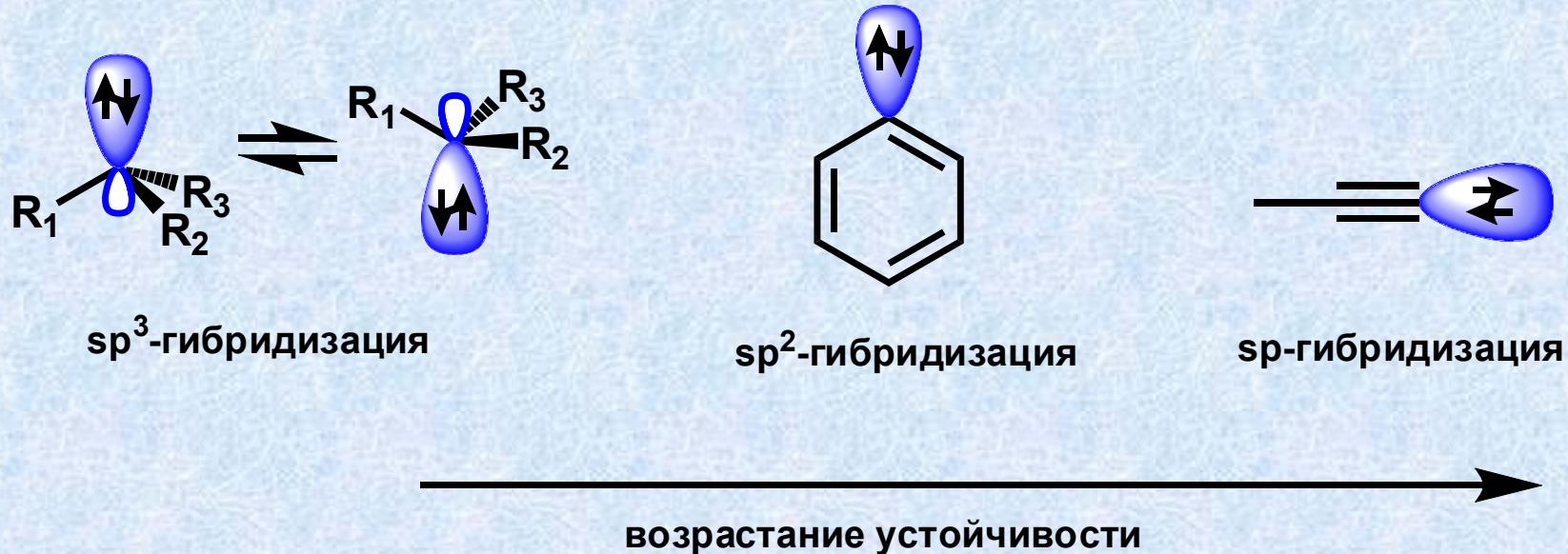


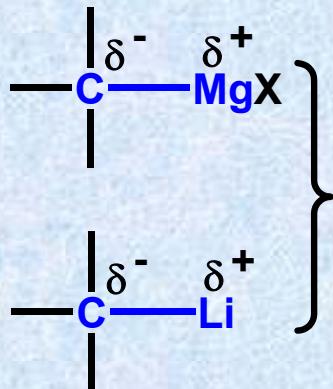
IV.3. Карбанионы

"Истинные" карбанионы

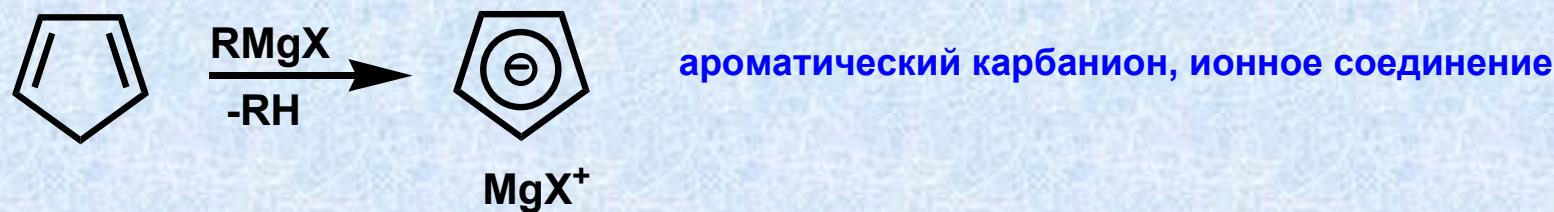
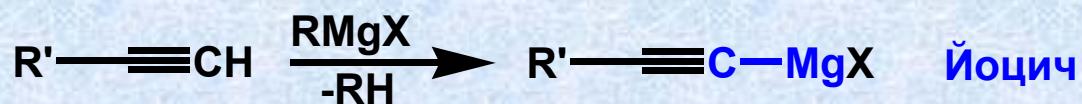


В отсутствие стабилизирующих факторов крайне неустойчивы – низкая С-Н кислотность углеводородов. Стабилизируются сопряжением, в особенности с π -системой, содержащей гетероатомы (см. ниже).

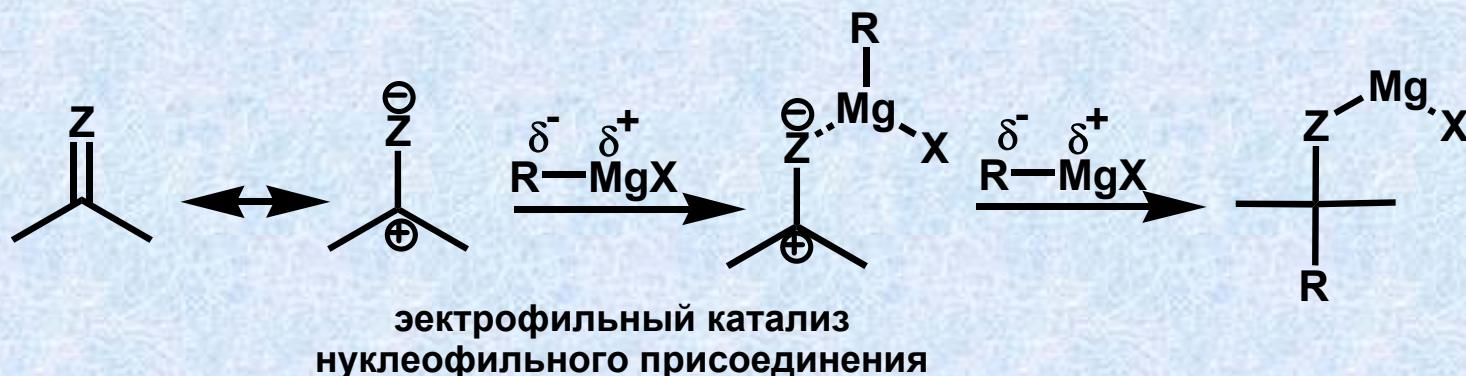
В связи с этим, в данном разделе рассматриваются и металлорганические соединения, которые истинными карбанионами не являются, но содержат атом углерода (связь С-металл) со значительным частичным отрицательным зарядом.



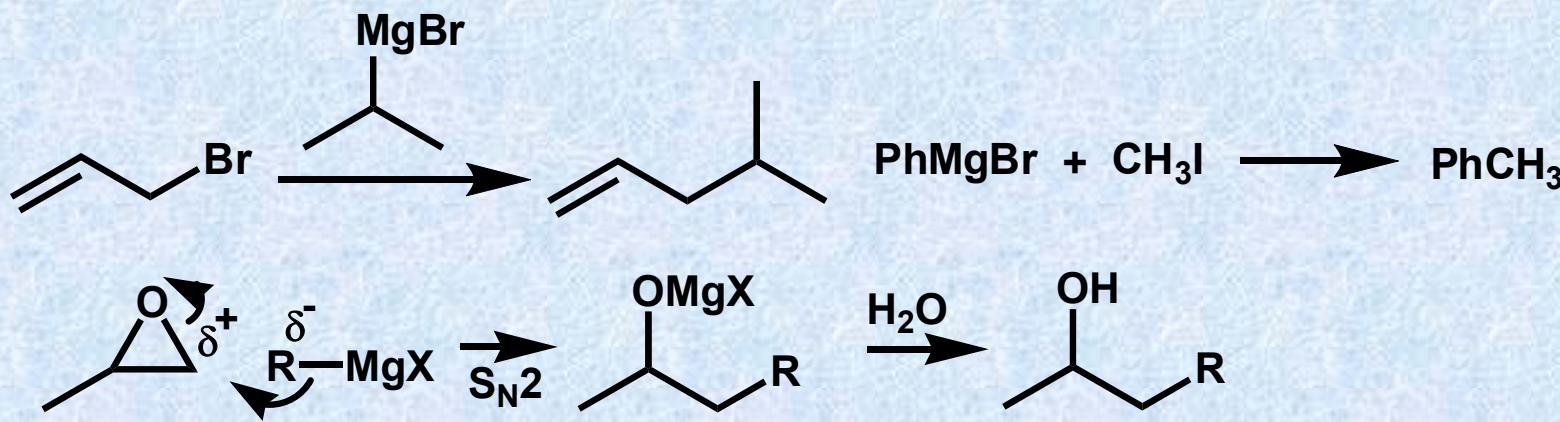
очень полярная связь, атом углерода имеет карбанионный характер - очень сильные основания и нуклеофилы



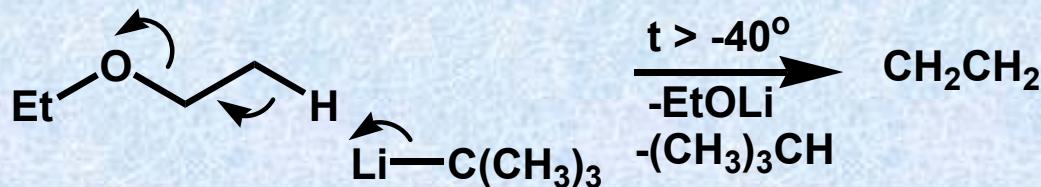
Нуклеофильное присоединение по полярным кратным связям



