

# Методы органической химии

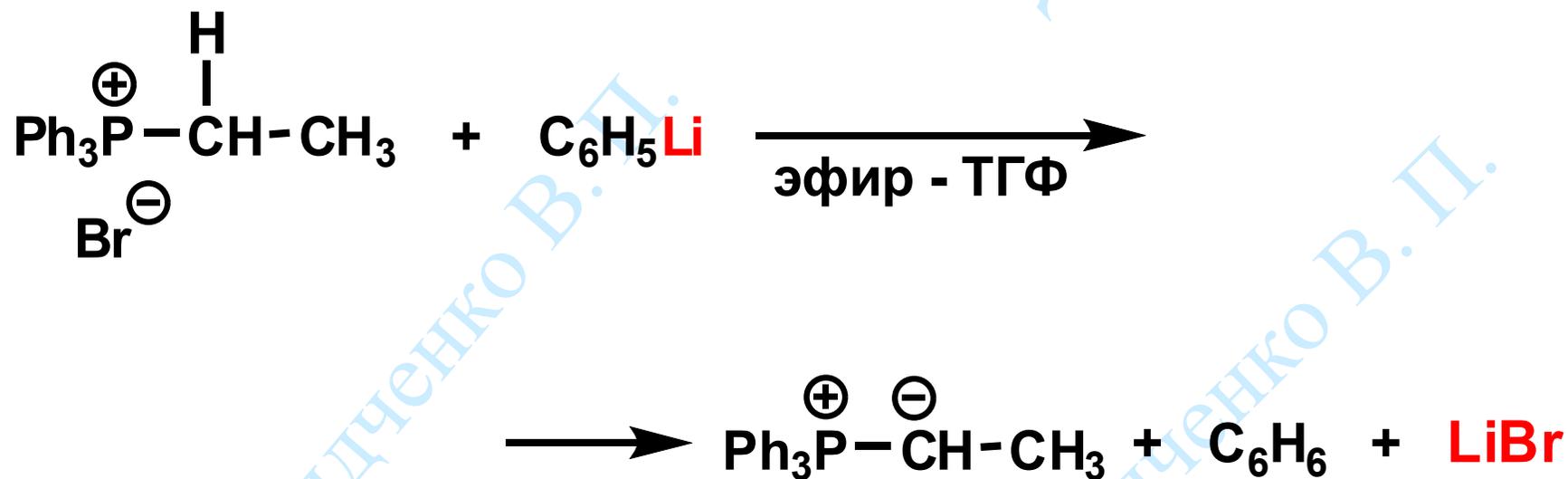
*Курс лекций для студентов  
Химического факультета МГУ  
имени М. В. Ломоносова*

*Автор и лектор  
доктор химических наук  
Дядченко В. П.*

# Лекция 21

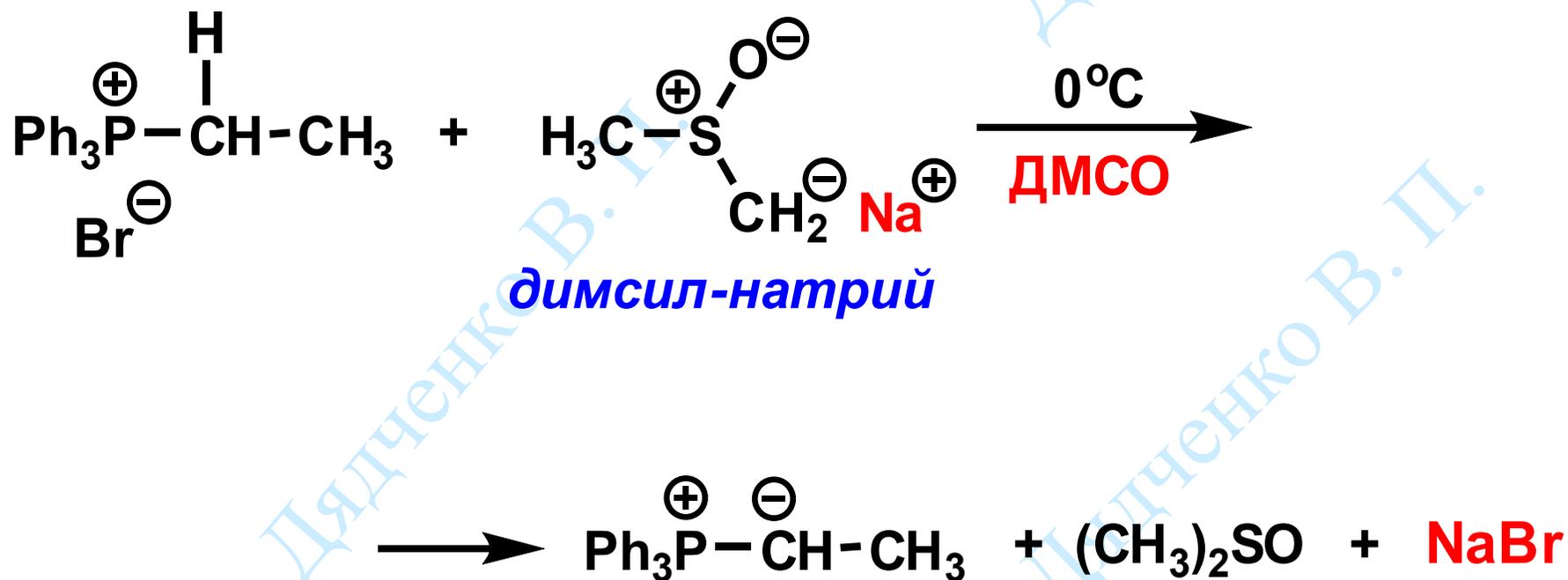
# Получение нестабилизированных илидов фосфора в присутствии солей лития

M. Schlosser, K. F. Christmann, *Angew. Chem. Intern. Ed.*, 1966, v. 5, p. 126



# Получение нестабилизированных илидов фосфора в отсутствие солей лития

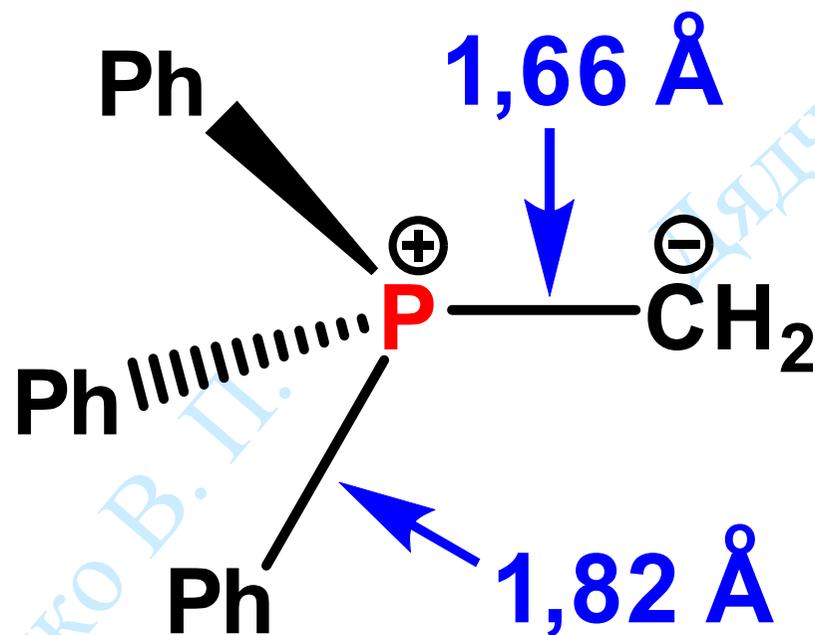
R. Greenwald, M. Chaykovsky, E. J. Corey, *J. Org. Chem.*, 1963, v. 28, p. 1128



Механизм  
реакции Виттига  
в присутствии и в отсутствие  
**солей лития**  
различается.

# Структура илида фосфора

J. C. J. Bart, *J. Chem. Soc. (B)*, 1969, p. 350



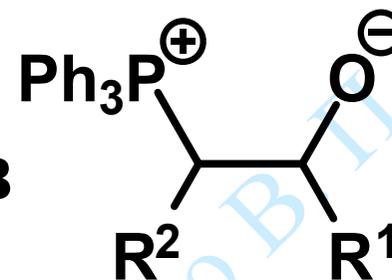
тетраэдрическое окружение  
атома фосфора

# Механизм реакции Виттига в отсутствие солей Li

P. A. Byrne, D. G. Gilheany, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, v. 134, p. 9225

**Две гипотезы,  
отвергнутые в настоящее время:**

1) Участие в реакции бетаинов

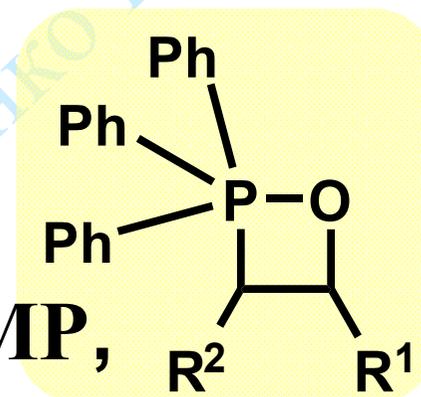


2) Термодинамический контроль  
реакции

# Механизм реакции Виттига в отсутствие солей Li

P. A. Byrne, D. G. Gilheany, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, v. 134, p. 9225

Единственным интермедиатом,  
который наблюдается  
с помощью низкотемпературного ЯМР,  
является *оксафосфетан*.



