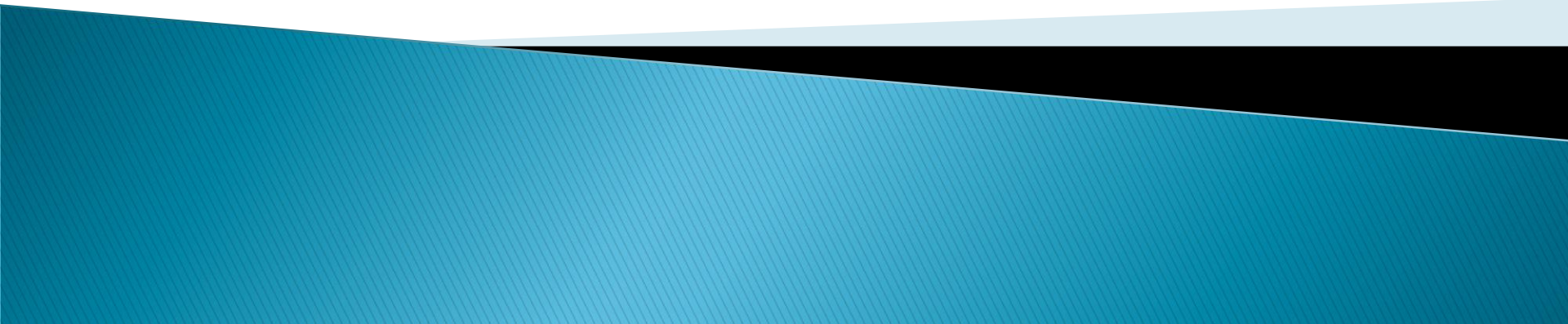


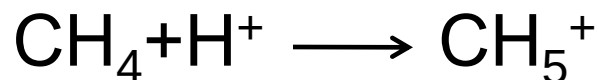
Основы химии карбкатионов



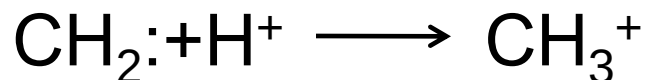
Карбокатион – любая положительно заряженная органическая частица, заряд которой сосредоточен преимущественно на одном или нескольких атомах углерода.

Различают:

- ▶ Карбониевые - образуются при протонировании насыщенного атома углерода:



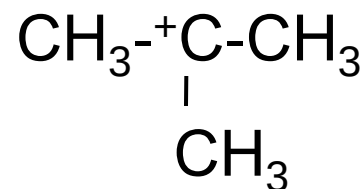
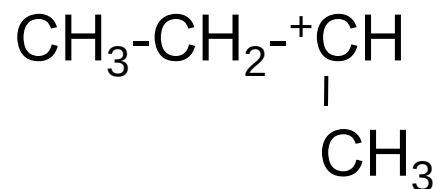
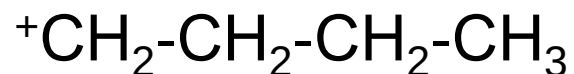
- ▶ Карбениевые – формально образуются при протонировании карбенов:



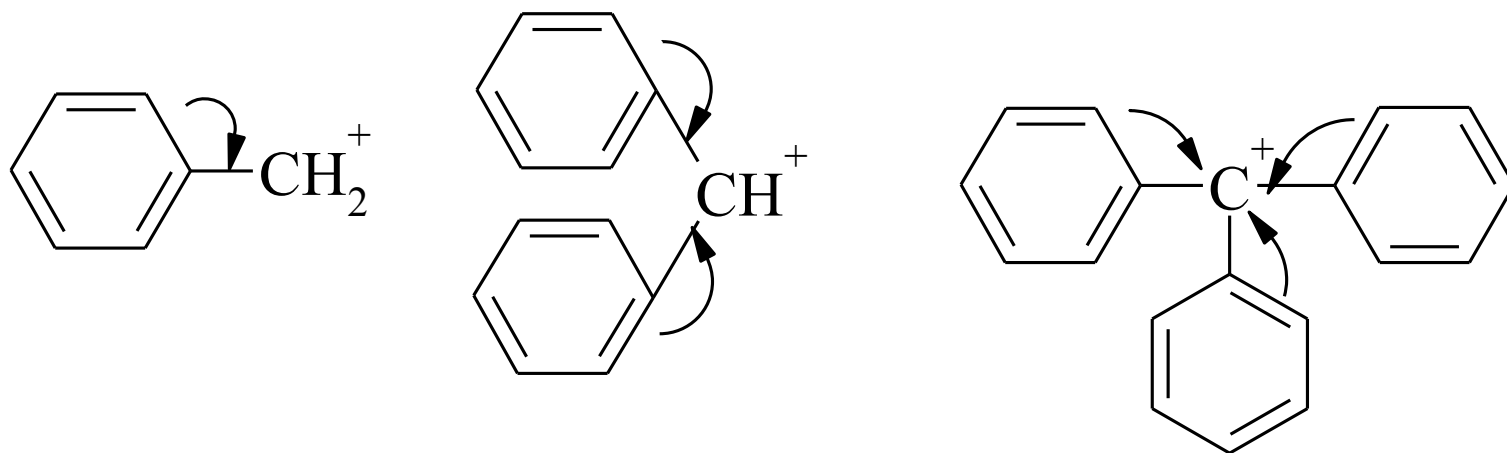
Рассмотрим карбениевые ионы.

Обладают большой реакционной способностью и малой устойчивостью, которая зависит от делокализации положительного заряда в частицах.

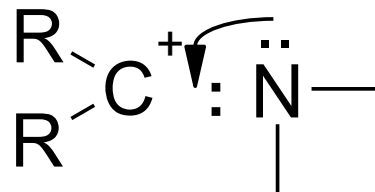
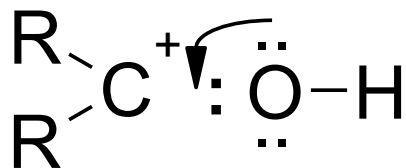
В алифатических КК важную роль играют индукционные эффекты:



В частицах с **π -связями** увеличение устойчивости КК происходит с увеличением радикалов у атома углерода:



В компенсациях зарядов могут принимать участия и неподеленные электронные пары гетероатомов:



Энергии образования некоторых карбокатионов из радикалов в газовой фазе

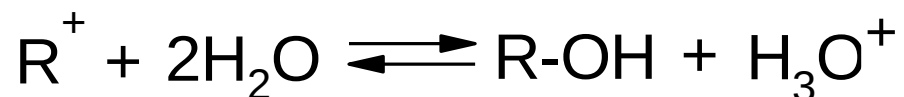
Радикал	$\text{H}_3\text{C}\cdot$	$\text{H}_3\text{C}-\text{H}_2\text{C}\cdot$	$\text{H}_3\text{C}-\underset{\text{H}_3\text{C}}{\text{HC}}\cdot$	$\text{H}_5\text{C}_6-\text{H}_2\text{C}\cdot$	$(\text{H}_5\text{C}_6)_2-\text{HC}\cdot$	$(\text{H}_5\text{C}_6)_3-\text{C}\cdot$
Энергия кДж/моль	1078	941	811	899	949	1003

Выводы:

1. Сравнение активности радикалов в газовой фазе не может быть распространено на их реакционность в жидкости.
2. У каждого гомолитического ряда есть свой ряд активности.

В жидкой фазе в качестве меры стабильности может быть использована величина константы равновесия реакции иона карбения с растворителем.

Например: если растворитель вода (в избытке), то



$$K_a = \frac{[ROH][H_3O^{+}]}{[R^{+}]}$$

Так, например,

$(C_6H_5)_3C^{+}$	значение pK_a ($-lgK_a$)	= 6,63
$(C_6H_5)_2C^{+}$	значение pK_a ($-lgK_a$)	= 13,3

Методы получения карбениевых ионов

1. Присоединение электрофильной частицы к кратной связи.

В качестве ненасыщенных соединений: карбонильные, олефины, ацетилены, ароматические углеводороды.

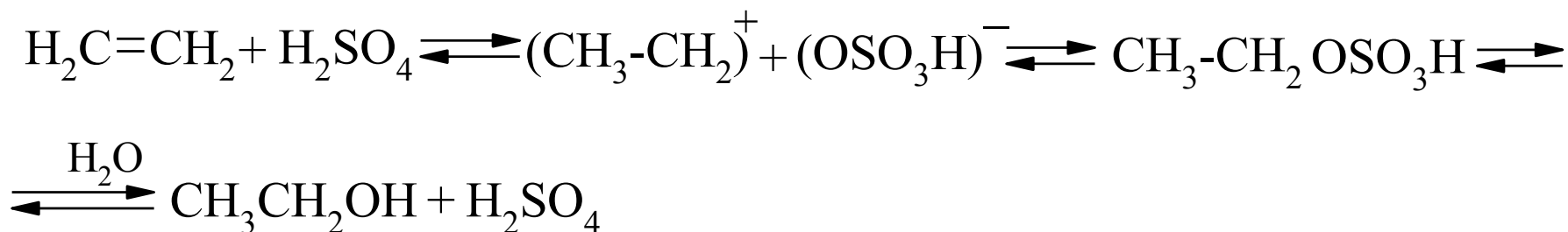
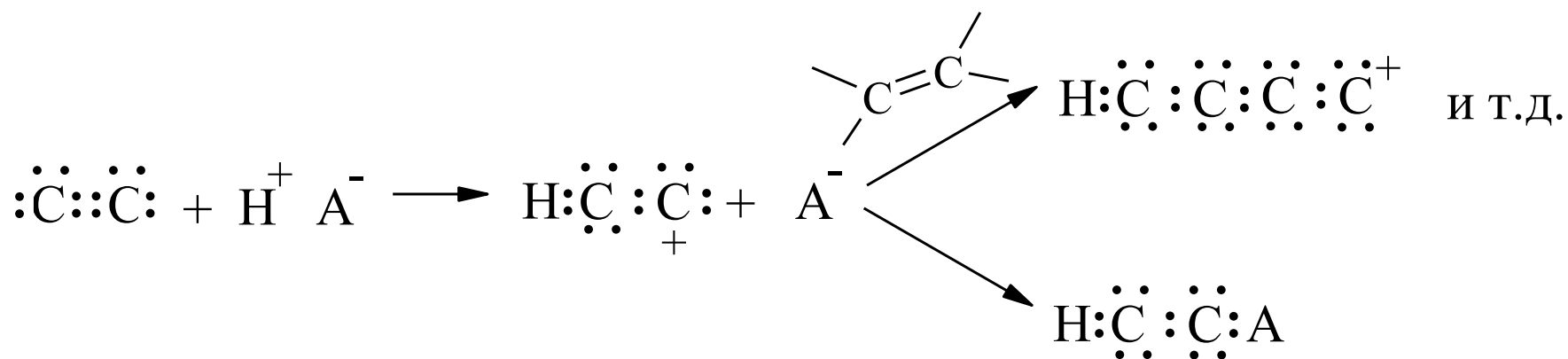
В качестве электрофильной частицы используют протонные кислоты и кислоты Льюиса.

Условия стабилизации образующего иона:

- ▶химическая инертность растворителя к карбениевому иону;
- ▶высокая диэлектрическая проницаемость среды;
- ▶способность растворителя стабилизировать анион.