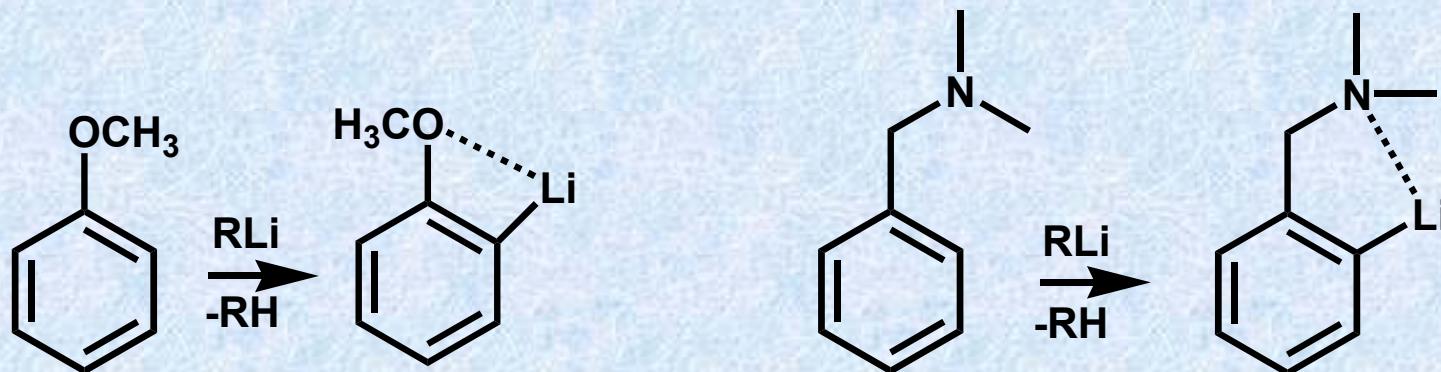
Нуклеофильное замещение



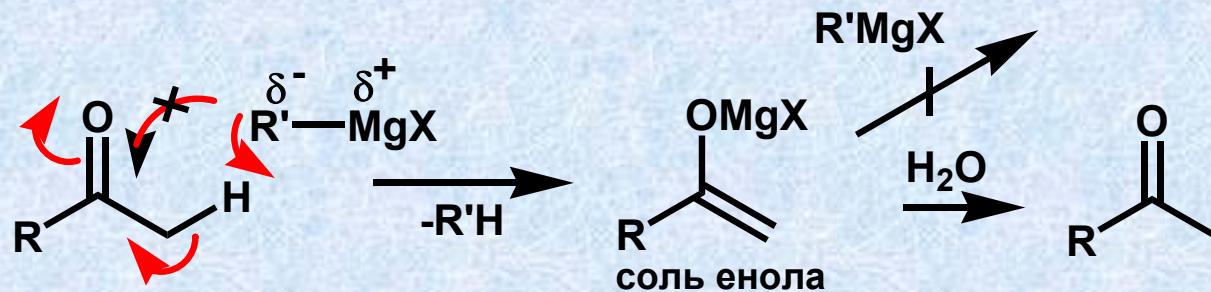
E2-элиминирование



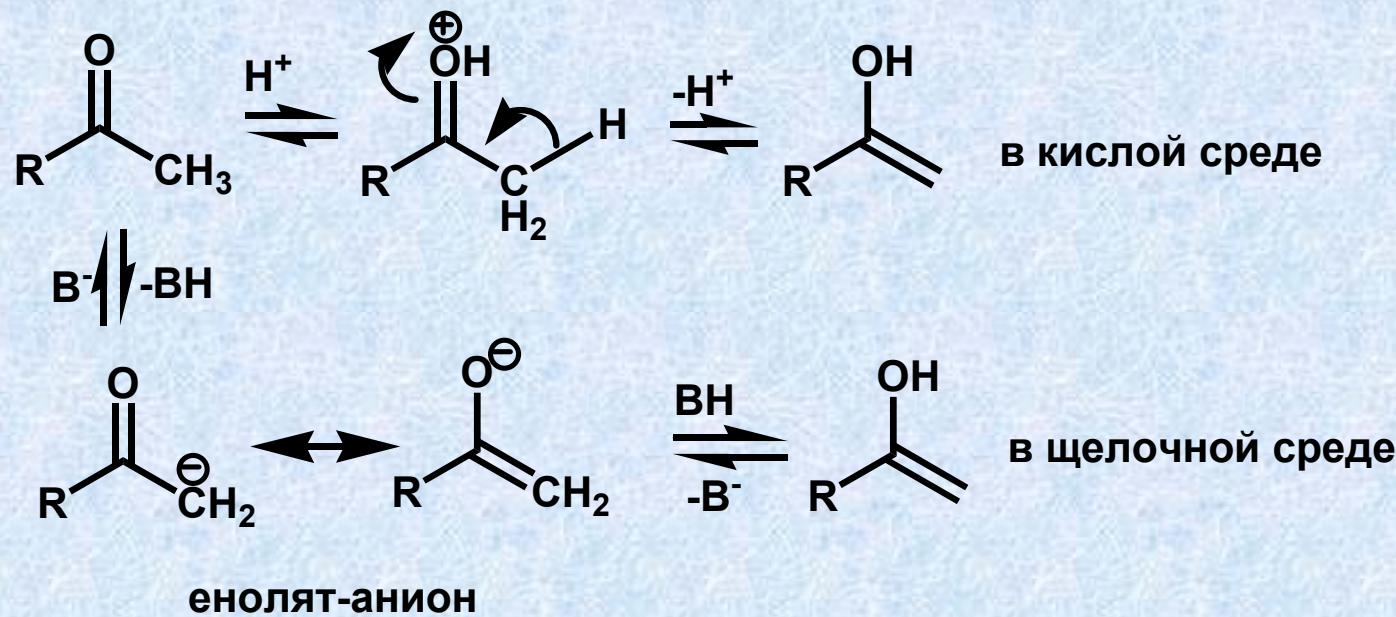
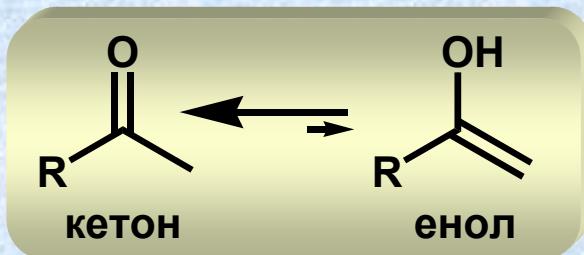
Переметаллирование (кислотно-основное равновесие)



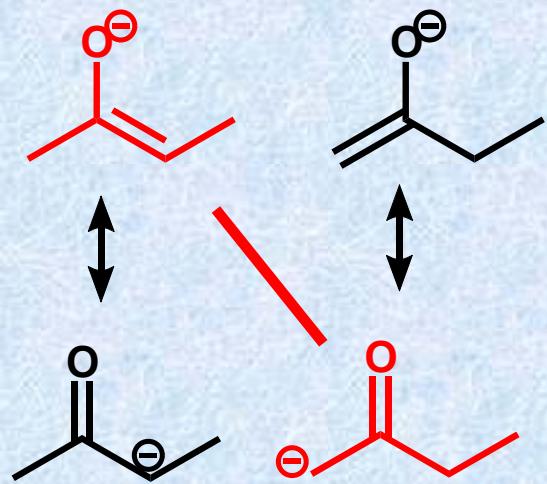
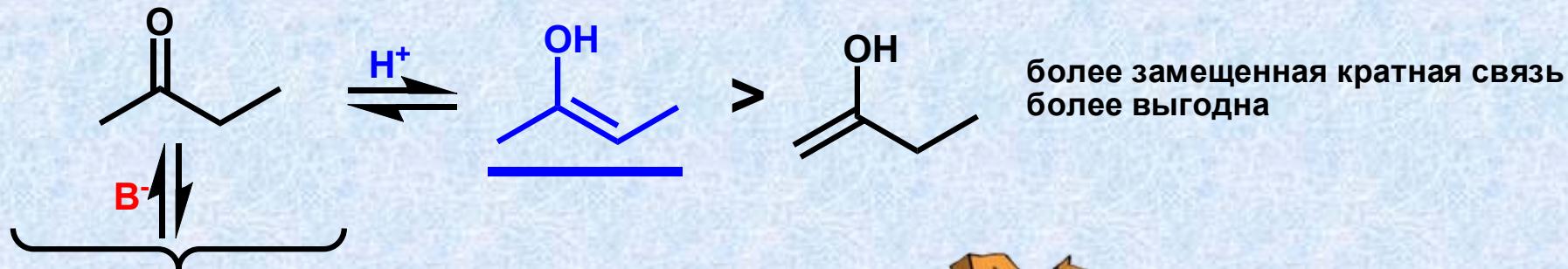
Енолизация
протекает в случае объемных заместителей R и R'



Енолят-анионы, енолы и их реакции

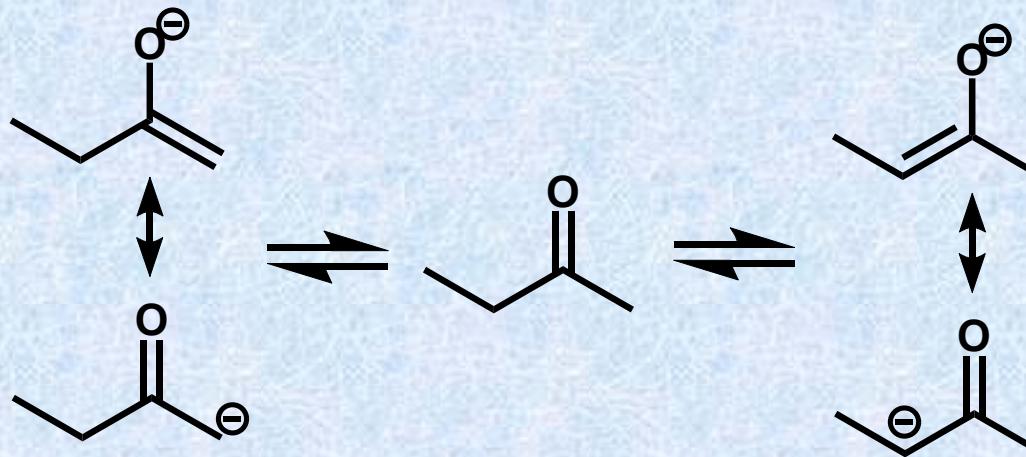


направление енолизации зависит от среды:



менее замещенный енолят-анион
более устойчив (алкил - донор электронов), HO
более замещенная кратная связь более выгодна



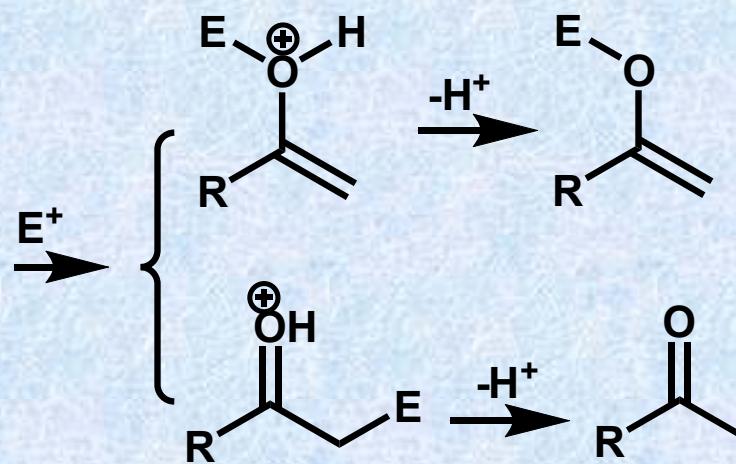
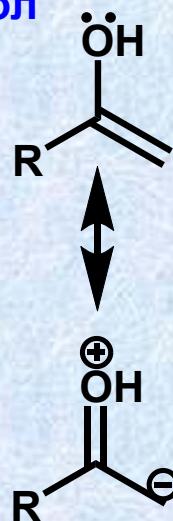


кинетический контроль
(избыток очень сильного основания)

термодинамический контроль
(сравнительное слабое основание
или катализитическое количество
сильного основания)

Енолизация обеспечивает возможность электрофильной атаки по альфа-углеродному атому!

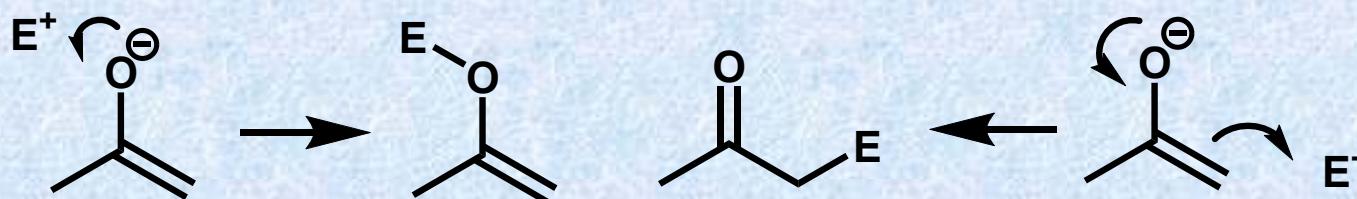
Енол



редко встречающееся
направление

обычное направление
реакции

Направления реакции электрофила с енолят-анионом:



Эффективность электрофильной атаки определяется либо сильным кулоновским взаимодействием между нуклеофилом и электрофилом (**зарядовый контроль**), либо эффективным перекрыванием орбиталей (вакантной электрофилла и несущей пару электронов – нуклеофила) – **орбитальный контроль**.

В соответствии с этим, электрофилы, несущие значительный положительный заряд на электрофильном центре (атоме) или имеющие плохо поляризуемую вакантную орбиталь («жесткие электрофилы») взаимодействуют с центром, на котором находится больший по величине отрицательный заряд (неподеленная пара электронов на хорошо поляризуемой орбитали) – «жесткий центр».

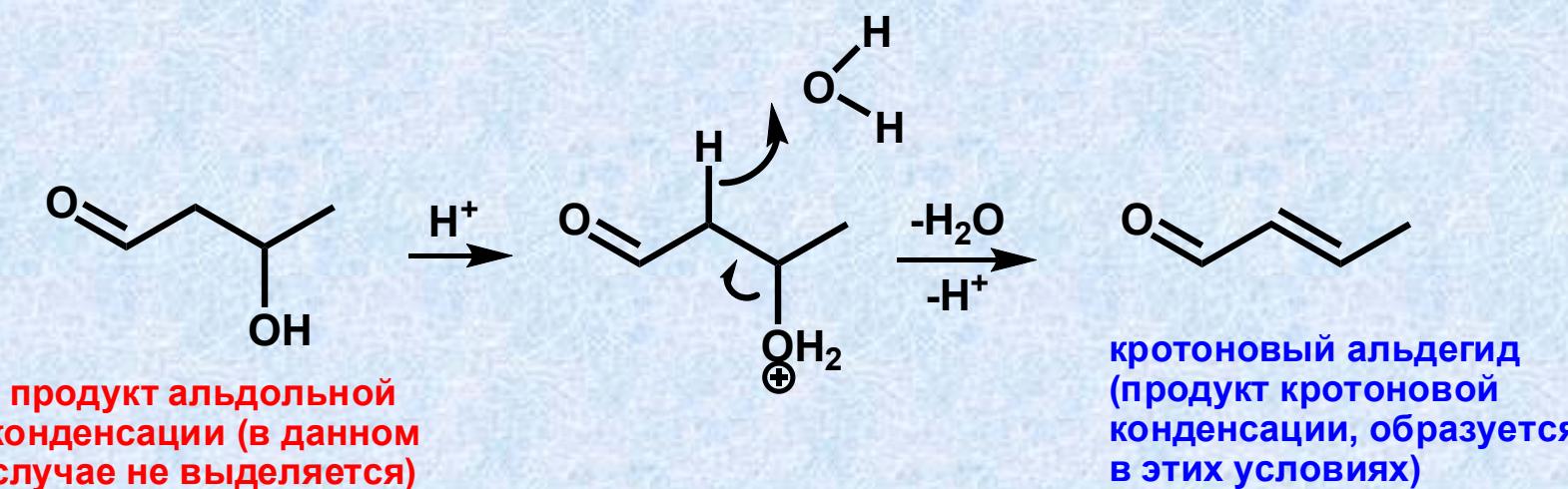
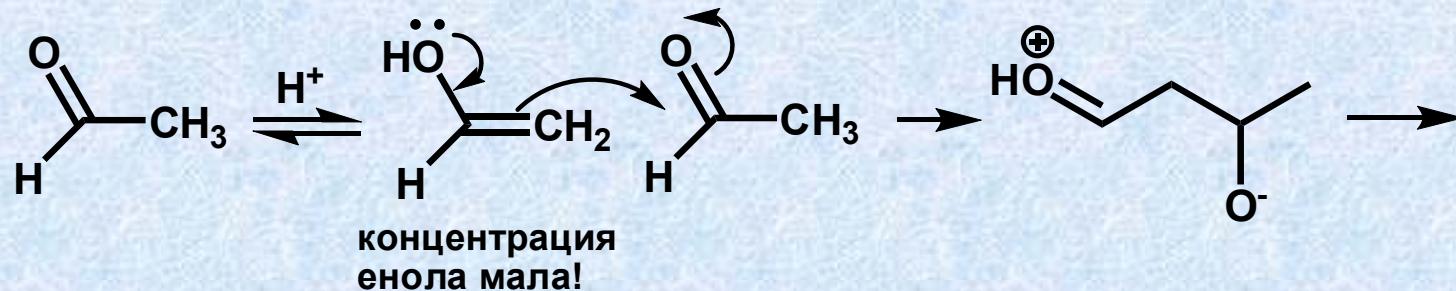
Это ситуация зарядового контроля.

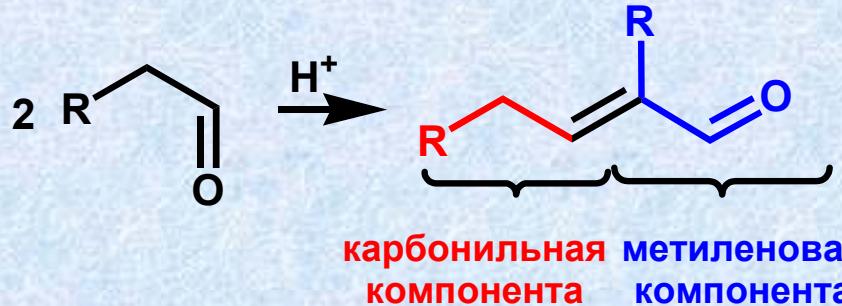
«Мягкий электрофил» - и «мягкий нуклеофил» - центры, обладающие, соответственно, вакантную и занятую орбитали, которые способны эффективно поляризоваться при взаимодействии друг с другом с образованием химической связи.

Орбитальный контроль

Реакции конденсации

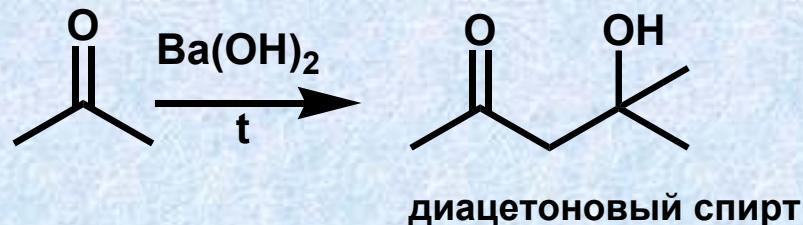
карбонильное соединение - электрофил (частичный положительный заряд на карбонильном атоме углерода; енол - нуклеофил (пара электронов атома кислорода, находящаяся в сопряжении с кратной связью)



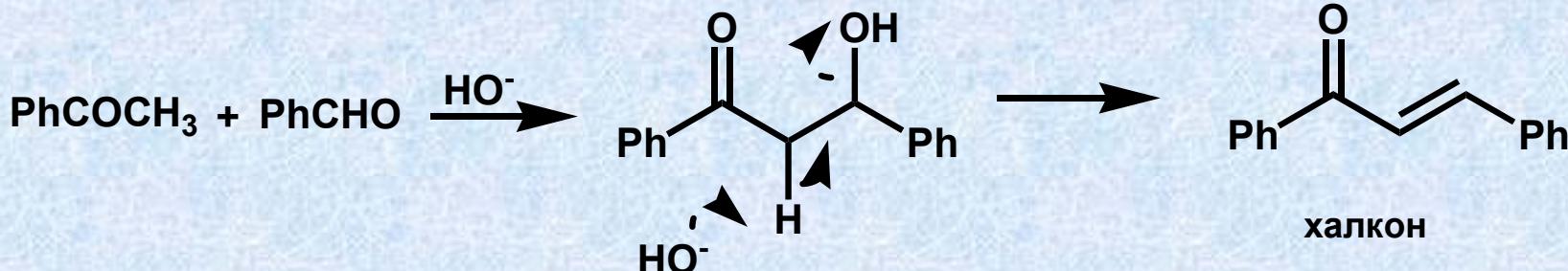


Для того, чтобы определить преимущественное направление конденсации, необходимо, чтобы карбонильная компонента обладала заметно большей активностью, а метиленовая компонента – заметно большей устойчивостью (учет влияние всех заместителей в исходной паре). В противном случае возможно образование всех четырех продуктов в сопоставимых количествах – реакция становится не препаративной.

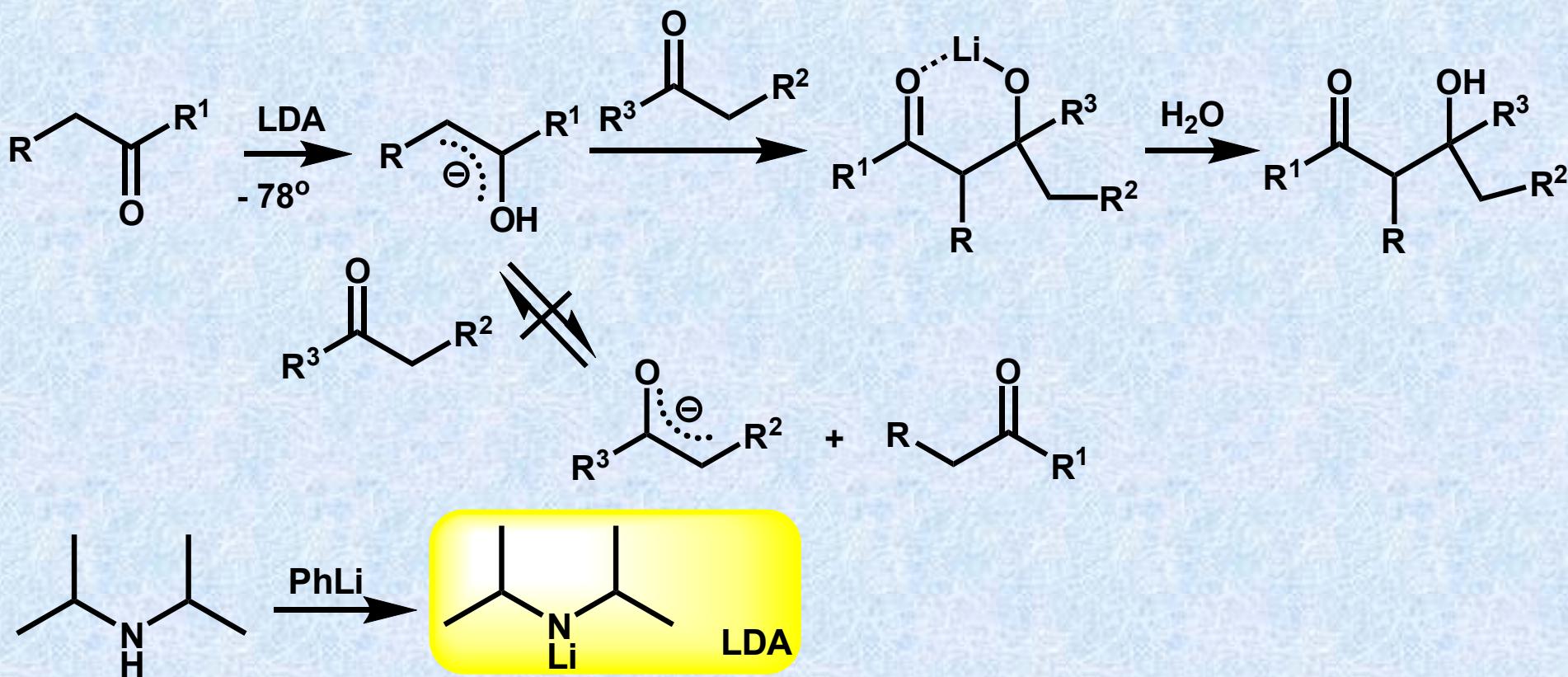
Получить продукт конденсации альдольного типа в кислой среде практически невозможно (следует дегидратация с образованием продукта кротоновой конденсации).



