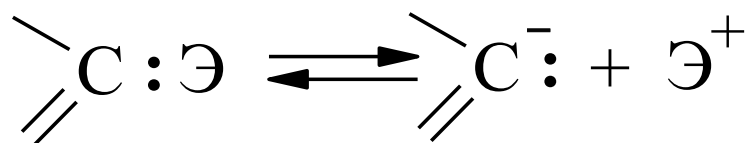
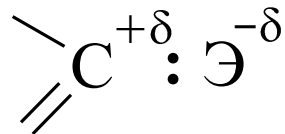


Основы химии карбанионов

Карбанионы – отрицательно заряженные органические частицы, имеющие четное число электронов, из которых два не связаны с каким-либо атомом или группой атомов и остаются у атома углерода в виде неподеленной электронной пары:



Элементы находящиеся правее углерода в Периодической системе (азот, кислород, фтор) обладают большим сродством к электрону, чем углерод:

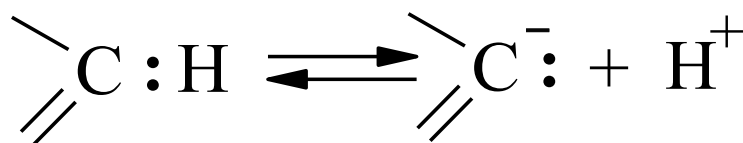


Обратное направление поляризации связи возможно либо в случае C-H, либо C-Me (электроположительные металлы).

Поэтому химию карбанионов рассматривают как химию C-H кислот и их металлических солей.

Способы получения карбанионов

а) Диссоциация C-H-связи



кислота

основание

Для оценки показателя кислотности у С-Н кислот использовали, например, спектрофотометрический метод, в котором положение равновесия диссоциации оценивалось по изменению полос поглощения аниона по сравнению с недиссоциированным соединением.

Совмещенная шкала термодинамической кислотности (шкала кислотности МСЭД)

С-Н кислоты	pK_a	С-Н кислоты	pK_a
Циклопентадиен	15	Этилен	36,5
Инден	18,5	Бензол	37
Флуорен	22,9	Циклопропан	39
Ацетилен	25	Метан	40
Трифенилметан	32,5	Этан	42
Толуол	35	Циклобутан	43
Пропилен	35,5	циклогексан	45

В газовой фазе кислотность С-Н-кислот отличается от кислотности в растворах.

Например, порядок изменения кислотности спиртов в газовой фазе:

третбутиловый > изопропиловый > этиловый > метиловый > вода

противоположен порядку изменения кислотности в гидроксилсодержащих растворителях:

вода > метиловый > этиловый > изопропиловый > третбутиловый

Корреляцию кинетических и термодинамических значений кислотности обычно проводят по уравнению Брэнстеда:

$$\lg K = \alpha \lg K_a + \lg C$$

где K -константа скорости кислотной диссоциации,

α и $\lg C$ - параметры линейного уравнения, характеризующие тип реакции и класс веществ.

Основными условиями получения карбанионов из органических соединений является наличие в системе сильного основания и протоноакцепторного растворителя.

Растворители могут быть разделены по следующим типам:

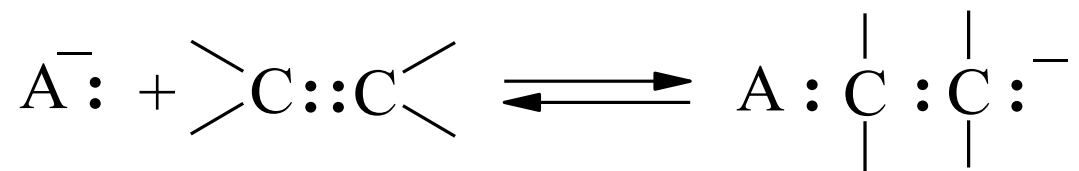
1. Полярные растворители – доноры протонов (вода, низшие спирты);
2. Неполярные растворители – доноры протонов (высшие спирты, анилин и др.);
3. Полярные растворители – акцепторы протонов (диметилформамид, диметилсульфоксид и др.)
4. Неполярные растворители – акцепторы протонов (диэтиловый эфир, диоксан, тетрагидрофуран и др.)

