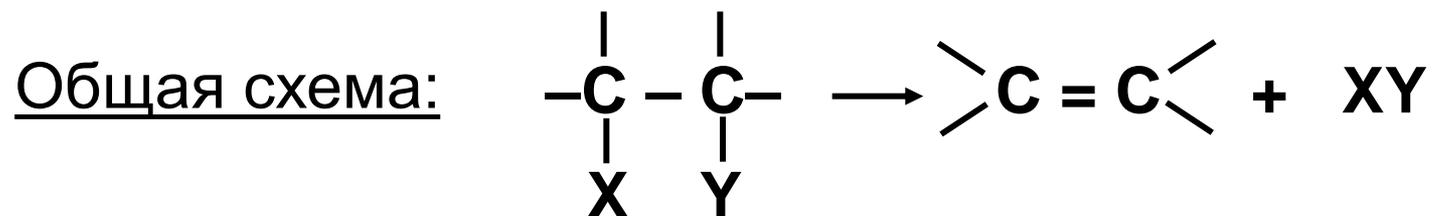


# КЛАССИФИКАЦИЯ РЕАКЦИЙ В ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

2. Реакции замещения:



3. Реакции отщепления (элиминирования):

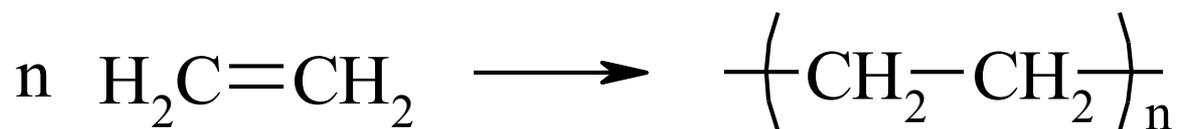


# КЛАССИФИКАЦИЯ РЕАКЦИЙ В ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

II. По изменению углеродного скелета.

В соответствии с этим признаком различают:

1). **Конденсации** – реакции, сопровождающиеся увеличением числа атомов углерода за счёт образования новых С–С-связей :

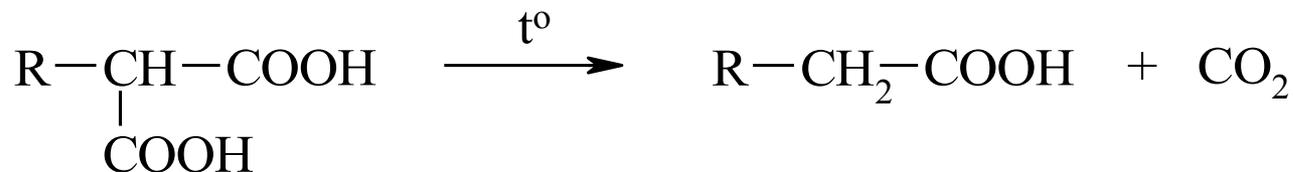


(реакция полимеризации)

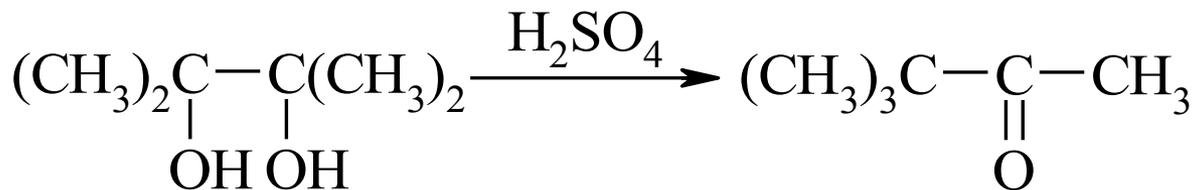
# КЛАССИФИКАЦИЯ РЕАКЦИЙ В ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

## II. По изменению углеродного скелета.

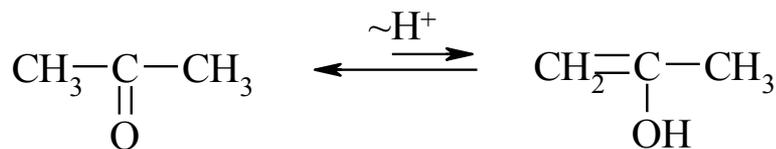
2). **Дегградации** – реакции, сопровождающиеся уменьшением числа атомов углерода за счёт разрыва С–С-связей :



3). **Перегруппировки** – реакции, в которых число связей С–С остаётся тем же, но изменяется относительное расположение атомов:



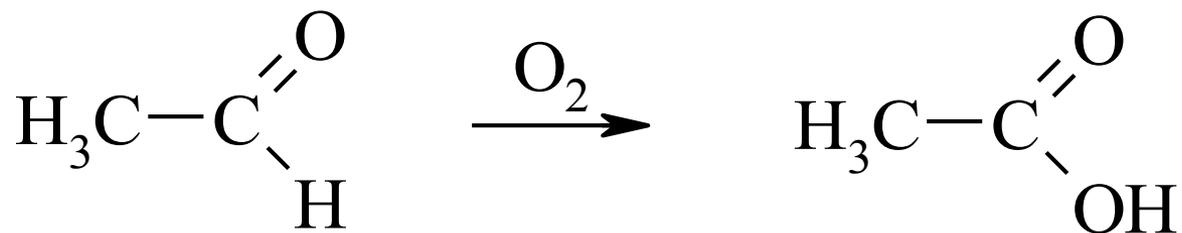
Разновидностью перегруппировки можно считать прототропную таутомерию:



# КЛАССИФИКАЦИЯ РЕАКЦИЙ В ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

II. По изменению углеродного скелета.

4). Трансформация функциональных групп  
(изменяется природа функциональных групп  
с сохранением углеродного скелета):



# КЛАССИФИКАЦИЯ РЕАКЦИЙ В ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

III. Классификация на основе природы реагирующих частиц.

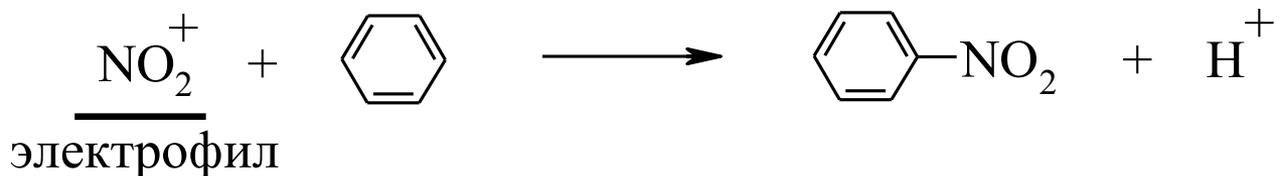
## 1). Гетеролитические (ионные) реакции:

- катализируются кислотами или основаниями, не подвержены влиянию света или свободных радикалов;
- не подвержены влиянию акцепторов свободных радикалов;
- на ход реакции оказывает влияние природа растворителя (особенно полярные растворители);
- редко протекают в газовой фазе.

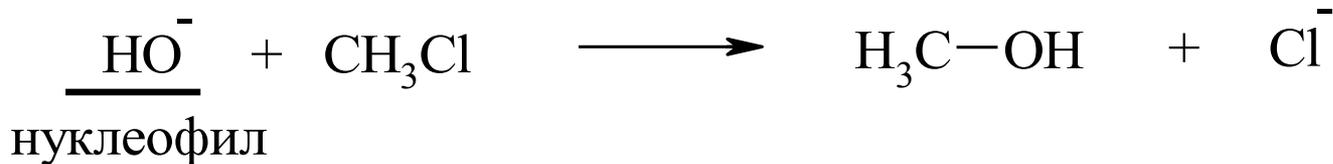
Реакции, в которых одним из реагентов является растворитель, называются **сольволизом** (когда растворитель  $H_2O$  – **гидролиз**, спирт – **алкоголиз**).

# ЭЛЕКТРОФИЛЬНЫЕ И НУКЛЕОФИЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

## а). Электрофильные реакции



## б). Нуклеофильные реакции



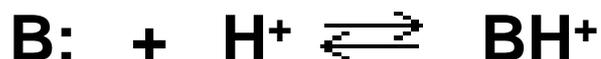
**Электрофил** – любая частица или фрагмент молекулы, характеризующиеся наличием свободной орбитали (например, катионы) или пониженной электронной плотностью и способные акцептировать электронную пару атома-партнёра для образования ковалентной связи.

**Нуклеофил** – любой атом или группа атомов, которые могут быть донорами электронной пары, т. е. являются основаниями Льюиса.

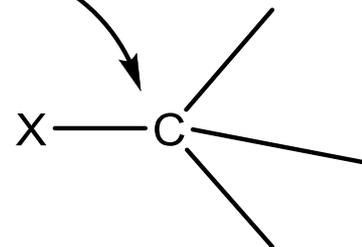
# НУКЛЕОФИЛЬНОСТЬ И ОСНОВНОСТЬ

Нуклеофилы в то же время являются основаниями. Основание предоставляет пару электронов для образования ковалентной связи с протонами (По Льюису).

Таким образом, и основание и нуклеофил – это доноры электронных пар. Следовательно, все основания являются нуклеофилами. Однако следует различать такие свойства, как основность частицы (средство к протону), нуклеофильность (способность образовывать связь с электрофильным атомом углерода).



Nu:



## НУКЛЕОФИЛЬНОСТЬ И ОСНОВНОСТЬ

Нуклеофильность зависит от электронной плотности на атакуемом атоме.

**Нуклеофильность** – это функция, зависящая от основности и поляризуемости.

1. Если поляризуемость почти не изменяется, т.е. когда нуклеофильным центром выступает один и тот же атом, то нуклеофильность есть функция от основности:

Основания в ряду  $\text{CH}_3\text{COO}^- < :\text{OH}^- < :\text{OCH}_3^-$ , где основность возрастает.

Основность ~ нуклеофильность



Сила сопряженных кислот

## НУКЛЕОФИЛЬНОСТЬ И ОСНОВНОСТЬ

Если нуклеофильные центры разные, то в этом случае нуклеофильность в заметной мере будет функцией поляризуемости. Например, в ряду:



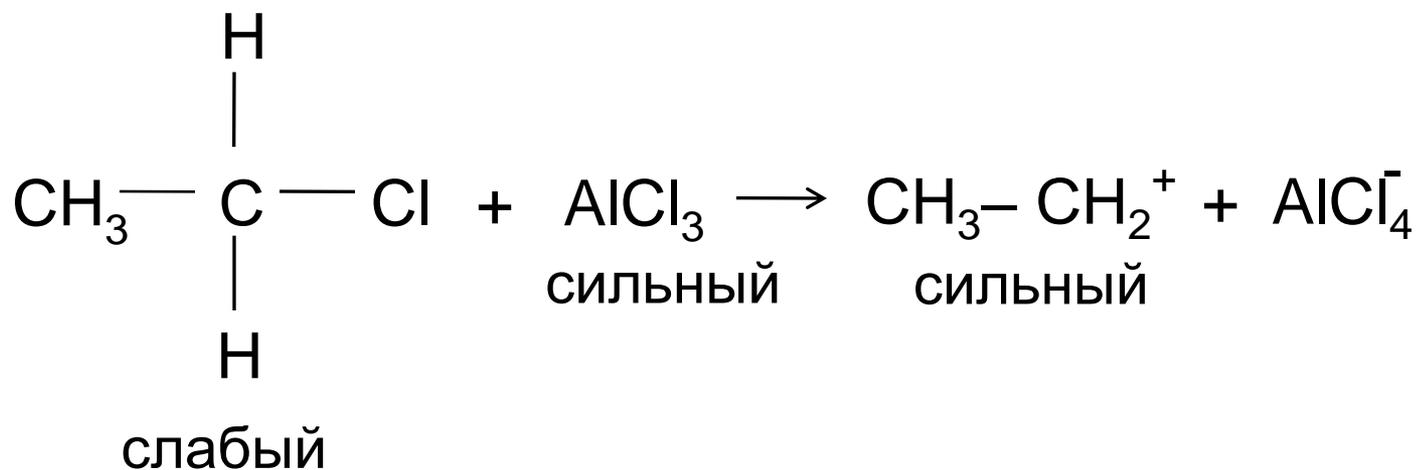
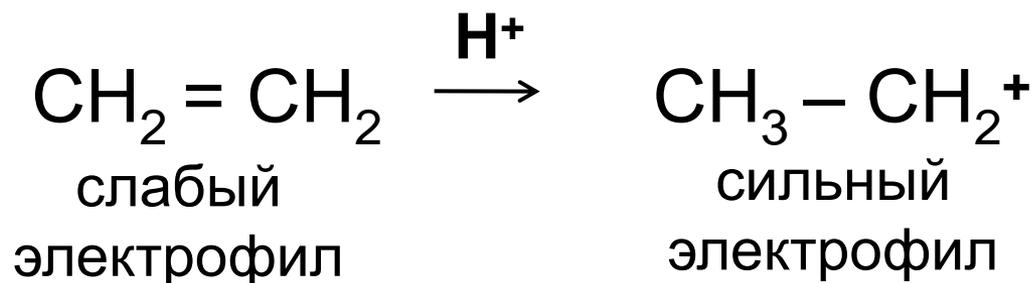
основность снижается, нуклеофильность растёт, т.к. в таком направлении растёт поляризуемость.

## Типы электрофилов и нуклеофилов

Тип нуклеофила	Примеры	Тип электрофила	Примеры
<b>H</b> -нуклеофилы	$H^-$ (гидрид-ион), $NaBH_4$ , $LiAlH_4$	<b>H</b> -электрофилы	$H^+X^-$ (сильные кислоты)
<b>C</b> -нуклеофилы	$R^-$ (карбанионы), $RM$ (металлоорганические соединения), алкены, алкадиены, арены	<b>C</b> -электрофилы	$R_3C^+$ (карбокатионы), соединения с сильнополярной связью $R_3C^{\delta+}-X^{\delta-}$ , $R_2C^{\delta+}=X^{\delta-}$ , $RC^{\delta+}\equiv N^{\delta-}$ , хиноны
<b>N</b> -нуклеофилы	$R_2N^-$ (амиды металлов и их производные), $R_3N$ , $R_2NH$ , $RNH_2$ , $NH_3$	<b>N</b> -электрофилы	$N^+OX^-$ (соли нитрозония), $N^+O_2X^-$ (соли нитрония), $RN_2^+X^-$ (соли диазония), $R_2N^{\delta+}-X^{\delta-}$
<b>O</b> -нуклеофилы	$OH^-$ , $OR^-$ , $H_2O$ , $R-O-R'$	<b>O</b> -электрофилы	$R-O^{\delta+}-X^{\delta-}$ , $R-O-O-R$ (пероксиды)
<b>P</b> -нуклеофилы	$R_3P$	<b>B</b> -электрофилы	$BF_3$ , $BCl_3$ , $BR_3$
<b>S</b> -нуклеофилы	$HS^-$ , $RS^-$ , $H_2S$ , $R-S-R'$	<b>S</b> -электрофилы	$R-S^{\delta+}-X^{\delta-}$ , $HS^+O_3X^-$ , $SO_3$
галогенид-ионы	$F^-$ , $Br^-$ , $Cl^-$ , $I^-$	галогены	$F_2$ , $Cl_2$ , $Br_2$ , $I_2$

# ЭЛЕКТРОФИЛЬНЫЕ РЕАГЕНТЫ

## Повышение электрофильных свойств реагентов



# КЛАССИФИКАЦИЯ РЕАКЦИЙ В ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

III. Классификация на основе природы реагирующих частиц.

## 2). Гомолитические (свободнорадикальные) реакции

Протекают с участием радикалов:  $\text{Cl}\cdot + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3\text{Cl} + \text{H}\cdot$

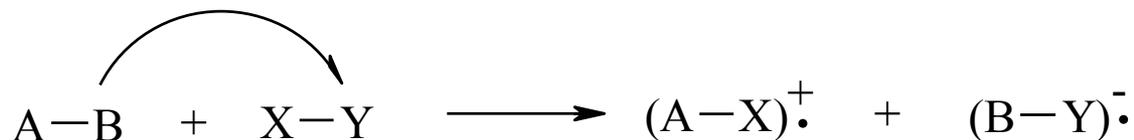
- эти реакции инициируются светом, высокой температурой,
- свободными радикалами, образующимися при разложении других веществ;
- проходят в неполярных растворителях или газовой фазе;
- часто являются цепными;
- тормозятся веществами, легко реагирующими со свободными радикалами

(гидрохинон  $\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{I}_2$ )

# КЛАССИФИКАЦИЯ РЕАКЦИЙ В ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

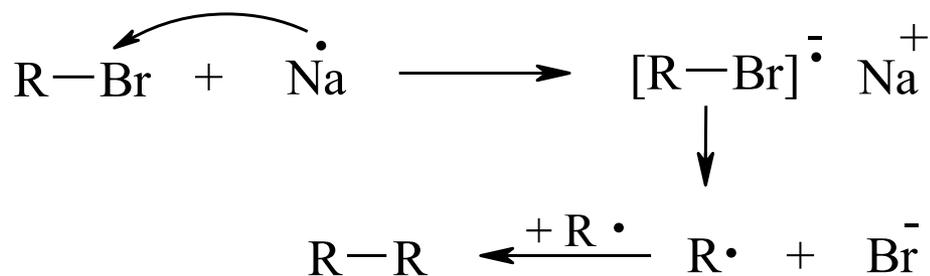
## III. Классификация на основе природы реагирующих частиц.

### 3). Реакции одноэлектронного переноса (*SET*-реакции, single electron transfer):



В результате переноса одного электрона образуются ион-радикалы, которые дальше реагируют как с ионами, так и с радикалами.

Примером может служить реакция Вюрца:



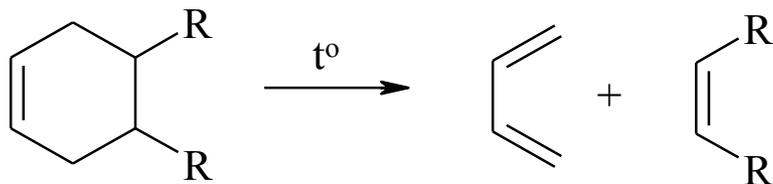
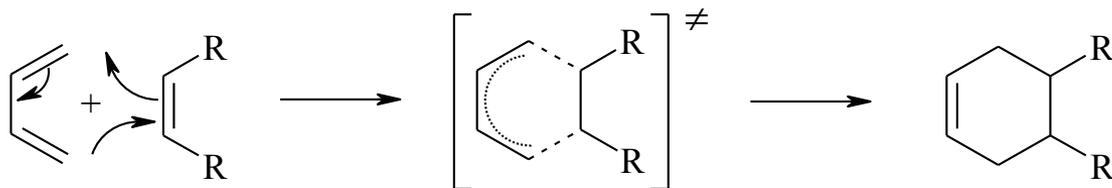
Ион-радикалы очень активны и быстро вступают в дальнейшие превращения, распадаясь на ионы и радикалы, либо не распадаясь.

# КЛАССИФИКАЦИЯ РЕАКЦИЙ В ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

## III. Классификация на основе природы реагирующих частиц.

4). **Перициклические реакции** – реакции, в которых реорганизация связей происходит согласованно через циклическую последовательность непрерывно связанных атомов, т. е. разрыв старых и образование новых связей происходит одновременно в полностью сопряженном циклическом активированном комплексе. Эти реакции осуществляются без участия заряженных частиц или свободных радикалов.

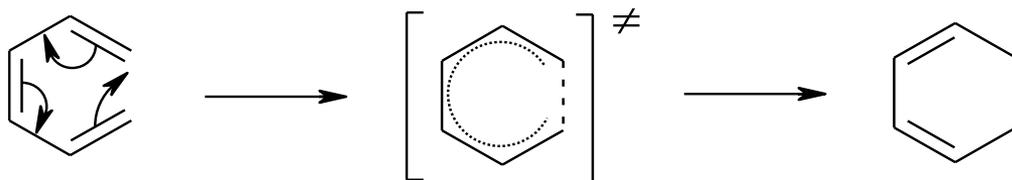
а). **Реакция Дильса–Альдера** и часть других реакций циклоприсоединения, а также циклораспада.



ретрореакция Дильса-Альдера

# Перициклические реакции

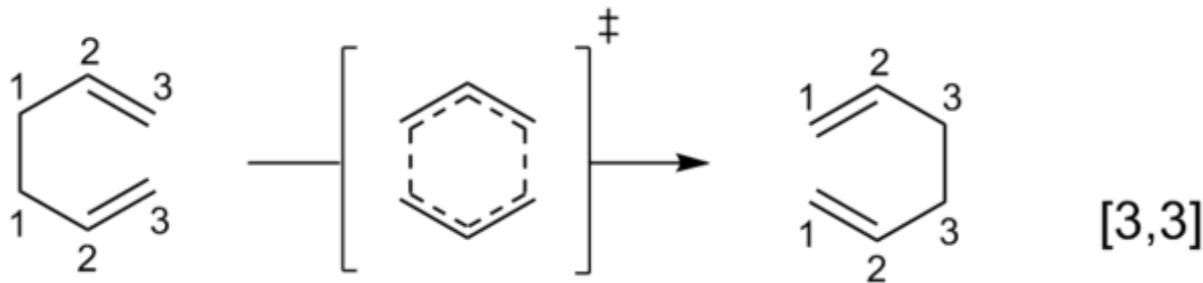
**б). Электроциклические реакции** – реакции, при которых концы сопряженной системы соединяются с образованием  $\sigma$ -связи, причём в системе становится на одну  $\pi$ -связь меньше:



Сюда же относятся и противоположные случаи.

**в). Сигматронные перегруппировки:** включают образование новой  $\sigma$ -связи между ранее не связанными атомами и разрыв существующей  $\sigma$ -связи.

Примером может служить перегруппировка Коупа :



[3,3]sigmatropic rearrangement

# КЛАССИФИКАЦИЯ РЕАКЦИЙ В ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

## IV. Классификация на основе окислительно-восстановительного характера реагентов.

### 1). Реакции восстановления

Под восстановлением в органической химии подразумевается присоединение водорода к органическому соединению и часто удаление кислорода или какого-либо иного электроотрицательного элемента.

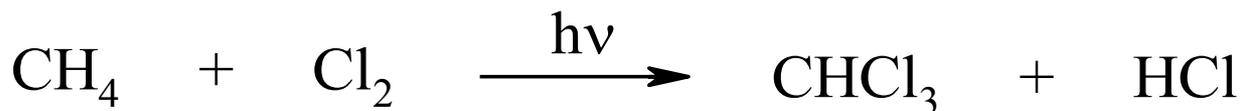
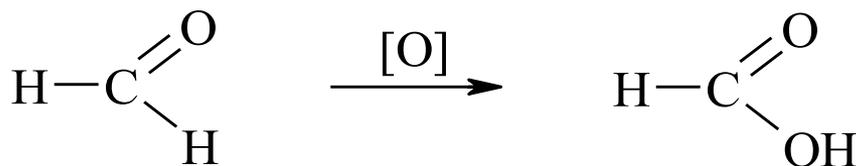


При восстановлении повышается электронная плотность на атоме, являющемся реакционным центром.

# КЛАССИФИКАЦИЯ РЕАКЦИЙ В ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

## IV. Классификация на основе окислительно-восстановительного характера реагентов.

2). **Реакции окисления** – процессы, в которых соединения обедняются водородом и (или) обогащаются кислородом или другими электроотрицательными элементами.



При окислении уменьшается электронная плотность на реакционном центре.

3). **Реакции, не сопровождающиеся окислением или восстановлением**

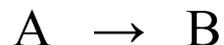


# КЛАССИФИКАЦИЯ РЕАКЦИЙ В ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

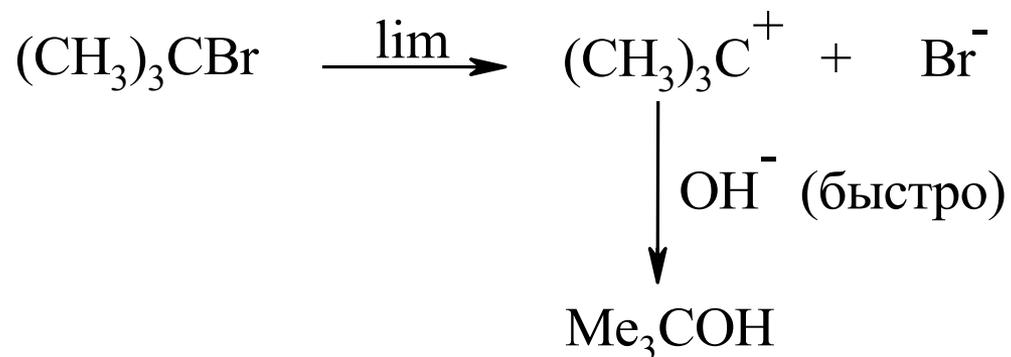
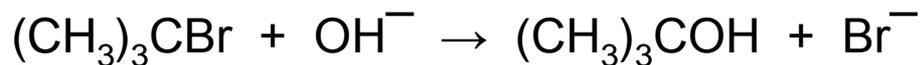
## IV. Классификация на основе кинетики реакции.

Если реакция включает несколько последовательных стадий, то наиболее медленная из них (*лимитирующая*) определяет кинетику реакции.

1). Реакции 1-го порядка:



$$v = k \cdot [A]$$

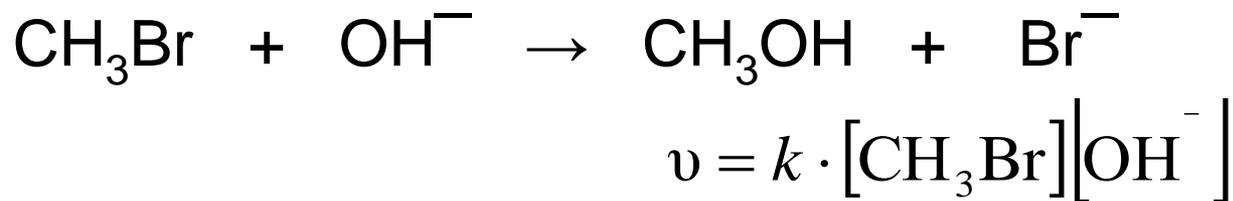


$$v = k \cdot [\text{Me}_3\text{CBr}]$$

# КЛАССИФИКАЦИЯ РЕАКЦИЙ В ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

## IV. Классификация на основе кинетики реакции.

2). Реакции 2-го порядка:



**Молекулярность** реакции – число молекул, участвующих в элементарном акте реакции. Тримолекулярные реакции очень редки. Порядок реакции не учитывает молекулы растворителя, т.к. они находятся в большом избытке, но в элементарном акте они могут участвовать.  
Для реакций 1-го и 2-го порядка порядок часто совпадает с молекулярностью.

# КЛАССИФИКАЦИЯ РЕАКЦИЙ В ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

V. По механизму элементарных стадий.

Это составная классификация в зависимости от результата, природы реагента и молекулярности лимитирующей стадии.

**По результату:**

1. Замещение (**S**)
2. Присоединение (**A**)
3. Отщепление (**E**)

**По электронной природе реагента:**

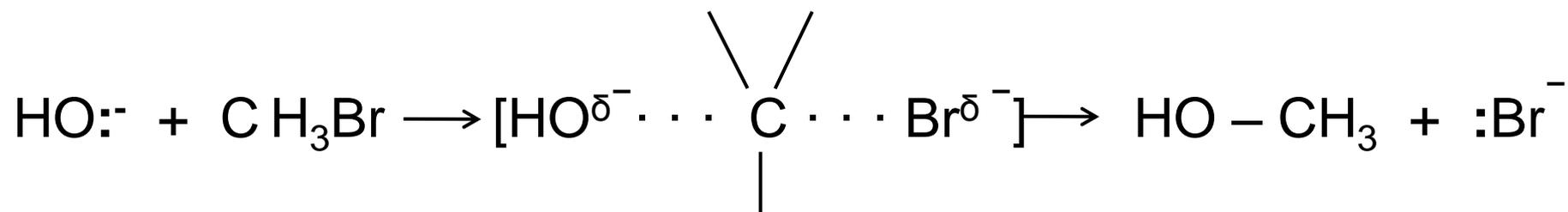
1. Электрофильные (**E**)
2. Нуклеофильные (**N**)
3. Радикальные (**R**)

Молекулярность обозначается цифрой:

$S_N1$  – мономолекулярное нуклеофильное замещение;  
 $E2$  – бимолекулярное отщепление.

# Пример обозначения механизма

Механизм S<sub>N</sub>2

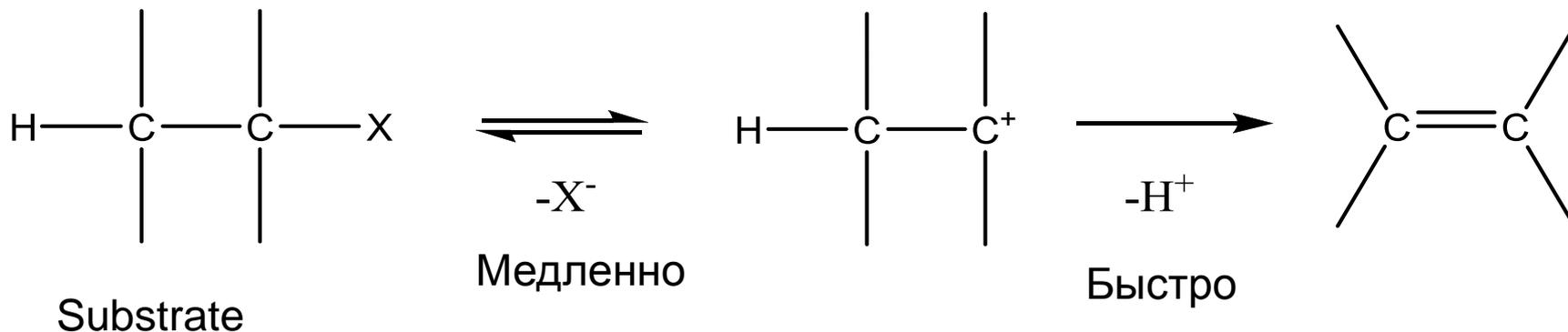


В этом случае скорость реакции определяется выражением:

$$V_{\text{х.р.}} = K^*[\text{HO}:\ominus] \cdot [\text{C H}_3\text{Br}]$$

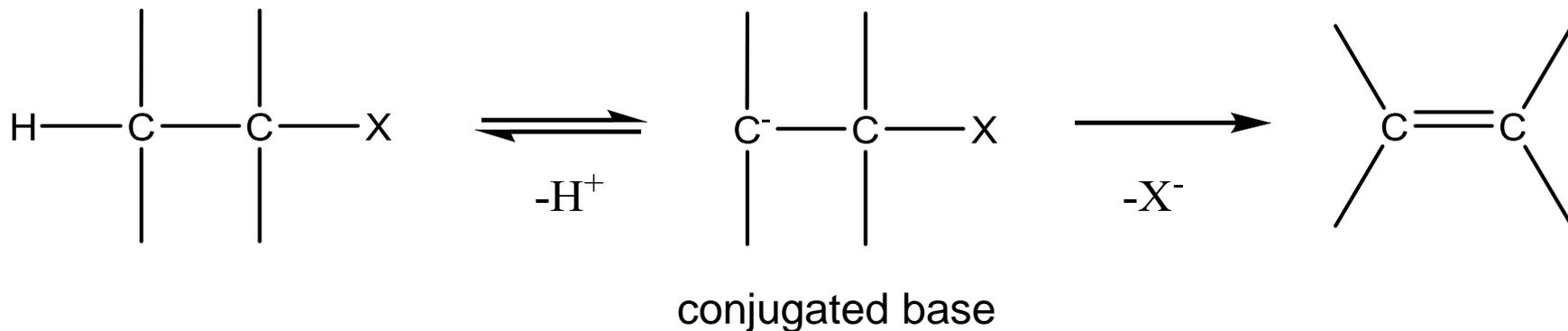
# Пример обозначения механизма

## Механизм E1

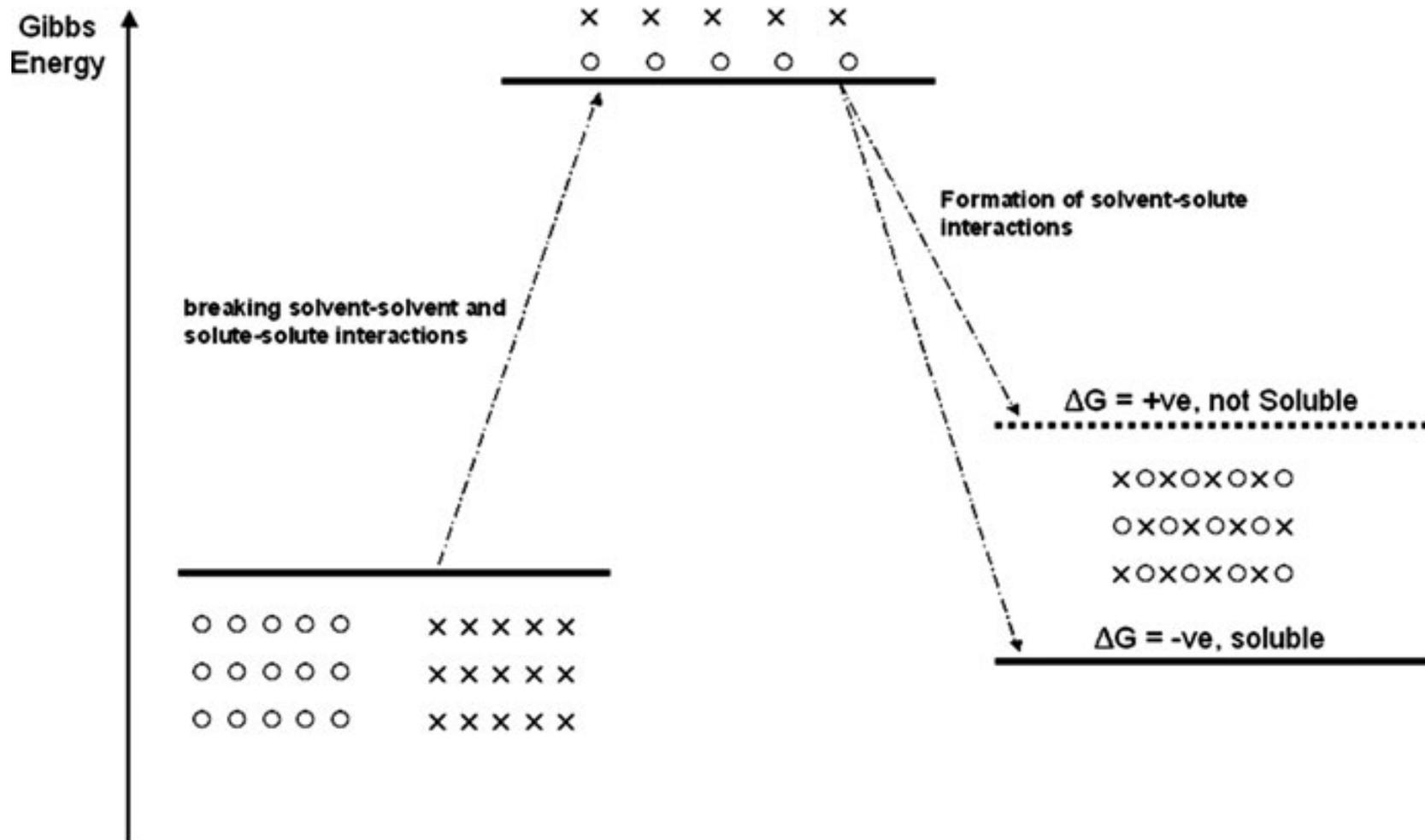


$$V_{x.p.} = K \cdot [\text{Substrate}]$$

## Механизм E1cb



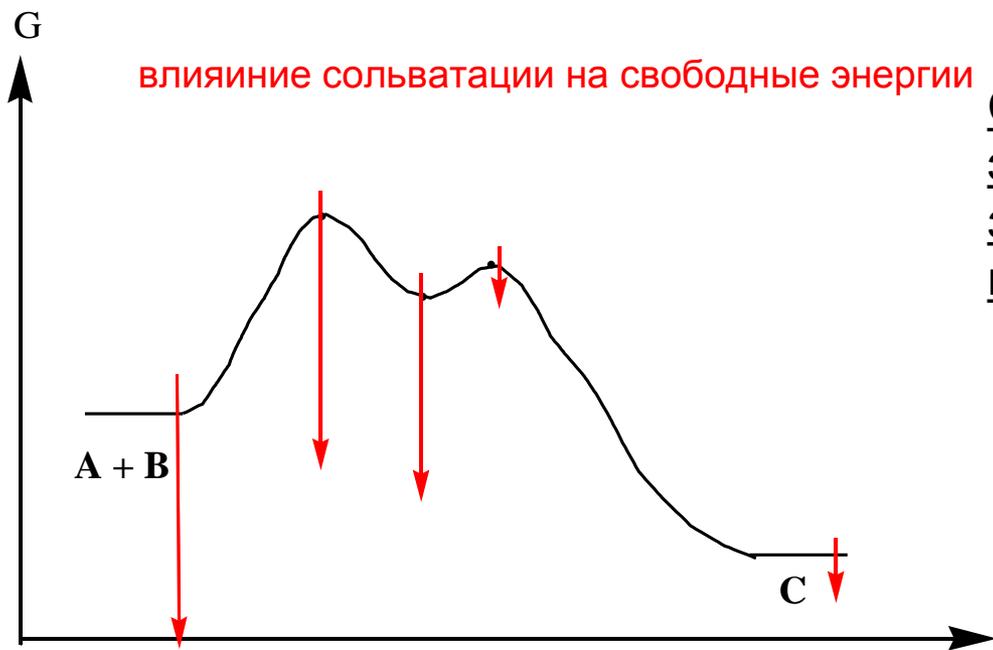
# Изменение свободной энергии при растворении



Simplified thermodynamic cycle for the dissolution of a compound (O) in a solvent (X).