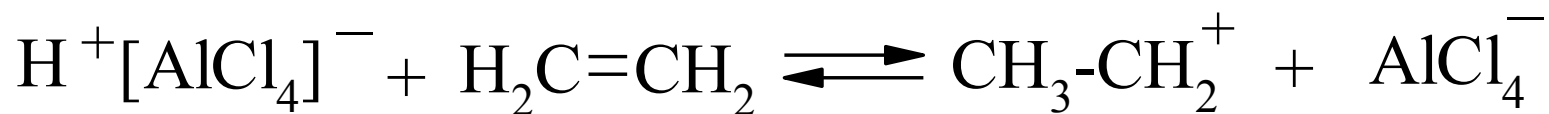
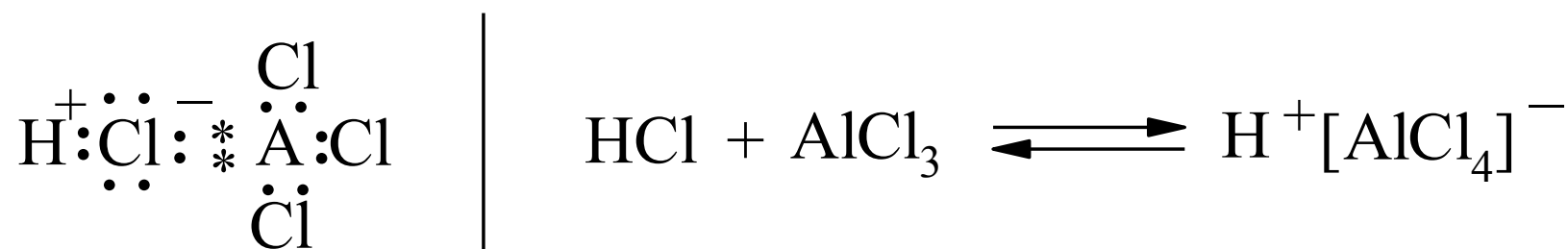
Рассмотрим примеры образования.

► Присоединение протона к олефинам:



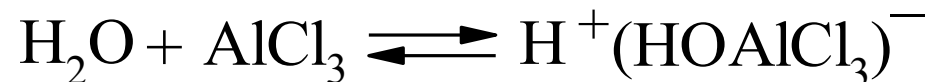
► Действие на олефины кислот Льюиса.

Наиболее часто используют сочетание реагентов:

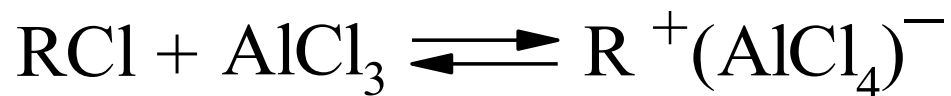


Кислоты Льюиса генерируют положительно заряженные частицы

► из воды:

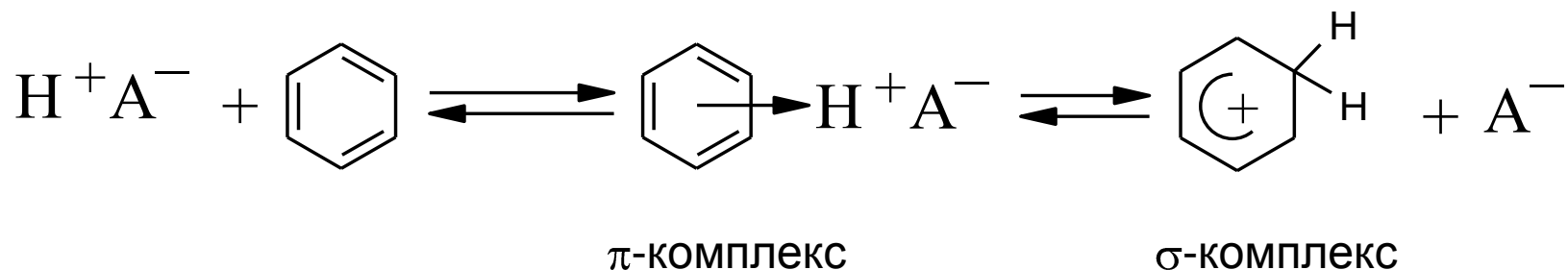


► из алкилгалогенидов:

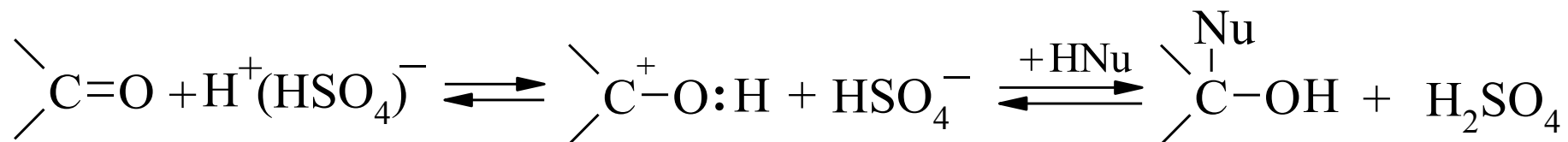


► Присоединение электрофилов к ароматическим системам.

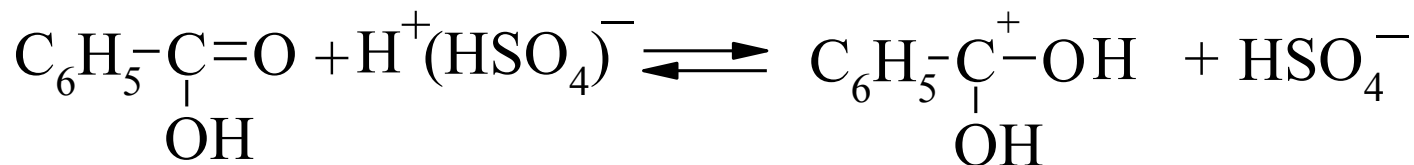
В сильноокислых средах возможно протонирование даже ароматических систем, хотя энергетически это невыгодно:



► Присоединение протона к карбонильной группе.

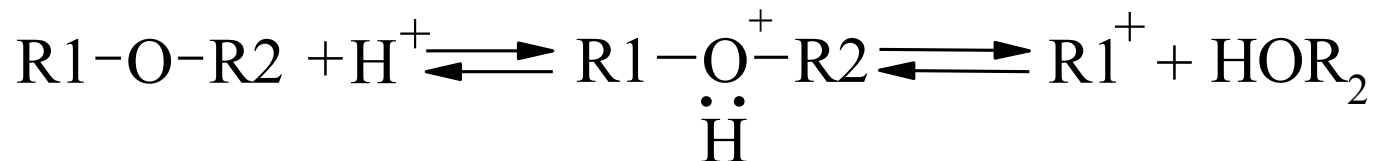
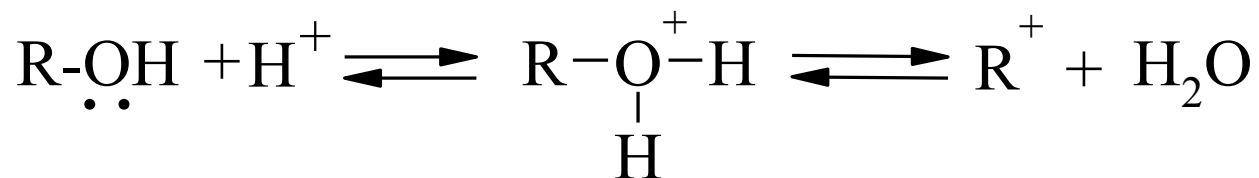


При смешении сильной и слабой кислот первая протонирует вторую с образованием в молекуле второй кислоты карбониевого центра:

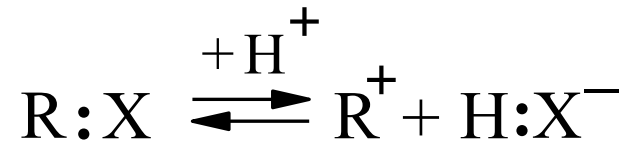


► Протонирование атомов с неподеленными электронными парами.