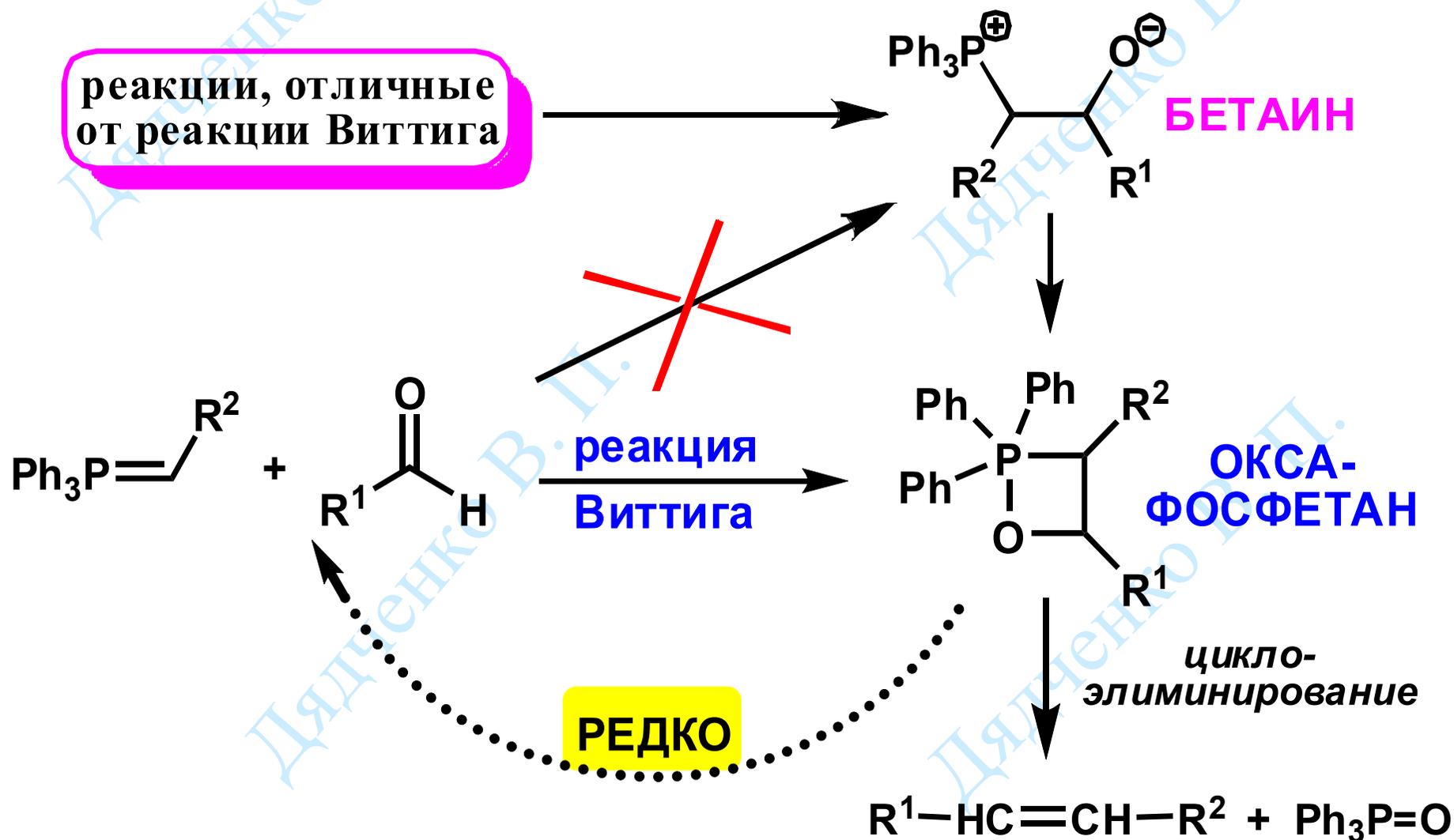
Илиды всех трех типов  
образуют оксафосфетаны *необратимо*.

Поэтому

**образование *E*-изомера нельзя объяснить  
обратимостью реакции Виттига.**

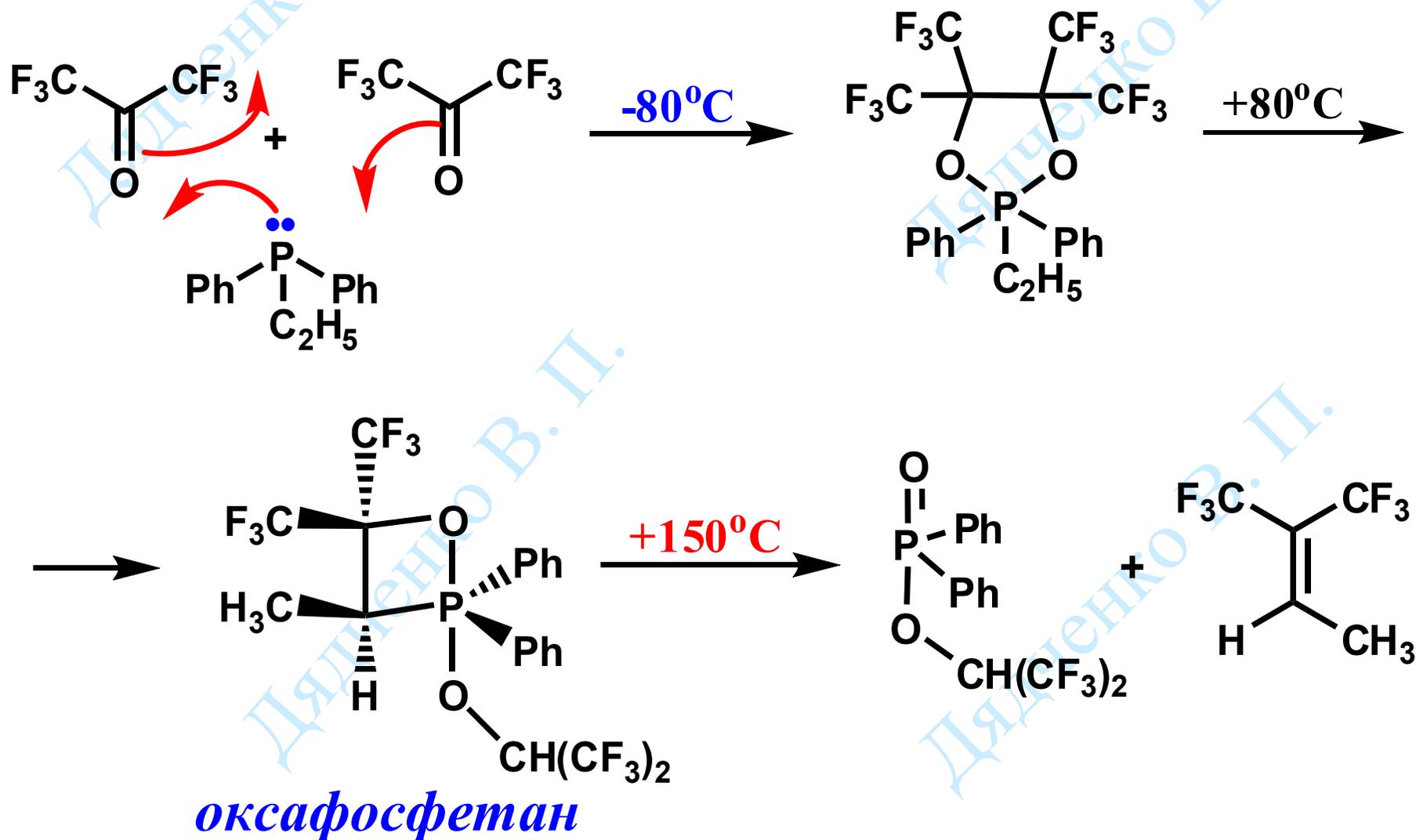
# Бетайн или оксафосфетан?

P. A. Byrne, D. G. Gilheany, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, v. 134, p. 9225



# Образование оксафосфетана и его термоллиз

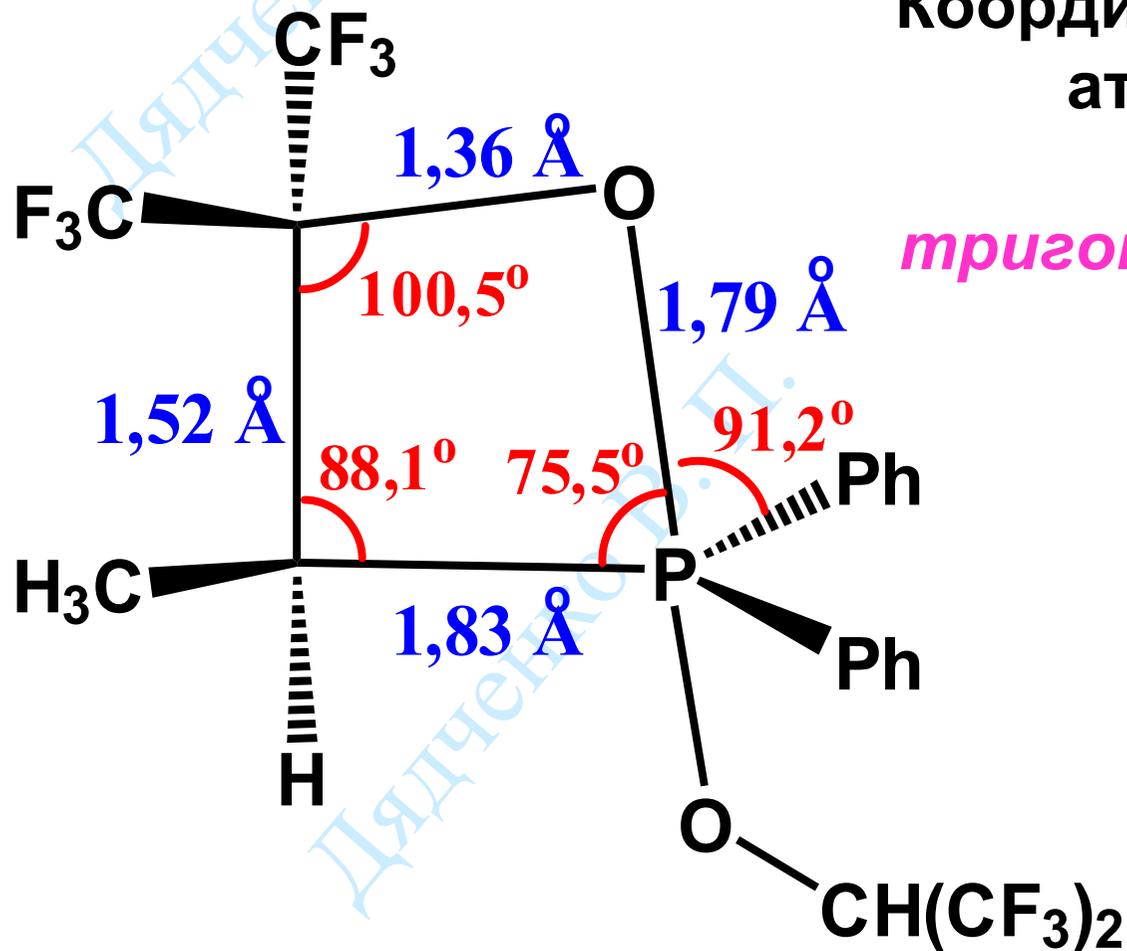
M.-Ul-Haque, C. N. Caughlan, F. Ramirez, J. F. Pilot, C. P. Smith,  
*J. Am. Chem. Soc.*, 1971, v. 93, p. 5229



# Структура оксафосфетана

M.-Ul-Haque, C. N. Caughlan, F. Ramirez, J. F. Pilot, C. P. Smith,  
*J. Am. Chem. Soc.*, 1971, v. 93, p. 5229

Координационный полиэдр  
атома фосфора –  
*искаженная*  
*тригональная бипирамида*



*В отсутствие солей  $Li$*

образование **Z**- или **E**-алкена  
в реакции Виттига определяется

***кинетикой процесса,***

то есть различной структурой  
переходного состояния.

*Три стадии механизма  
реакции Виттига  
в отсутствие солей Li*

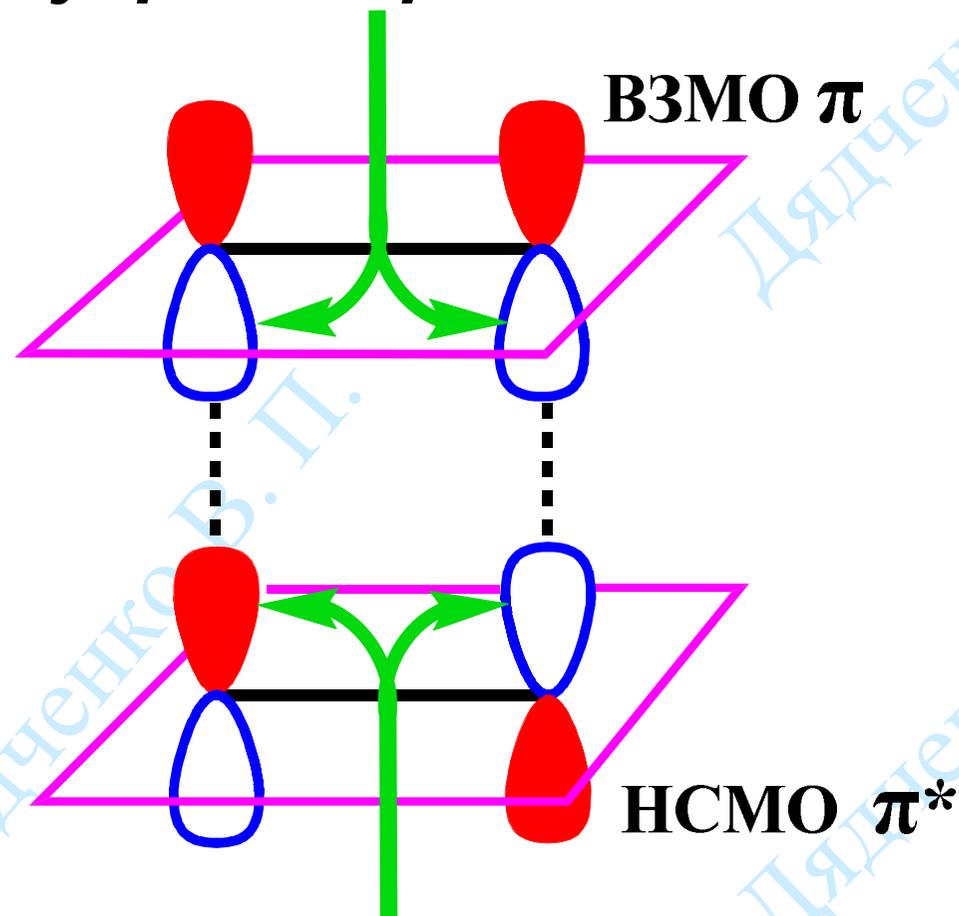
- 1) Синхронное [2+2]-циклоприсоединение.
- 2) Псевдовращение при атоме фосфора.
- 3) Распад оксафосфетана  
(синхронное циклоэлиминирование).

# Супраповерхностные и антароповерхностные процессы



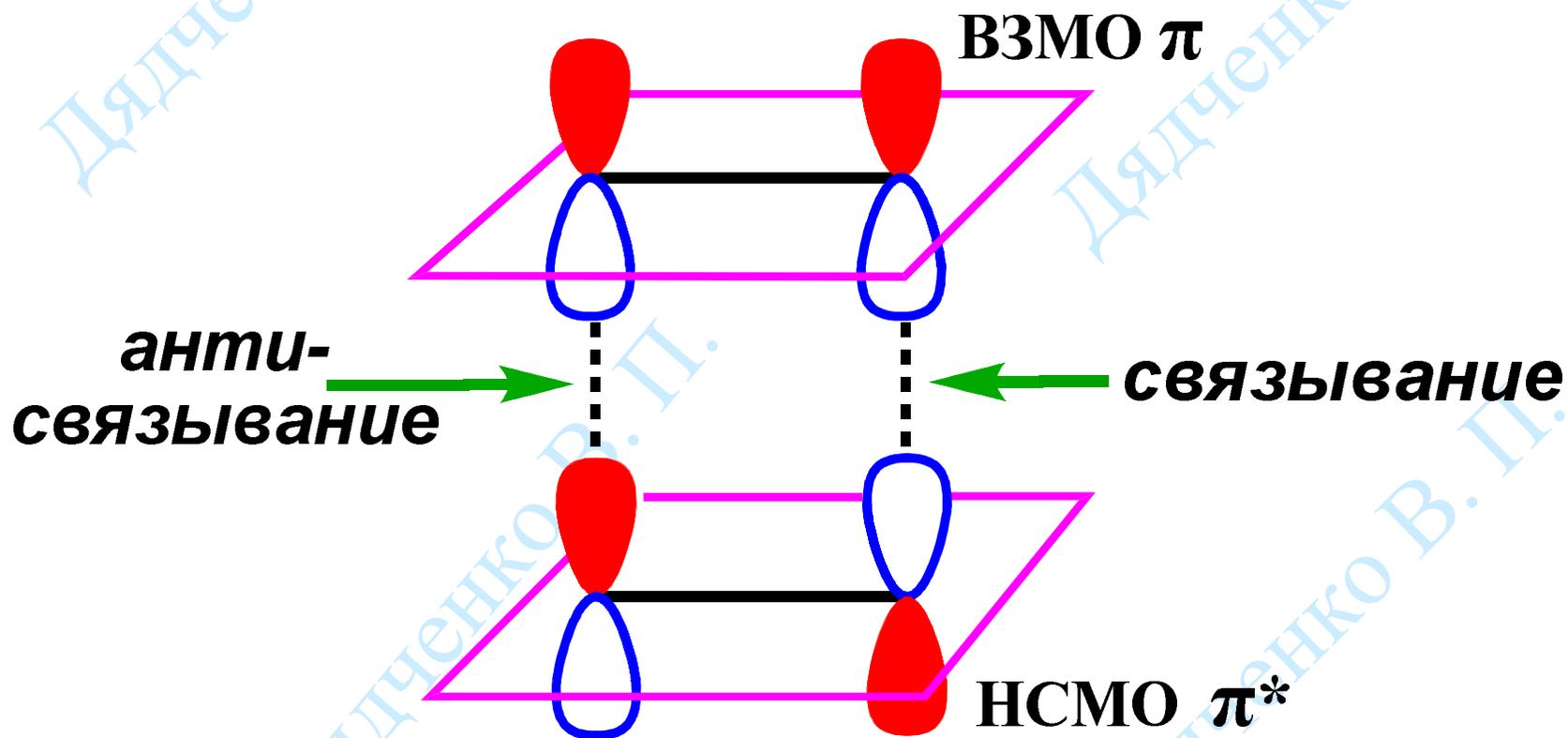
# Супра-супраповерхностное [2 + 2]-циклоприсоединение