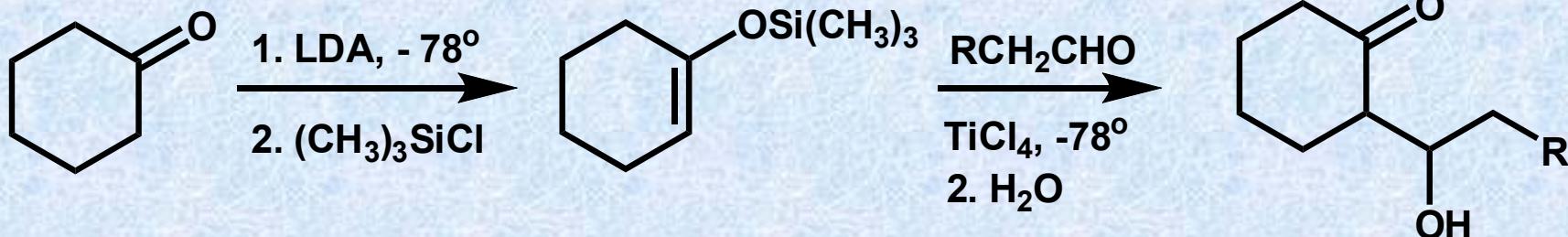
Но и в щелочной среде зачастую образуются продукты конденсации кротонового типа (выгодность образования сопряженной системы)



Использование сильных оснований позволяет проводить перекрестную конденсацию с минимальным количеством побочных продуктов

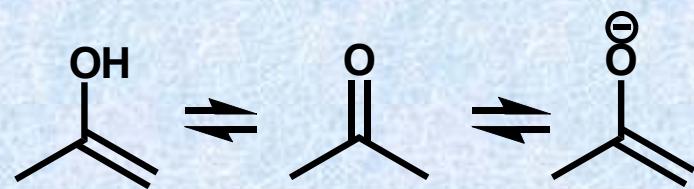


Использование силиловых эфиров

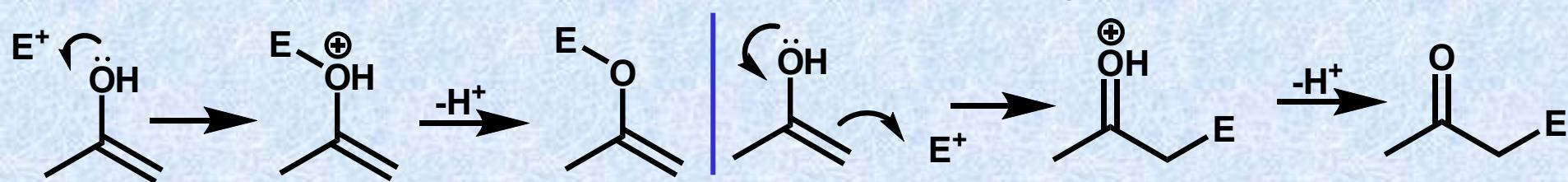


Другие электрофилы

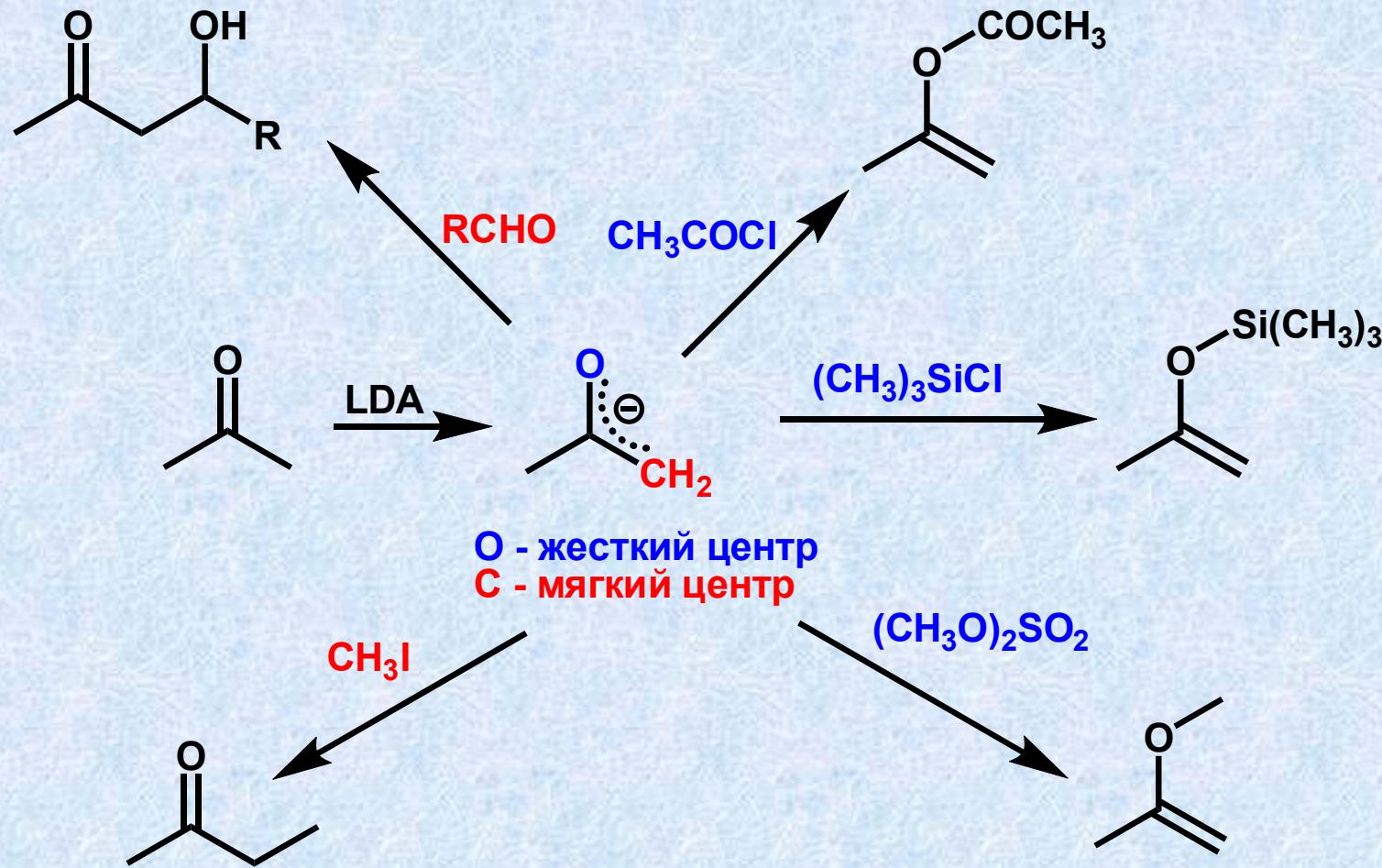
В обычных условиях (водная щелочь) концентрация карбонильного соединения значительно превосходит концентрацию енола (енолят-аниона). Следовательно, в среде присутствует большое количество электрофила - неенолизованного карбонильного соединения, которое конкурирует с другими прибавляемыми электрофилами в случае их сопоставимой реакционной способности.



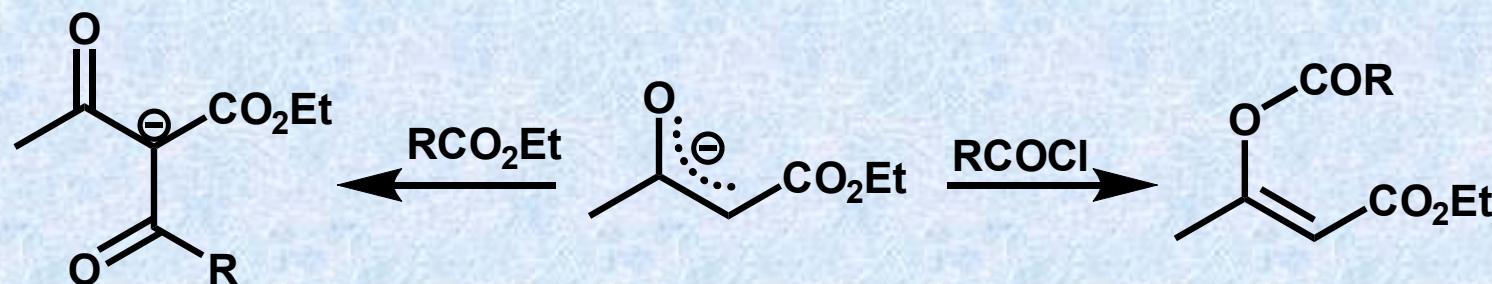
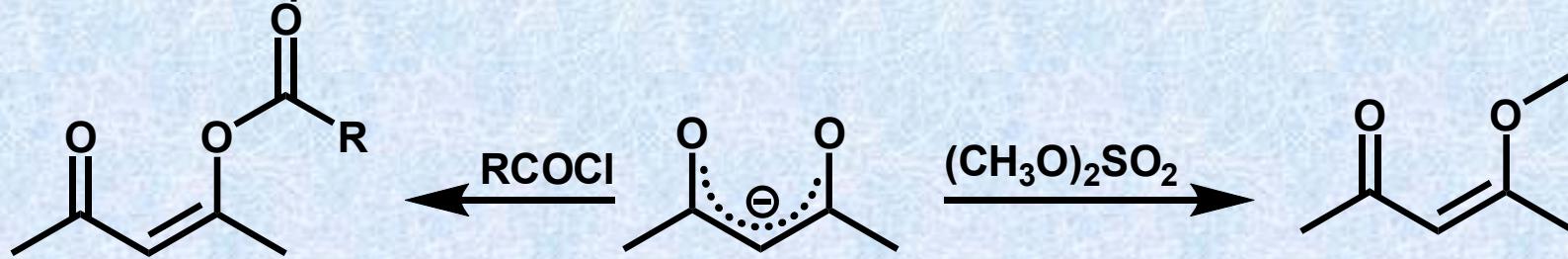
Возможные направления электрофильной атаки в случае енола



Карбонильный атом углерода – «мягкий электрофил», который взаимодействует с «мягким» нуклеофильным центром – атомом углерода енола или енолят-аниона (реакции конденсации альдольно-кротонового типа)

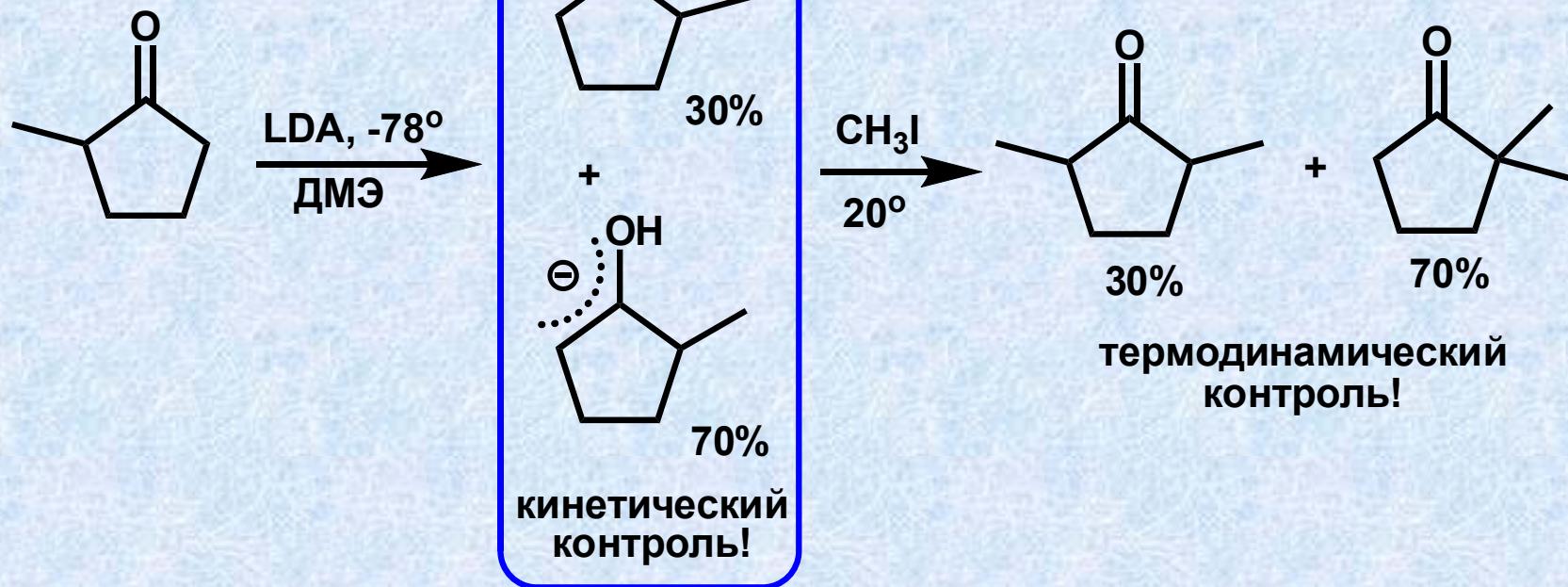


Жесткие электрофилы взаимодействуют с жестким нуклеофильным центром – атомом кислорода