# Влияние растворителей на протекание органических реакций

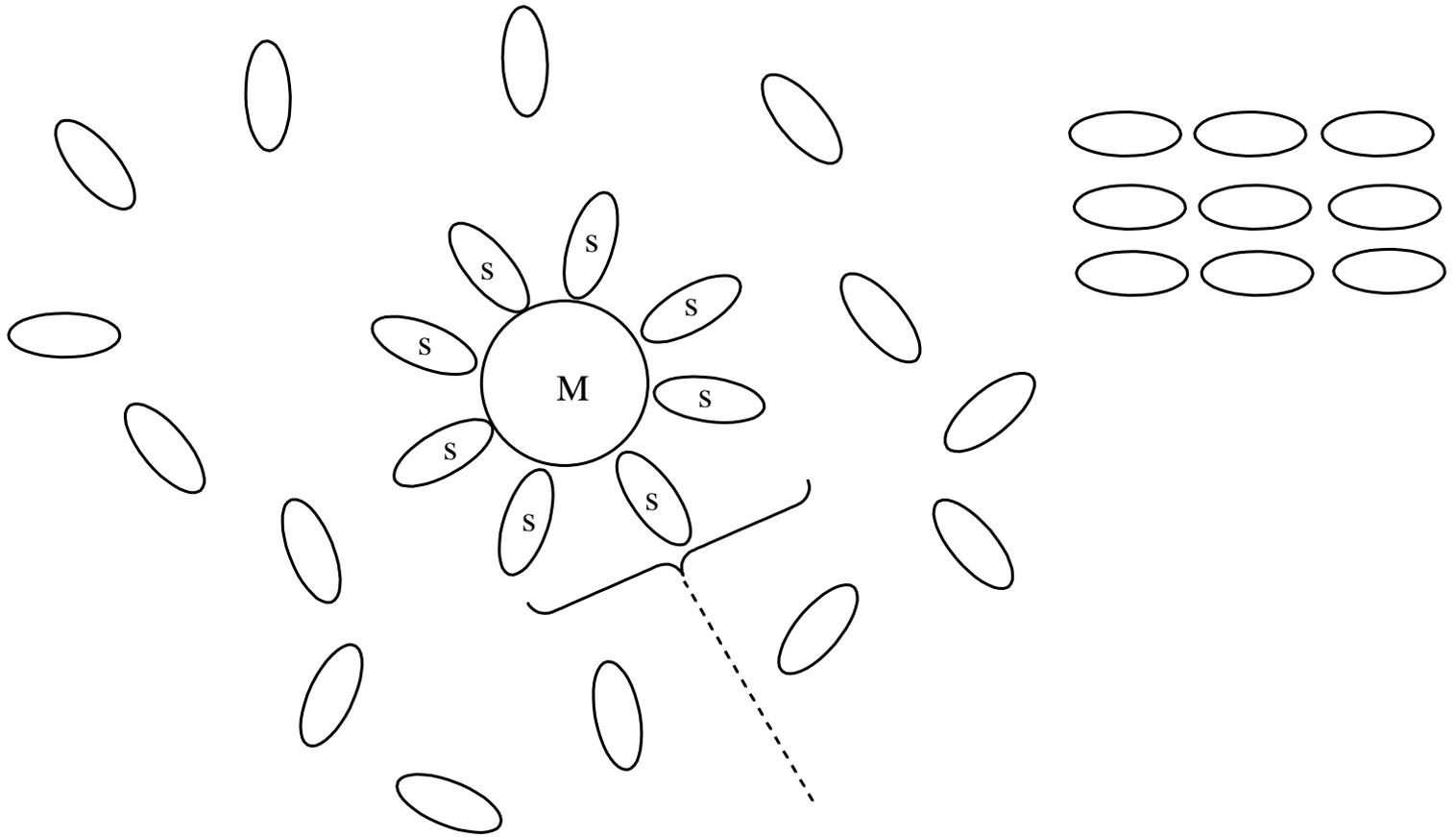
Свойства атомов, молекул, ионов в растворах сильно отличаются от свойств в твердом состоянии или газовой фазе ! Растворитель может менять направление реакции, а скорости одной и той же реакции в различных растворителях могут отличаться в миллионы раз. Основная причина - **СОЛЬВАТАЦИЯ**



Сольватация снижает свободную энергию молекул и ионов ( $\Delta G_{\text{solv}}$ ) за счет выделения энергии при межмолекулярном взаимодействии

*К. Райхардт* Растворители и эффекты среды в органической химии. Изд. Мир, 1991

# Модель сольватации



сольватная оболочка

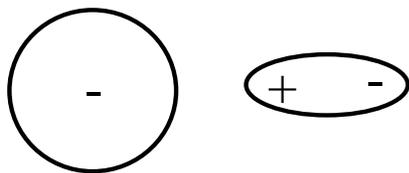
*Сольватное число: число молекул р-теля, приходящееся на один ион, которые остаются связанными с ионом настолько долго, что могут двигаться вместе с ионом*

**Сольватация – выделение энергии**

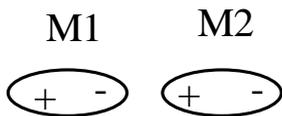
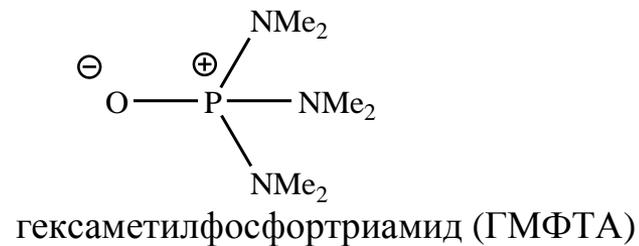
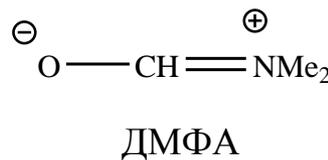
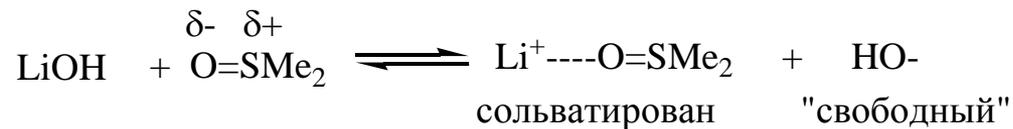
$$\Delta G_{\text{solv}} = \Delta G_{\text{растворения}} - \Delta G_{\text{крист.решетки}}$$

# Механизмы межмолекулярных взаимодействий

1. Взаимодействия диполь-ион и диполь-дипольные (ориентационные)

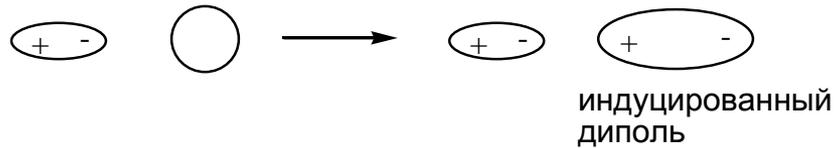


Сильная сольватация катионов:



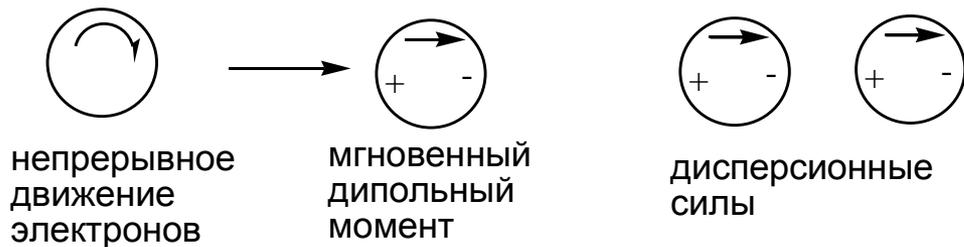
$$E = \frac{2\mu_1^2 \mu_2^2}{3kTr^3}$$

## 2. Индукционные взаимодействия (диполь-индуцированный диполь)



$$E = \frac{2\alpha \mu^2}{r^6}$$

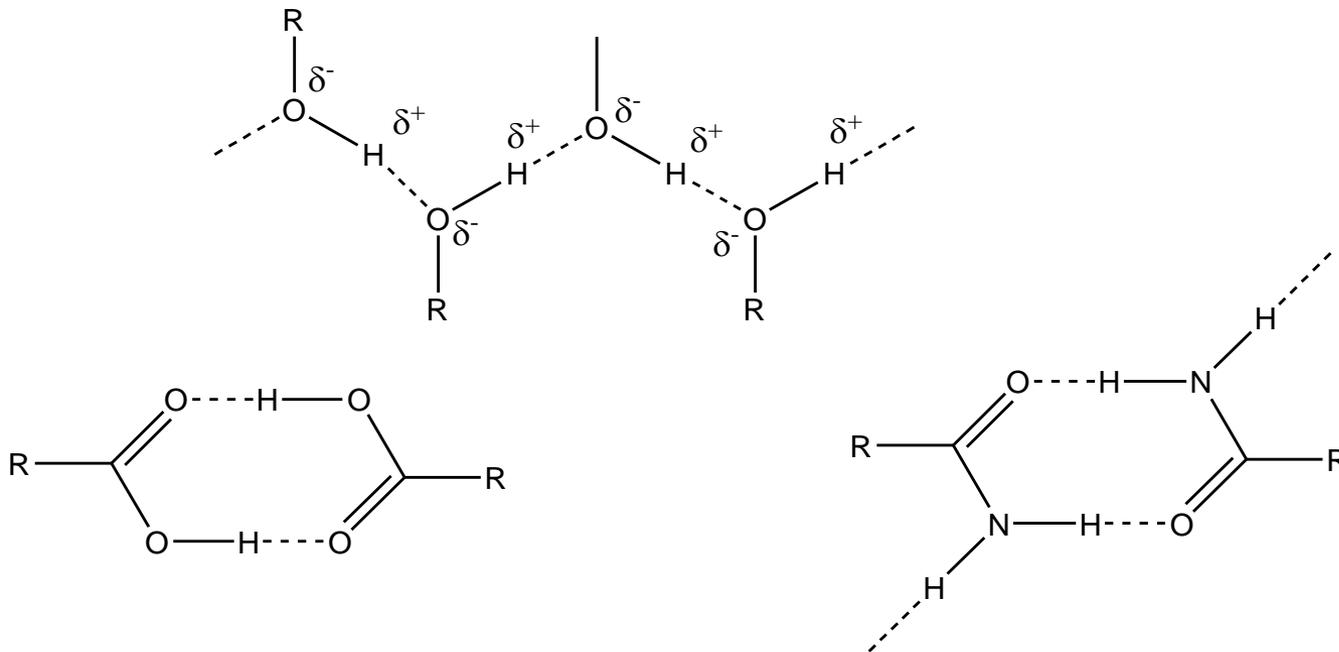
## 3. Дисперсионные взаимодействия



$$E = \frac{3\alpha^2 I}{4 r^6}$$

Особенно сильны у молекул с сопряженными  $\pi$ -связями. Растворители с высокой поляризуемостью сильно сольватируют «большие», поляризуемые анионы:  $I_3^-$ ,  $I^-$ ,  $SCN^-$ , и слабее малые, трудно поляризуемые:  $F^-$ ,  $HO^-$ .

## 4. Водородные связи

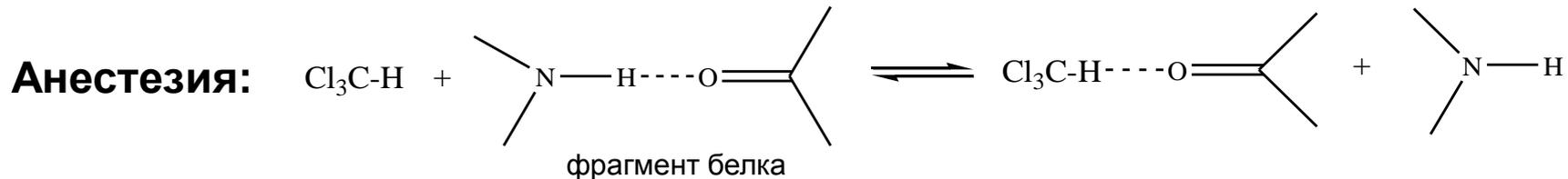


Вариант диполь-дипольных взаимодействий ?

Энергия 5-10 ккал/моль, т.е. больше, чем у других типов взаимодействий

Проявляются у всех протонных растворителей.

Из-за малого размера  $\text{H}^+$  малые анионы  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{HO}^-$  сольватируются протонными растворителями сильнее крупных. В этом причина падения энергии гидратации галогенидов  $\text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$ .



**Галотан ( $\text{CF}_3\text{CHClBr}$ ), метоксифлуран ( $\text{CH}_3\text{OCF}_2\text{CHCl}_2$ )**

## 5. Взаимодействия с переносом заряда



Возникают между донорами электронов, имеющими низкую энергию ионизации (высокая энергия ВЗМО) и акцепторами электронов, обладающими большим сродством к электрону (низкая энергия НВМО).  
Различают  $\pi$ -,  $n$ - и  $\sigma$ -доноры.

Среди растворителей  $\pi$ -доноры: ароматические уг-ды и олефины,  
 $n$ -доноры: спирты, амины, амиды, эфиры, кетоны, ДМСО

$\sigma$ -доноры: алкилгалогениды

Измерена донорная способность растворителей при взаимодействии с одним акцептором  $SbCl_5$ :  $(Me_2N)_3PO > \text{пиридин} > MeSOMe > MeCONMe_3 > HCONMe_2 > (MeO)_3PO > Et_2O > H_2O > MeCOMe > \text{пропиленкарбонат, тетраметилсульфон} > MeCN > POCl_3 > MeNO_2 > SOCl_2 > SO_2Cl_2 > ClCH_2CH_2Cl$ .

Сейчас измеряют через «донорные числа»  $DN$ , или более точно через  $\Delta H_{D-BF_3}$

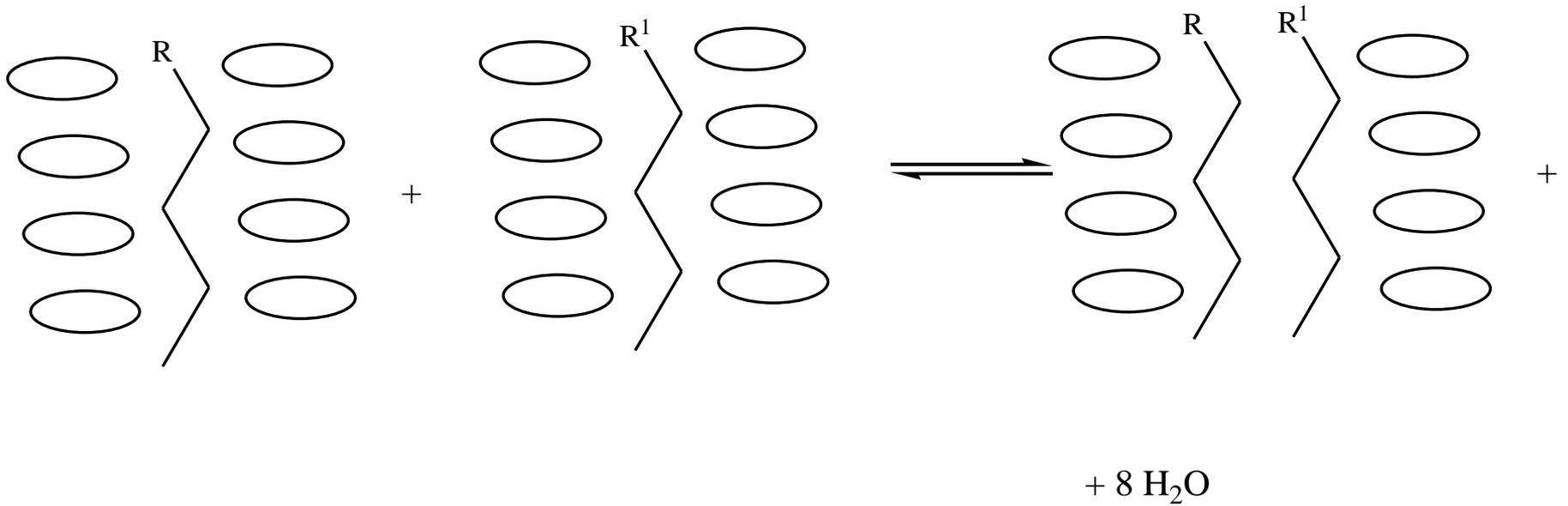
# Донорные характеристики растворителей

Ра-тель	DN ккал/моль	Ра-тель	$-\Delta H_{D-BF_3}$ кДж/моль
Дихлорэтан	0.0	$CH_2Cl_2$	10.0
$MeNO_2$	2.7	$PhNO_2$	35.79
$PhNO_2$	8.1	$MeNO_2$	37.63
$Ac_2O$	10.5	$MeCN$	60.39
$MeCN$	14.1	диоксан	74.09
Диоксан	14.8	$MeCOOEt$	75.55
$MeCOMe$	17.0	$Et_2O$	78.77
$MeCOOEt$	17.1	ТГФ	90.40
$Et_2O$	19.2	ДМСО	105.34
ДМФА	26.6	ДМФА	110.49
ДМСО	29.8	ГМФТА	117.53
$Et_3N$	31.7	пиридин	128.08
пиридин	33.1	$Et_3N$	135.87
ГМФТА	38.8	1-метилпирролидин	139.51

Акцепторные свойства растворителей определяют через «акцепторное число» **AN** (измеряют влияние растворителей на хим. сдвиги  $^{31}\text{P Et}_3\text{PO}$ )

Ра-тель	AN	Ра-тель	AN
гексан	0.0	ДМФА	16.0
Et <sub>3</sub> N	1.4	дихлорэтан	16.7
Et <sub>2</sub> O	3.9	MeCN	18.9
ТГФ	8.0	ДМСО	19.3
бензол	8.2	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	20.4
CCl <sub>4</sub>	8.6	MeNO <sub>2</sub>	20.5
MeCOOEt	9.3	CHCl <sub>3</sub>	23.1
Et <sub>2</sub> NH	9.4	бутанол	36.8
ГМФТА	10.6	этанол	37.9
диоксан	10.8	метанол	41.5
MeCOMe	12.5	AcOH	52.9
пиридин	14.2	вода	54.8
PhNO <sub>2</sub>	14.8	HCOOH	83.6
PhCN	15.5	CF <sub>3</sub> COOH	105.3

## 6. Гидрофобное взаимодействие

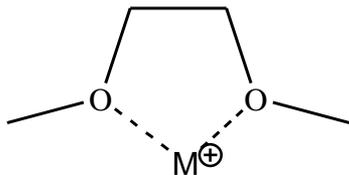


*Тенденция неполярных групп ассоциировать в водных ра-рах и тем самым уменьшать контакт с молекулами воды. Выигрыш энергии за счет ассоциации молекул воды и увеличения энтропии. Энергия гидрофобного взаимодействия двух метиленовых групп  $RCH_2\text{---}H_2CR \sim 0.7$  ккал/моль*

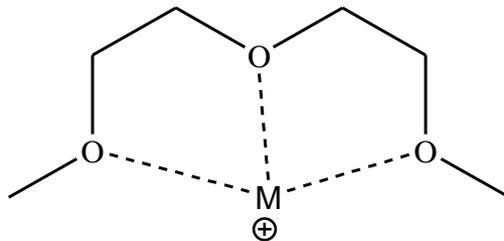
**Гидрофобное взаимодействие играет важную роль в образовании мицелл и стабилизации определенных конформаций пептидов в водных ра-рах.**

## 7. Специфическая сольватация

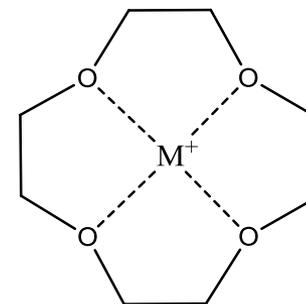
### Образование хелатов



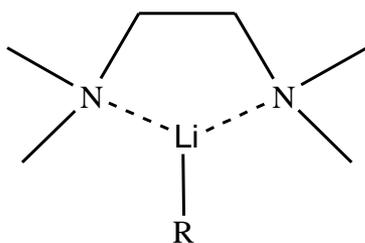
МОНОГЛИМ



ДИГЛИМ

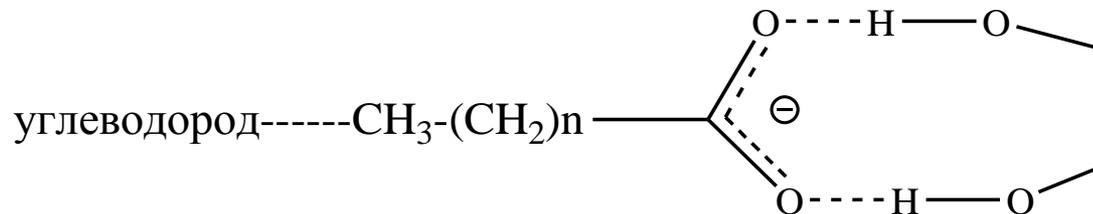


Краун-эфиры



$N,N,N',N'$ -тетраметилэтилендиамин (ТМЭДА, TMEDA)

### Действие бинарных растворителей



# Классификация растворителей

## 1. Аполярные апротонные

*Углеводороды, галогенпроизводные, третичные амины, CS<sub>2</sub>, простые и сложные эфиры, пиридин*

*( $\epsilon < 15$ ,  $\mu < 2 D$ ,  $E_T \sim 30-40$  ккал/моль)*

## 2. Диполярные апротонные

*ДМСО, ДМФ, ГМФТА, нитрилы, кетоны, нитропроизводные*

*( $\epsilon > 15$ ,  $\mu > 2.5 D$ ,  $E_T \sim 40-47$  ккал/моль)*

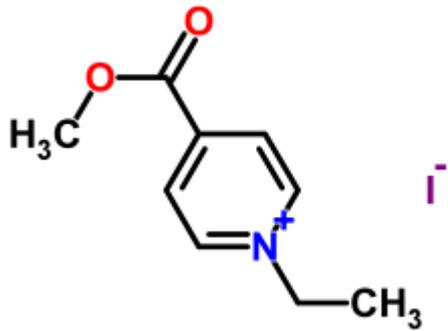
## 3. Протонные

*Вода, аммиак, карбоновые кислоты, спирты, RCONH<sub>2</sub>.*

*( $E_T \sim 47-63$  ккал/моль, доноры Н-связей)*

# Физические и эмпирические параметры растворителей

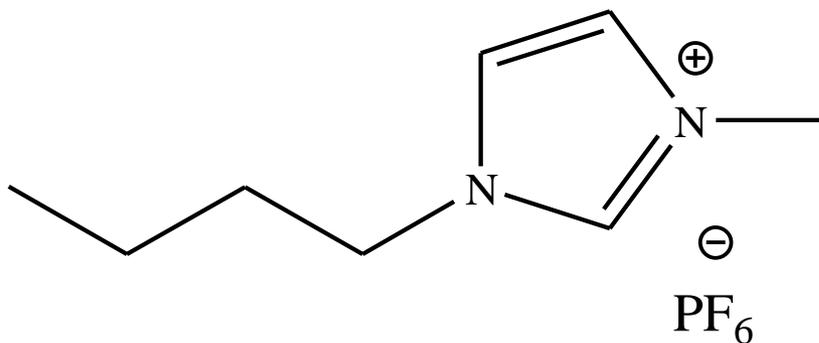
$E_T$  – энергия перехода полосы переноса заряда 1-этил-4-метоксикарбонил-пиридиний иодида в растворителях. Является непосредственной эмпирической мерой сольватирующей способности растворителя по отношению к ионной паре.



Ра-тель	$\epsilon$ При 25°C	$\mu$	$E_T$ , ккал/моль
вода	78.5	1.8	63.1
этиленгликоль	37.7	2.0	56.3
метанол	32.6	1.65	55.5
этанол	24.3	1.7	51.9
AcOH	6.2	1.5	51.2
пропанол	20.1	1.7	50.7
MeNO <sub>2</sub>	38.6	3.1	46.3
MeCN	37.5	3.5	46.0
DMCO	48.9	3.9	45.0
сульфолан	44.0	4.8	14.0
Трет-бутанол	12.2	1.7	43.9
DMФА	36.7	3.8	43.8
ацетон	20.7	2.7	42.2
PhNO <sub>2</sub>	34.8	4.0	42.0
PhCN	25.2	3.9	42.0
дихлорэтан	10.4	1.75	41.9

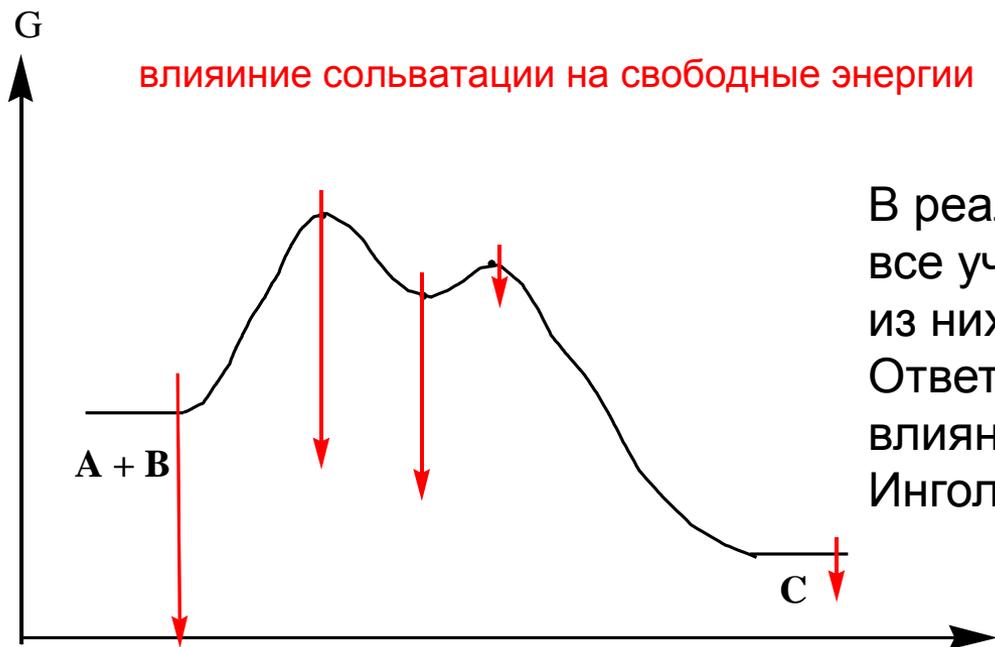
## Зеленые растворители

$\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ , этиллактат  $\text{CH}_3\text{COCOEt}$ , метанол, ионные жидкости