**супраповерхностно**

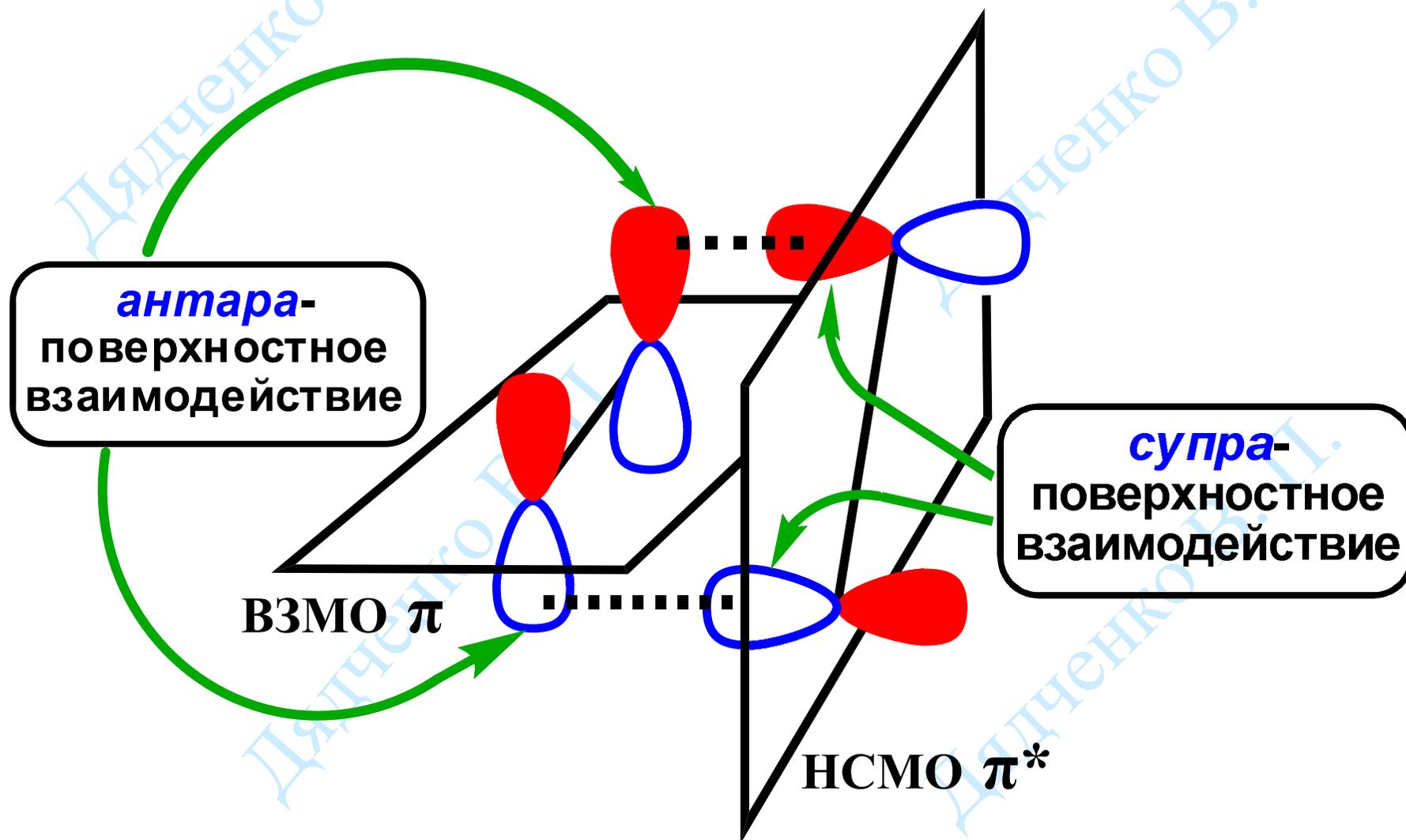


**супраповерхностно**

# Супра-супраповерхностное [2 + 2]-циклоприсоединение

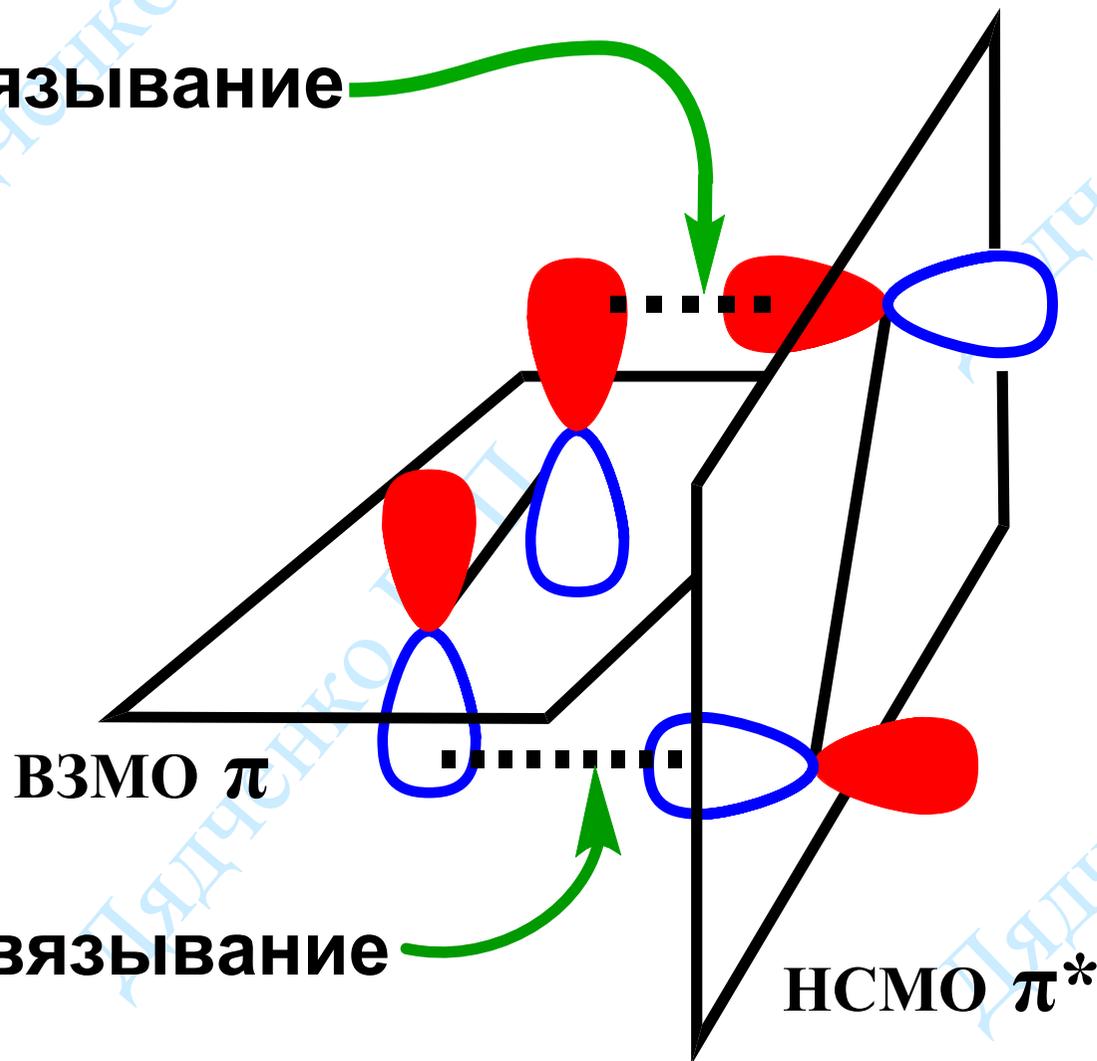


# Супра-антараповерхностное взаимодействие граничных орбиталей двух молекул этилена



# Супра-антараповерхностное взаимодействие граничных орбиталей двух молекул этилена

**СВЯЗЫВАНИЕ**



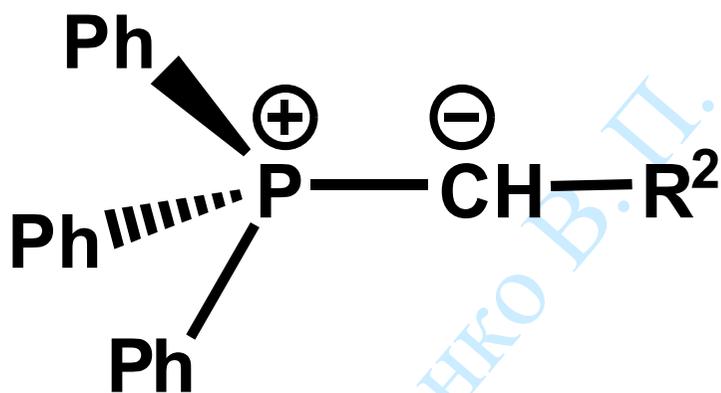
**ВЗМО  $\pi$**

**СВЯЗЫВАНИЕ**

**НСМО  $\pi^*$**

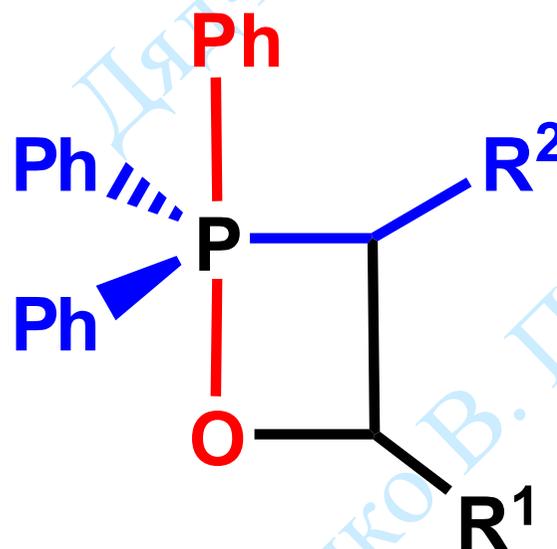
# Координационные полиэдры атома фосфора