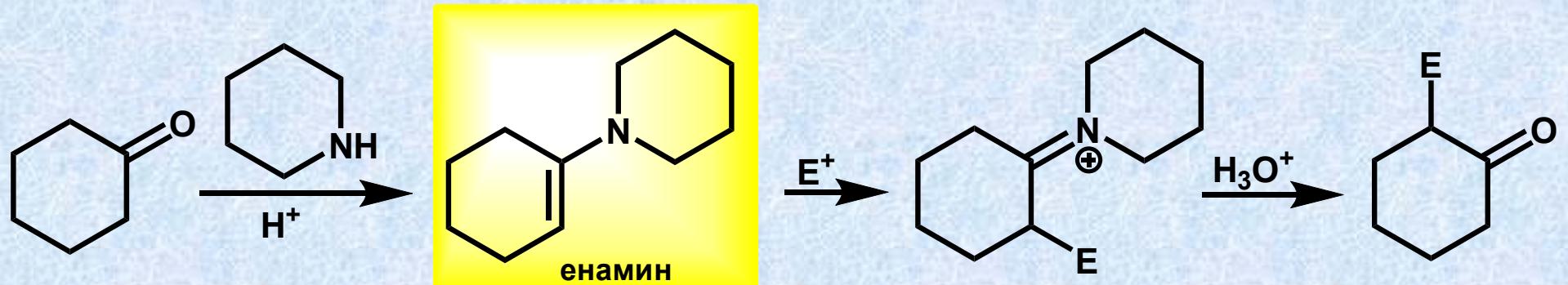


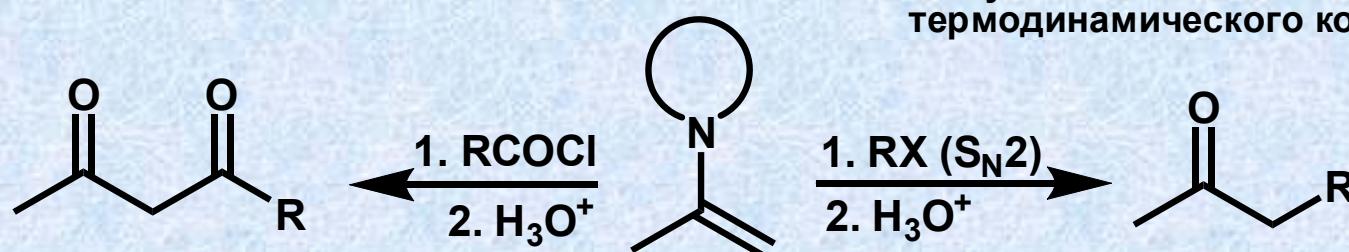
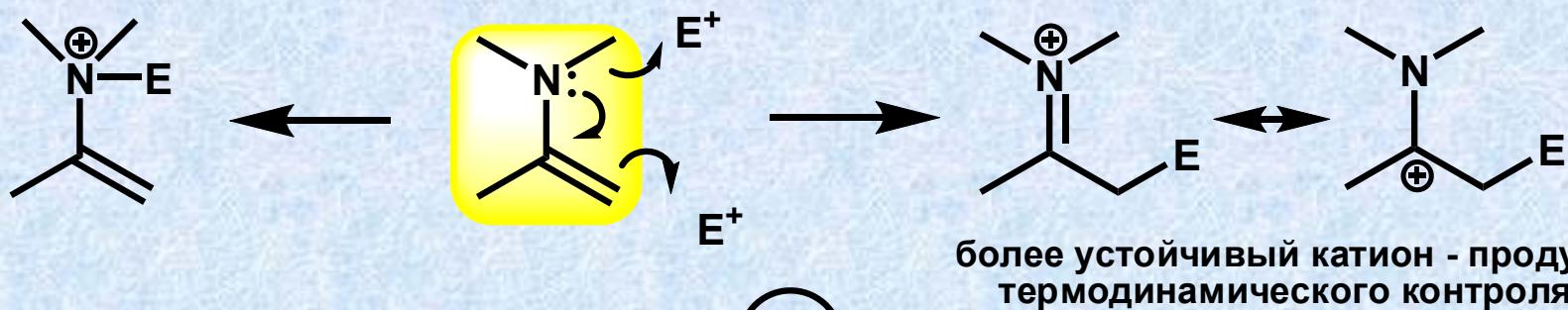
"мягкий" электрофил (сложный эфир) взаимодействует с "мягким" нуклеофилом - атомом углерода; "жесткий" (хлорангидрид) - с "жестким" нуклеофилом - атомом кислорода енолят-аниона

Низкая региоселективность реакции алкилирования

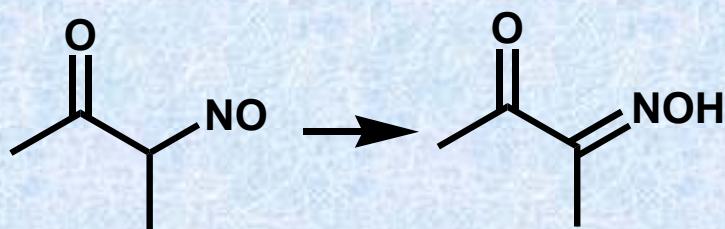
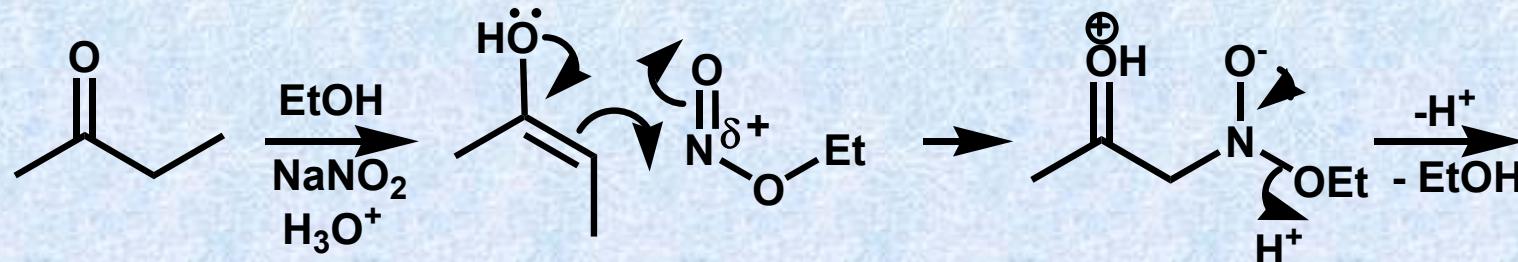


Другой способ избежать самоконденсации – превращение карбонильного соединения в енамин.

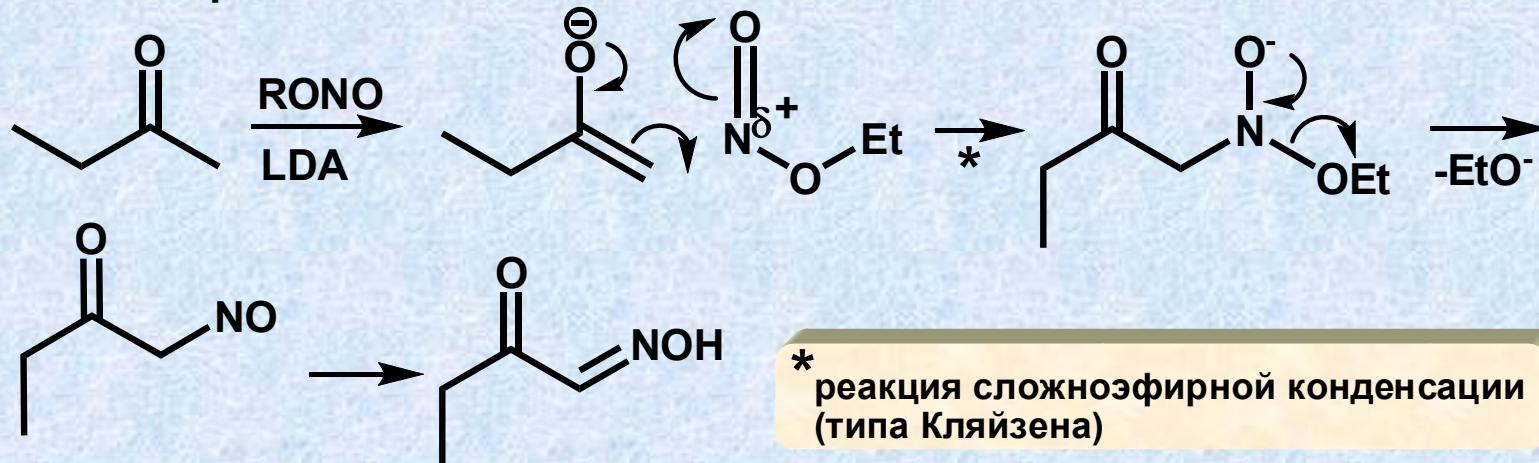




Реакция нитрозирования



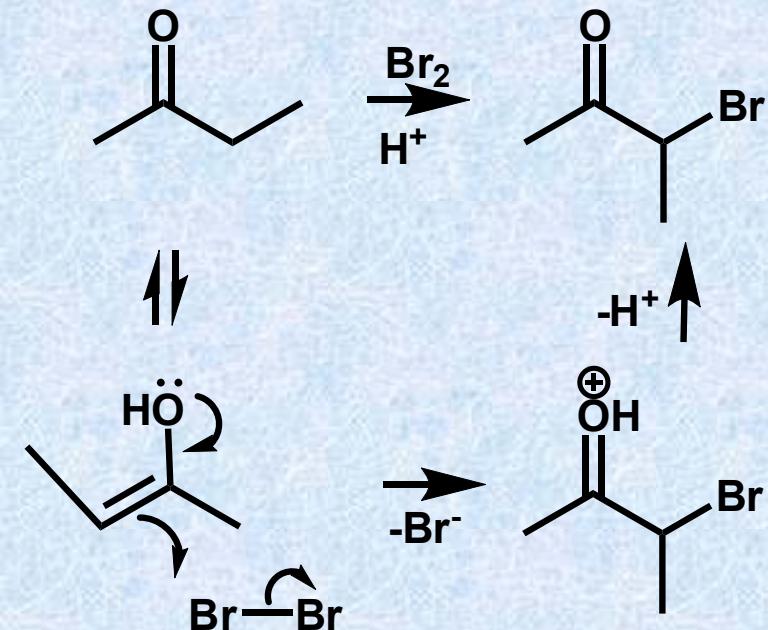
щелочная среда



* реакция сложноэфирной конденсации
(типа Кляйзена)

Галоидирование

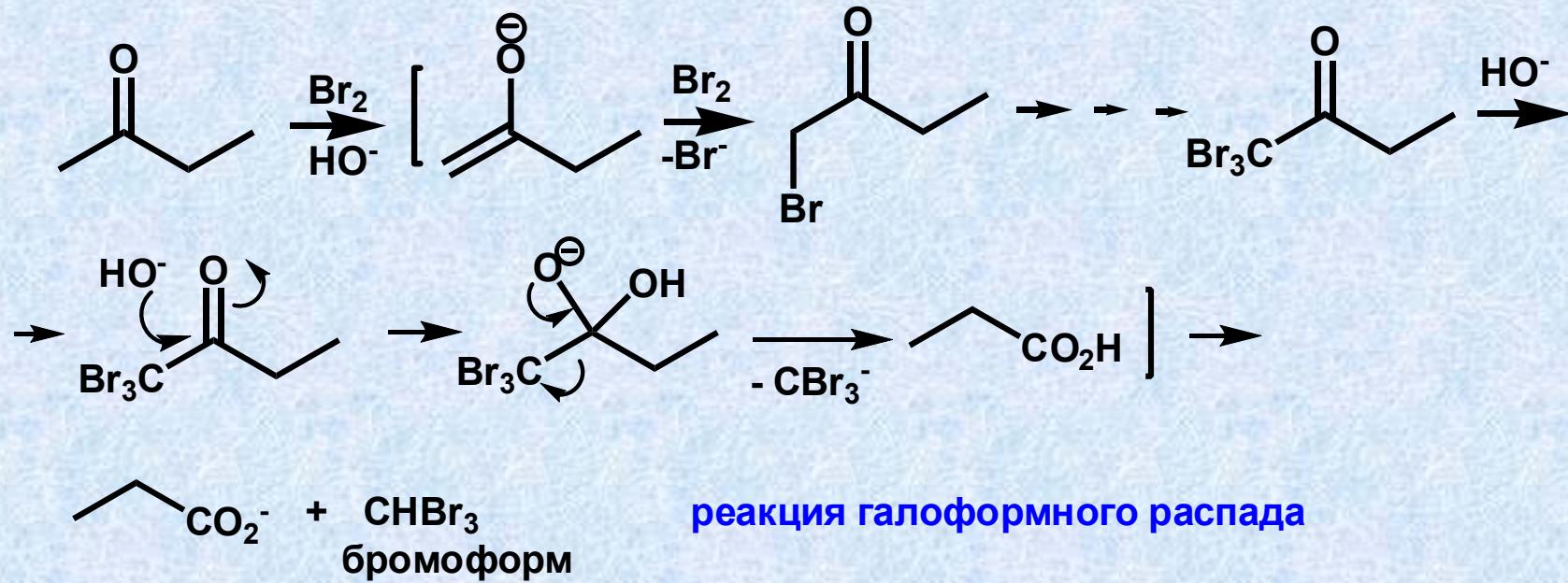
Кислый катализ



при катализе кислотами реакция галоидирования карбонильных соединений является автокатализической - протоны (галогеноводород) являются продуктом реакции