1-бутил-3-метилимидазолий гексафторфосфат  
[bmim]PF<sub>6</sub>

# Влияния растворителей на реакционную способность

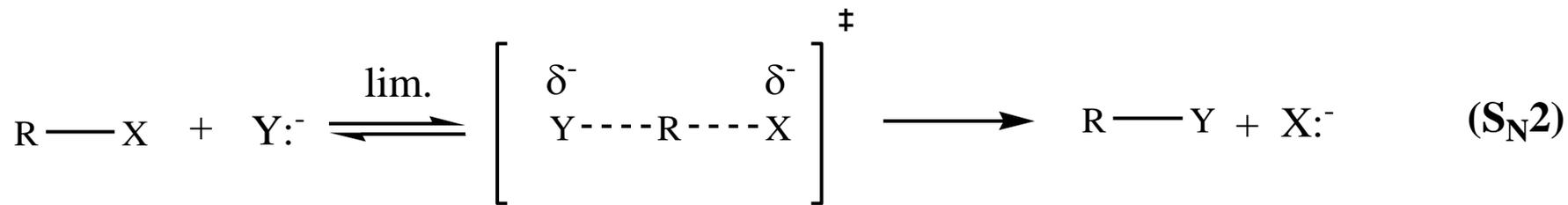
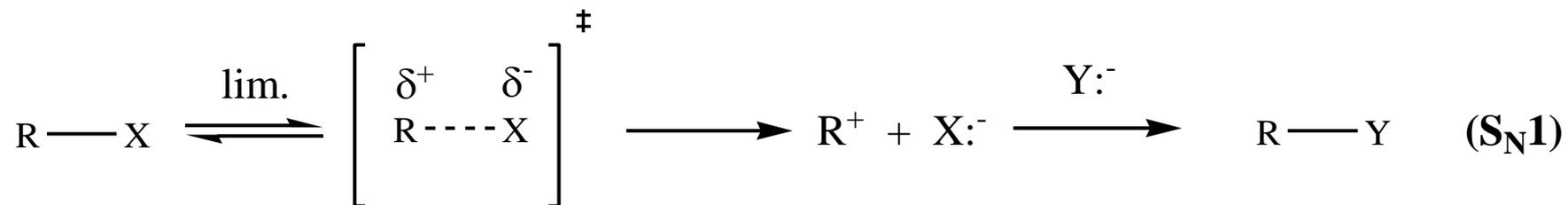


В реальных процессах сольватированы все участники реакции. Вопрос в том, кто из них сольватирован в большей степени? Ответ может дать качественная теория влияния растворителей (теория Хьюза-Ингольда).

**Постулат: энергия сольватации выше для ионов, чем для нейтральных молекул; энергия сольватации возрастает с уменьшением размеров молекул и ионов.**

**Реакции, при которых в переходном состоянии возникают заряды или уже имеющиеся в реагентах заряды концентрируются в меньшем объеме, ускоряются с повышением полярности растворителя. Если ионные заряды реагентов нейтрализуются в переходном состоянии или распределяются в большем объеме, то такие реакции замедляются с увеличением полярности растворителя.**

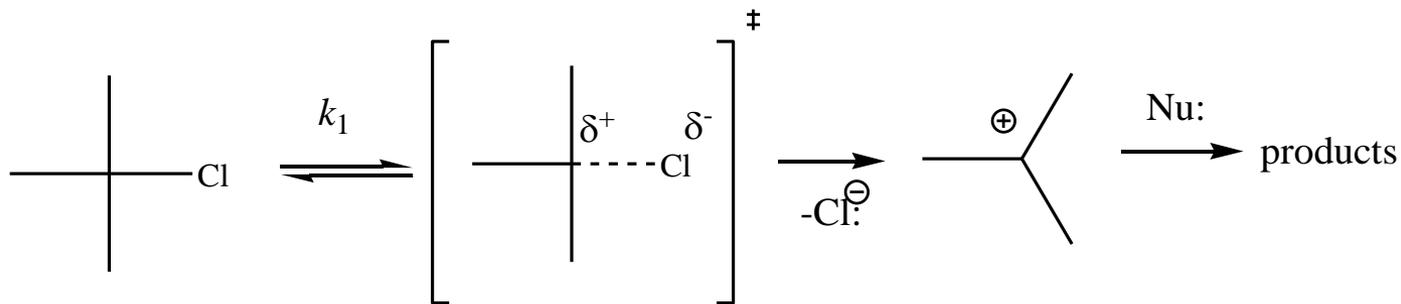
# Реакции нуклеофильного замещения



## Влияние увеличения полярности растворителей на скорости $S_N$ реакций

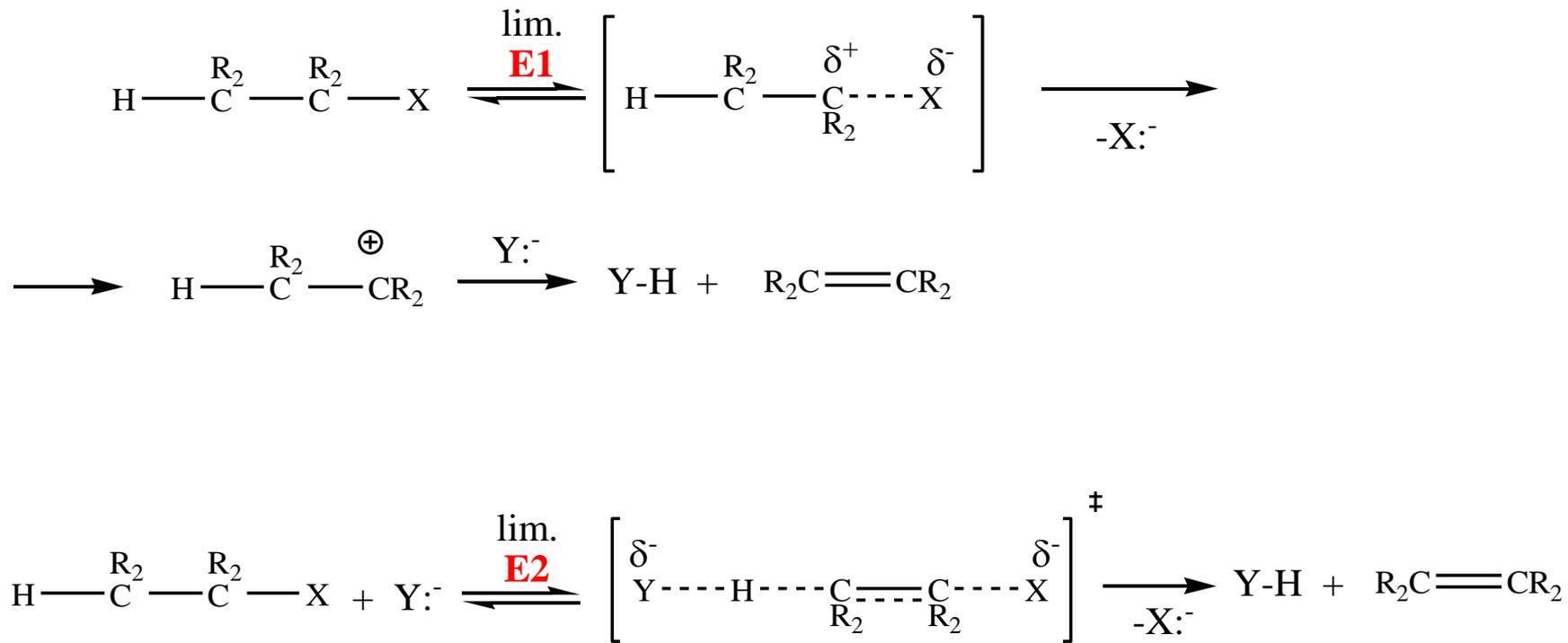
Механизм	Реагенты	Переходное состояние	Изменение заряда в переходном состоянии	Изменение скорости с возрастанием полярности
а) $S_N1$	R-X	$R^{\delta+} \dots X^{\delta-}$	Разделение зарядов	увеличение
б) $S_N1$	R-X <sup>+</sup>	$R^{\delta+} \dots X^{\delta+}$	Распределение заряда в большем объеме	уменьшение
в) $S_N2$	Y: + R-X	$Y^{\delta-} \dots R \dots X^{\delta-}$	Разделение зарядов	увеличение
г) $S_N2$	Y: <sup>-</sup> + R-X	$Y^{\delta-} \dots R \dots X^{\delta-}$	Распределение заряда в большем объеме	уменьшение
д) $S_N2$	Y: + R-X <sup>+</sup>	$Y^{\delta+} \dots R \dots X^{\delta+}$	Распределение заряда в большем объеме	уменьшение
е) $S_N2$	Y: <sup>-</sup> + R-X <sup>+</sup>	$Y^{\delta-} \dots R \dots X^{\delta+}$	Нейтрализация зарядов	уменьшение

## Относительные скорости $S_N1$ реакции в различных растворителях



Solvent	EtOH	MeOH	HCOONH <sub>2</sub>	HCOOH	H <sub>2</sub> O
$k_1$	1	9	430	12200	335000

# Механизмы реакций элиминирования E1 и E2



## Влияние увеличения полярности растворителей на скорости реакций $\beta$ -элиминирования

Механизм	Реагенты	Переходное состояние	Изменение заряда в переходном состоянии	Изменение скорости с возрастанием полярности
а) E1	H-C-C-X	H-C-C <sup><math>\delta^+</math></sup> .....X <sup><math>\delta^-</math></sup>	Разделение зарядов	увеличение
б) E1	H-C-C-X <sup>+</sup>	H-C-C <sup><math>\delta^+</math></sup> .....X <sup><math>\delta^+</math></sup>	Распределение заряда в большем объеме	уменьшение
в) E2	Y: + H-C-C-X	Y <sup><math>\delta^+</math></sup> ...H...C-C...X <sup><math>\delta^-</math></sup>	Разделение зарядов	увеличение
г) E2	Y: <sup>-</sup> + H-C-C-X	Y <sup><math>\delta^-</math></sup> ...H...C-C...X <sup><math>\delta^-</math></sup>	Распределение заряда в большем объеме	уменьшение
д) E2	Y: + H-C-C-X <sup>+</sup>	Y <sup><math>\delta^+</math></sup> ...H...C-C...X <sup><math>\delta^+</math></sup>	Распределение заряда в большем объеме	уменьшение
е) E2	Y: <sup>-</sup> + H-C-C-X <sup>+</sup>	Y <sup><math>\delta^-</math></sup> ...H...C-C...X <sup><math>\delta^+</math></sup>	Нейтрализация зарядов	уменьшение

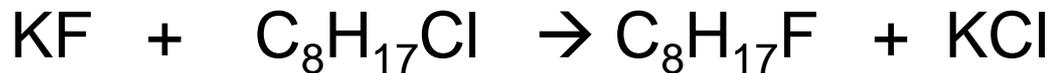
# Виды катализа в органическом синтезе

- А). Гомогенный и гетерогенный, гетерогенно-гомогенный, мицеллярный, нанокатализ.
- Б). Межфазный.
- В). Кислотно-основный, металлокомплексный, ферментативный, органокатализ.

# Межфазный катализ (МФК) в органическом синтезе

Ускорение органических реакций в межфазных системах за счет переноса реагента (чаще нуклеофила) в фазу, в которой он наиболее активен

Катализаторы МФК:  $\text{Alk}_4\text{N}^+ \text{X}^-$ ,  $\text{Alk}_4\text{P}^+ \text{X}^-$  ( $\text{Alk} = \text{Bu}$ ,  $\text{PhCH}_2$  и т.п. липофильные), полиэтиленгликоли (PEG), краун-эфиры, криптанды. **Растворимы в воде и органических растворителях !**



Не растворим в  
орг. среде

не растворим в воде



*Водная фаза*



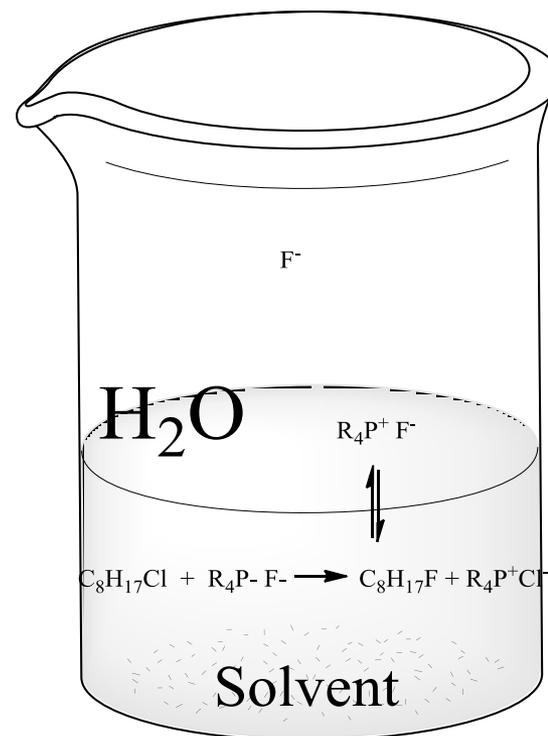
*Водная фаза*

*Органическая фаза*

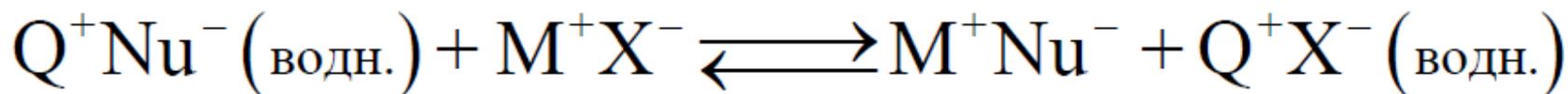
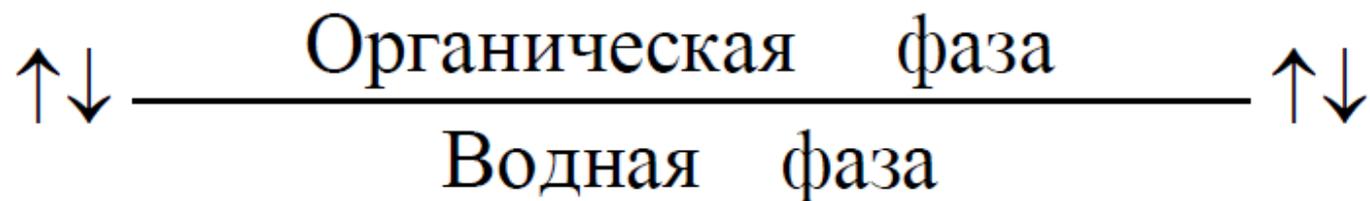
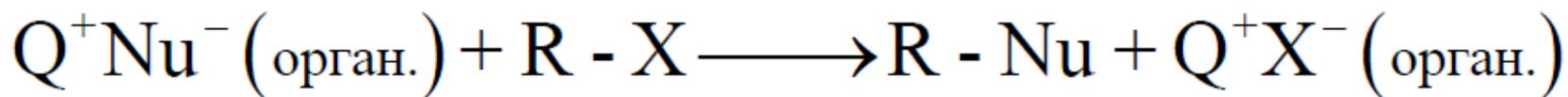


*Органическая фаза*

*Анион  $\text{F}^-$  в орг. фазе мало сольватирован и («голый») потому очень активен*

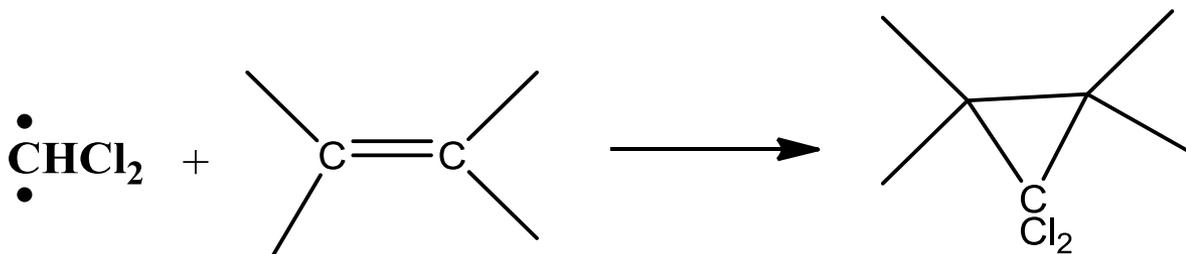
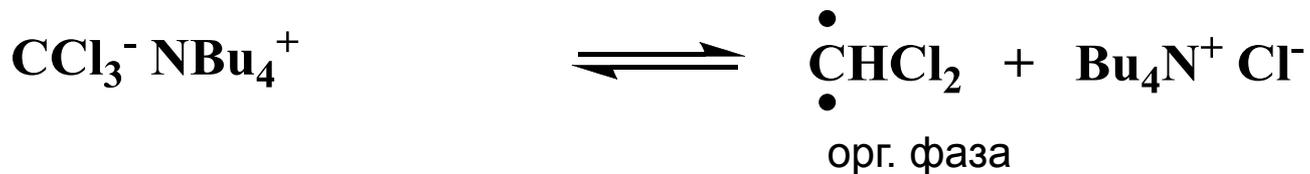
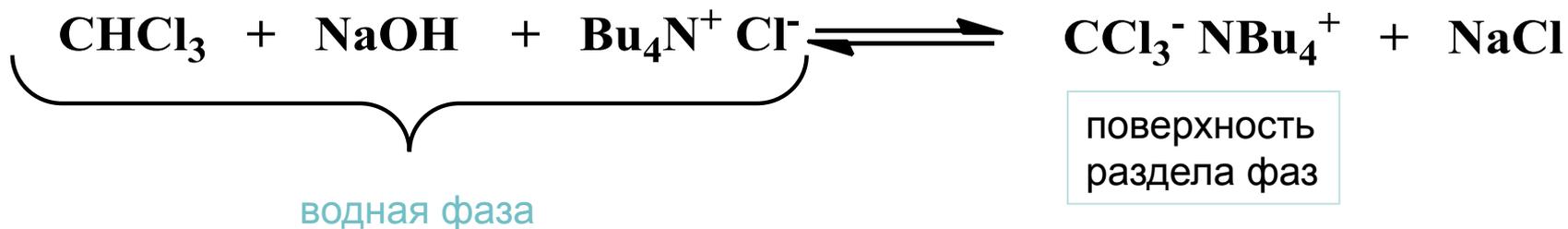


## Каталитический цикл Старкса

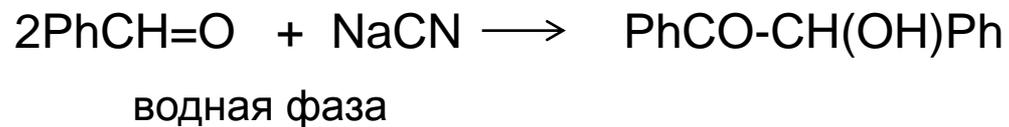
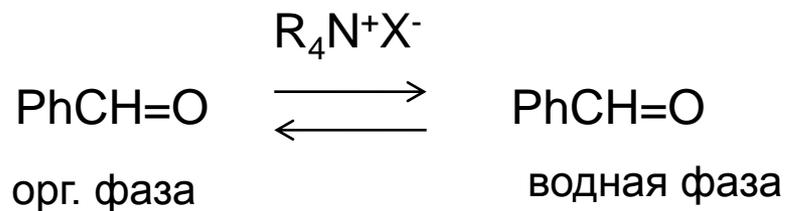


Межфазный катализатор проходит через границу раздела фаз, выполняя «челночные» рейсы из фазы в фазу.

## МФК. Транспорт реагента, генерируемого *in situ*



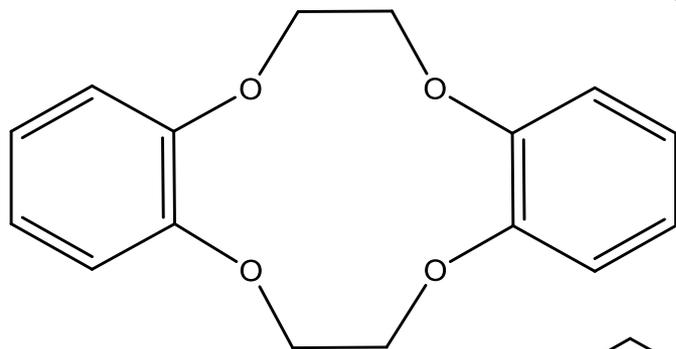
## «Солевой эффект» МФК



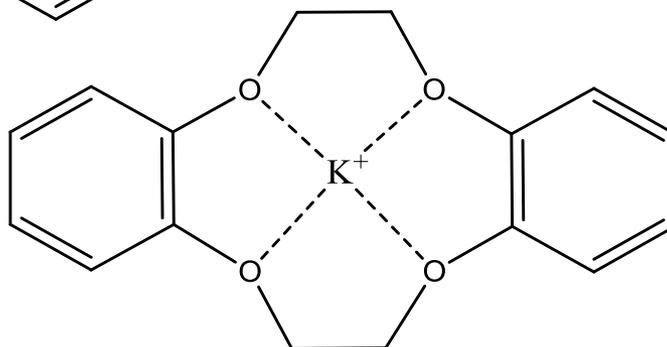
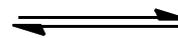
(бензоиновая конденсация)

# Краун-эфиры и криптанды

Charles Pedersen, Нобелевская премия 1987

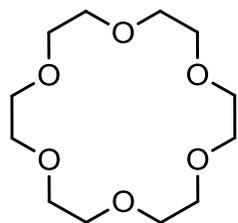


+  $\text{KMnO}_4$

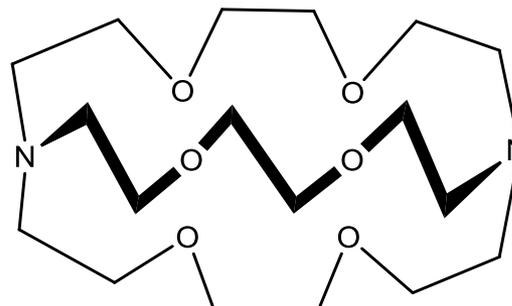
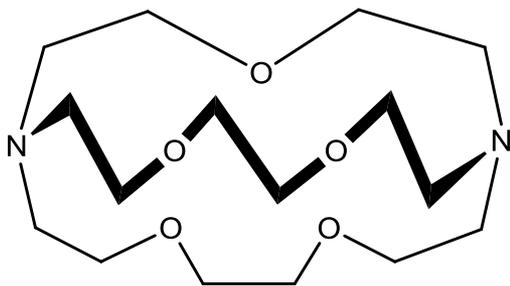


+  $\text{MnO}_4^-$

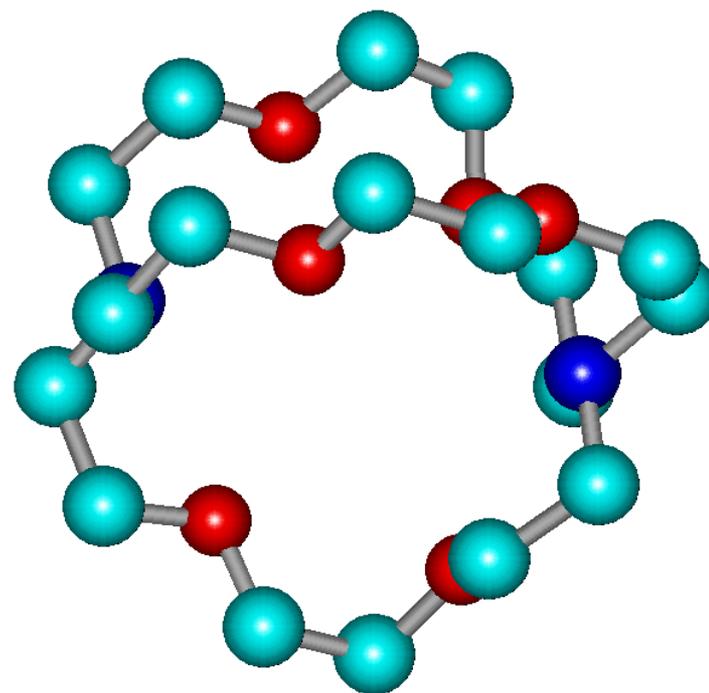
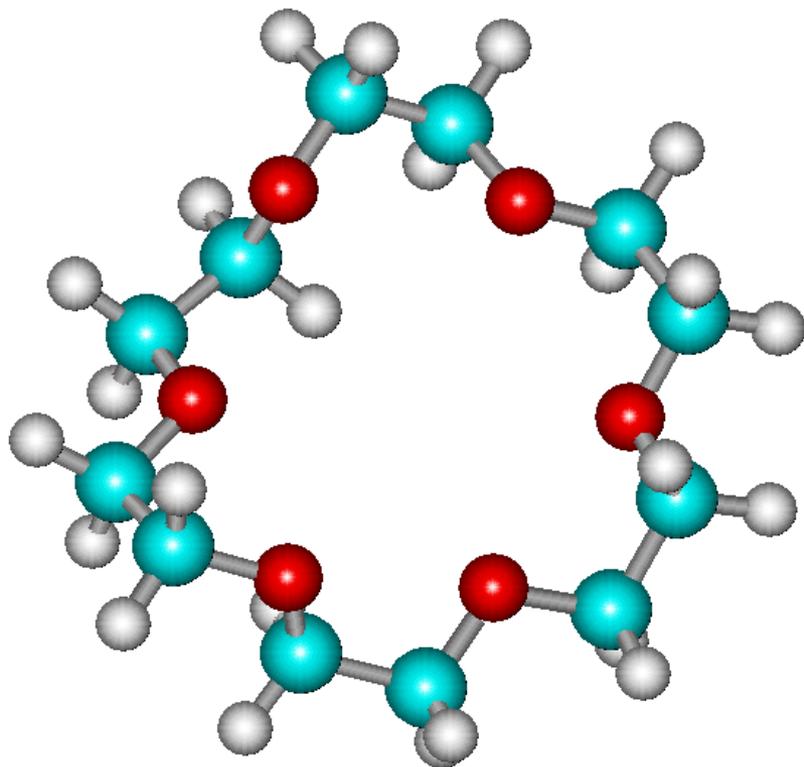
дибензо-12-краун-4