## ИЛИД



*тетраэдр*

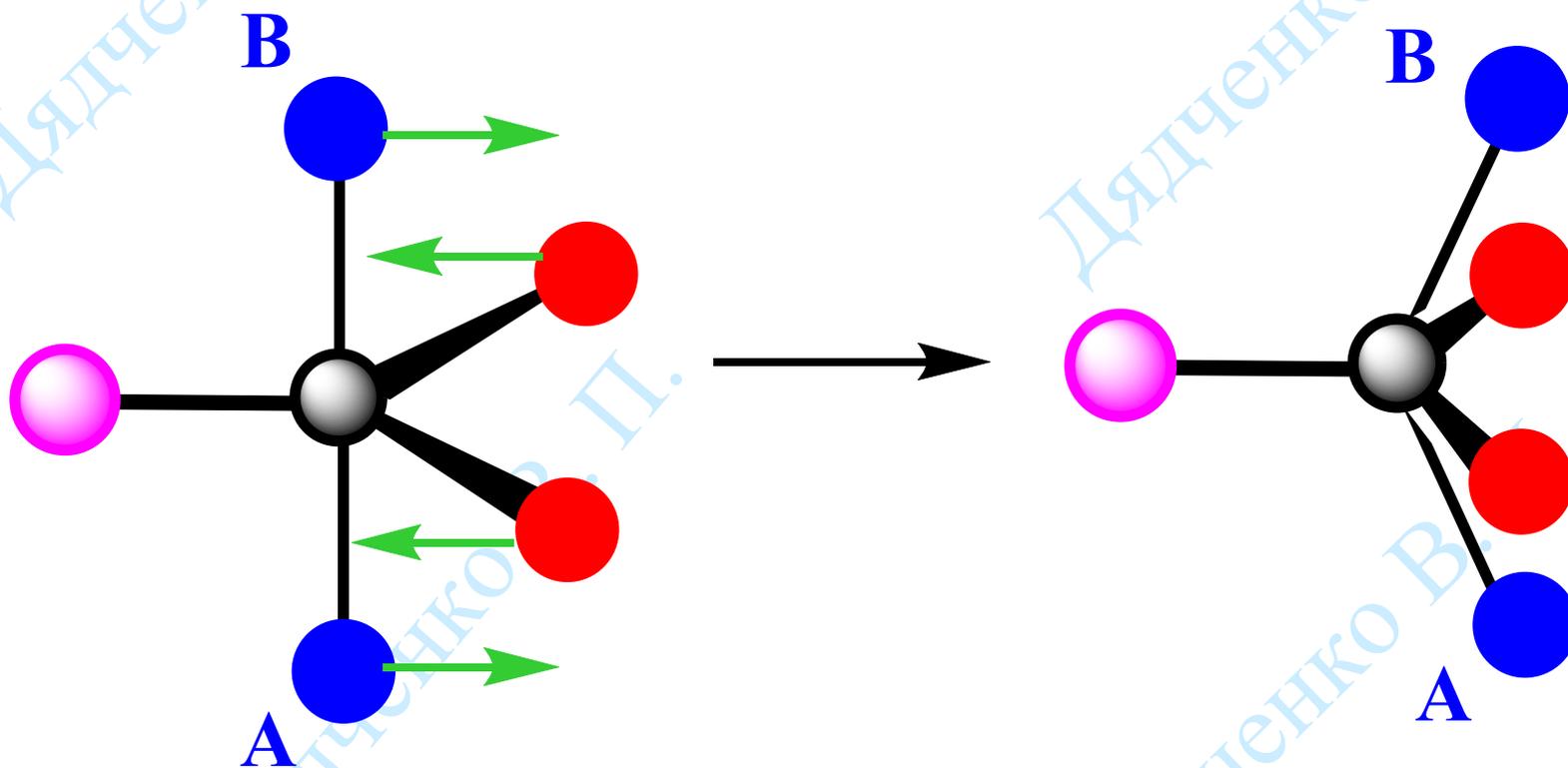
## ОКСАФОСФЕТАН



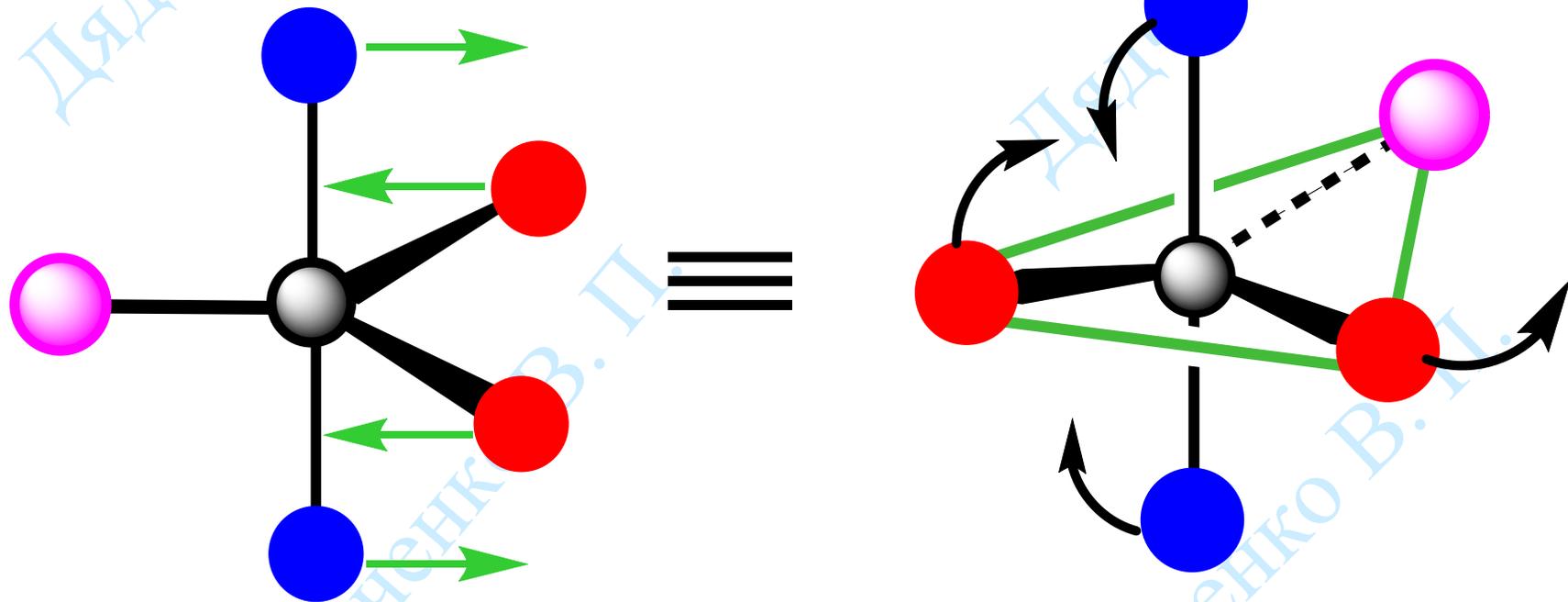
*тригональная  
бипирамида*

# Псевдовращение Берри

R. S. Berry, *J. Chem. Phys.*, 1960, v. 32, p. 933

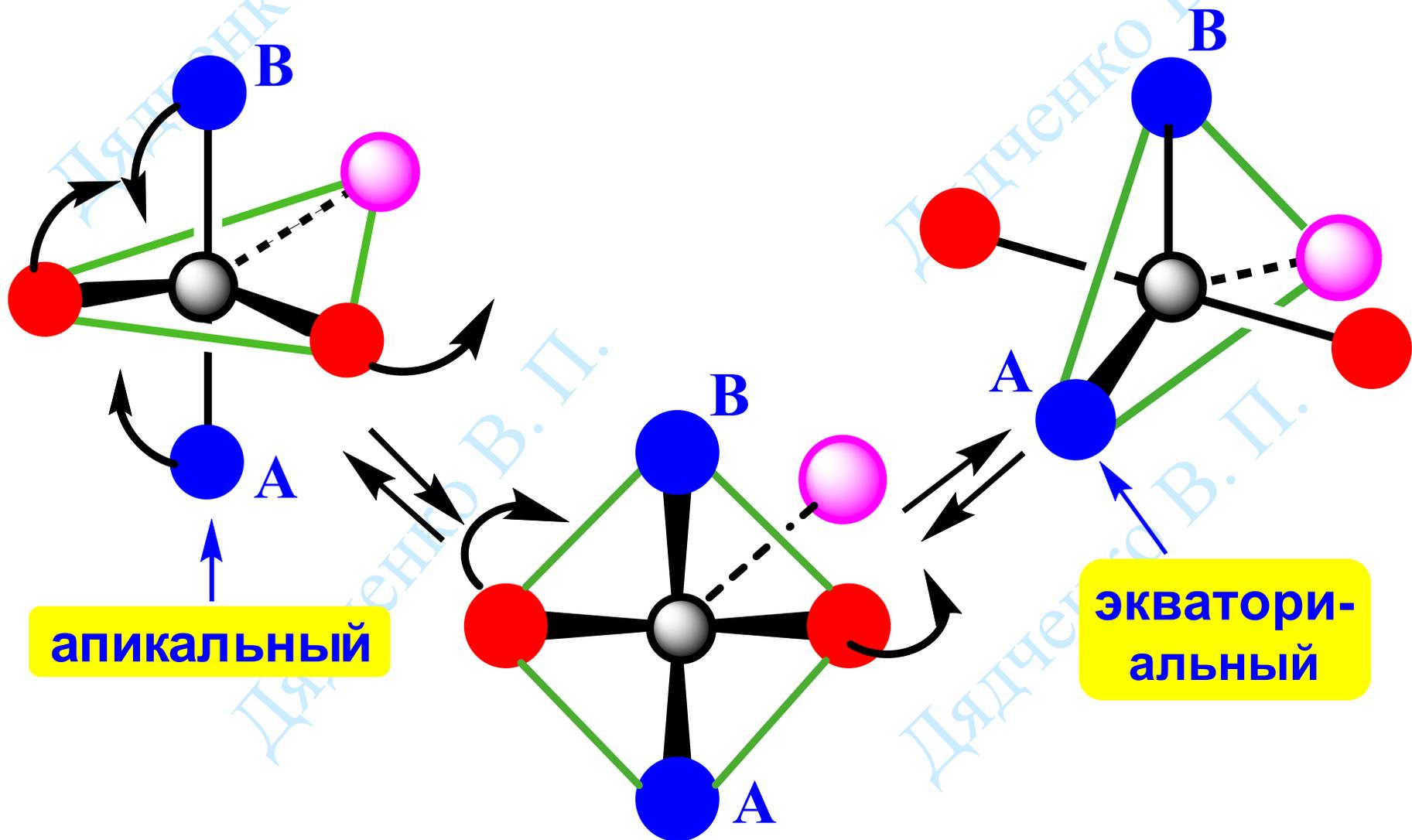


# Смена ракурса

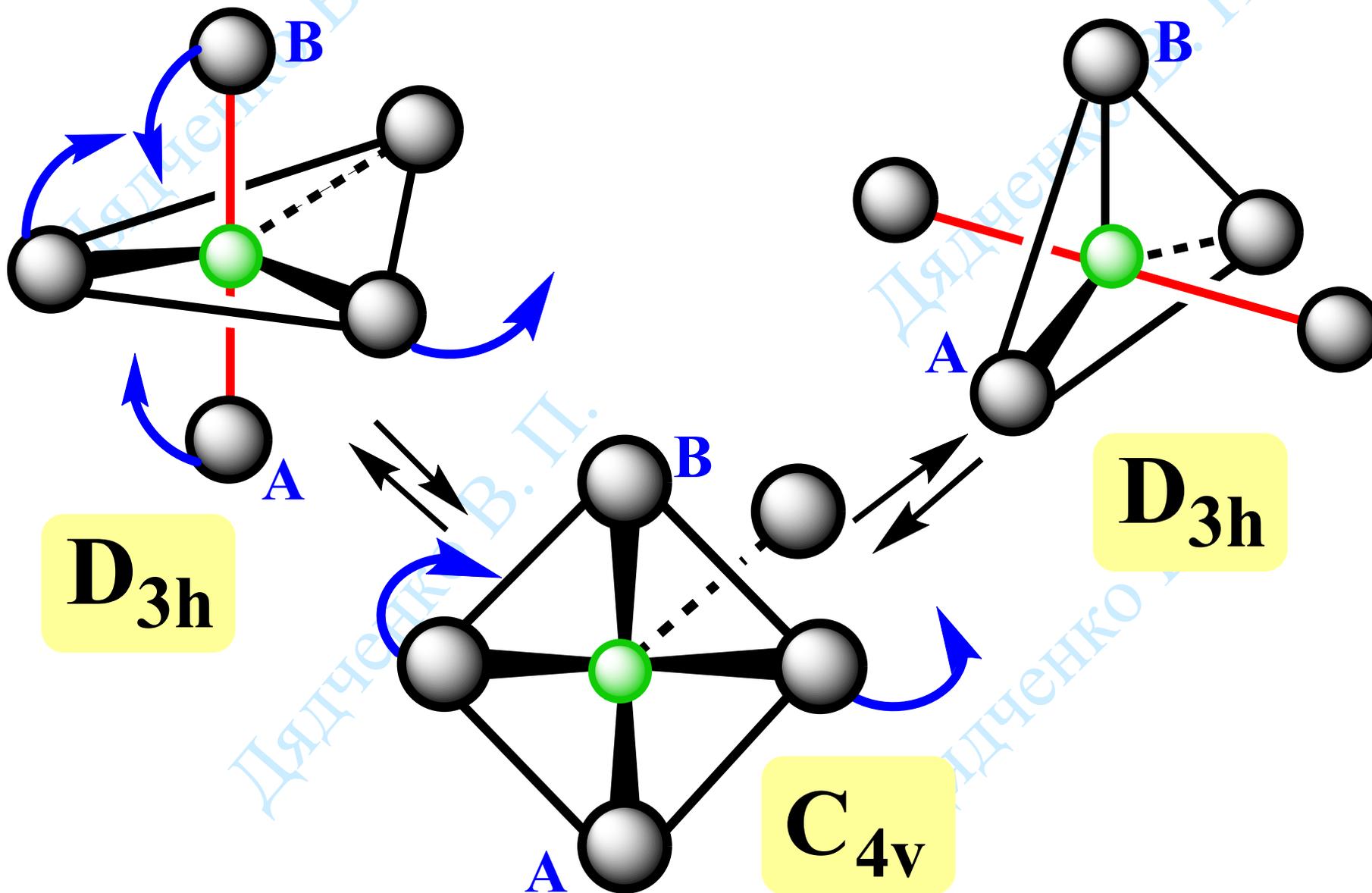


# Псевдовращение Берри

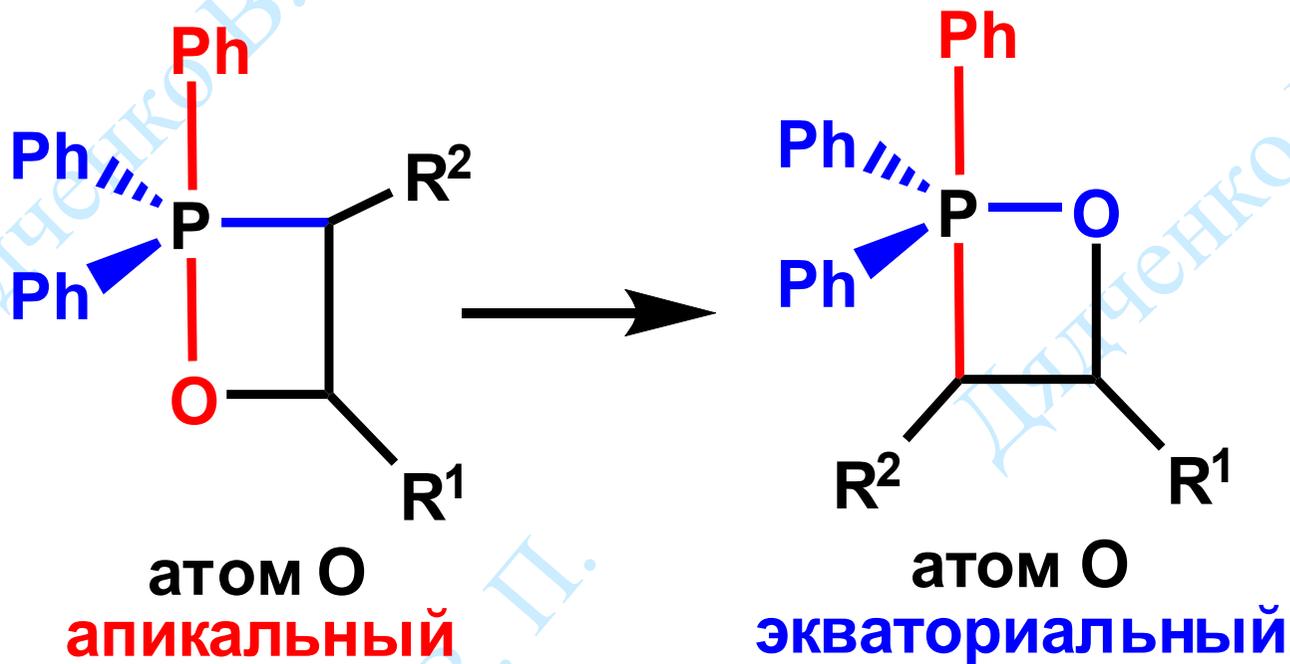
R. S. Berry, *J. Chem. Phys.*, 1960, v. 32, p. 933



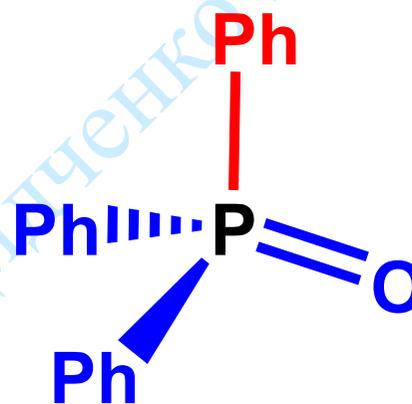
# Псевдовращение Берри



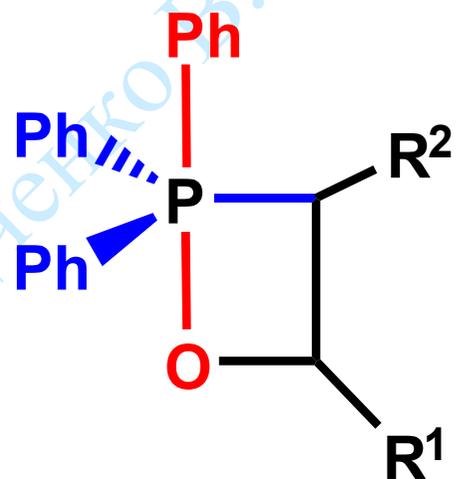
# Псевдоставращение оксафосфетана



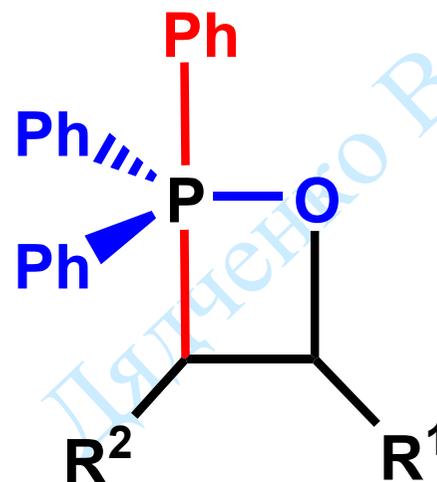
геометрия  
фосфинооксида



# Псевдовращение оксафосфетана



атом O  
апикальнЫЙ



атом O  
эквиаториальнЫЙ

При **эквиаториальном** расположении атома кислорода:

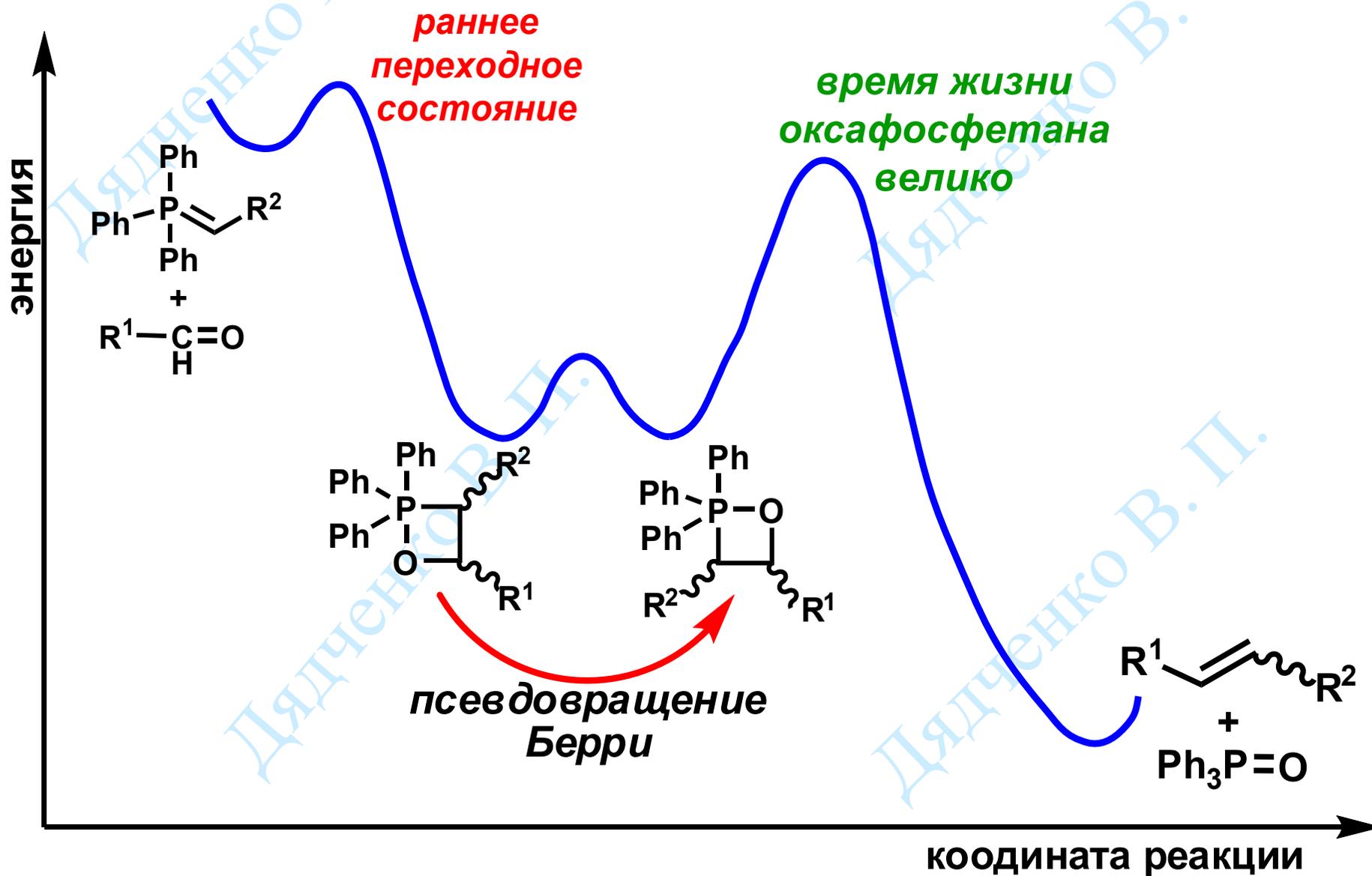
- 1) связь P-O короче, чем при аксиальном;
- 2) переход к тетраэдрической геометрии фосфинооксида происходит легче.