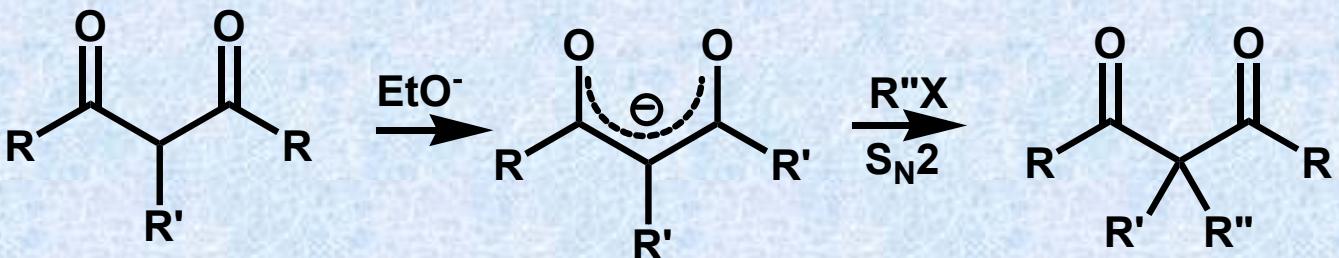
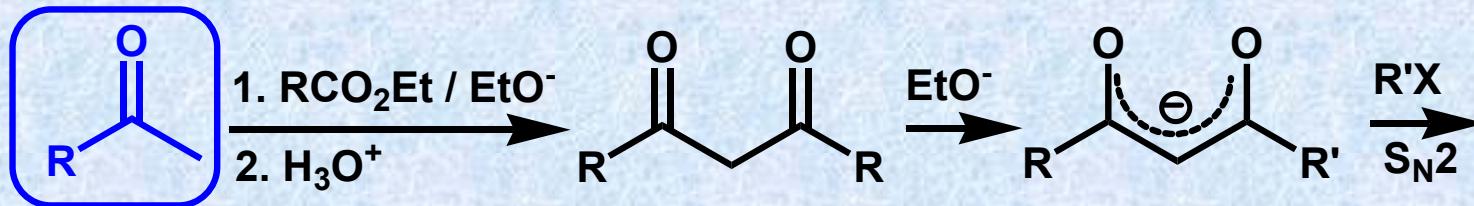
Основный катализ



Реакция Манниха



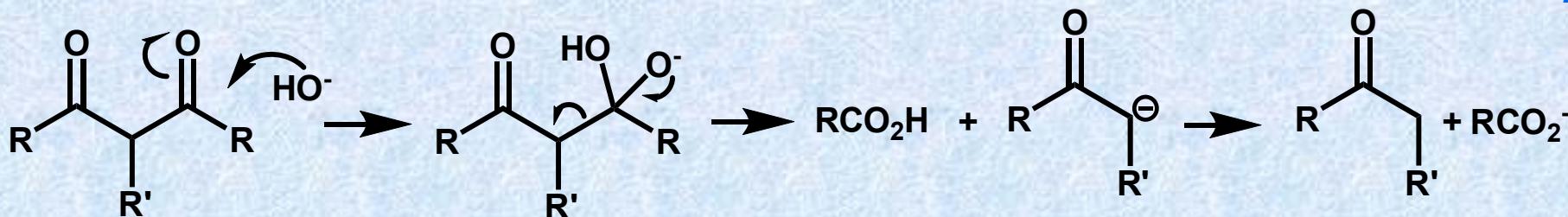
Алкилирование дикетонат-аниона



**R', R'' - первичные
(вторичные)
алкилгалогениды!**

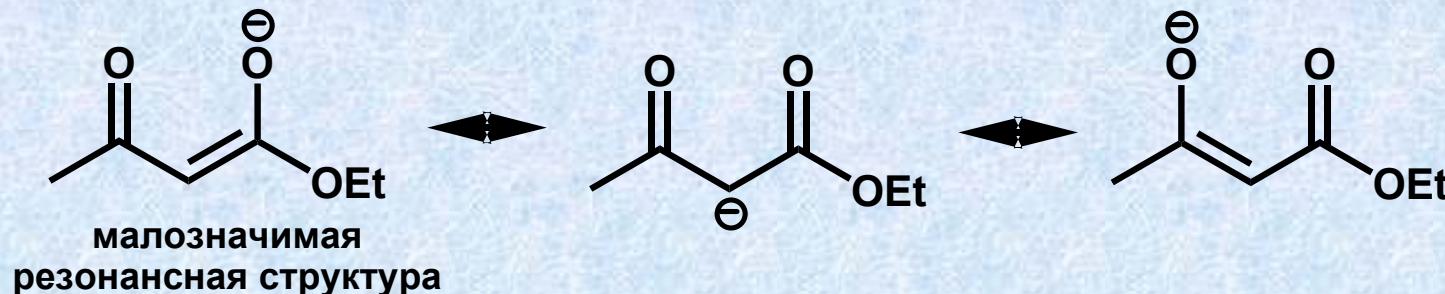
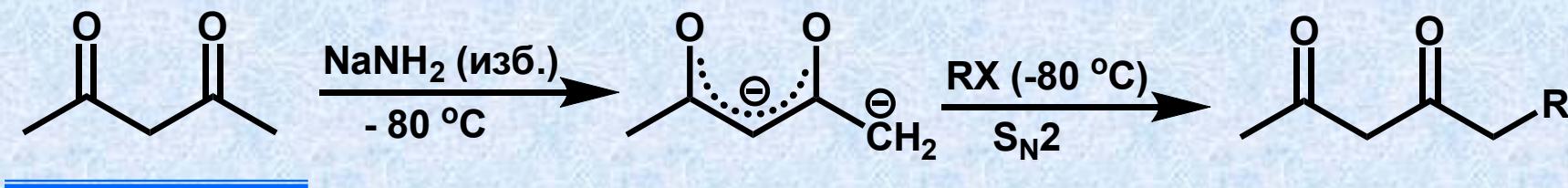


Высокая СН-кислотность позволяет превращать дикетон в анион нацело, что исключает возможность протекания побочных конденсаций - в растворе присутствует только один нуклеофил (дикетонат-анион) и один электрофил - алкилгалогенид

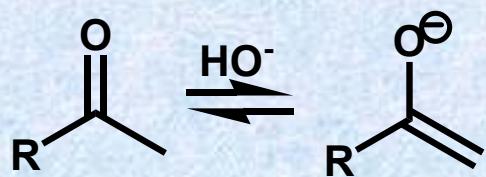
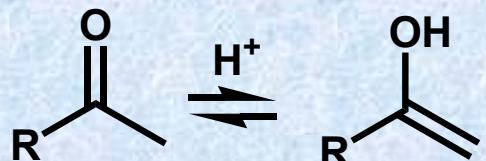


Расщепление β -дикетона происходит по механизму обратному конденсации Кляйзена. Обратная реакция в данном случае не происходит вследствие низкой электрофильности карбоксилат-аниона. Для несимметрических дикетонов направление определяется электрофильтральностью карбонильной группы.

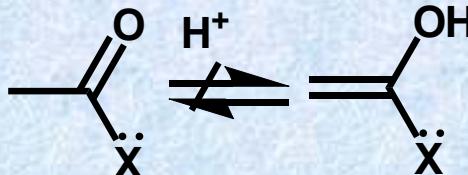
Кинетически-контролируемое алкилирование дианиона



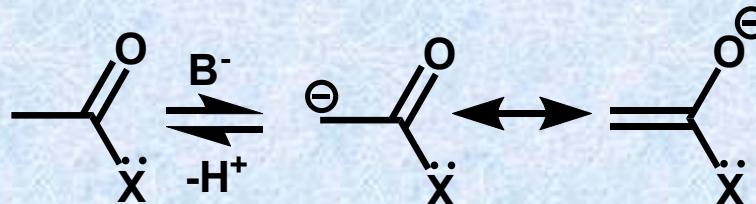
Карбонильные соединения



Производные карбоновых кислот

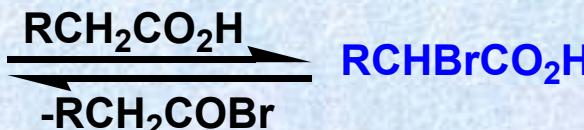
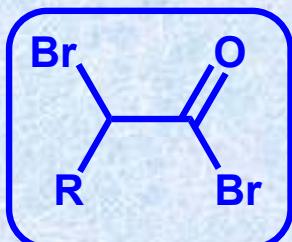
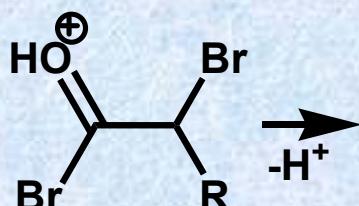
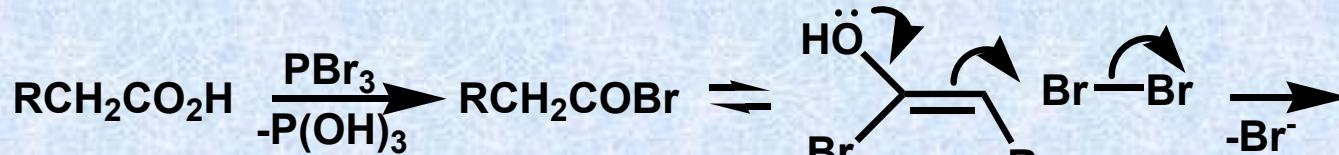


некардинально, кроме $\text{X} = \text{галоген}$



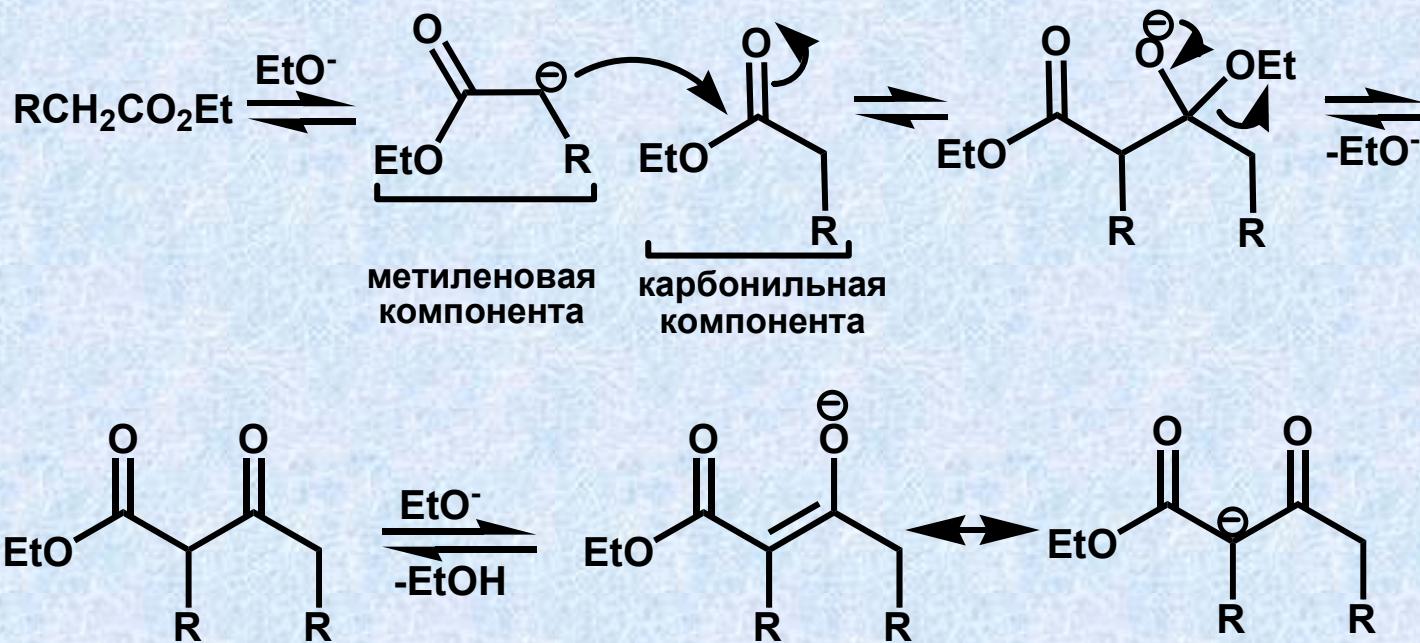
резонансная стабилизация малозначима
(мезомерное влияние гетероатома)