Может также приводить к образованию карбениевого катиона:



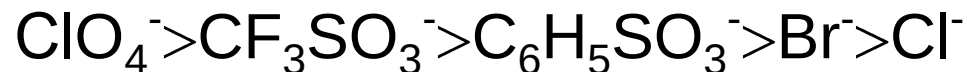
2. Гетеролитическое расщепления σ -связи



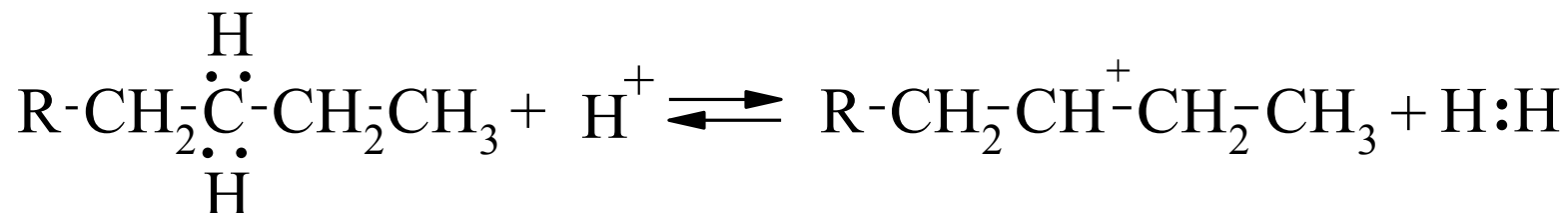
В жидкой фазе вследствие сольватации ионов с растворителем предпочтителен гетеролитический распад связи. Чем выше полярность среды, тем больше вероятность такой реакции.

Успех процесса зависит от обеспечения условий стабилизации уходящего аниона.

Наиболее «лучшие» уходящие группы:



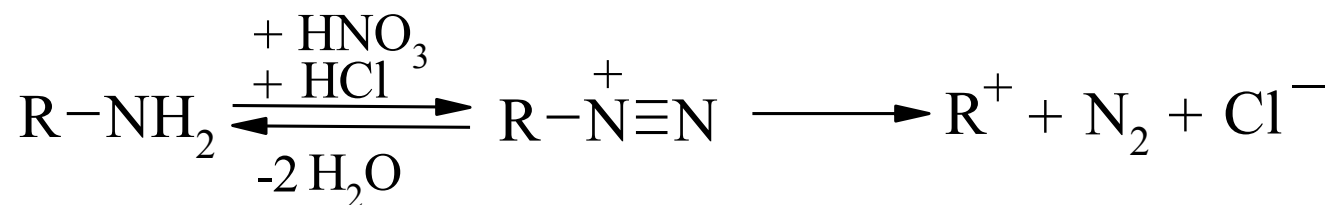
При использовании в качестве катализатора кислот Льюиса:



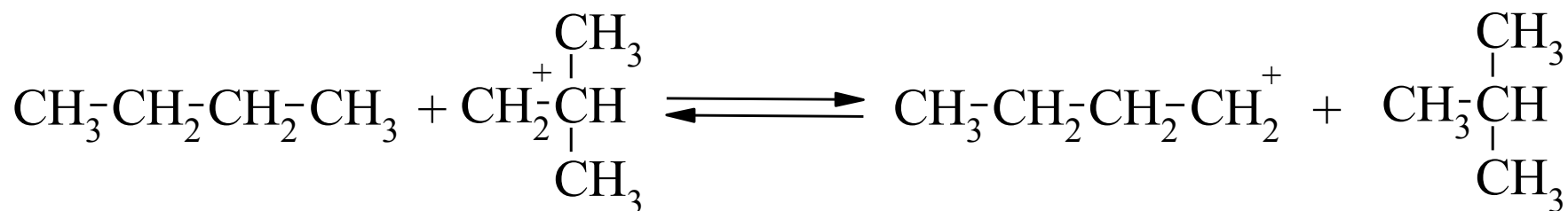
Прямая диссоциация связи на ионы в газовой фазе термодинамически маловероятна. В газовой фазе, вследствие больших затрат энергии на диссоциацию связи, предпочтителен гомолитический разрыв:



Способ получения карбениевых ионов из первичных аминов:



Метод получения карбкатионов при действии на органическое вещество такого электрофила, как другой карбениевый ион:



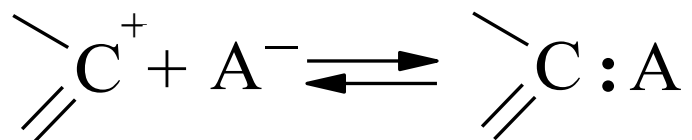
Реакции с участием карбокатионов

Реакции карбокатионов являются обратными реакциям их образования и могут быть разделены на 2 группы:

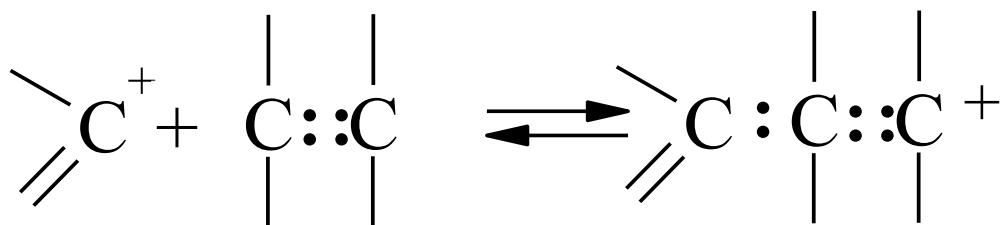
- ▶ реакции с другими частицами;
- ▶ внутриионные реакции.

Реакции с другими частицами

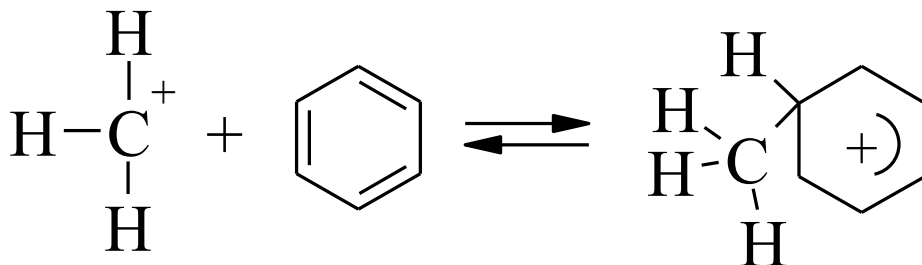
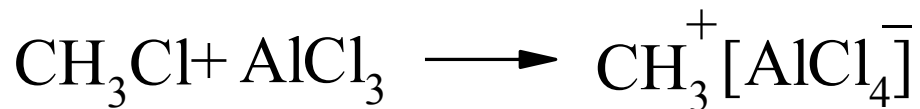
а) Присоединение к анионам



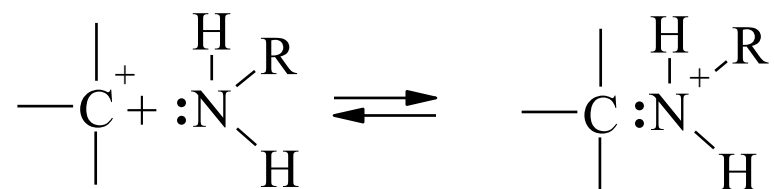
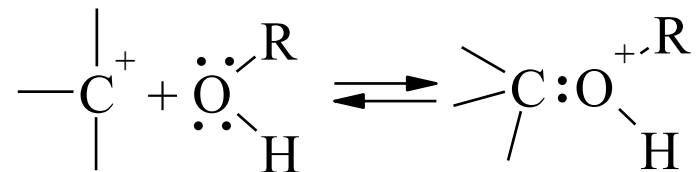
b) Присоединение к молекулам, имеющим π -электроны кратных связей



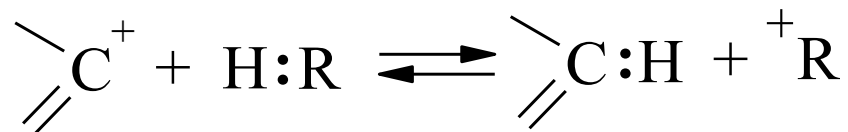
c) Присоединение к ароматическим системам



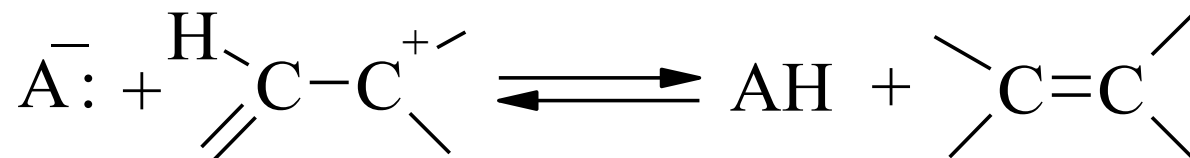
d) Присоединение к неподеленным электронным парам гетероатомов



e) Реакции с электронными парами σ -связей

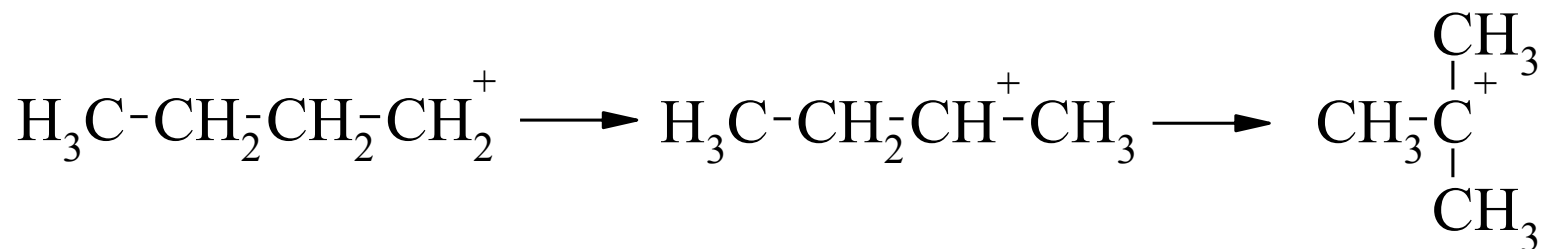


f) Реакции стабилизации с образованием олефинов

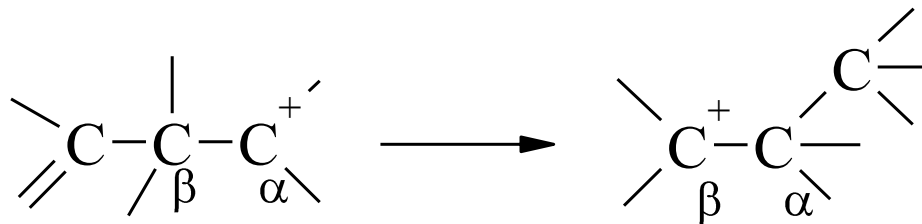


Внутриионные реакции карбокатионов
(перегруппировки и реакции расщепления)

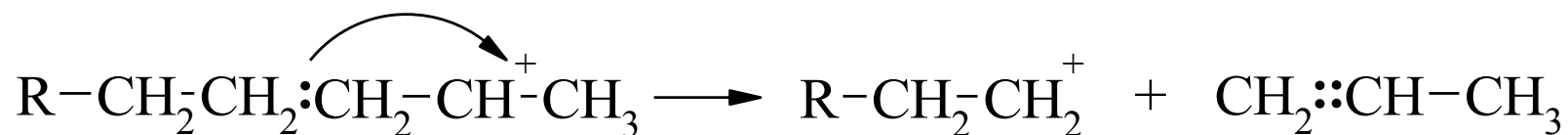
а) Изомеризация карбениевых ионов



б) Перегруппировки (1,2-сдвиги)



с) Реакция « β -распада»



Пример взаимодействия пропиламина с нитритом натрия в слабокислом водном растворе