# Постулат Хэммонда

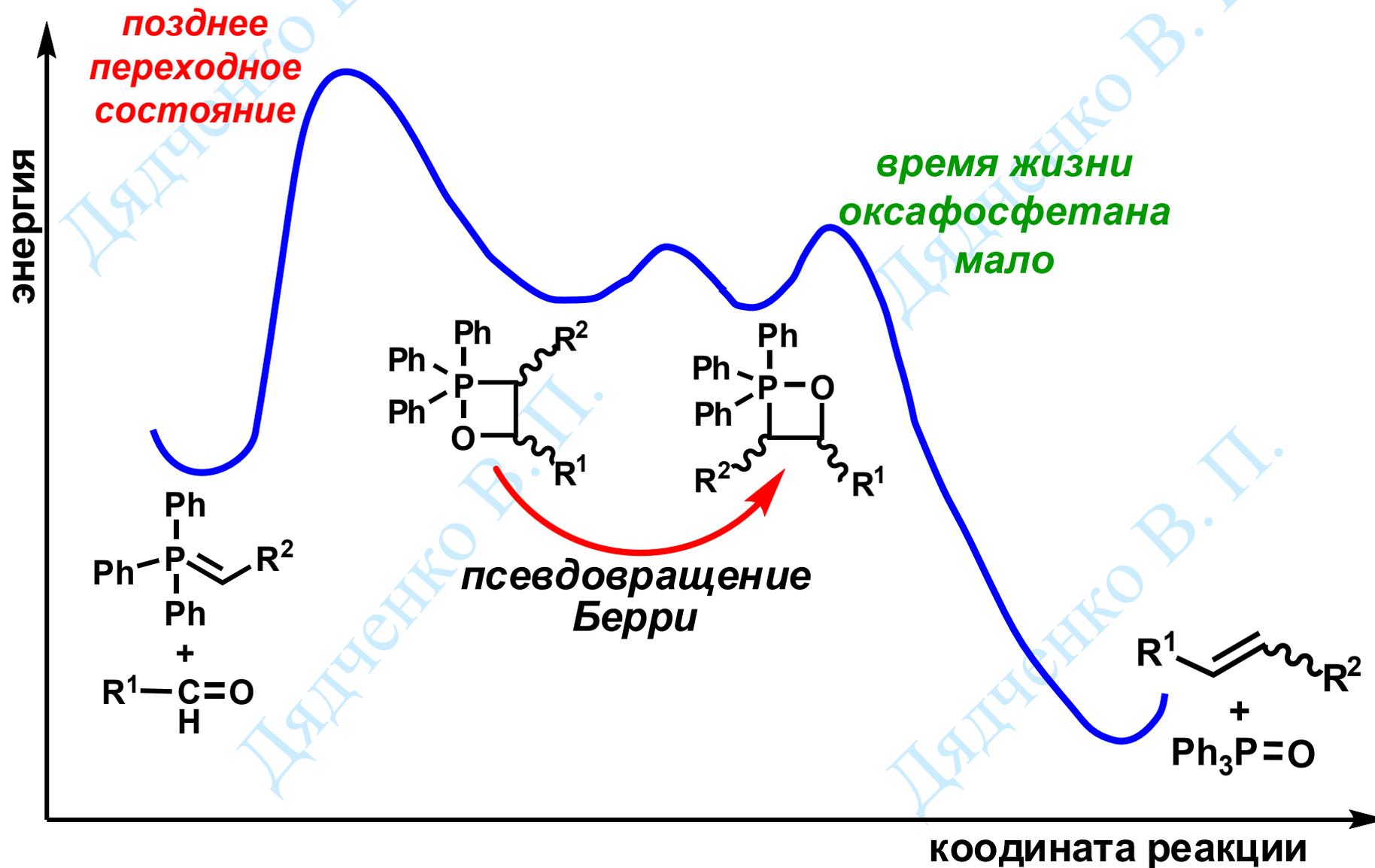
G. S. Hammond, *J. Am. Chem. Soc.*, 1955, v. 77, p. 334

Если два состояния, как например,  
**переходное состояние**  
**и нестабильный интермедиат,**  
последовательно осуществляются в ходе реакции  
и имеют примерно одинаковое энергосодержание,  
**то их взаимопревращения будут сопровождаться**  
**лишь небольшой реорганизацией**  
**структуры молекулы.**

# Нестабилизированные илиды в реакции Виттига

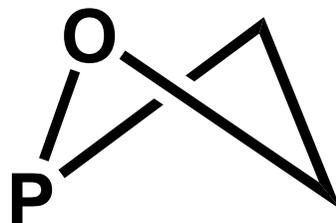


# Стабилизированные илиды в реакции Виттига



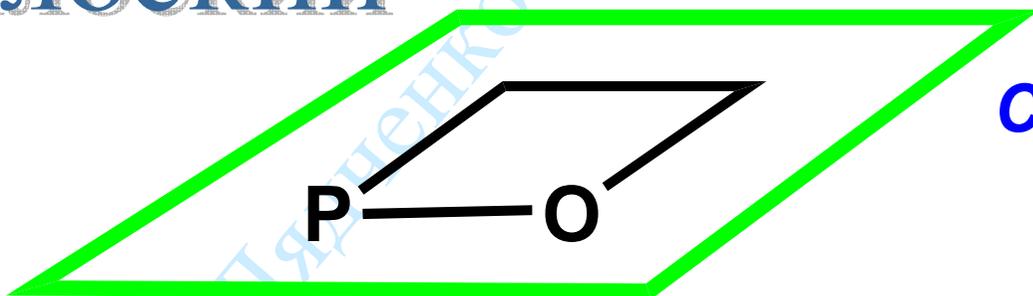
# Геометрия оксафосфетанов

СКЛАДЧАТЫЙ



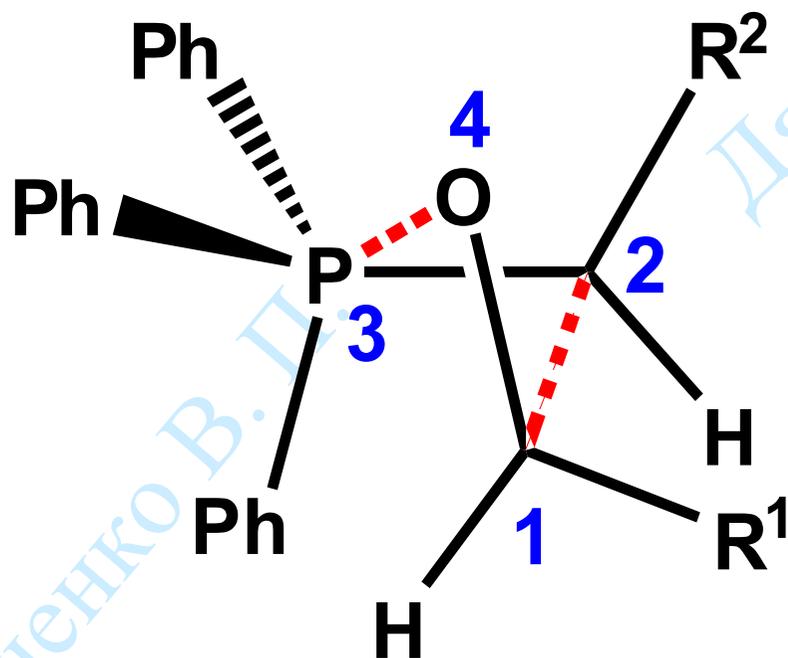
Нестабилизированные  
илиды  
(раннее ПС)

ПЛОСКИЙ



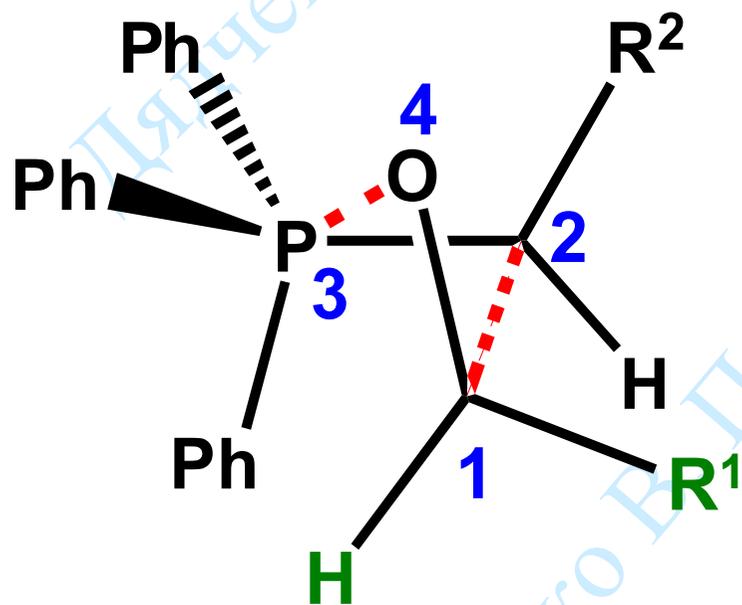
Стабилизированные  
илиды  
(позднее ПС)