Криптанды (аза-краун-эфиры)

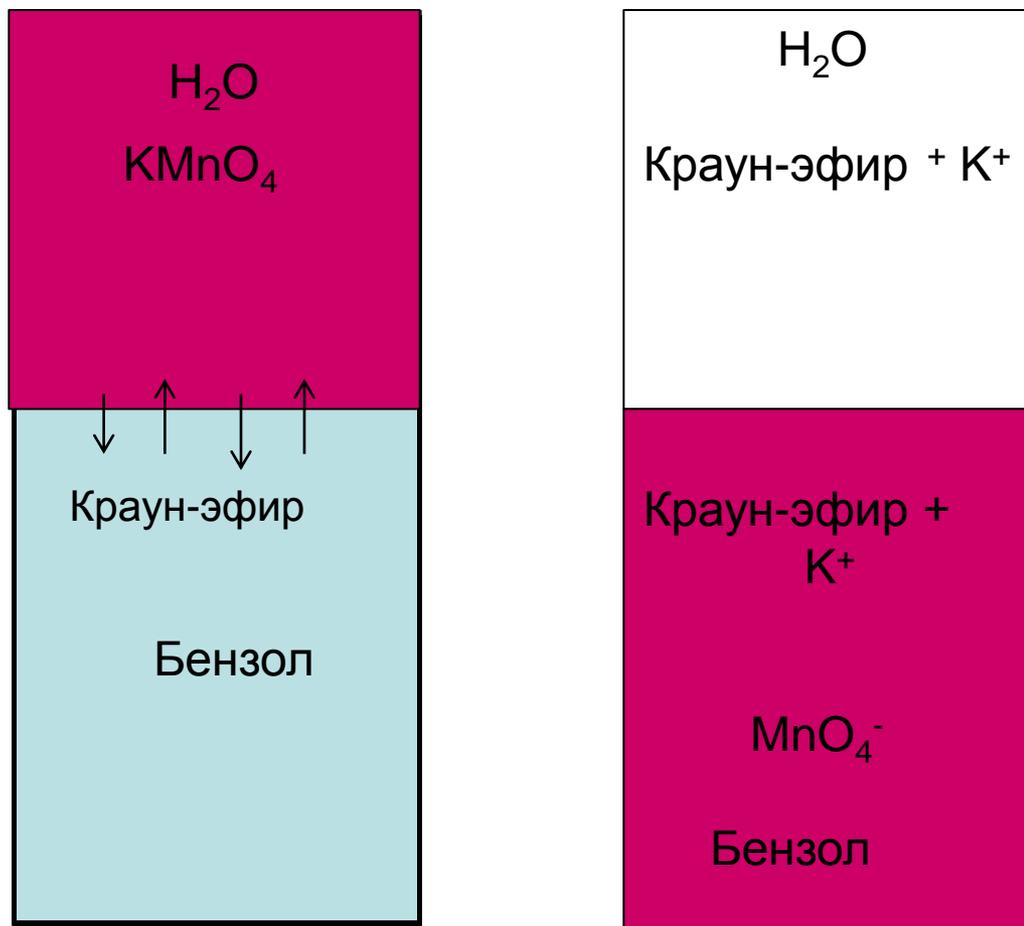


## Пространственные модели краун-эфира и криптанда



Существует соединение  
натрид (криптан-222)натрия  
 $\text{Na}^+(\text{криптан-222})\text{Na}^-$   
и его аналоги

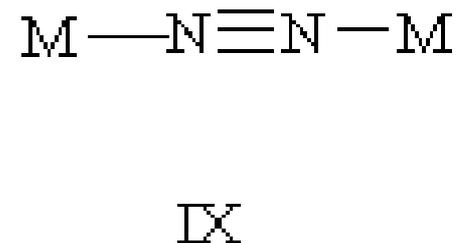
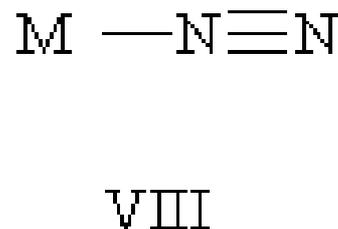
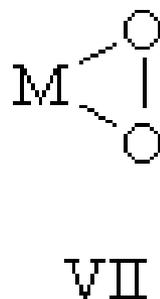
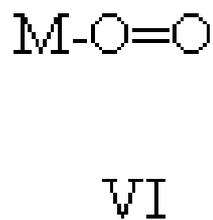
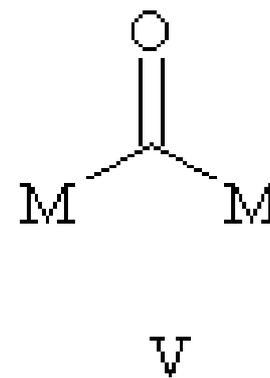
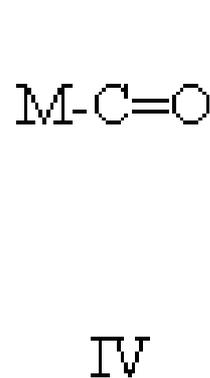
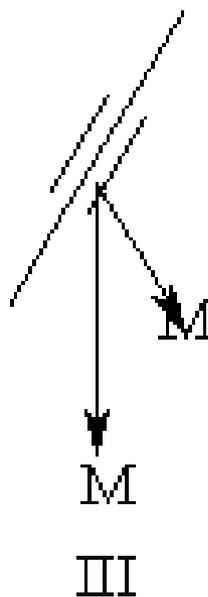
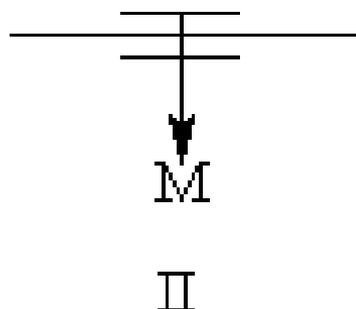
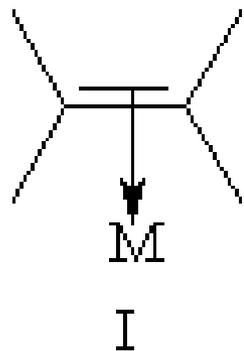
# Транспорт перманганат-иона в органическую фазу с помощью краун-эфира



# Металлокомплексные катализаторы

- способны образовывать комплексы с молекулами различных типов, которые, входя в координационную сферу металла – комплексообразователя, активируются, что обеспечивает легкость их дальнейшего взаимодействия.

# Некоторые способы координации реагента с металлом

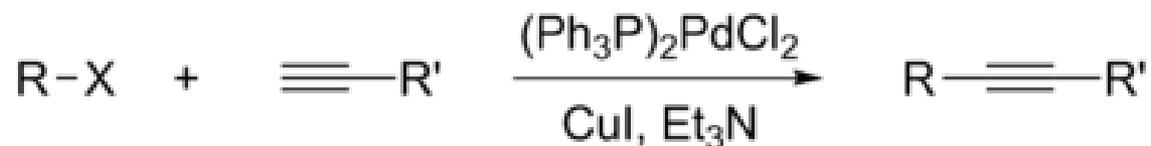


# Некоторые типы реакций, катализируемых комплексами металлов

- Гидрирование: металлокомплексы на основе платиновых металлов, иридиевые комплексы,  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ , катализаторы Циглера – Натта, также гидриды металлоценов
- Синтезы с участием оксида углерода: октакарбонил  $\text{Co}$ , фосфиновые и фосфитные комплексы  $\text{Rh}$ ,  $\text{Ni}(\text{CO})_4$
- Полимеризация, димеризация, олигомеризация олефинов и ацетиленов: катализаторы Циглера – Натта и др.
- Окисление углеводородов в карбонильные соединения и эпоксиды: комплексы  $\text{Pd}$ , гексакарбонил молибдена  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  или ацетилацетонат ванадила  $\text{VO}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2)_2$ .

# Pd-катализируемые реакции кросс-сочетания

Реакция Соногаширы



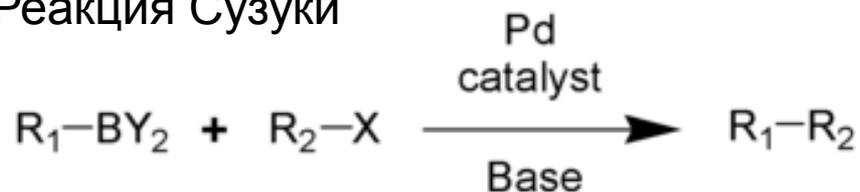
Реакция Хека



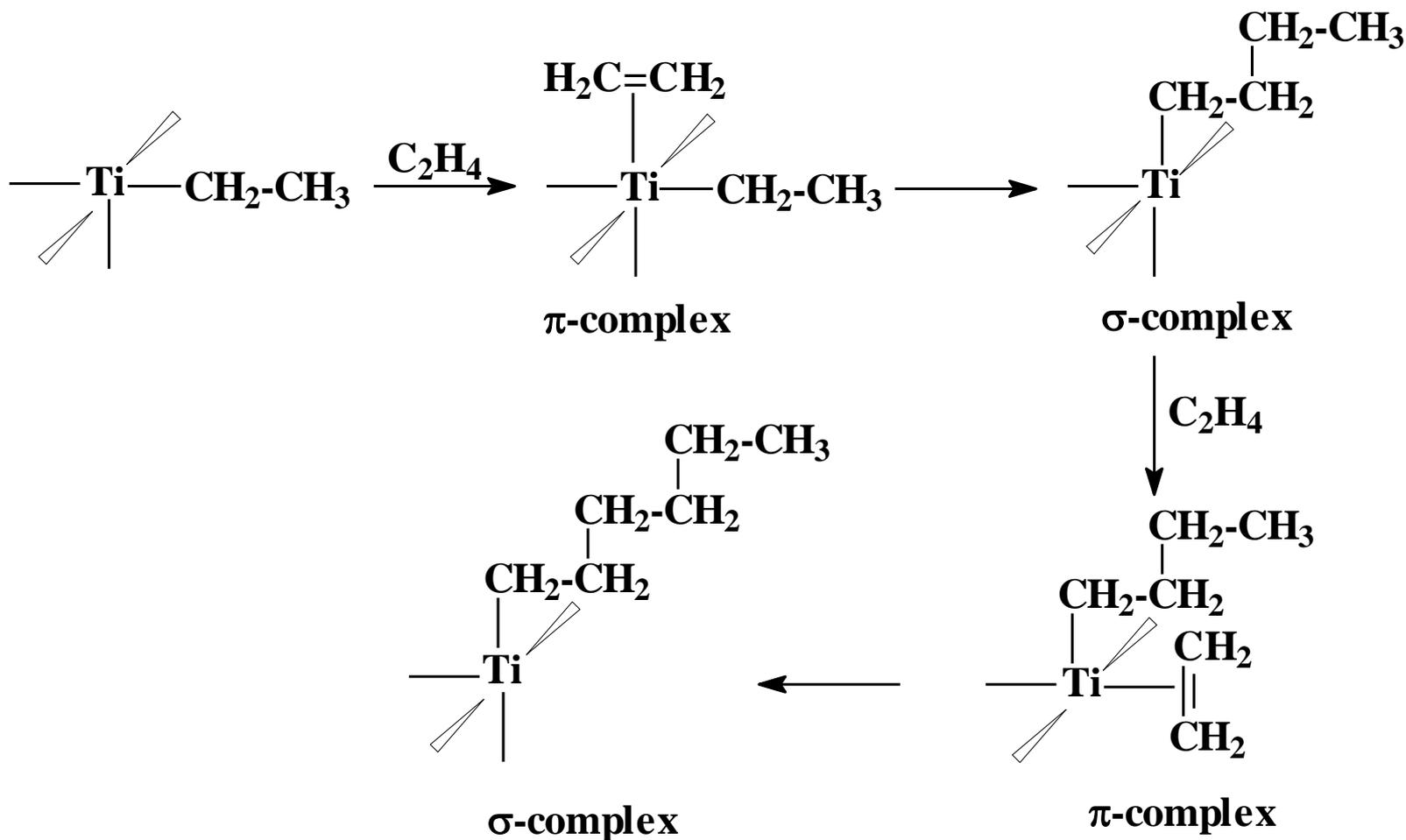
Реакция Стилле



Реакция Сузуки



*Катализатор Циглера-Натта – материал, на основе алкилированного триэтилалюминием  $TiCl_4$  – получение полиэтилена:  $n(H_2C=CH_2) = (-CH_2-CH_2-)_n$*



# Энергетическая диаграмма ферментативного катализа