Реакция Геля-Фольгарда-Зелинского



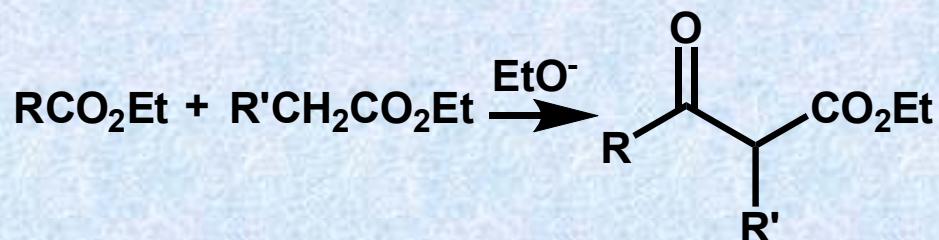
Конденсация Кляйзена

Более низкая СН-кислотность сложных эфиров по сравнению с карбонильными соединениями требует применения более сильного основания -EtO^- (NaNH_2 , NaH , Na)

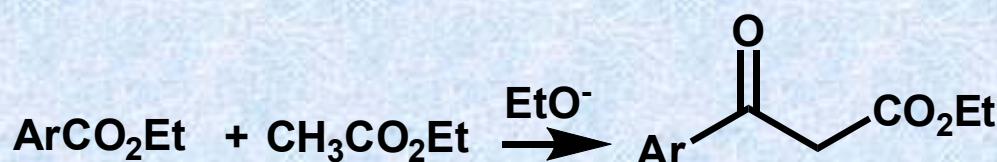


все стадии процесса обратимы, равновесие сдвигается в сторону образования продукта за счёт солеобразования на последней стадии

эфир + эфир = β -кетоэфир

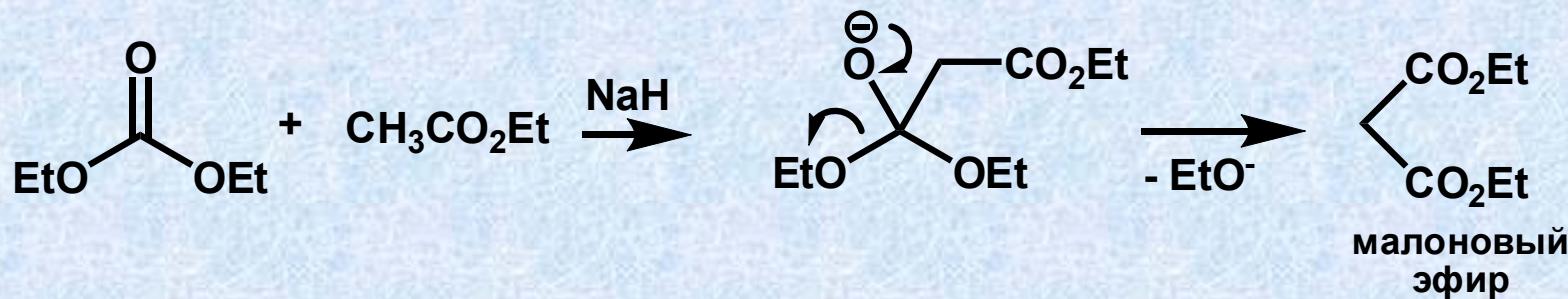


возможно при отсутствии в молекуле карбонильной компоненты атомов водорода у α -углеродного атома в составе R

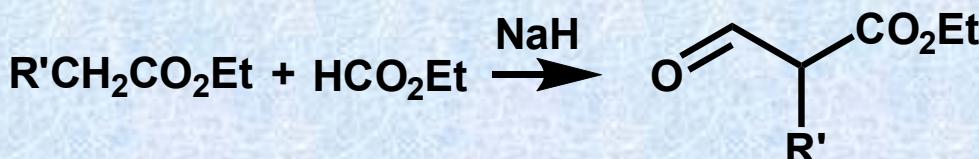


$\text{HCO}_2\text{Et}, (\text{CH}_3)_3\text{CCO}_2\text{Et}, \text{CF}_3\text{CO}_2\text{Et},$
 $(\text{EtO})_2\text{CO}, (\text{CO}_2\text{Et})_2$

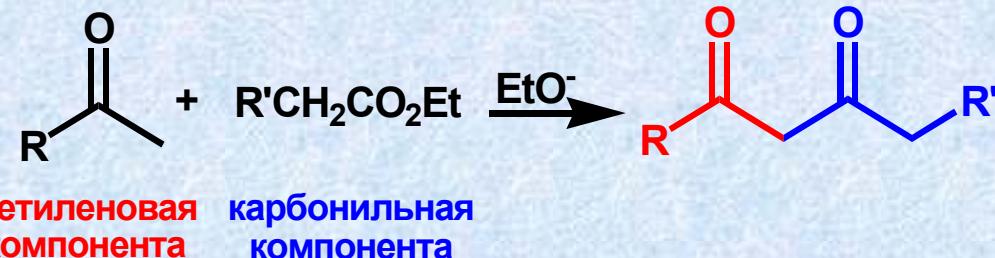
Эфир + карбонат = малоновый эфир



Эфир + формиат = β -альдегидоэфир



б) эфир + кетон = β -дикетон

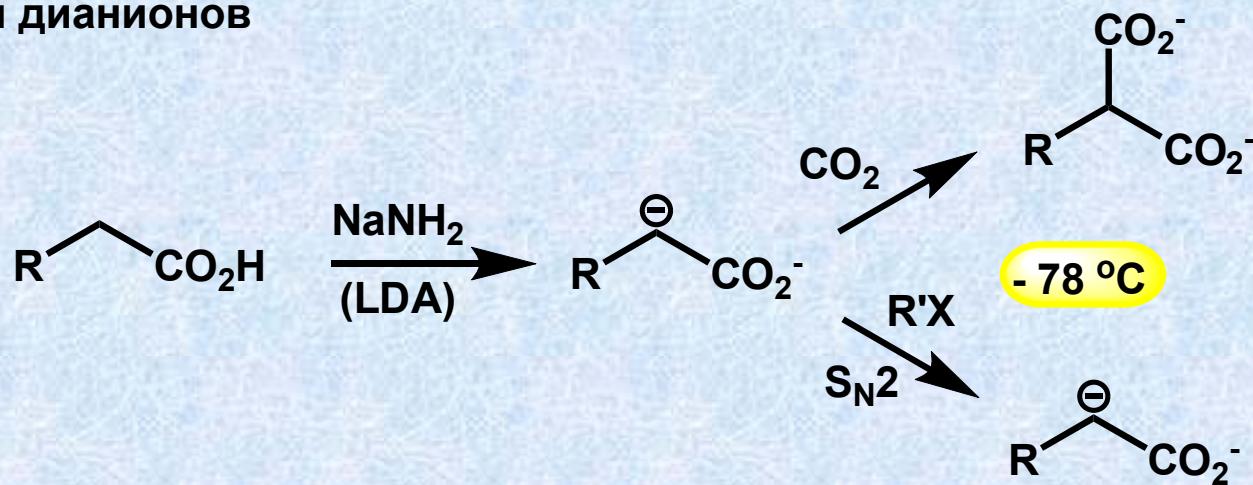


СН-кислотность кетона заметно выше, чем у сложного эфира (резонансная стабилизация). Поэтому, применение достаточно сильного основания позволяет проводить реакцию таким образом, чтобы кетон преимущественно выступал в качестве метиленовой компоненты.

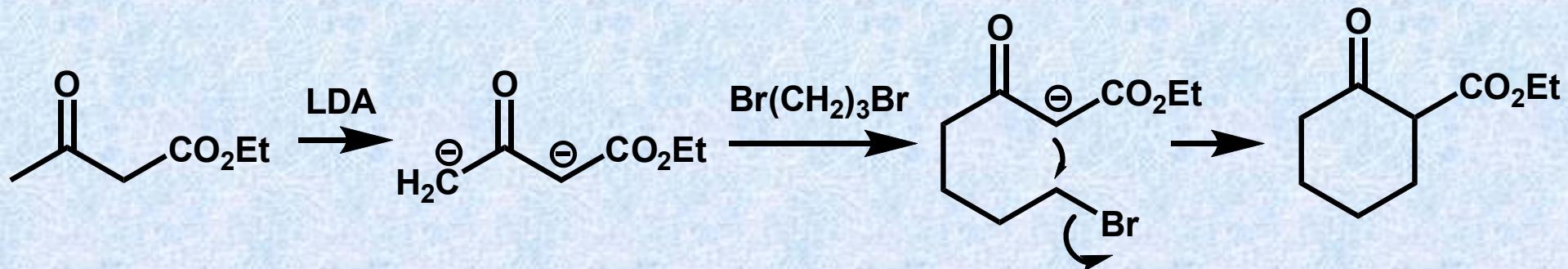
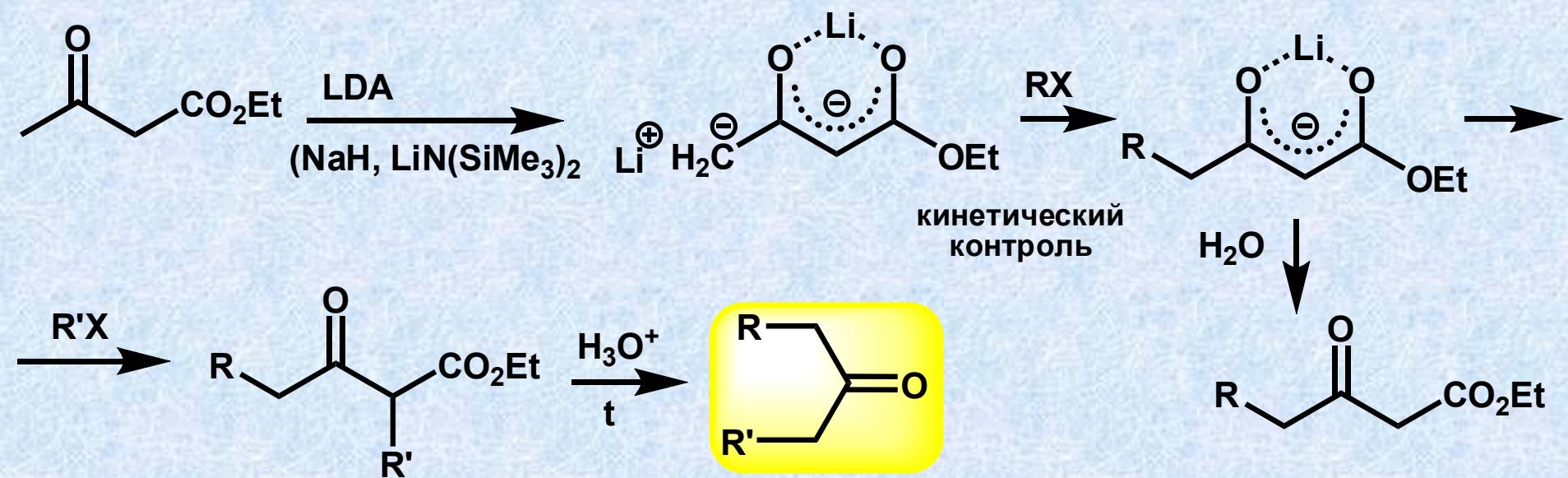
в) эфир + альдегид

Такую перекрестную конденсацию осуществить, как правило, не удается – альдегид и более сильная СН-кислота, и значительно более активная карбонильная компонента, чем сложный эфир. Будет происходить конденсация альдегида самого с собой.

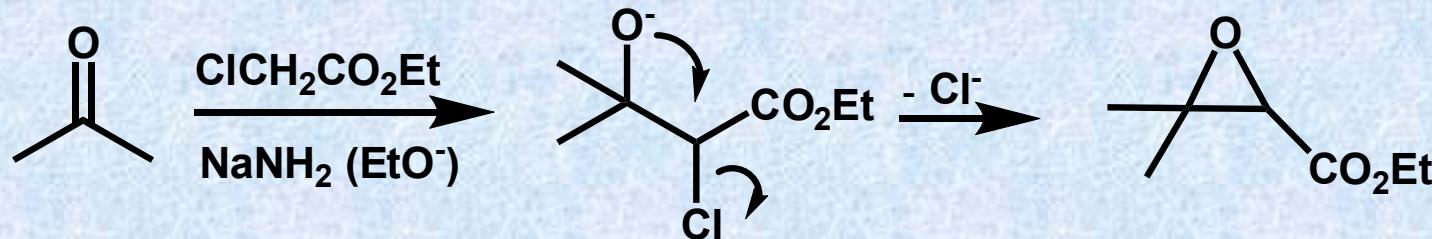
Реакции дианионов



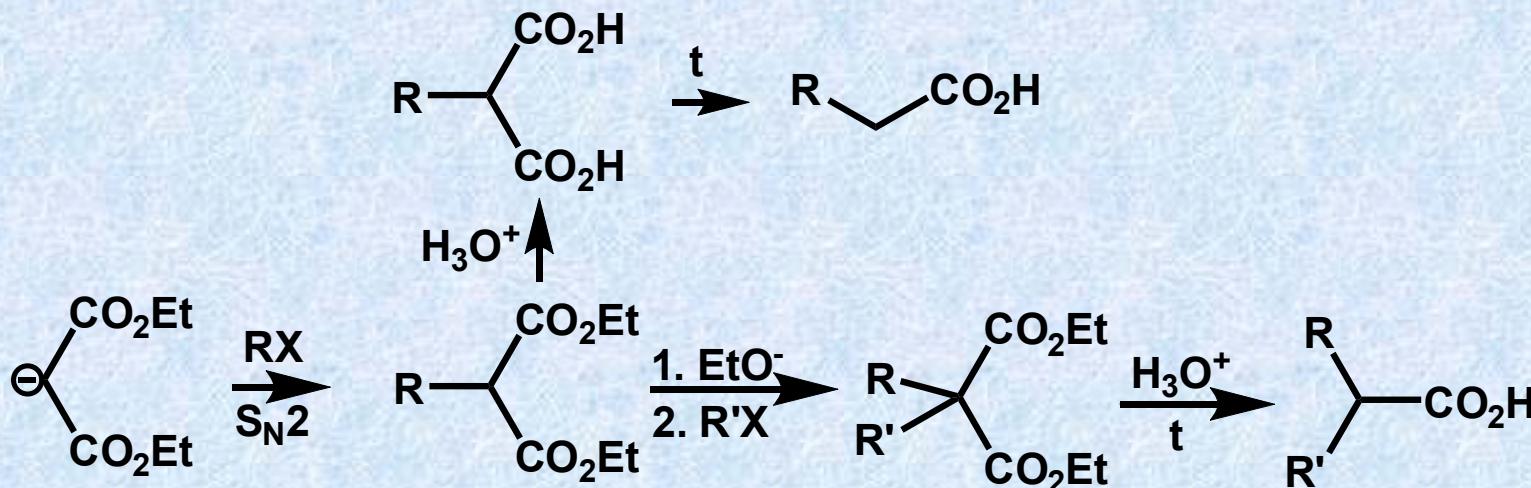
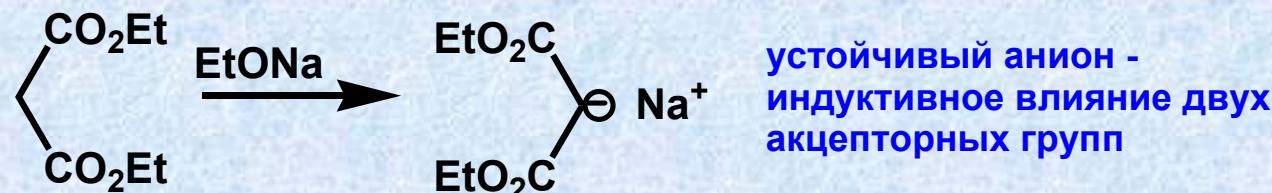
Генерирование и применение дианионов ацетоуксусного эфира



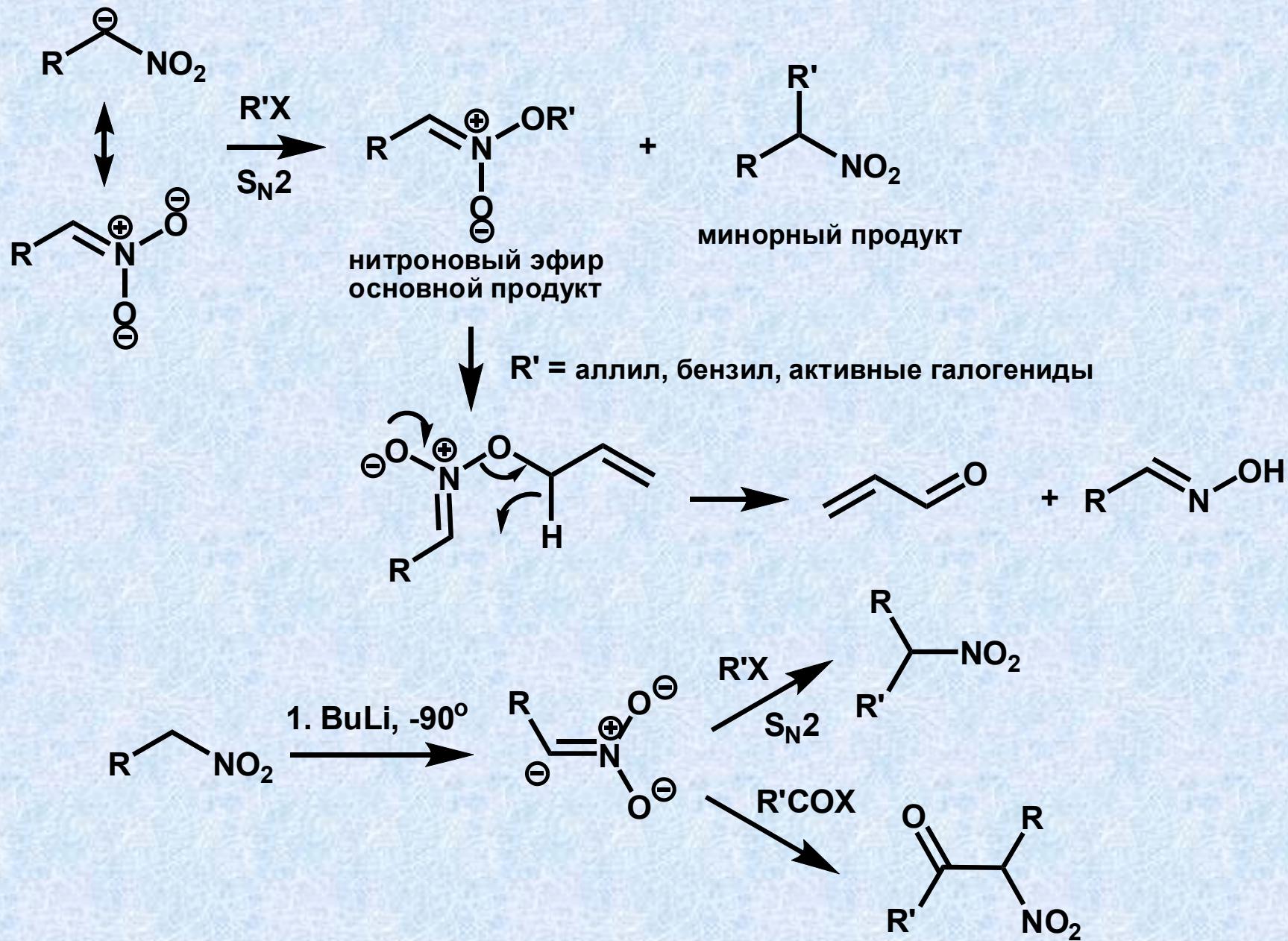
Реакция Дарзана



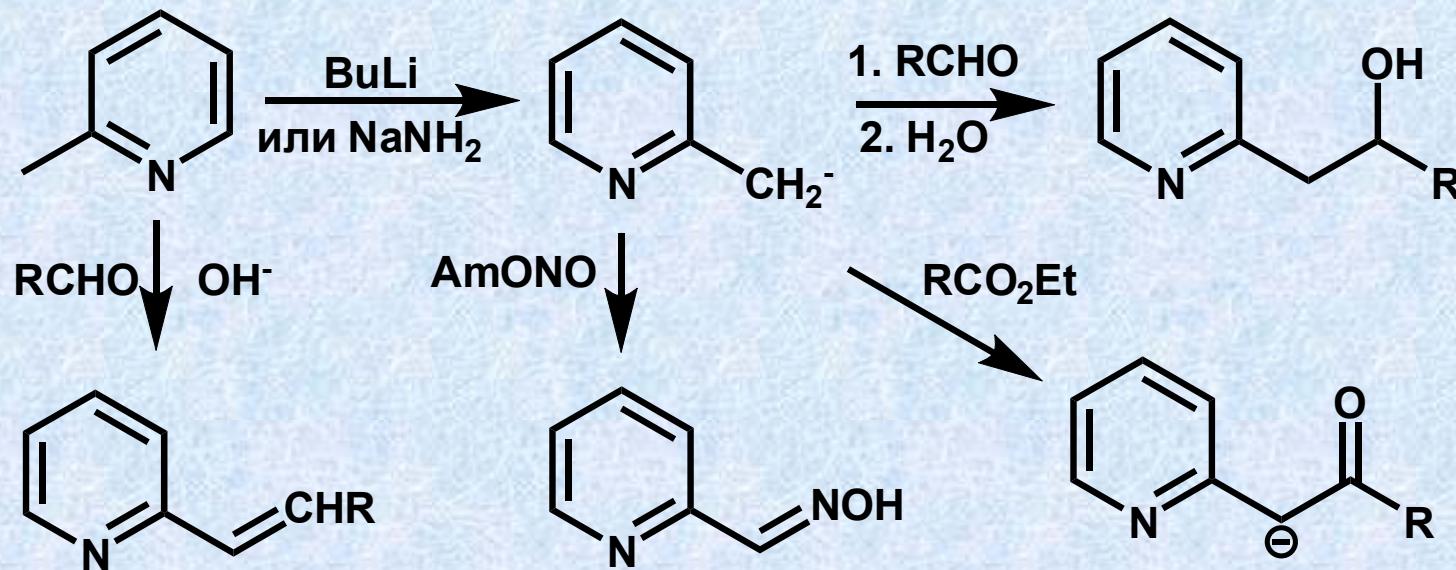
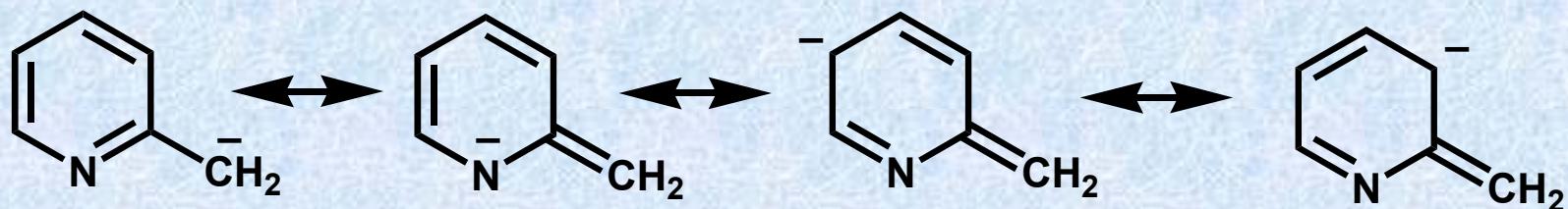
β -диэфиры



$\text{R}, \text{R}' = \text{алкил}$



Повышенная СН-кислотность протонов
у α -углеродного атома заместителя в α - и γ -положениях пиридинового кольца



Реакция Кренке (аналог реакции Виттига)