*Нестабилизированные илиды:  
выгодное  
цис-переходное состояние*

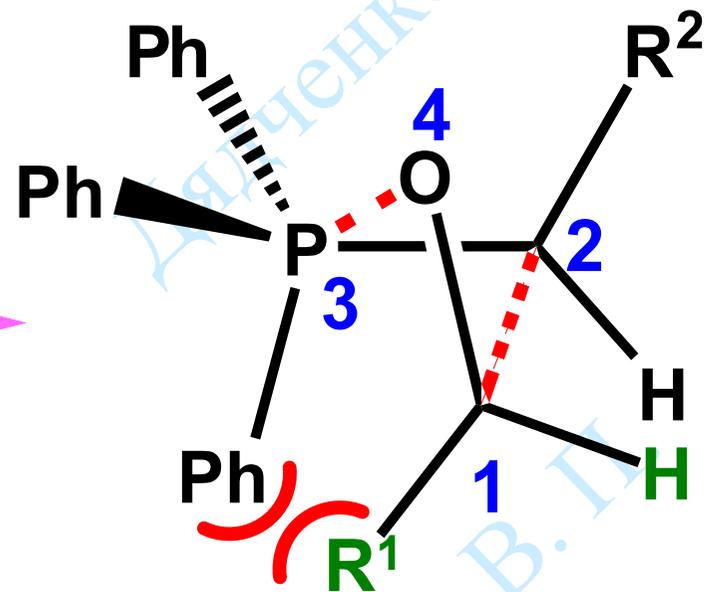


*Окружение атома фосфора  
псевдо-тетраэдрическое*

*Нестабилизированные илиды:  
перемена местами H и R<sup>1</sup>*

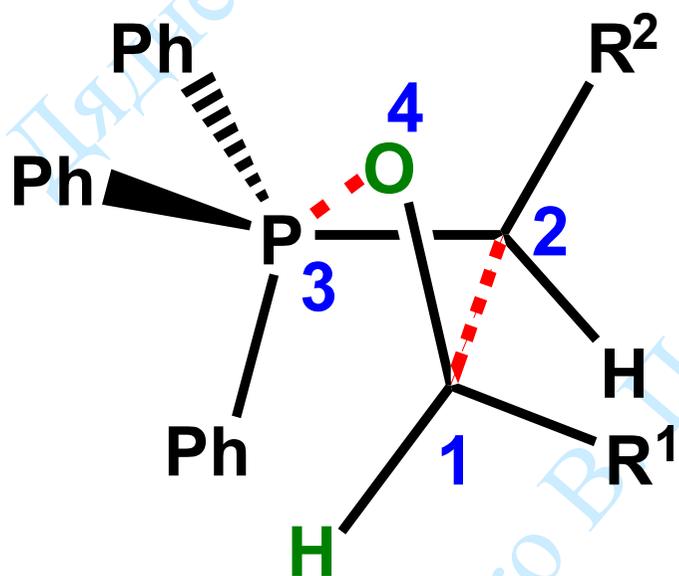


**Выгодное**  
**цис-ПС**

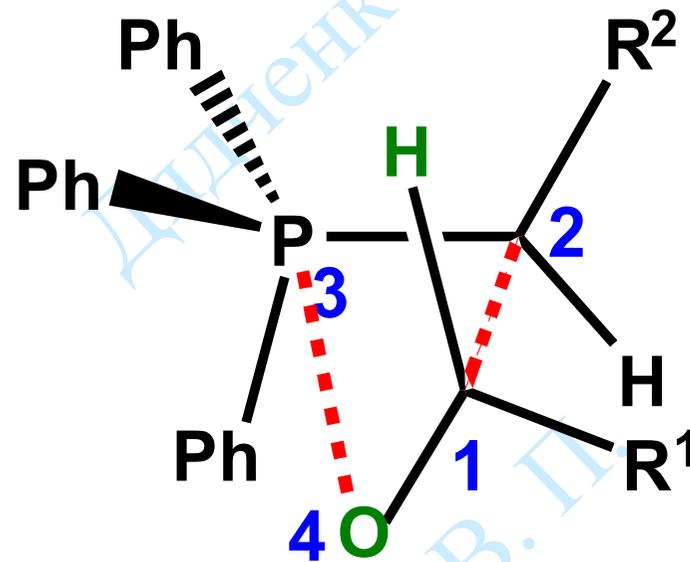


**Невыгодное**  
**транс-ПС**

# Нестабилизированные илиды: перемена местами H и O

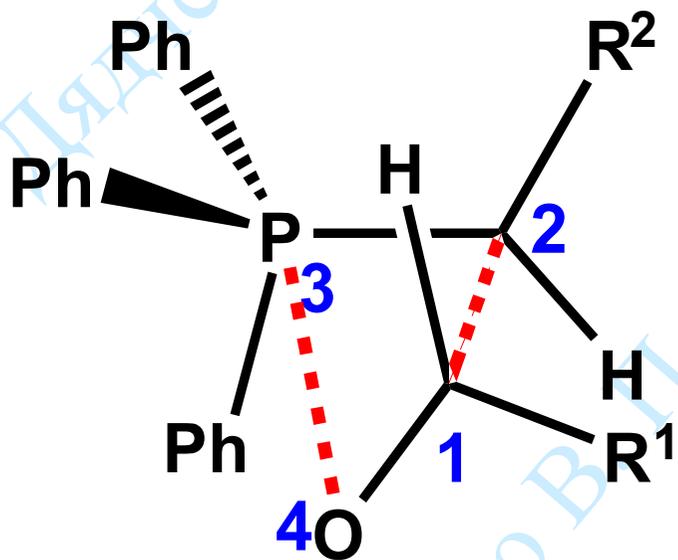


соответствует  
[2+2]-цикло-  
присоединению  
**цис-ПС**

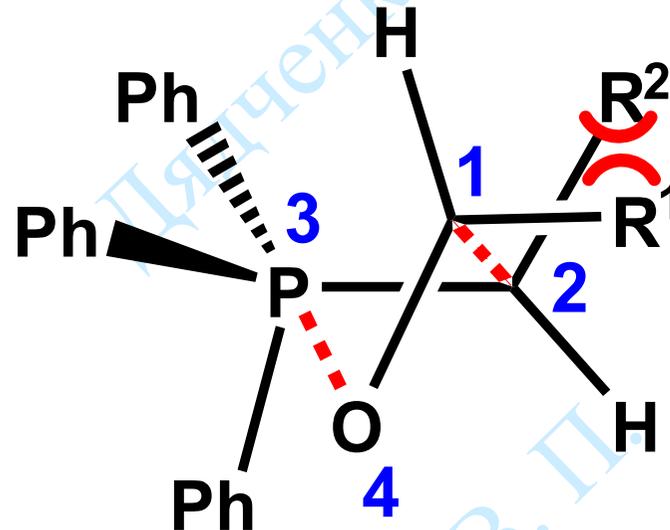


не соответствует  
[2+2]-цикло-  
присоединению  
**транс-ПС**

# Нестабилизированные илиды: невыгодное транс-переходное состояние

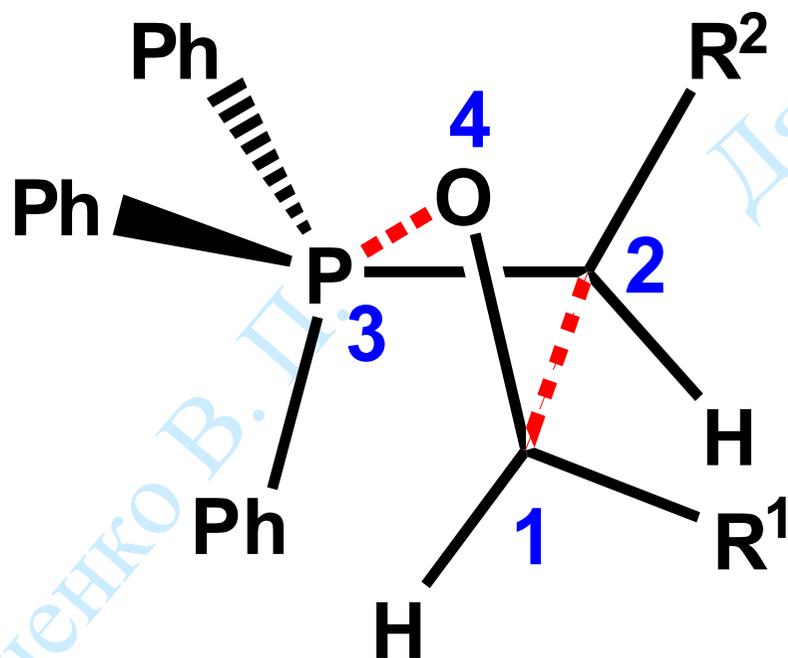


не соответствует  
[2+2]-цикло-  
присоединению



соответствует  
[2+2]-цикло-  
присоединению,  
**НО НЕВЫГОДНО**

*Нестабилизированные илиды:  
выгодное  
цис-переходное состояние*

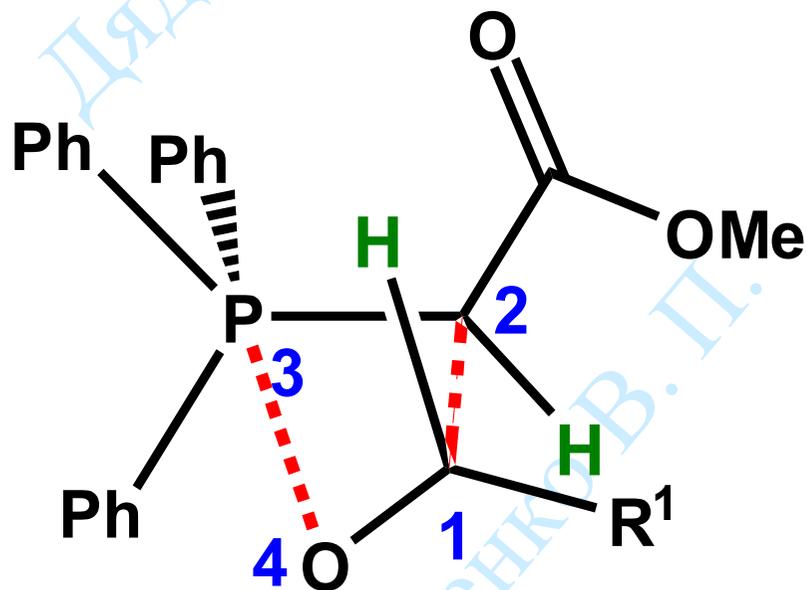


**Окружение атома фосфора  
псевдо-тетраэдрическое**

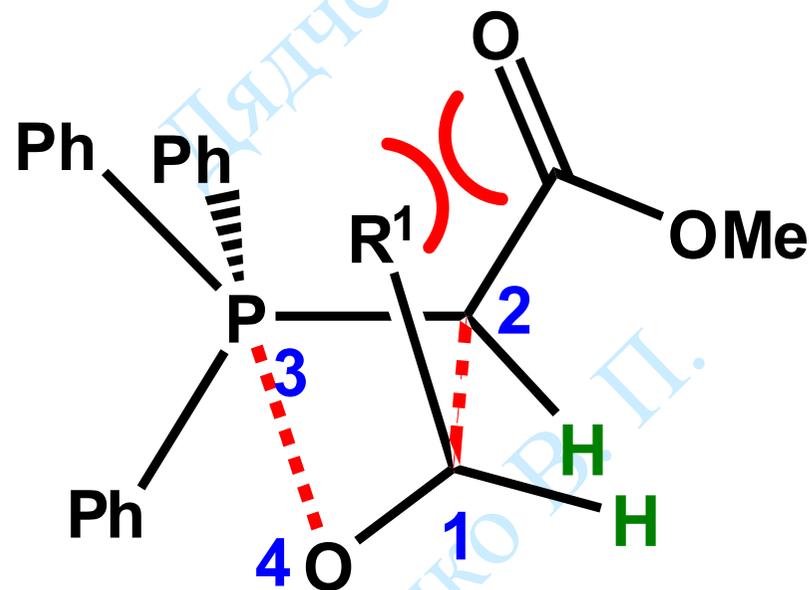
*Стабилизированные илиды:  
позднее переходное состояние*

**Окружение атома фосфора:**

**тригональная бипирамида**



**Выгодное  
транс-ПС**



**Невыгодное  
цис-ПС**

Реакцию Виттига проводят

*с альдегидами*

*или*

*с симметричными кетонами.*

Влияние солей лития  
на стереохимию реакции альдегидов  
с нестабилизированными илидами

В отсутствие солей лития –

**цис**-алкен.

В присутствии солей лития –

**транс**-алкен.