Типичные заряженные основания – анионы располагаются по своей активности в органических средах в следующий ряд повышающейся силы:

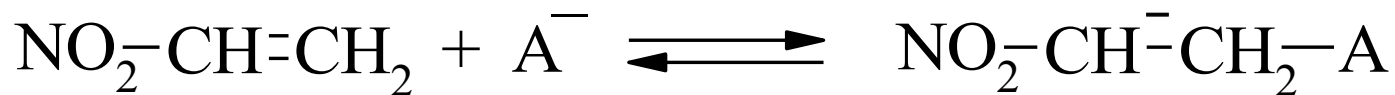
1. Гидроксиды
2. Алкоголяты, феноляты и ацетаты
3. Гидриды
4. Амиды
5. **Металлорганические соединения (алкил, арил-металлы)**
6. **Четвертичные аммониевые основания**

Чаще всего для получения карбанионов используют основания 5, 6 типа.

б) Нуклеофильное присоединение анионов к кратной связи:



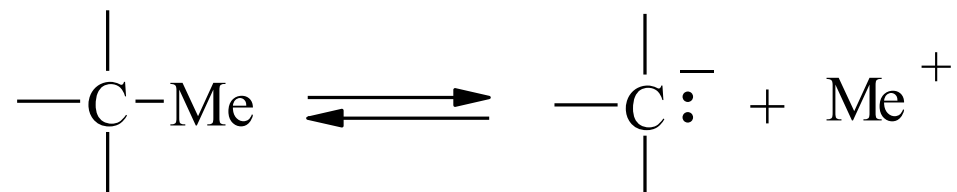
Введение в олефины электронооттягивающих заместителей (NO_2 , $\text{C}\equiv\text{N}$, COR , COOR) приводит к уменьшению π -электронной плотности на кратной связи, что облегчает атаку ее нуклеофилами:



Полученные в таких реакциях карбанионы принимают участия во многих важных процессах, например:

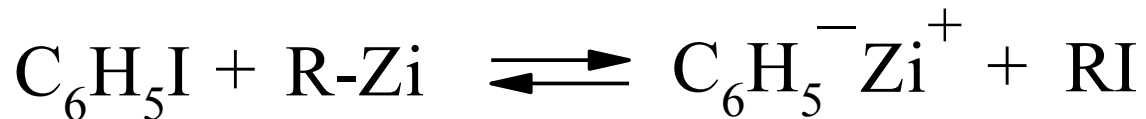
- ▶ анионной полимеризации винильных мономеров;
- ▶ реакции Михаэля;
- ▶ нуклеофильном замещении у олефинов и ароматических углеводородов и т.д.

в) Для образования карбанионов часто используют металлы и металлалкилы:

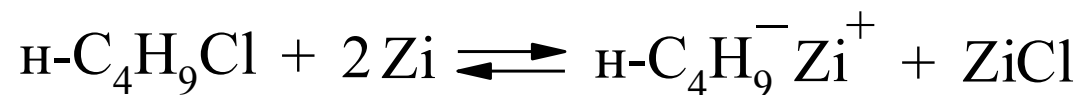
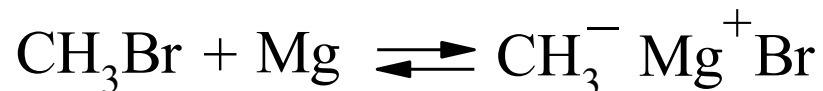


Карбанионы образуются как промежуточные вещества в реакциях обмена:

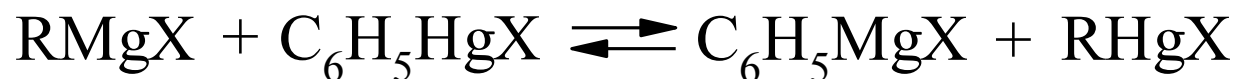
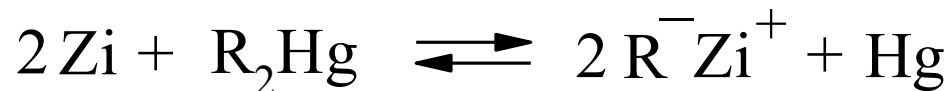
• Реакция обмена галогена на металл:



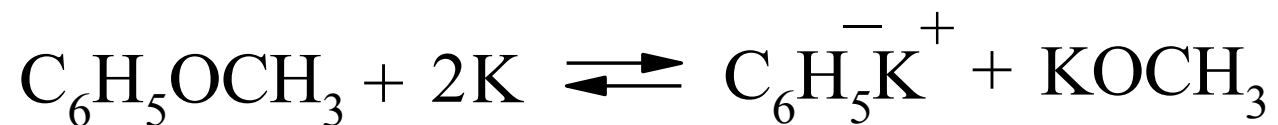
- Действие металлов на органический галогенид:



- Реакция обмена между металлами в металлалкилах:



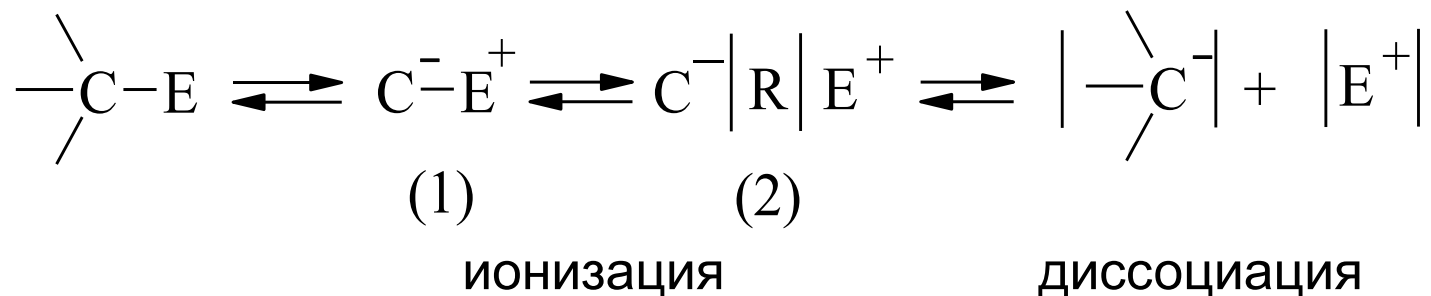
- Расщепление простых эфиров под действием металла:



Химические свойства карбанионов

Активность карбкатионов сильно различается в зависимости от устойчивости и от того входит ли карбкатион в состав ионной пары.

Каждому процессу диссоциации связи на свободные ионы предшествуют процессы ионизации с образованием 2-х типов ионных пар – **тесной (контактной)** (1) и **разделенной (рыхлой)** (2):

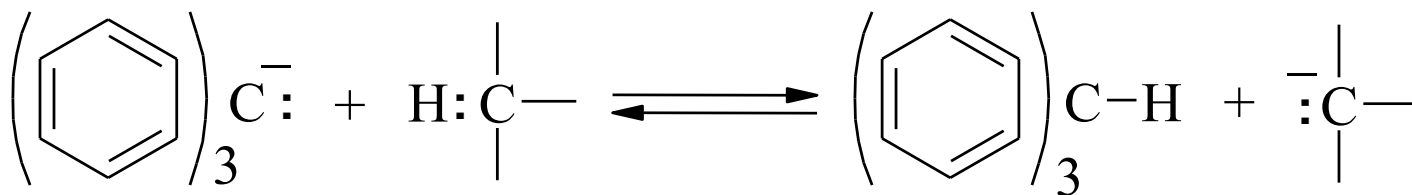


Известно:

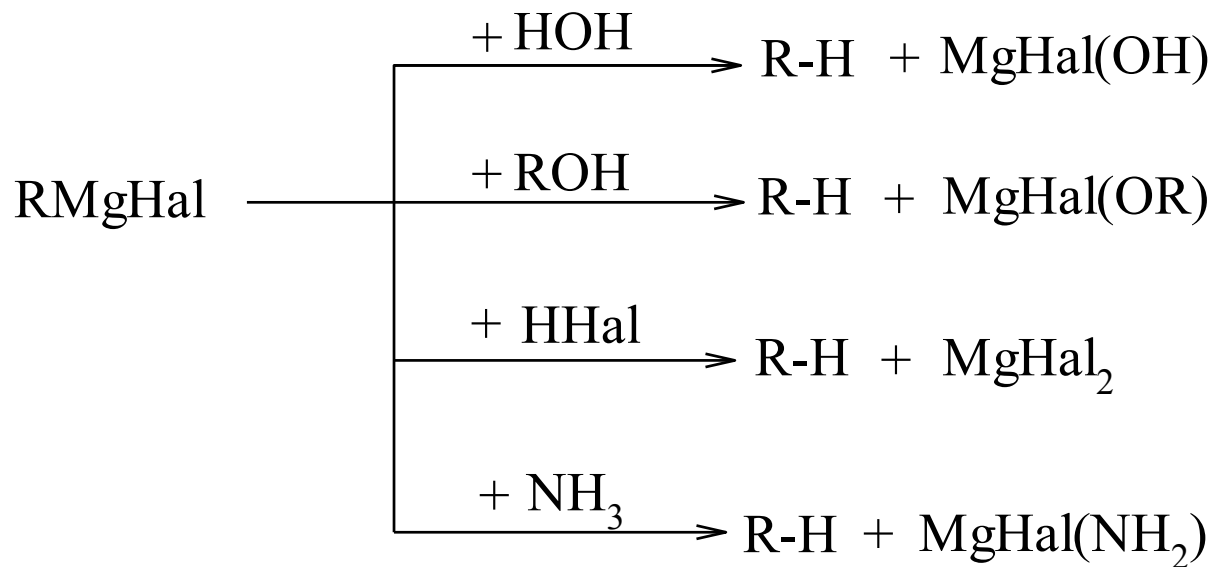
1. В углеводородных растворителях свободных ионов и ионных пар не существует, есть только малополярные ассоциаты.
2. В растворителях 4-ой группы ионы связаны в тесные ионные пары.
3. В растворителях 3-ей группы кроме тесных ионных пар могут существовать и свободные ионы.
4. В одном и том же растворителе доля разделенных ионных пар увеличивается по отношению к доле контактных пар при уменьшении размеров и увеличение степени поляризации катионов и падает в ряду:
$$Zi > Na > K > Cs$$
5. В большинстве обычных растворителей с увеличением температуры растет ассоциация ионов. Поэтому, некоторые реакции с участием карбанионов, энергичнее протекают при низких температурах, чем при высоких.

Реакции с участием карбанионов

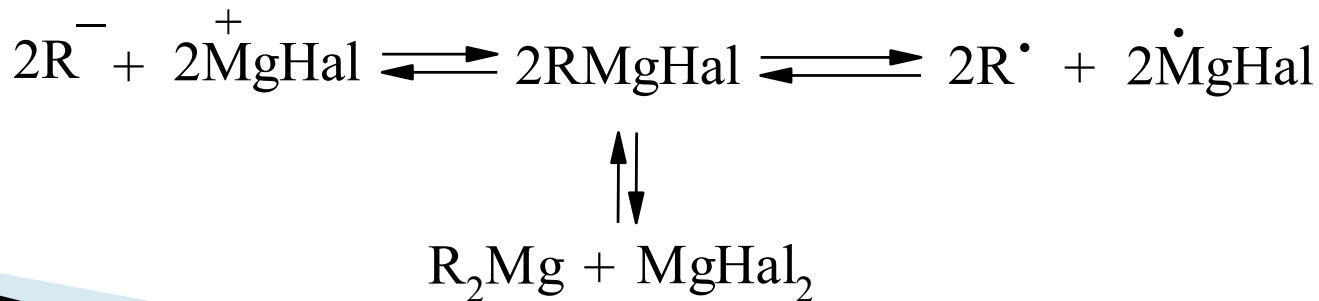
а) Протонирование карбанионов - процесс обратный их получению из С-Н –кислот, используется для получения других карбанионов с помощью одного стабильного, например, трифенилметильного:



Реакция обмена металлоорганических соединений с соединениями, имеющими подвижный водород. Так используются реактивы Гриньяра, например:



Строение реактива Гриньяра не установлено, структура может меняться и в разных условиях могут существовать следующие формы:

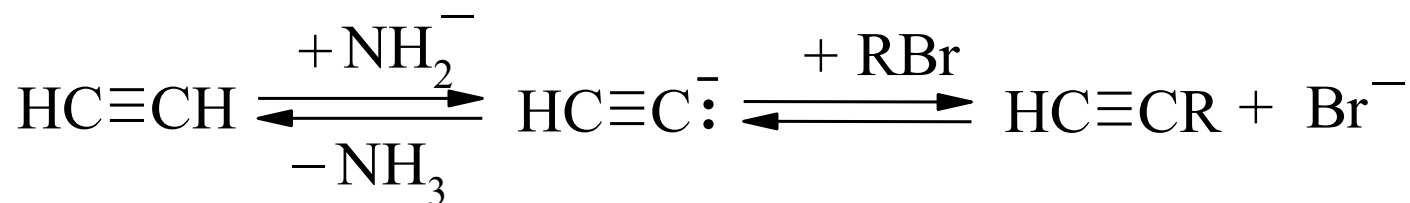


б) Реакции замещения, например, алкилирование карбанионов алкилгалогенидами.

Активность алкилгалогенидов обычно меняется в последовательности:

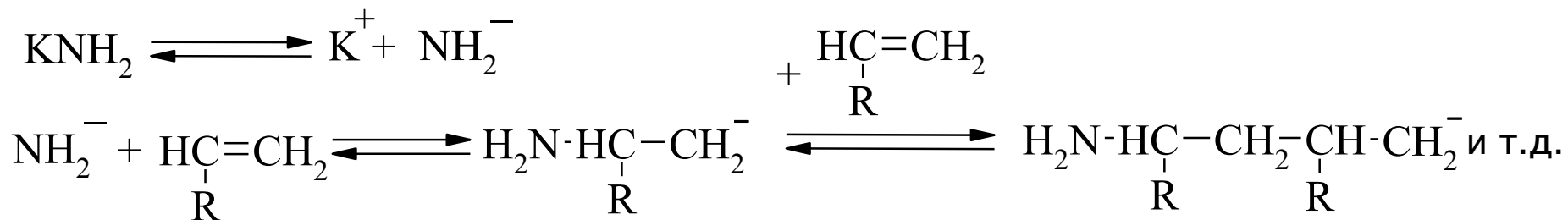
иодиды > бромиды > хлориды

Сходная реакция протекает и с ацетиленидным ионом:



в) Реакции нуклеофильного присоединения карбанионов по кратным связям C=C и C=O.

Первая из них лежит в основе анионной полимеризации, которая протекает с высокими скоростями даже при низких температурах (ниже 0С), например, под действием анализа щелочного металла в жидком аммиаке:



Вторая - присоединение карбанионов к карбонильной группе, является источником многообразных реакций, имеющих большое техническое значение.

Примерами таких реакций являются: альдольная, бензоиновая и сложноэфирная конденсация альдегидов, ряд именных реакций (Перкина, Михаэля и т.д.).

Рассмотрим синтез изопрена по Фаворскому:

