

Оценка устойчивости радикалов

Устойчивость свободных радикалов зависит от:

1. возможности групп атомов, соединенных с радикальным центром, делокализовывать неспаренный электрон;
2. влияния пространственных факторов;
3. способности радикального центра принимать плоскую конфигурацию.

Стабильность алкильных радикалов убывает в ряду:

третичные > вторичные > первичные

Мерой относительной активности радикалов служит разность:

$$Q_R - Q_i = L$$

где Q_R - тепловой эффект реакции радикала-стандарта ($\text{CH}_3\cdot$), кДж/моль;

Q_i - тепловой эффект реакции i -го радикала, кДж/моль.

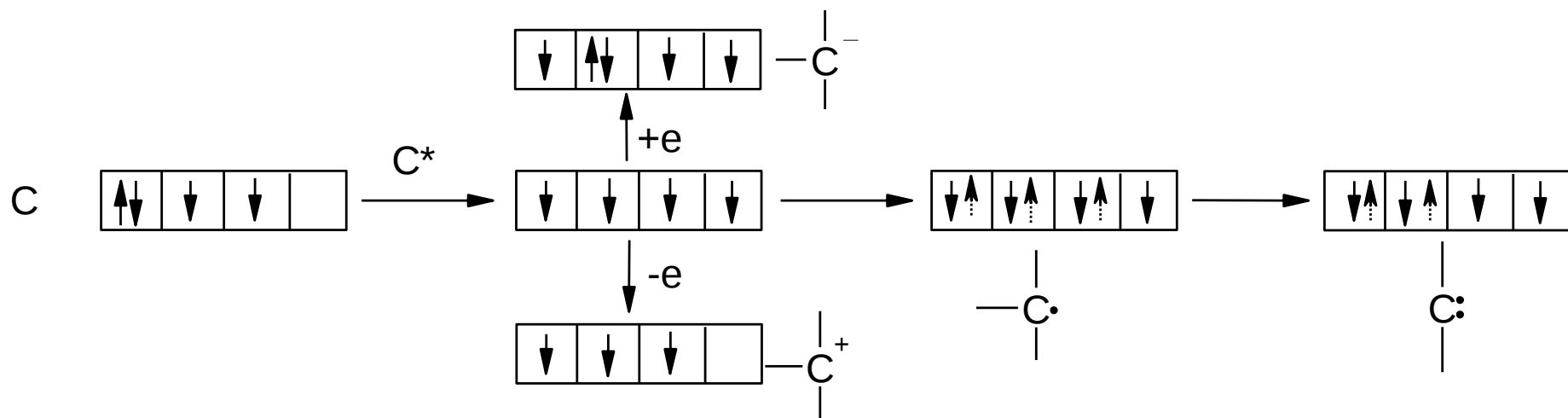
Чем меньше значение L , тем меньше относительная активность i -го радикала.

Таблица Относительная устойчивость радикалов

R·	C_6H_5	CH_3	C_3H_7	CH_2Br	CHBr_2	CBr_3	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$	$(\text{CH}_3)_2\text{-CH}$
L, кДж/моль	16.8	0	-12.6	-14.7	-46.1	-71.2	-73	-90.1

Активные молекулы в реакциях превращаются в неактивные радикалы, а неактивные молекулы дают очень активные свободные радикалы.

Основы химии карбенов



Карбены — это высокореакционные частицы общей формулы:



где X и Y — водород, галоген или органический заместитель.

Если оба электрона находятся на одной и той же орбитали, они имеют разные антипараллельные спины. Такое состояние называют **синглетным**.

Если же электроны располагаются на разных орбиталях, то они могут иметь спины с одинаковыми знаками (**триплетное** состояние) или с разными знаками (**второе синглетное** состояние).

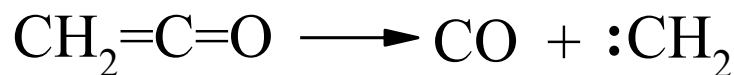
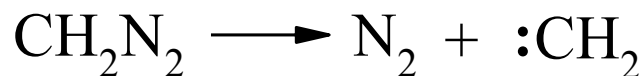
Простейшими карбеноми являются:

метилен $\text{H}_2\text{C:}$

дихлорокарбен $:\text{CCl}_2$

Методы генерации карбенов

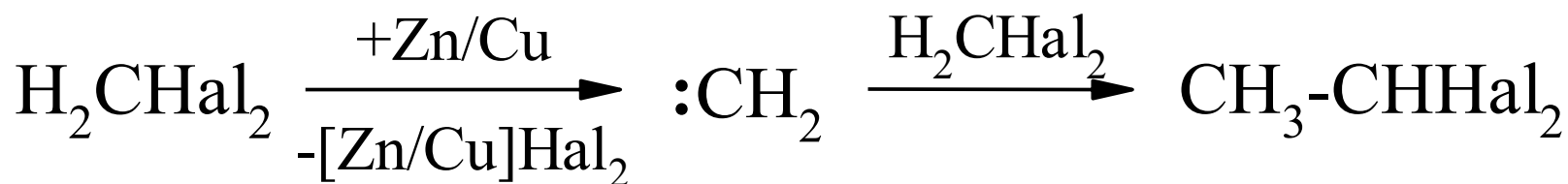
1. Метод термического и фотохимического разложения:



2. α -Элиминирование галогеноводородов под действием сильных оснований:



3. Под действием металлов отнимающих галоген при нагревании чаще всего образуются продукты реакций свободного метилена:

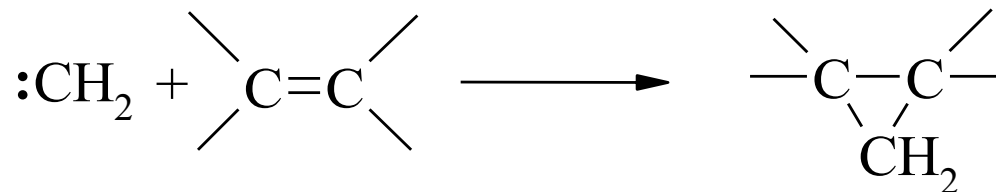


Химические реакции карбенов

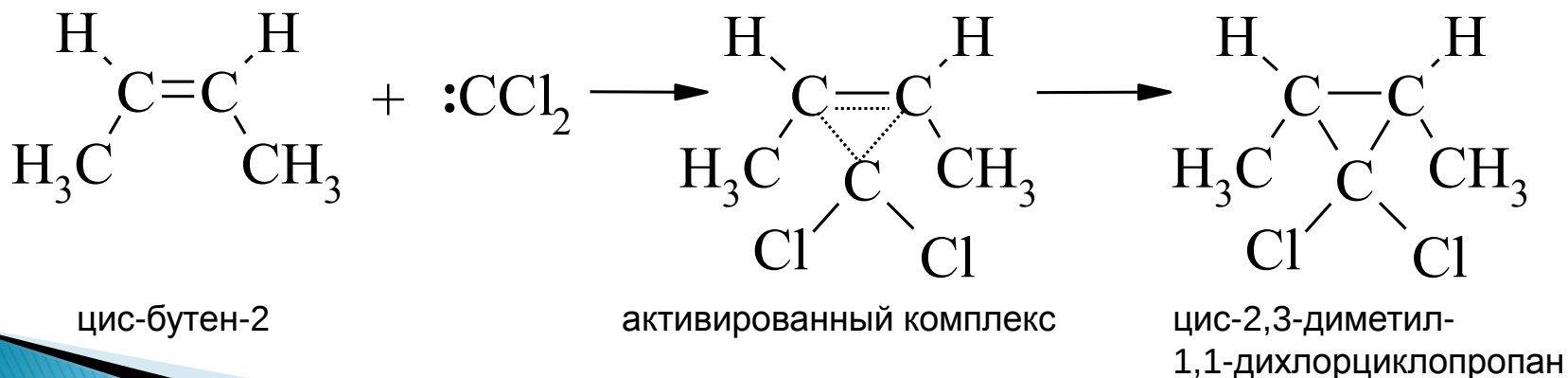
Основными типами реакций карбенов являются:

1. Присоединение карбенов

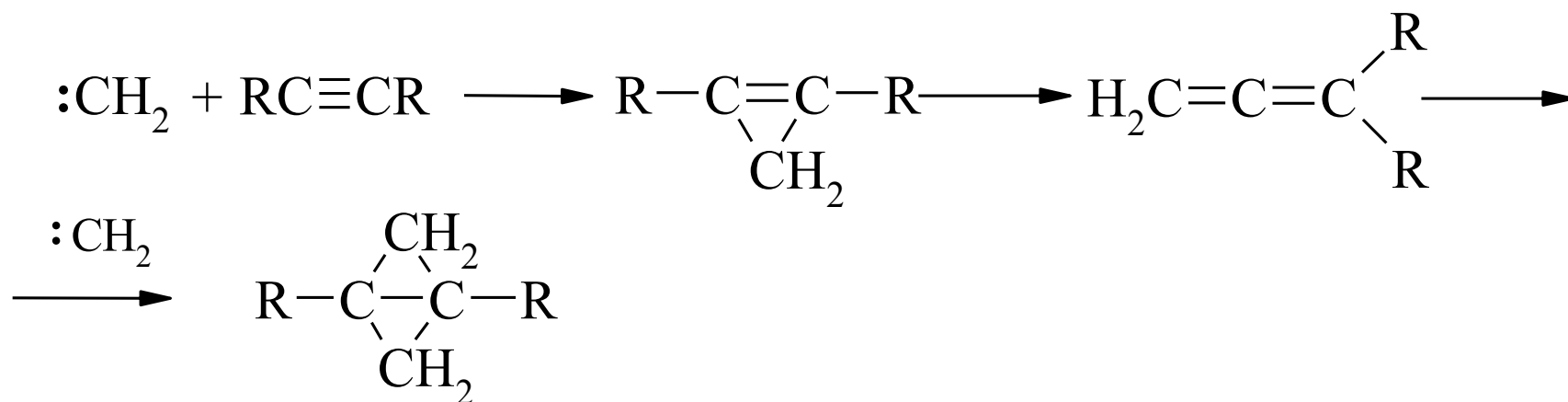
к кратным связям:



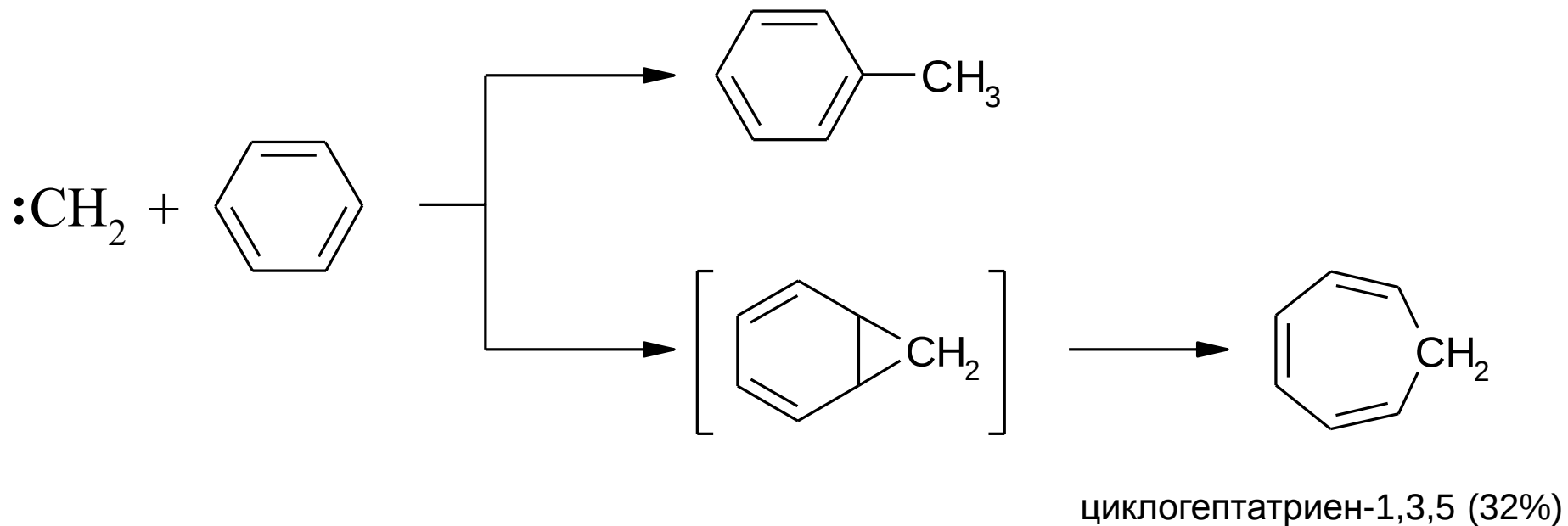
Присоединение стереоспецифично, у цис-замещенных этиленов дает только цис-замещенные циклопропаны:



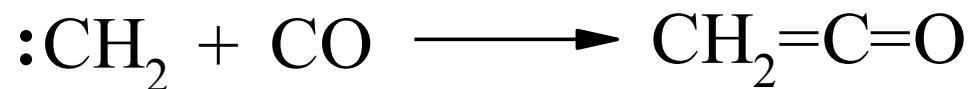
к ацетиленам:



к бензолу:

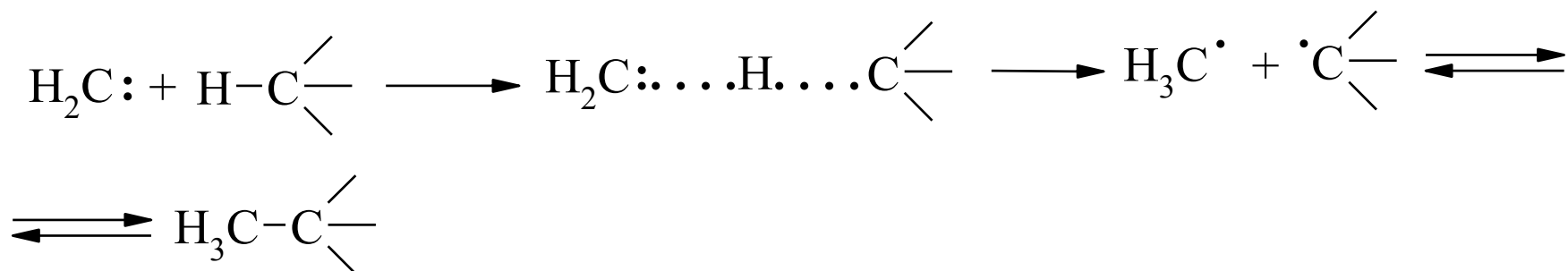


к окиси углерода:



2. Реакции внедрения в простые связи C-H, C-Hal

Механизм процесса внедрения состоит в первоначальном образовании радикалов, которые затем рекомбинируют:



Еще легче происходит внедрение в связь C-Cl:

