

Лекция 9

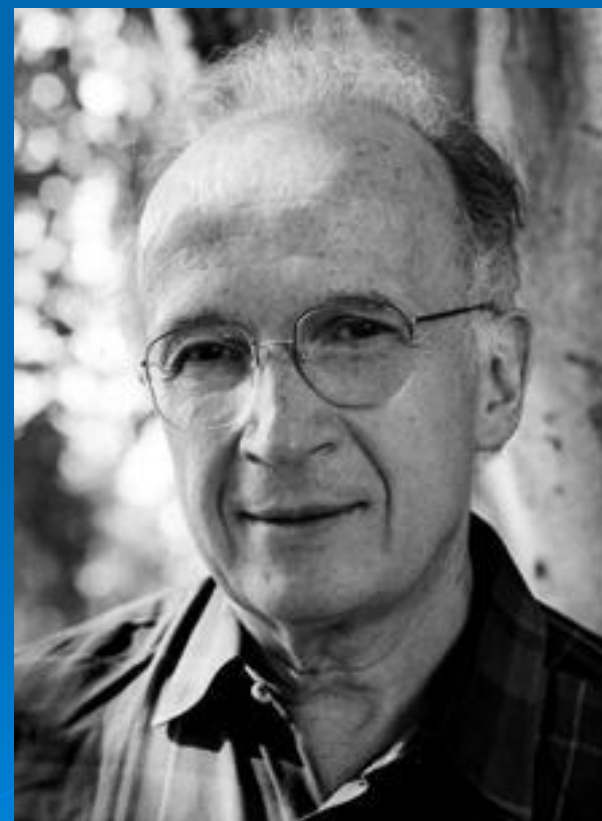
Реакционная способность химических соединений



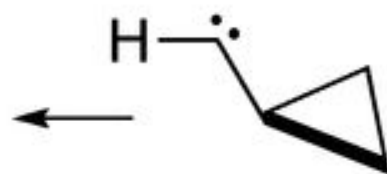
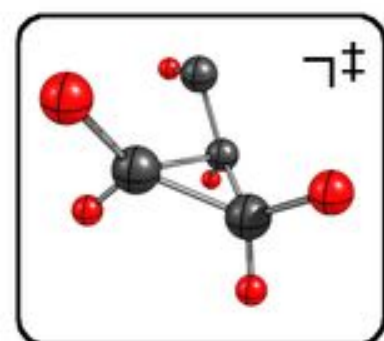
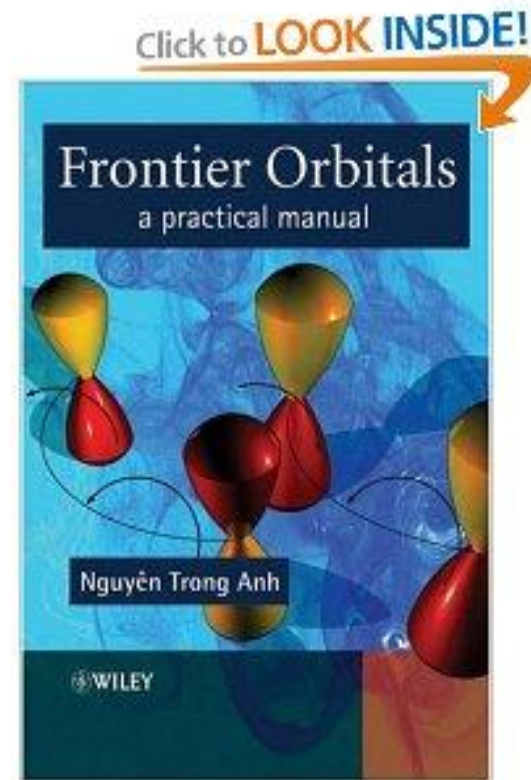
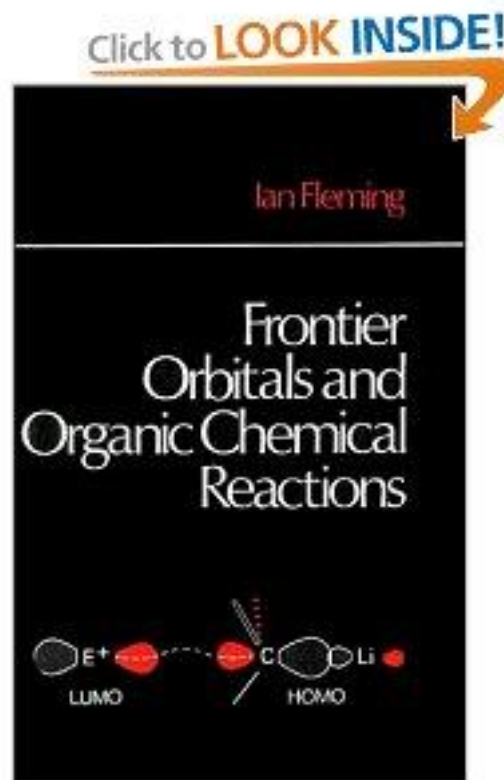
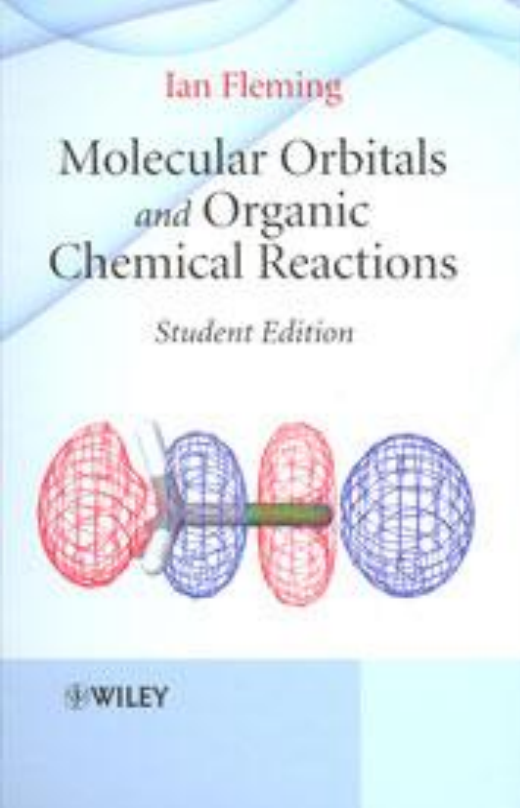
**Sir Christopher (Kelk)
Ingold 1893-1970**



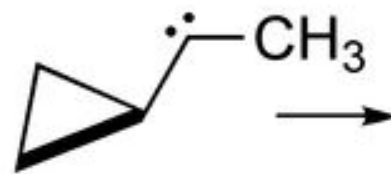
Kenichi Fukui



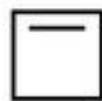
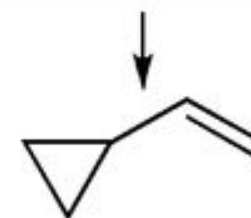
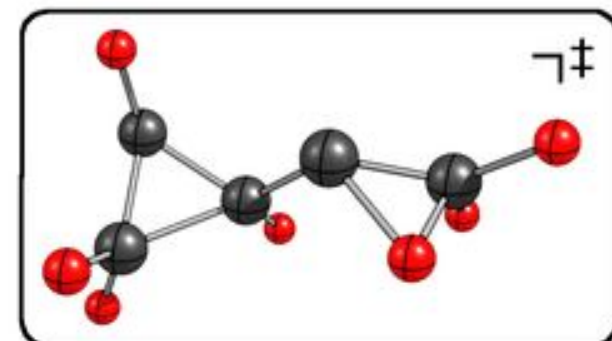
Roald Hoffmann



C-tunneling



H-tunneling

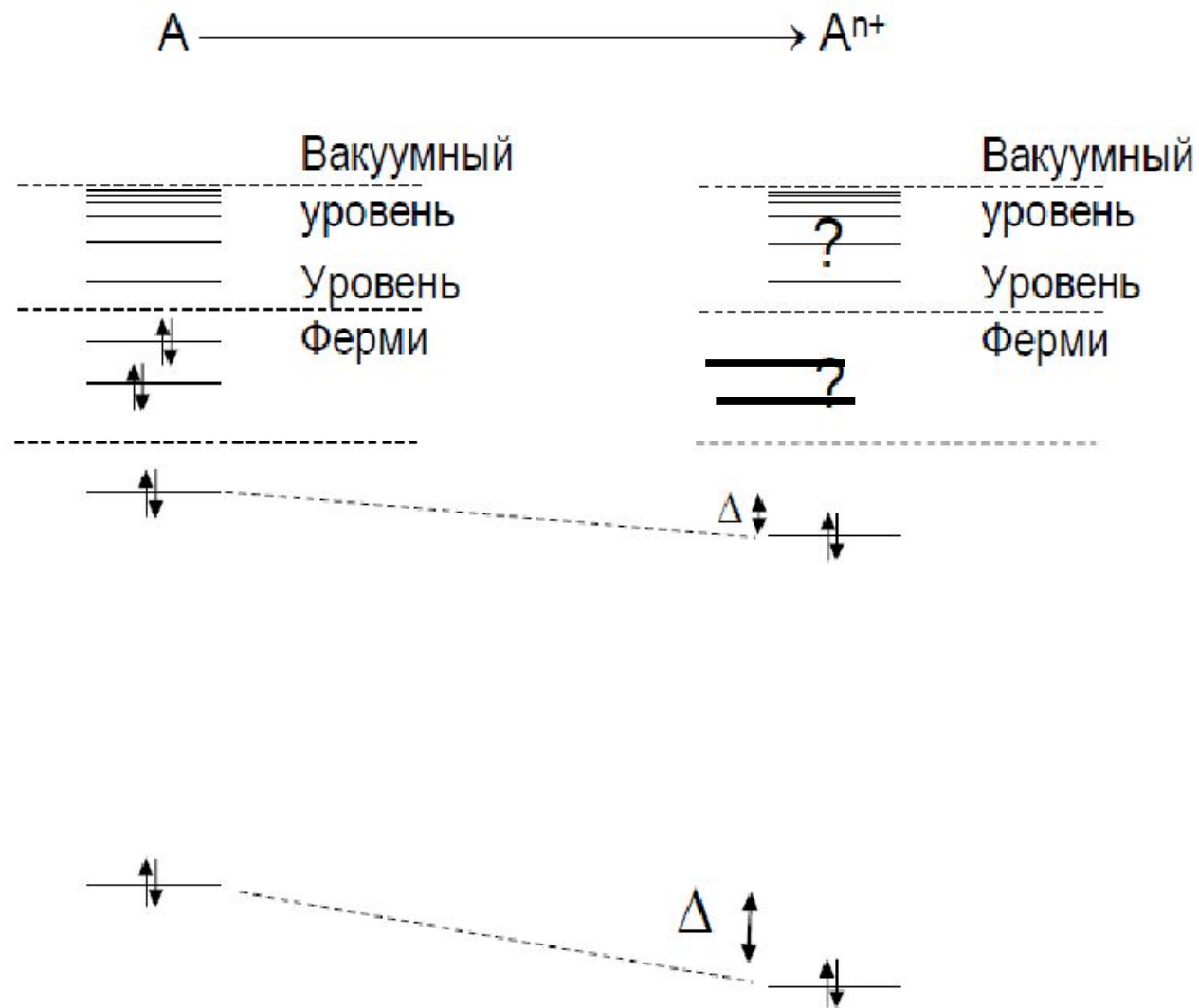


Электронные уровни атома

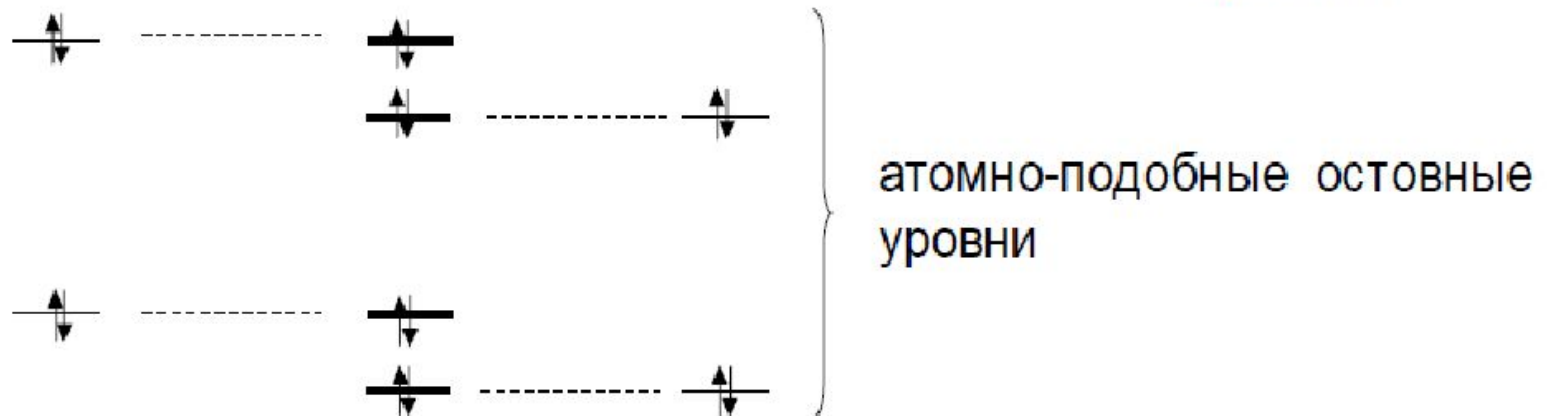
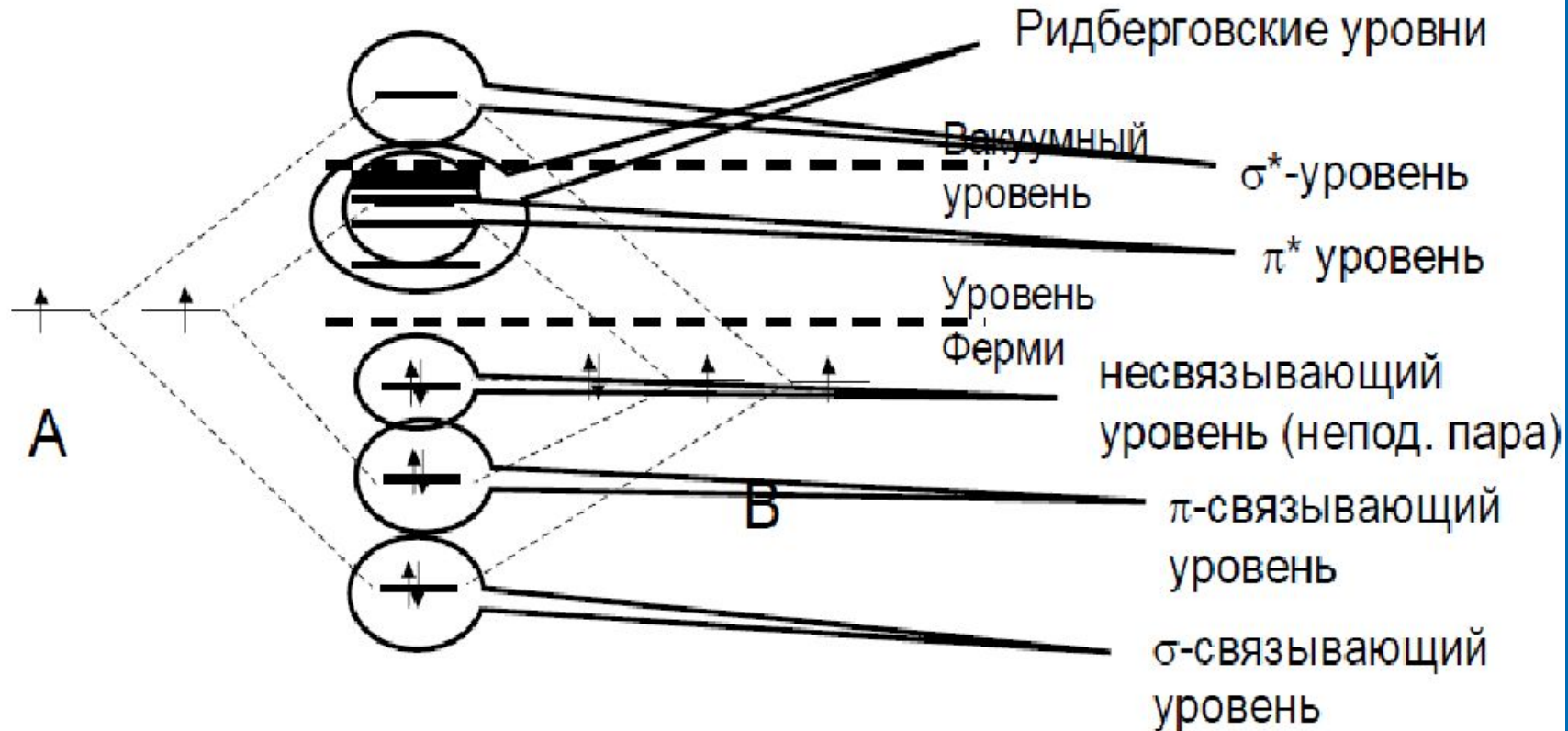
O (атом кислорода)



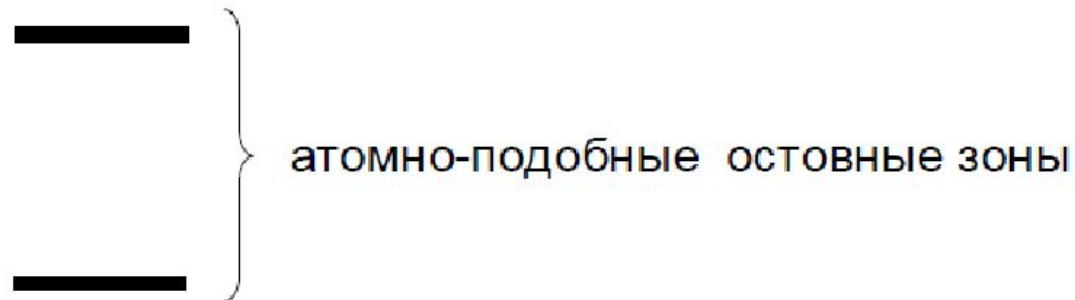
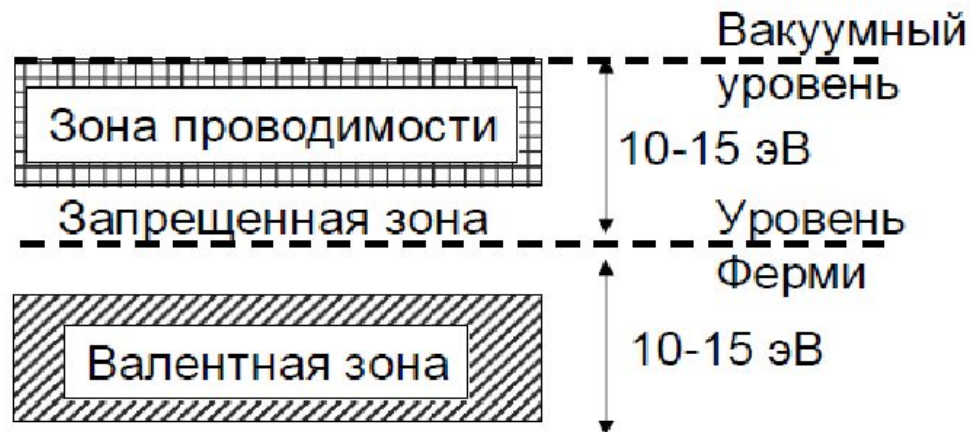
Изменение электронных уровней атома при образовании хим. связей



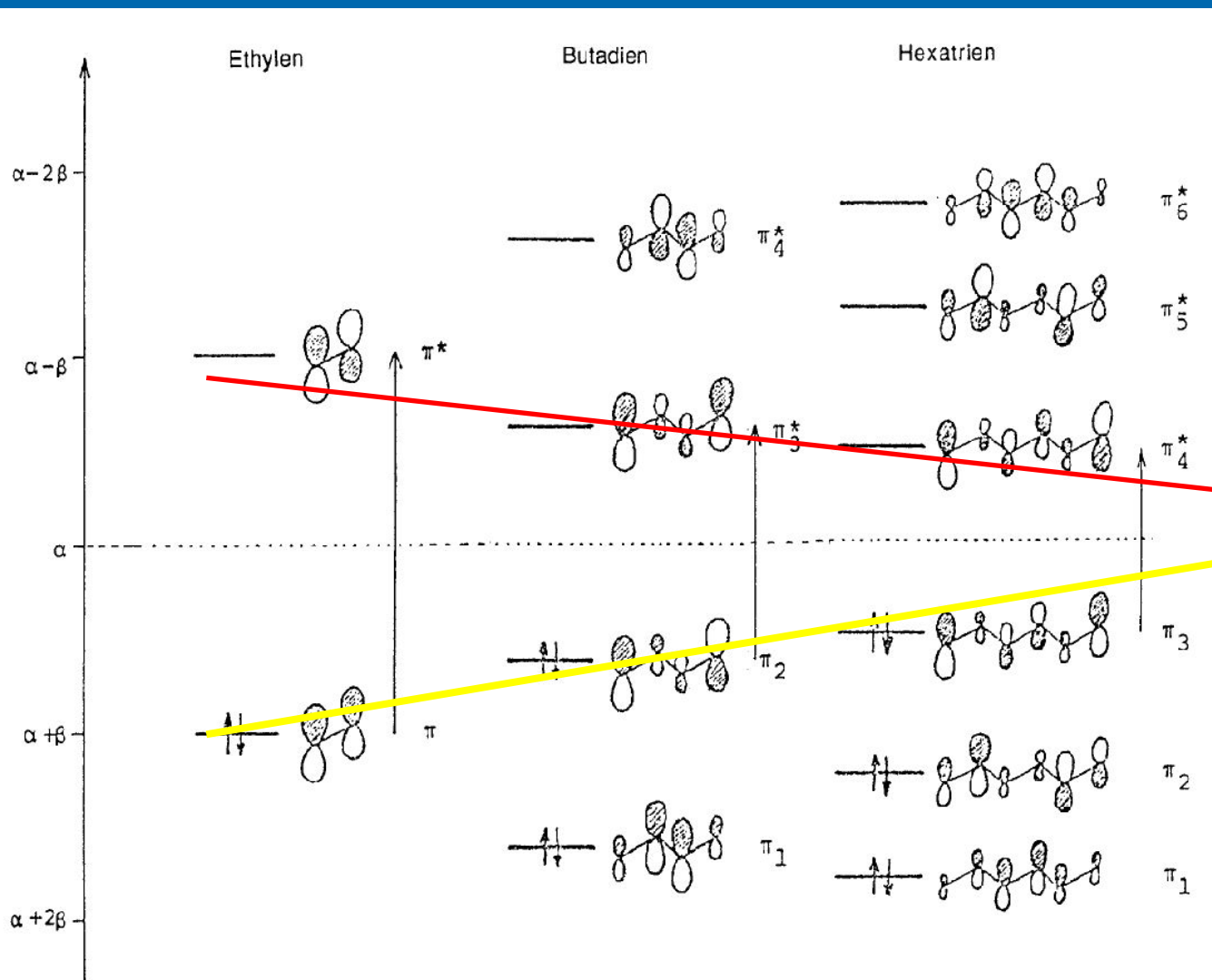
Молекулярные орбитали



Электронные зоны



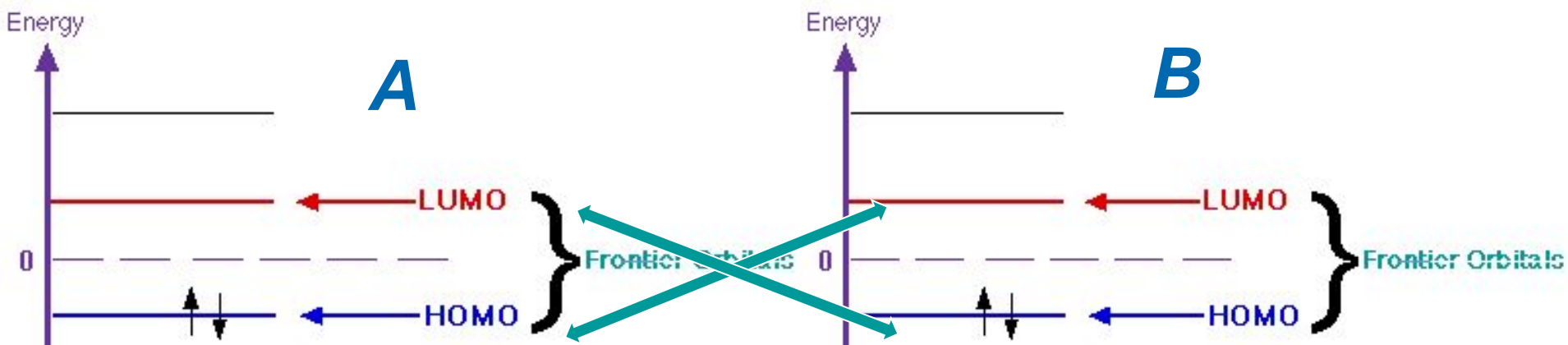
Электронные зоны «органических» металлов



полупроводники

Органические металлы

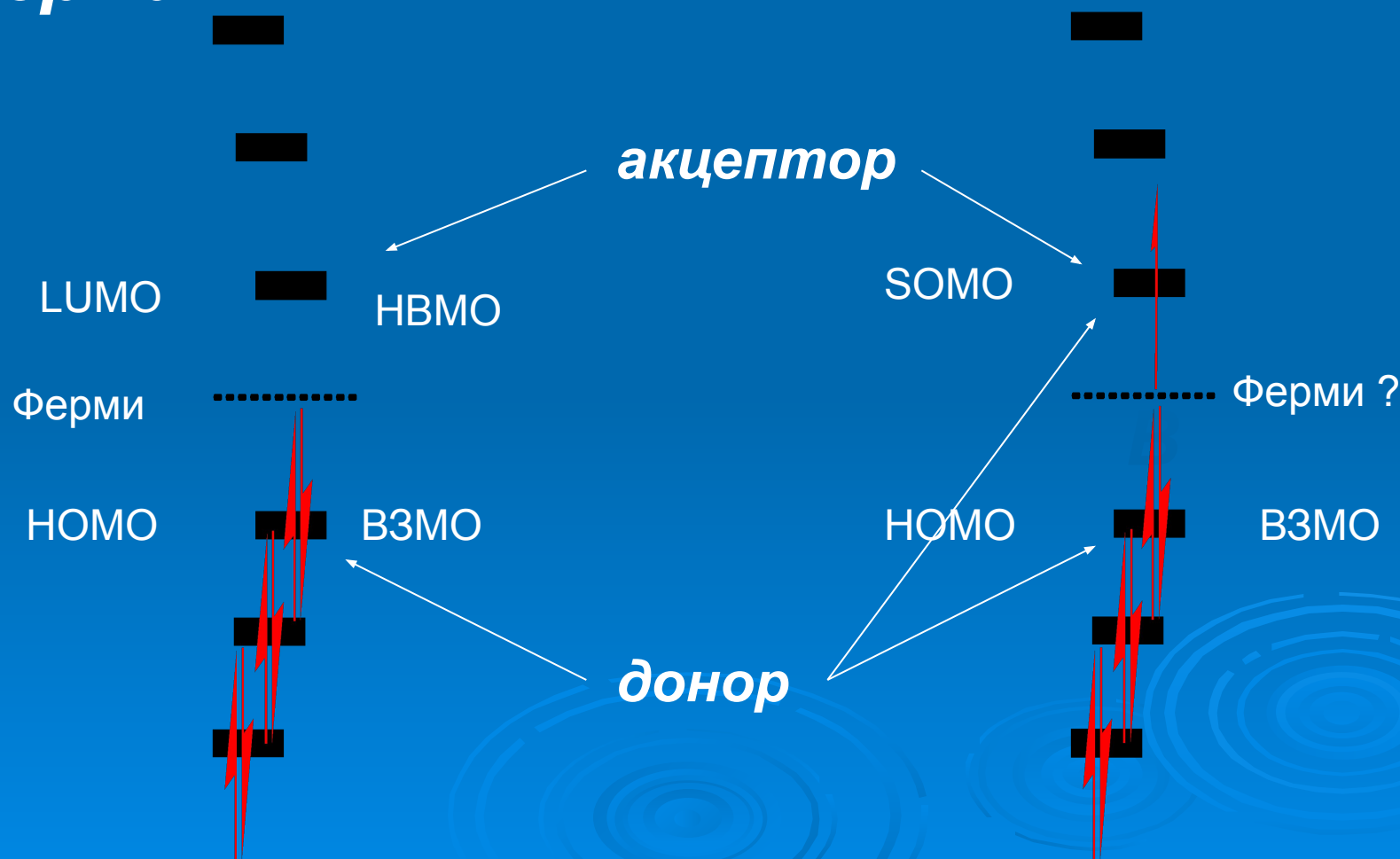
Реакция характеризуется взаимным переносом электронной плотности от одной молекулы (атома) к другой молекуле (атому)



В случае только *«одностороннего»* переноса электронной плотности, говорят о

донорно – акцепторном взаимодействии

Реакционная способность определяется подвижностью электронов по орбиталям и в основном расположены в области **уровня Ферми**



Свойства валентных электронных уровней (10 – 15 эВ ниже *уровня Ферми*) и вакантных электронных уровней (10 – 15 эВ выше *уровня Ферми*) определяют большинство практически важных свойств атомов, молекул и веществ –

- **реакционная способность,**
- **электрофизические свойства,**
- **магнитные свойства,**
- **окраска и т.д.**

Очевидно,

что реакционная способность молекул
зависит от расположения (т.е. энергии)

МО



*надо только освободить молекулу,
«отпустить» привязь*

энергию переходов между МО можно оценить по спектральным данным

- Для основного состояния – самая стабильная электронная конфигурация
- Фотоны UV, VIS и ИК области возбуждают молекулу

High energy UV, X-ray photons may cause e-emission (ionization)

IR photons have much less energy, vibrate molecules

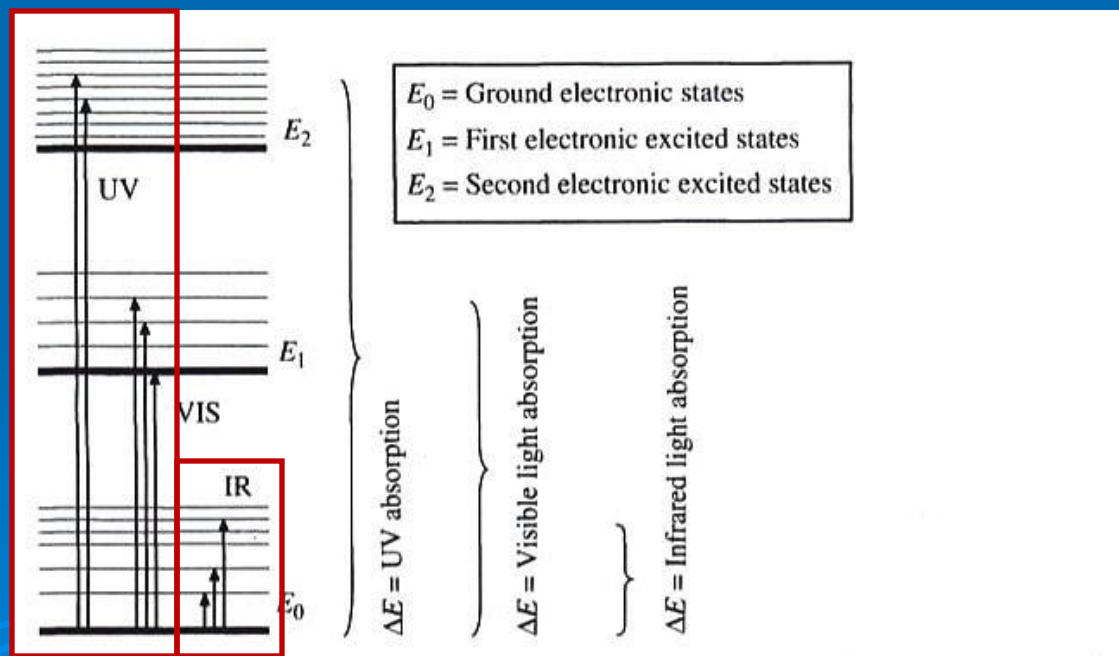
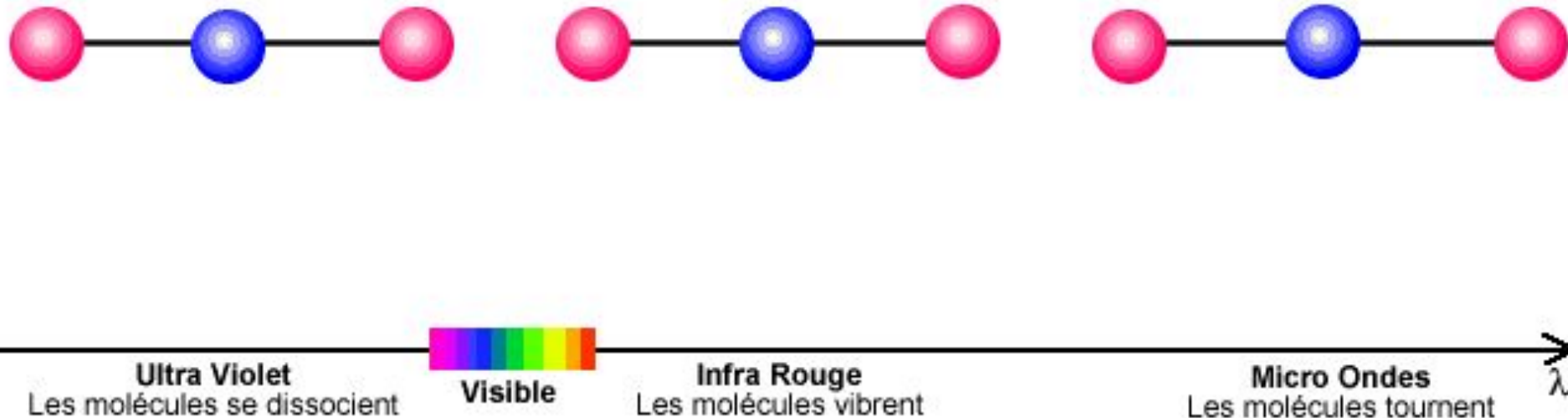
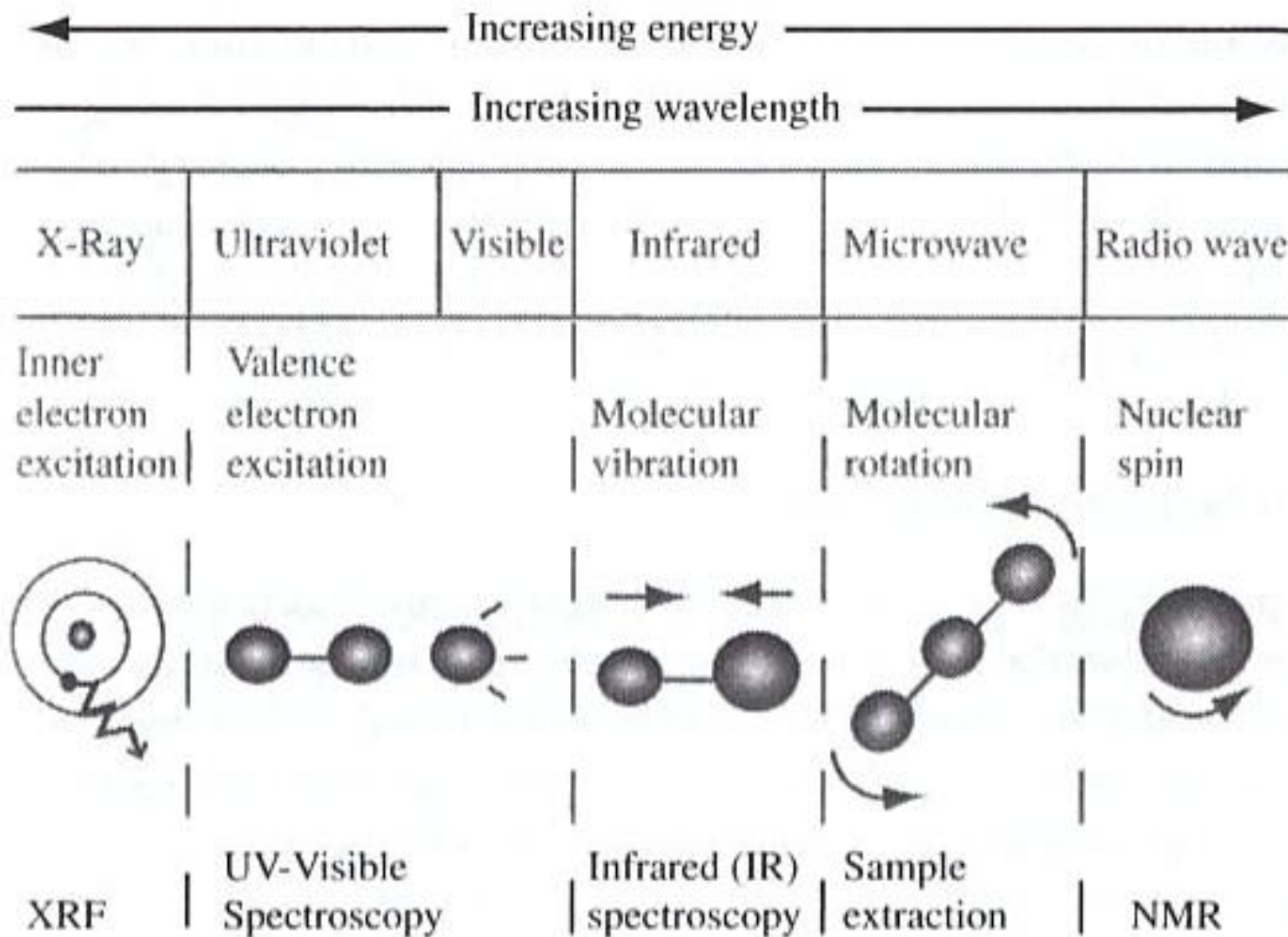


Figure 8.2 Energy levels in a molecule and three types of absorption spectrometry. ΔE is the radiation absorbed by a molecule

UV-Visible + IR Spectroscopic Methods

Introduction to the Principles of Spectroscopy





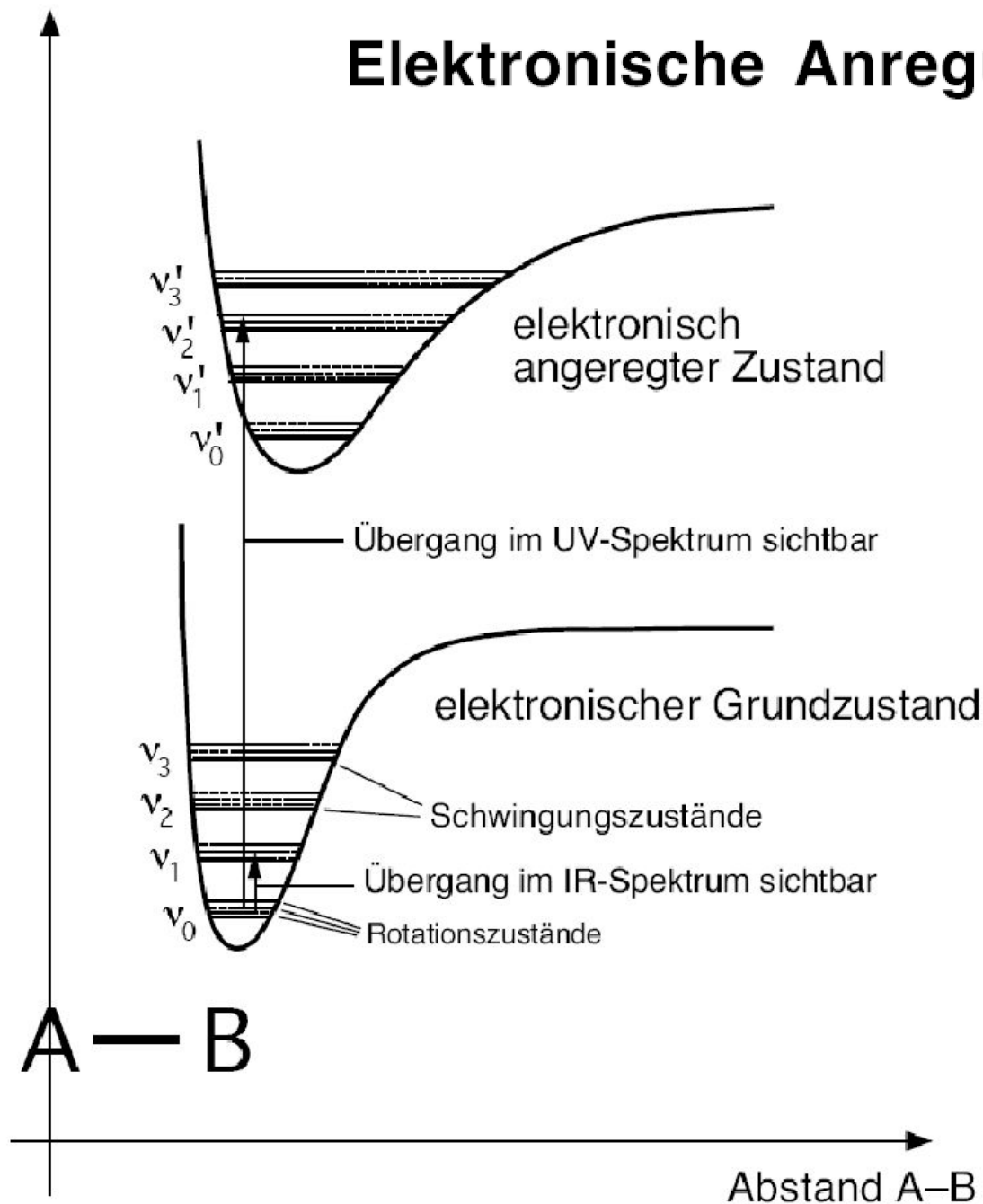
Ionization occurs under high energy UV radiation

MW least energetic, does not vibrate

Figure 8.3 Molecular responses to radiations of various wavelength ranges (not to scale)

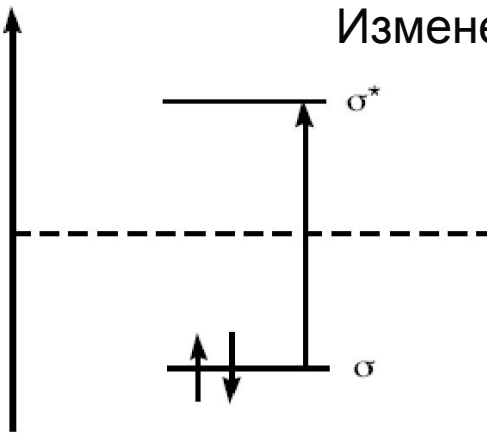
Energie

Elektronische Anregung



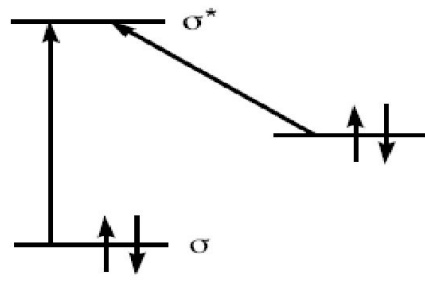
Энергия системы
=
E(электронная)+
E(колебательная)
E(вращательная)

E ↑ **Изменение E (электронная)**



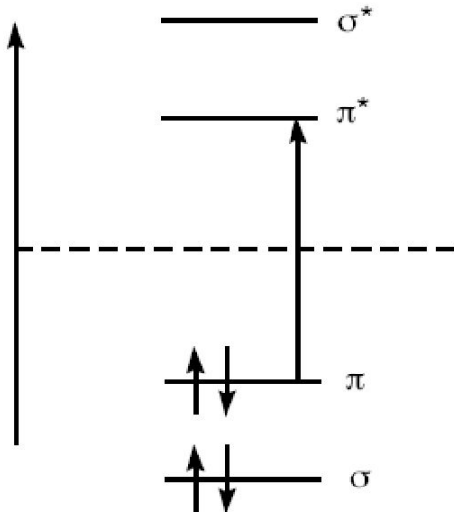
$\sigma \rightarrow \sigma^*$ -Übergang : z.B. CH4 122 nm
z.B. CH3-CH3 135 nm

E ↑



$n \rightarrow \sigma^*$ -Übergang : z.B. CH3-O-H 177 nm
z.B. CH3-O-CH3 184 nm

E ↑

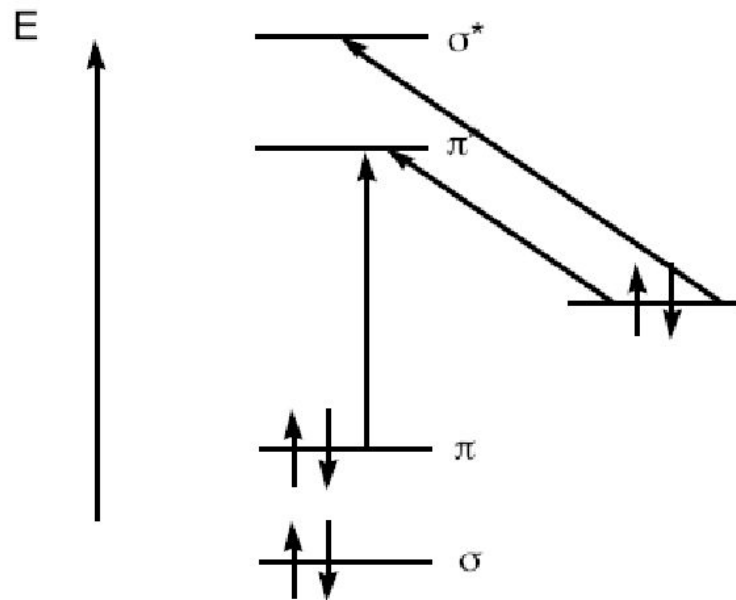


$\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang

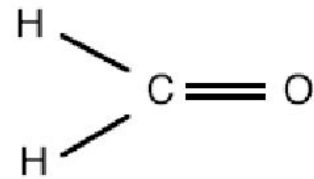
	λ_{\max} [nm]	ϵ_{\max}
z.B. <chem>CH2=CH2</chem>	163	15'000
<chem>(CH3)2C=C(CH3)2</chem>	197	11'000

Изменение E (электронная)

Hypothetische Carbonylgruppe $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}'$



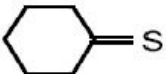
z.B.



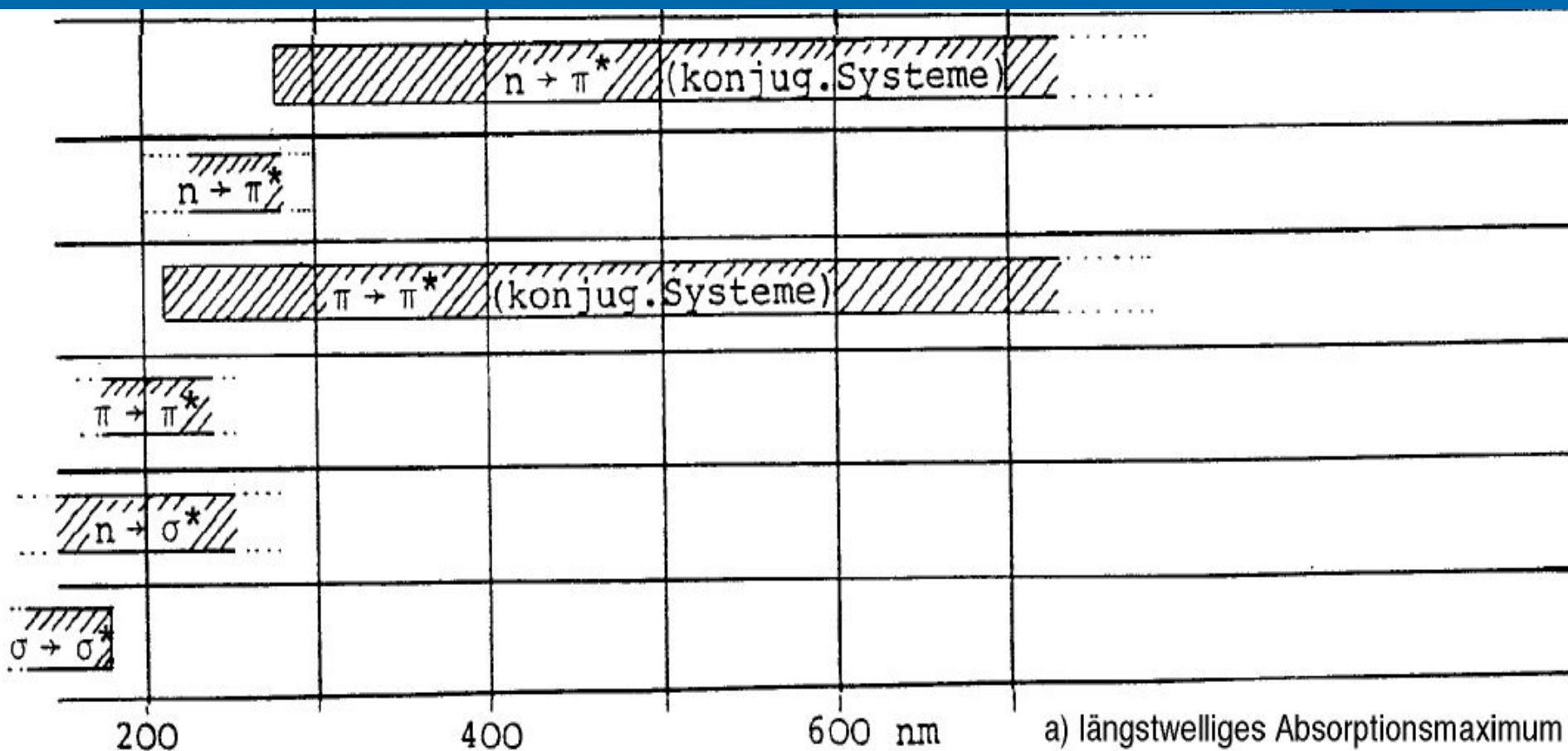
- $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang: 304 nm ($\epsilon = 18$)
- $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang: 208 nm
- $n \rightarrow \sigma^*$ -Übergang: vermutlich um 180 nm

4.4.2. UV-Absorption einfacher Chromophore

Chromophor	Verbindung	Übergang	λ_{\max} [nm]	ϵ_{\max}	Lösungsmittel
C-C	CH ₃ -CH ₃	$\sigma \rightarrow \sigma^*$	135	stark	Gas
C-H	CH ₄	$\sigma \rightarrow \sigma^*$	122	stark	Gas
C-O	CH ₃ -OH	$n \rightarrow \sigma^*$	177	200	Hexan
	CH ₃ -O-CH ₃	$n \rightarrow \sigma^*$	184	2500	Gas
C-N	(C ₂ H ₅) ₂ NH	$n \rightarrow \sigma^*$	193	2500	Hexan
	(CH ₃) ₃ N	$n \rightarrow \sigma^*$	199	4000	Hexan
C-S	CH ₃ SH	$n \rightarrow \sigma^*$	195	1800	Gas
		$n \rightarrow \sigma^*$	235	180	Gas
	C ₂ H ₅ -S-C ₂ H ₅	$n \rightarrow \sigma^*$	194	4500	Gas
		$n \rightarrow \sigma^*$	225	1800	Gas
S-S	C ₂ H ₅ -S-S-C ₂ H ₅	$n \rightarrow \sigma^*$	194	5500	Hexan
		$n \rightarrow \sigma^*$	250	380	
C-Cl	CH ₃ Cl	$n \rightarrow \sigma^*$	173	200	Hexan
C-Br	n-C ₃ H ₇ Br	$n \rightarrow \sigma^*$	208	300	Hexan
C-I	CH ₃ I	$n \rightarrow \sigma^*$	259	400	Hexan
C=C	CH ₂ =CH ₂	$\pi \rightarrow \pi^*$	162.5	15000	Heptan
	(CH ₃) ₂ C=C(CH ₃) ₂	$\pi \rightarrow \pi^*$	196.5	11500	Heptan
C=O	(CH ₃) ₂ C=O	$n \rightarrow \sigma^*$	166	16000	Gas
		$\pi \rightarrow \pi^*$	189	900	Hexan
		$n \rightarrow \pi^*$	279	15	Hexan
	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{OH} \end{array}$	$n \rightarrow \pi^*$	200	50	Gas
	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$	$n \rightarrow \pi^*$	210	50	Gas
	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{ONa} \end{array}$	$n \rightarrow \pi^*$	210	150	Wasser
	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{NH}_2 \end{array}$	$n \rightarrow \pi^*$	220	63	Wasser
	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_2 - \text{C} \\ \quad \quad \quad \backslash \\ \quad \quad \quad \text{NH} \\ \quad \quad \quad \parallel \\ \text{CH}_2 - \text{C} \\ \quad \quad \quad \backslash \\ \quad \quad \quad \text{O} \end{array}$	$n \rightarrow \pi^*$	191	15200	Acetonitril

Chromophor	Verbindung	Übergang	λ_{\max} [nm]	ϵ_{\max}	Lösungsmittel
C=N	$\text{H}_2\text{N}-\overset{\text{NH}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$		265	15	Wasser
	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{NOH}$		193	2000	Ethanol
	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{NONa}$		265	200	Ethanol
N=N	$\text{CH}_3-\text{N}=\text{N}-\text{CH}_3$	$n \rightarrow \pi^*$	340	16	Ethanol
N=O	$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{NO}$	$n \rightarrow \pi^*$	300	100	Ether
	$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{NO}_2$		665	20	
	$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{-O-NO}$		276	27	Ethanol
	$\text{C}_2\text{H}_5\text{-O-NO}_2$		218	1050	
			313-384	20-40	Ethanol
			260	15	Ethanol
C=S	$\text{CH}_3-\overset{\text{S}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$		460	schwach	
			495	schwach	Ethanol
C=C	$\text{HC}=\text{CH}$		173	6000	Gas
	$n\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{-C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$		177.5	10000	Hexan
			196	2000	
			222.5	160	
C≡N	$\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{N}$		<190		
X=C=Y	$\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$		170	4000	
	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}=\text{C}=\text{O}$		227	630	
			227	360	
			375	20	
	$\text{C}_2\text{H}_5\text{-N}=\text{C}=\text{N}-\text{C}_2\text{H}_5$		230	4000	
			270	25	
	$\text{C}_2\text{H}_5\text{-N}=\text{C}=\text{S}$		250	1200	Hexan

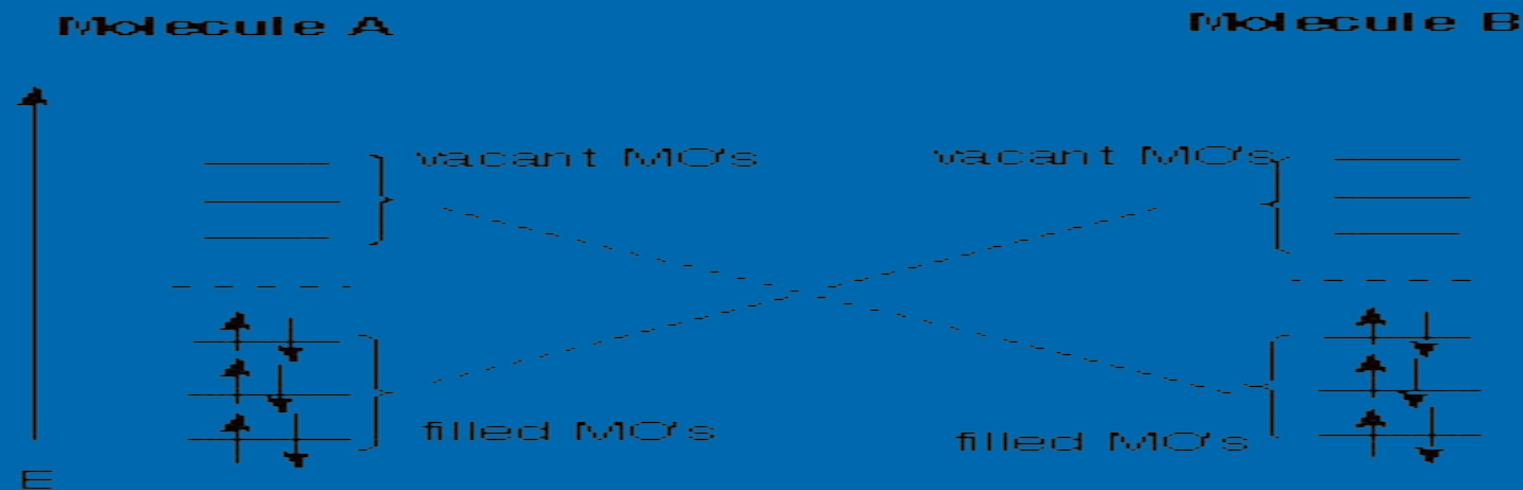
Изменение E (электронная)



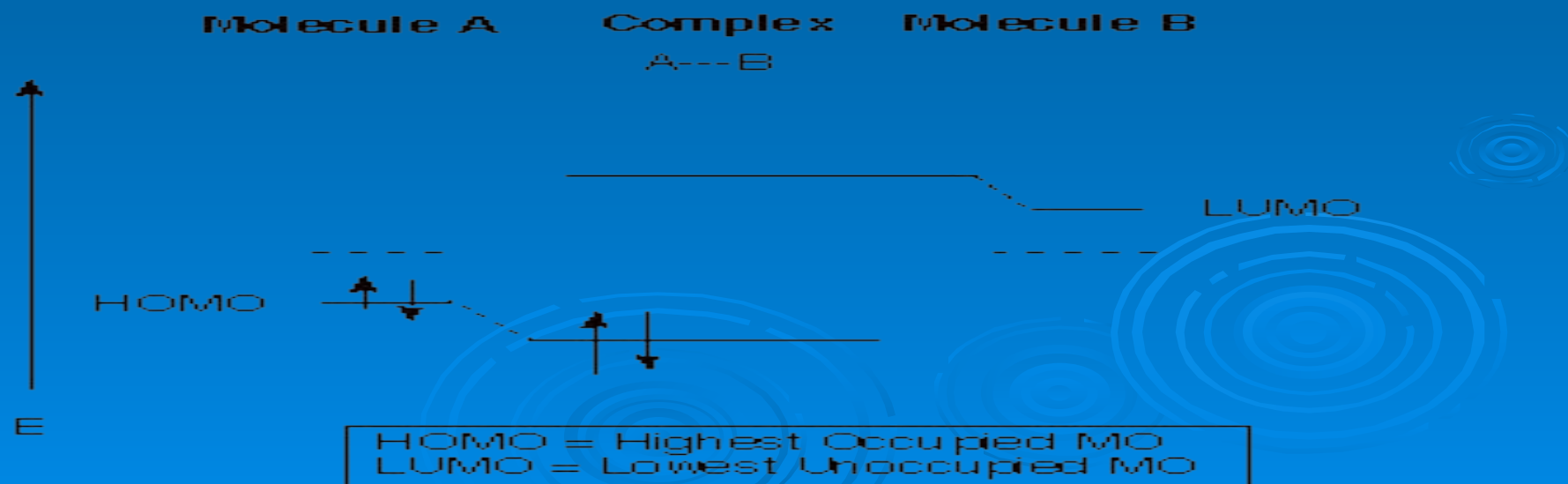
$$E = h\nu$$

Евращ = $(v_1 + \frac{1}{2}) h\nu$ mit $v = 0, 1, 2, \dots$

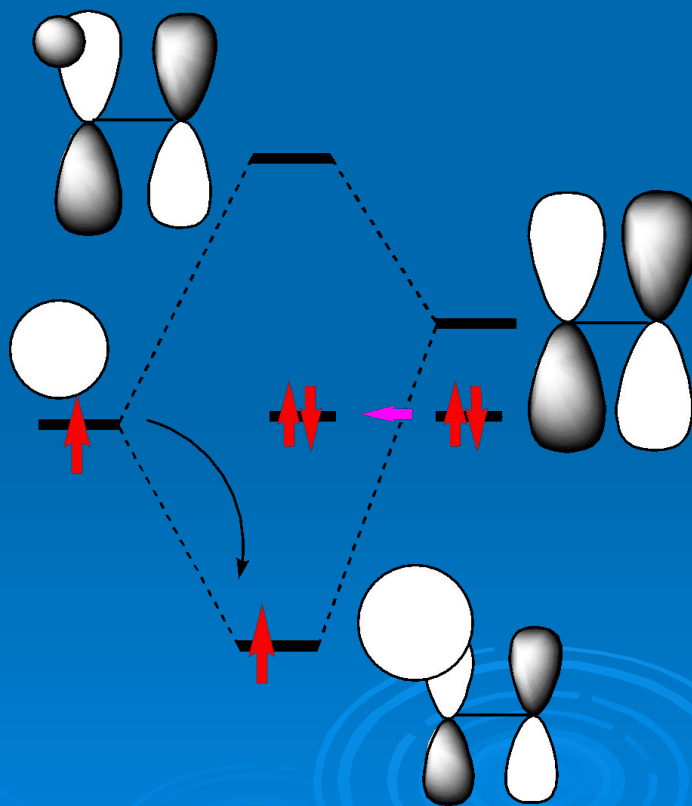
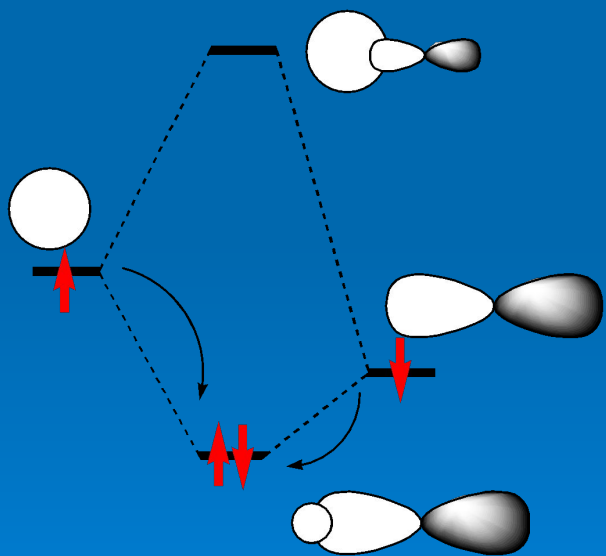
Еколеб = $(v_2 + \frac{1}{2}) h\nu$ mit $v = 0, 1, 2, \dots$



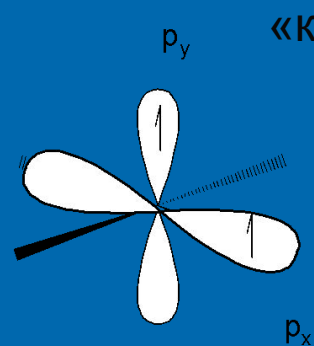
Filled MO's interact with **vacant MO's** to give complex MO's in which the stabilized complex MO has two electrons; consider as one example, the interaction of the highest energy filled MO of **A** with the lowest energy vacant MO of **B**:



некоторые примеры протекания реакций без изменения структуры МО

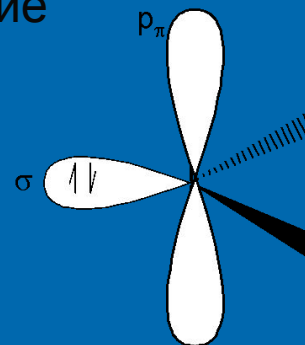
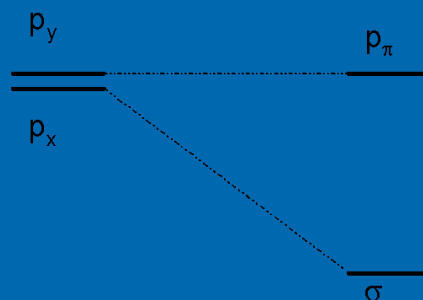


Метилен (карбен) как реакционная частица



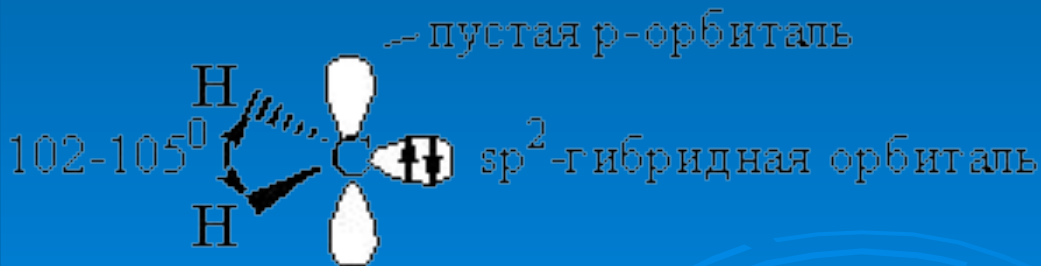
Triplet
sp-hybridized

«классическое» представление

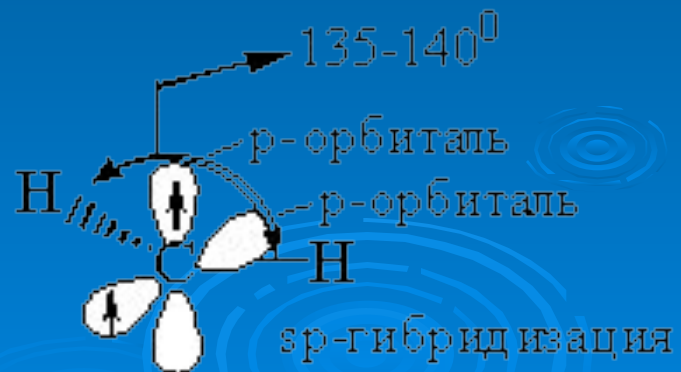


Singlet
sp²-hybridized

экспериментальные данные

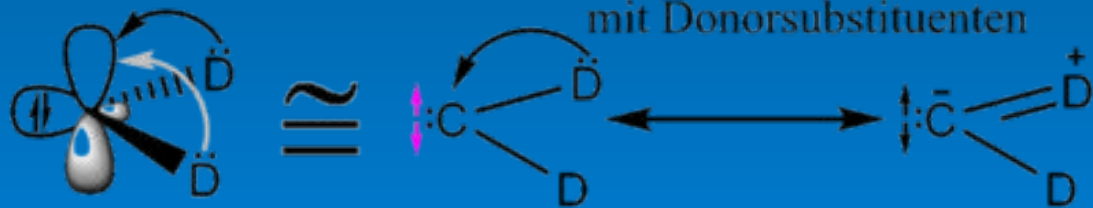
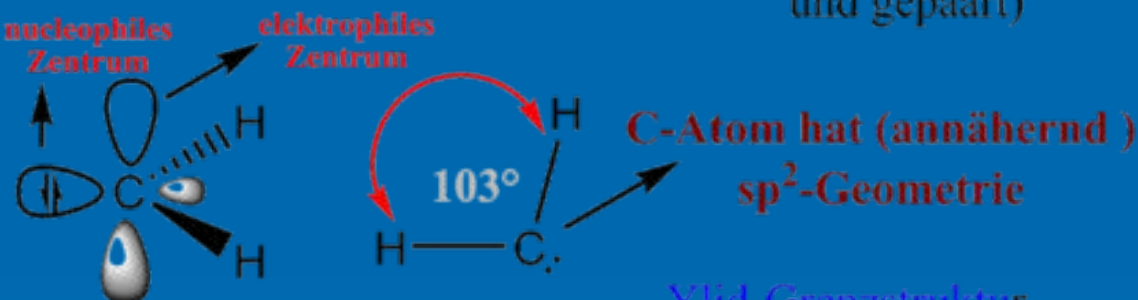
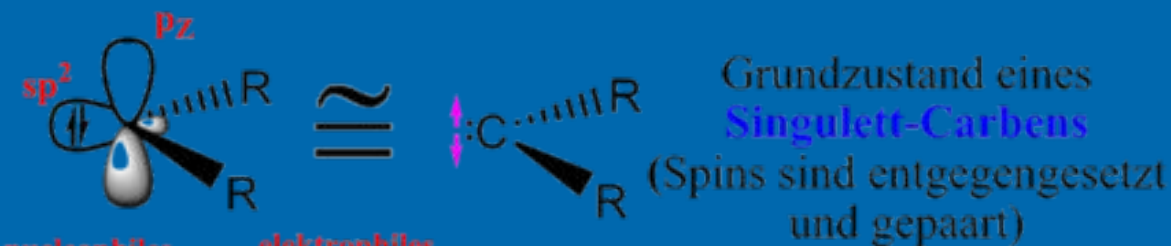


синглетный метилен
(углерод sp²-гибриден)



триплетный метилен
(углерод sp-гибриден)

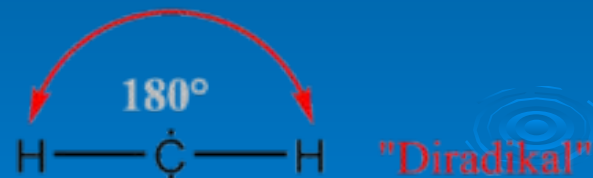
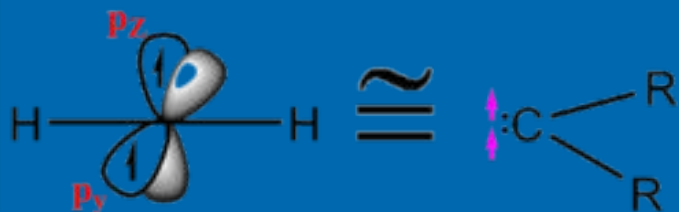
Метилен (карбен) как реакционная частица



"Push-pull"-Stabilisierung durch Donor- und Akzeptorsubstituenten

Merke:
 Die Addition von Singulett-Carbenen verläuft konzertiert und stereospezifisch!

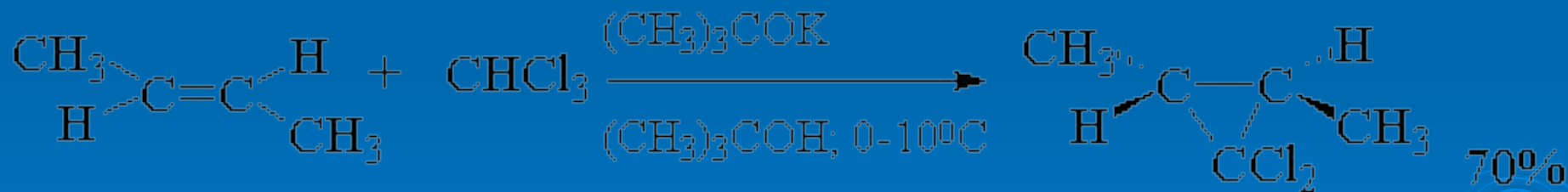
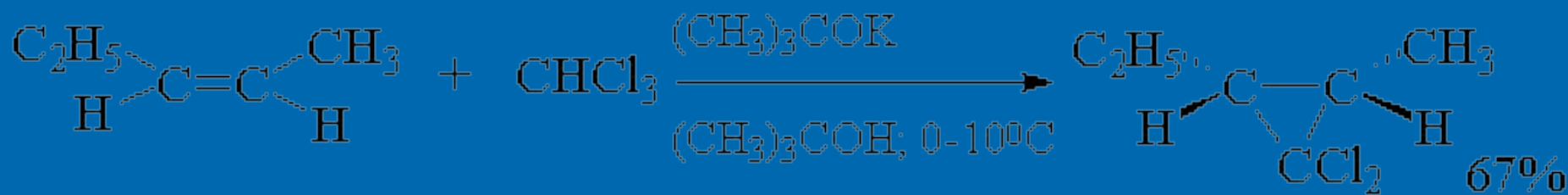
Zustand eines **Triplett-Carbens**
 (Spins sind ungepaart und parallel)



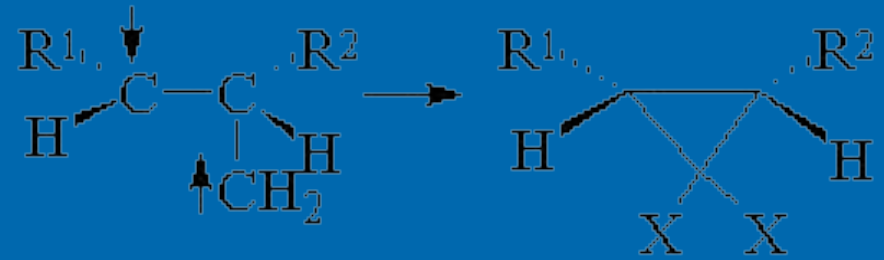
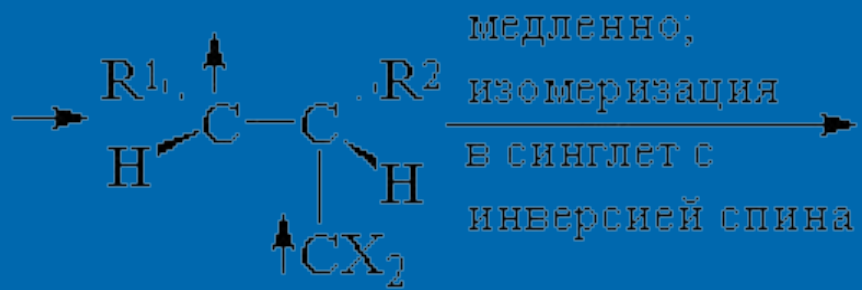
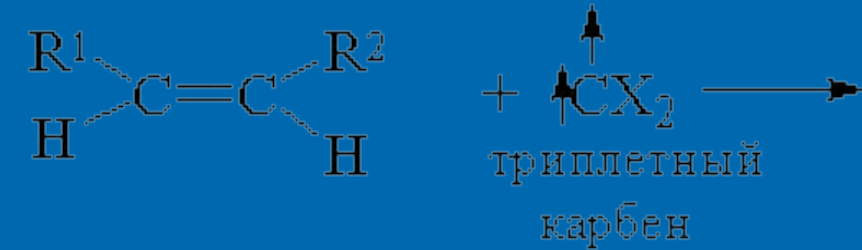
C-Atom hat sp-Geometrie

Merke:
 Die Addition von Triplet-Carbennen verläuft nicht konzertiert (sondern stufenweise) und ist nicht stereospezifisch!

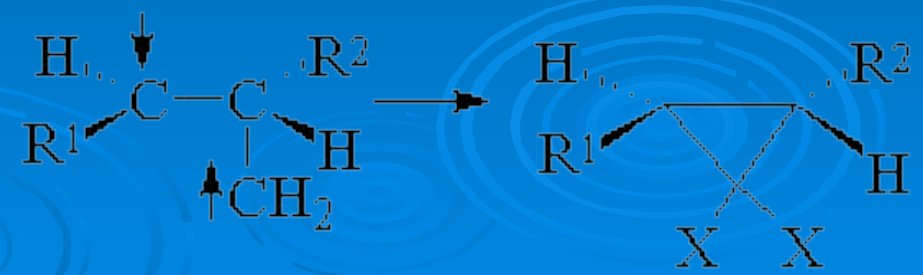
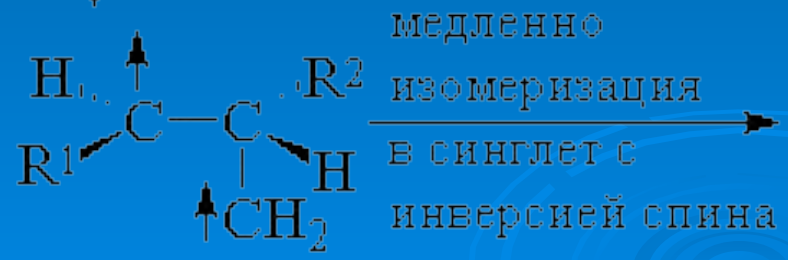
Присоединение синглетной формы карбена по двойной связи происходит, строго стереоспецифично.

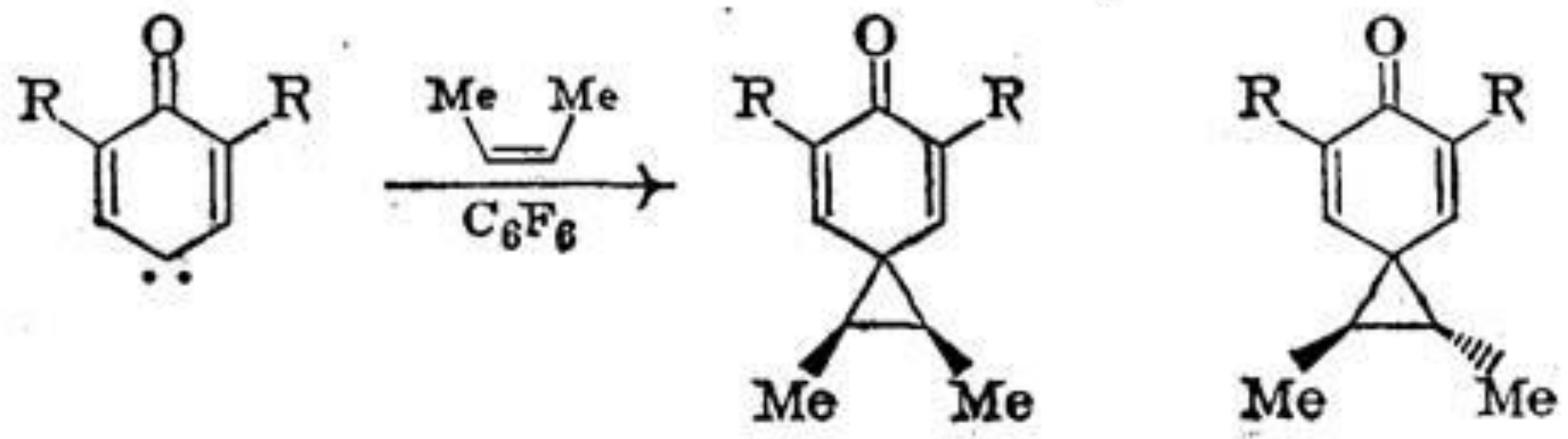
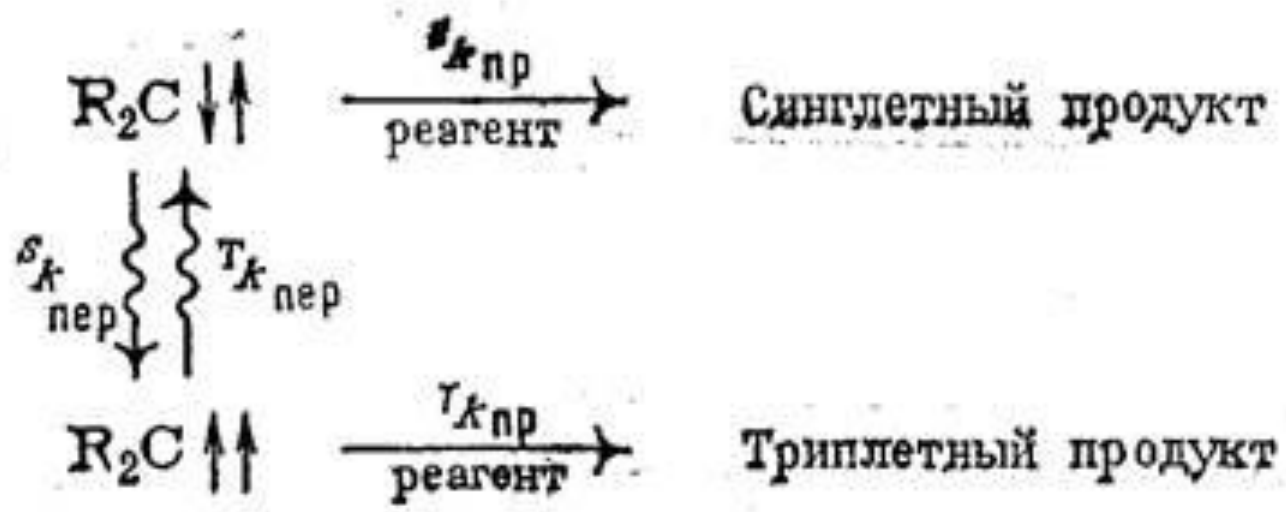


Присоединение триплетной формы карбена по двойной связи происходит, не стереоспецифично.



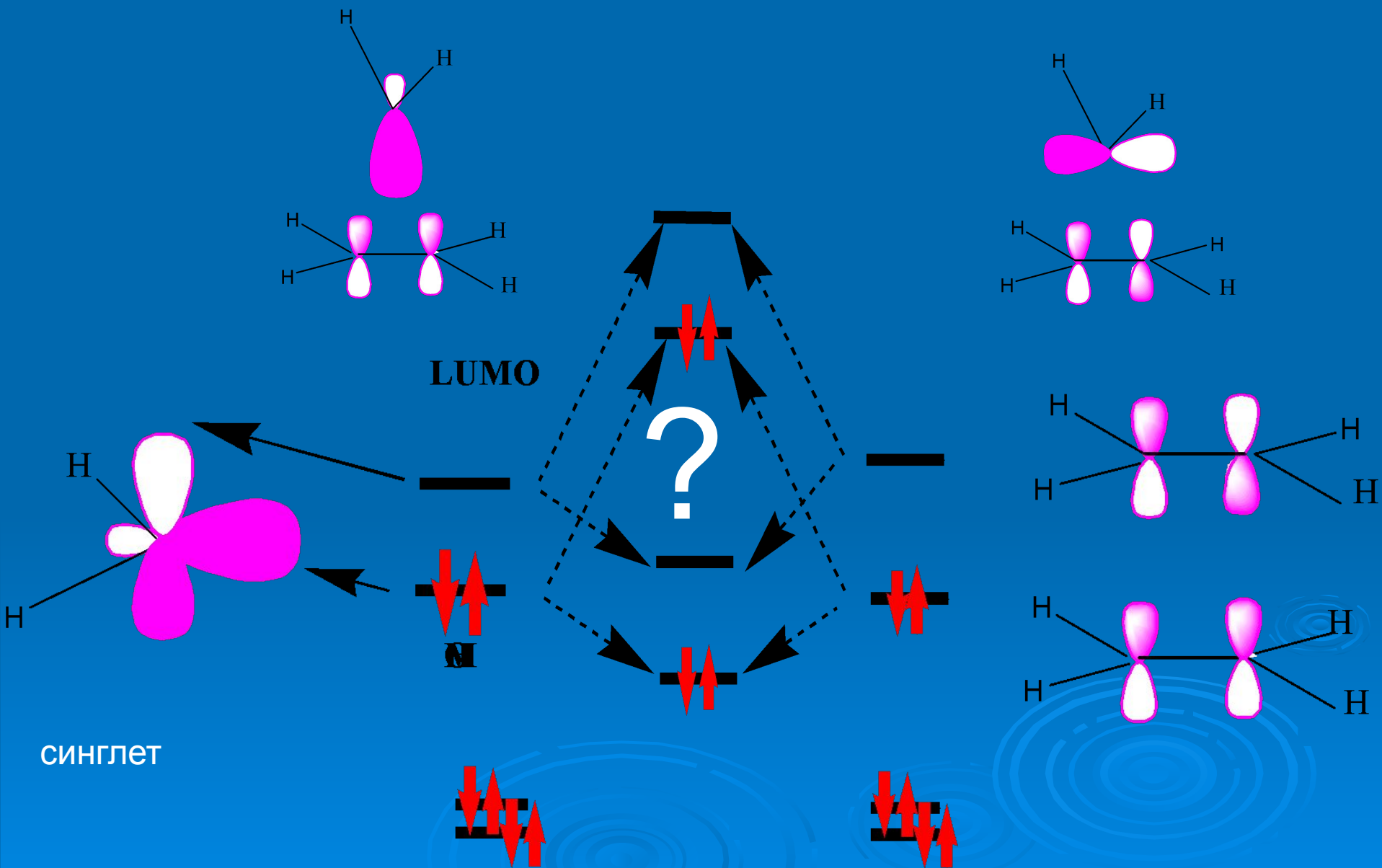
быстро;
поворот вокруг
C-C-связи



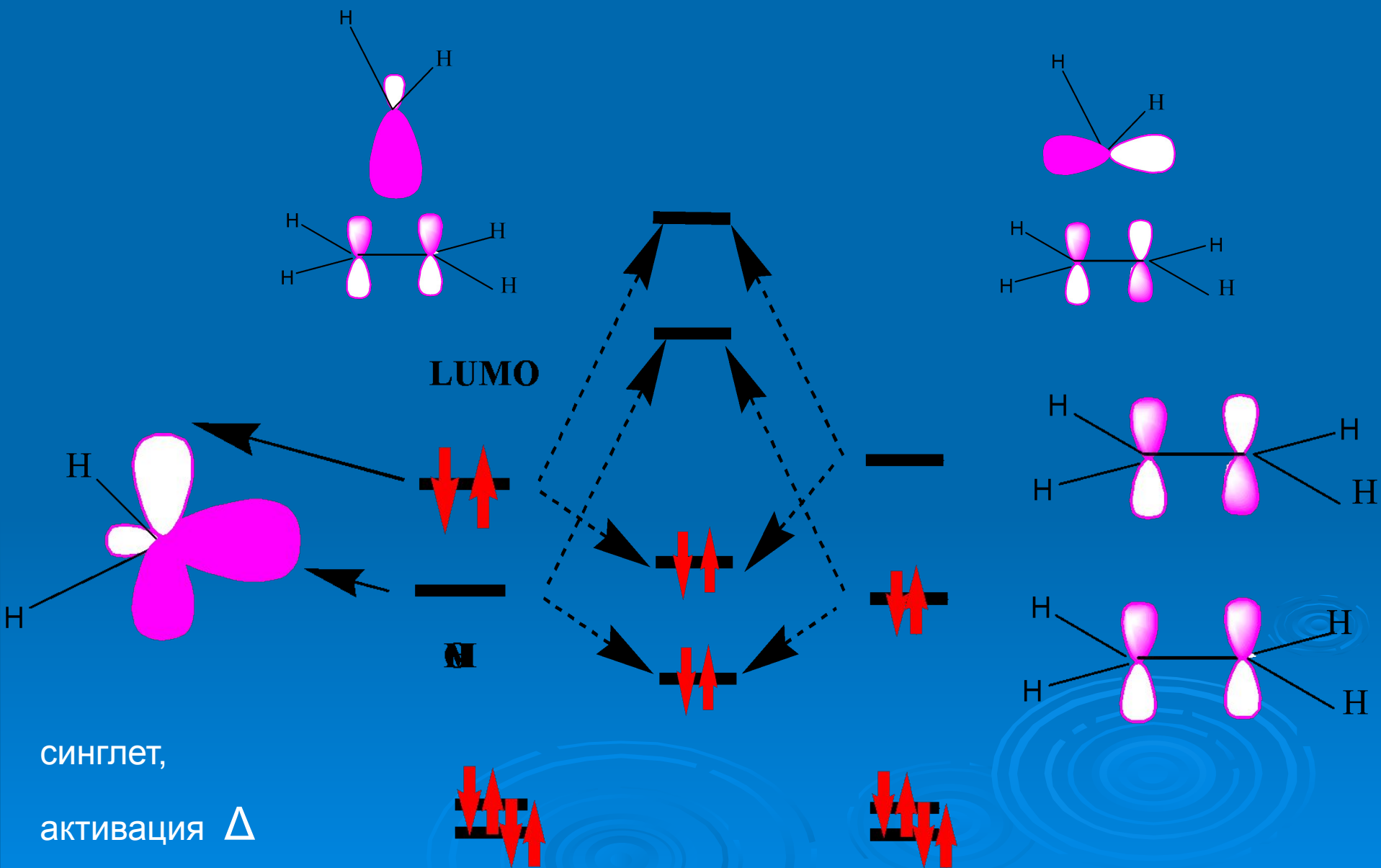


C_6F_6	95%	5%
0%	95%	5%
90%	66%	33%

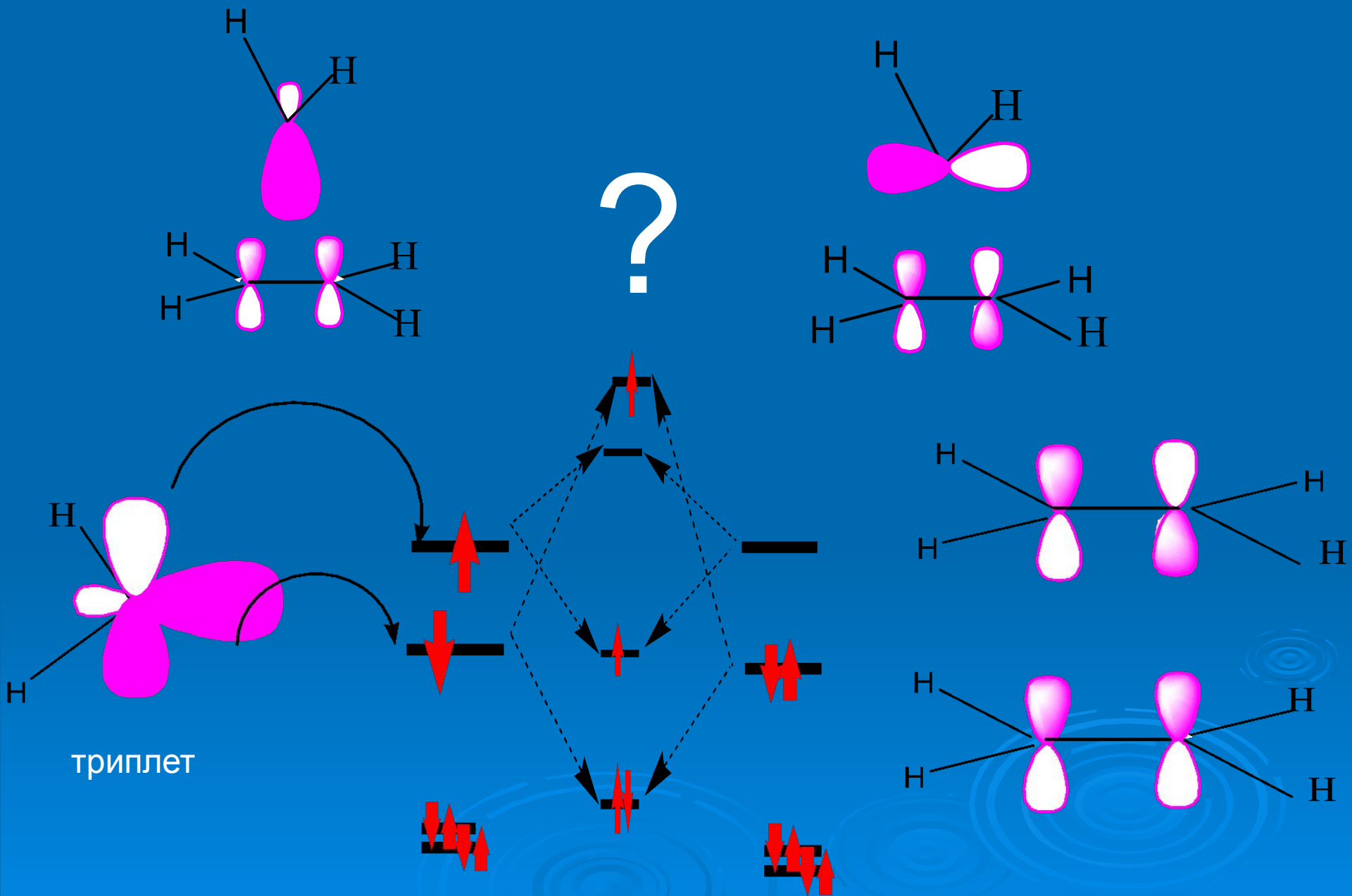
Взаимодействие этилена с метиленом (карбеном)

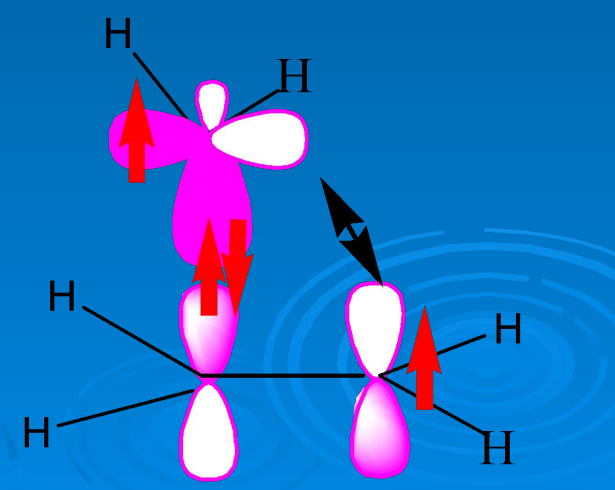
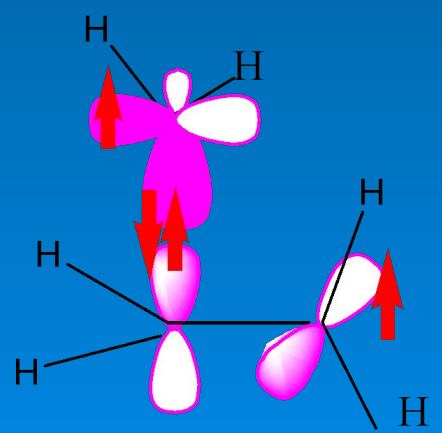
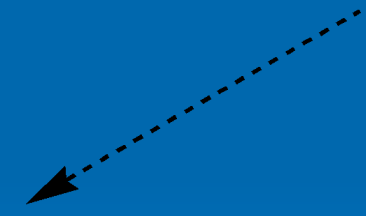
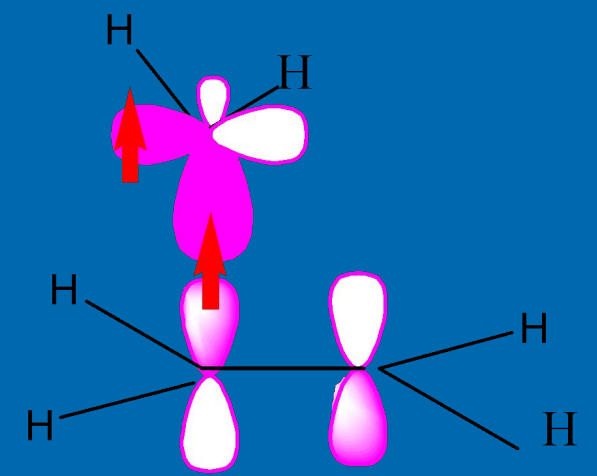
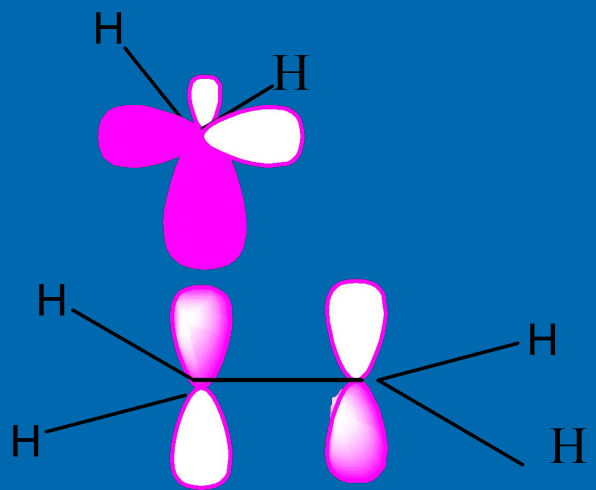


Взаимодействие этилена с метиленом (карбеном)

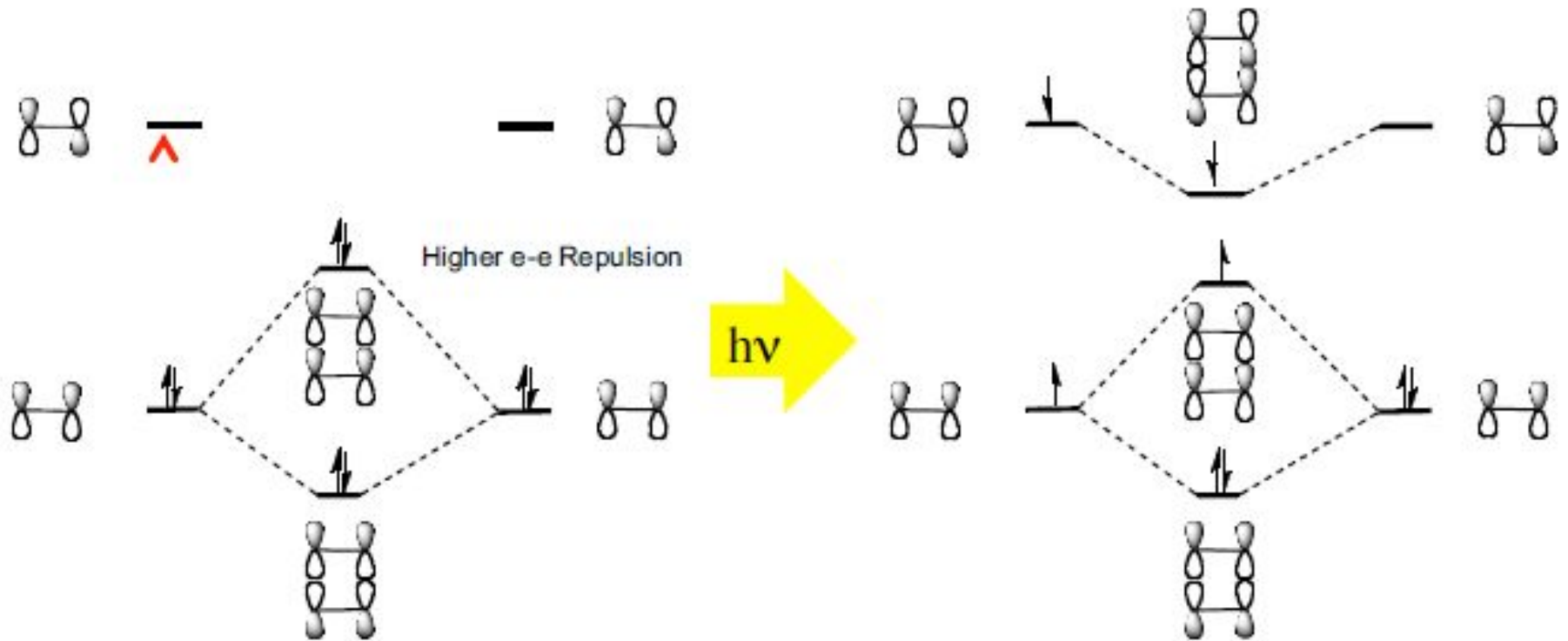
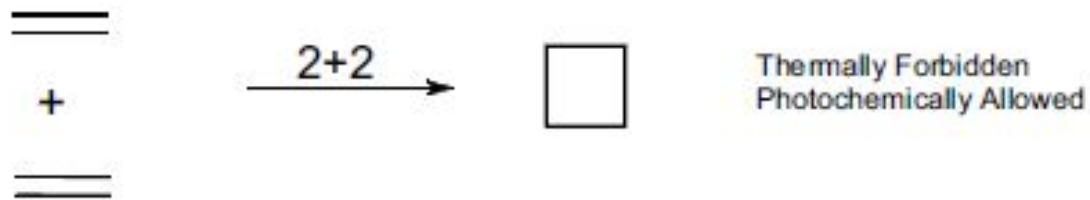


Взаимодействие этилена с метиленом (карбеном)

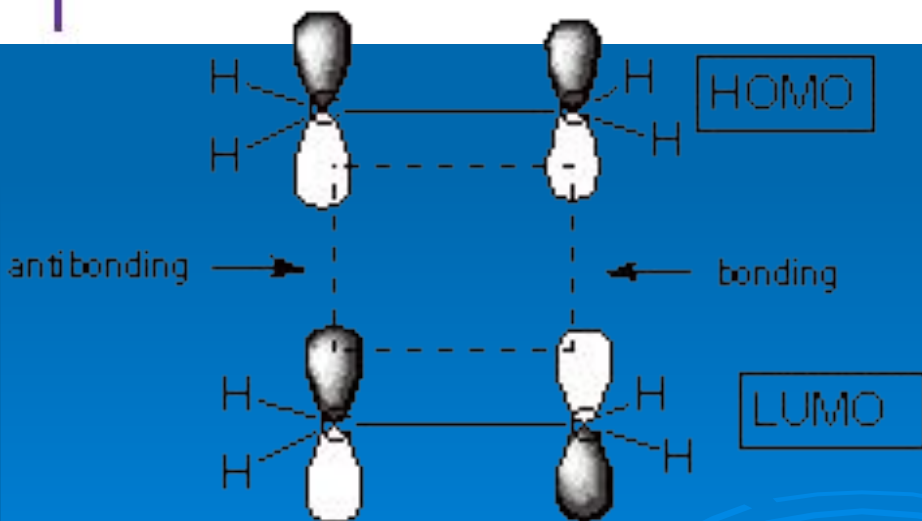
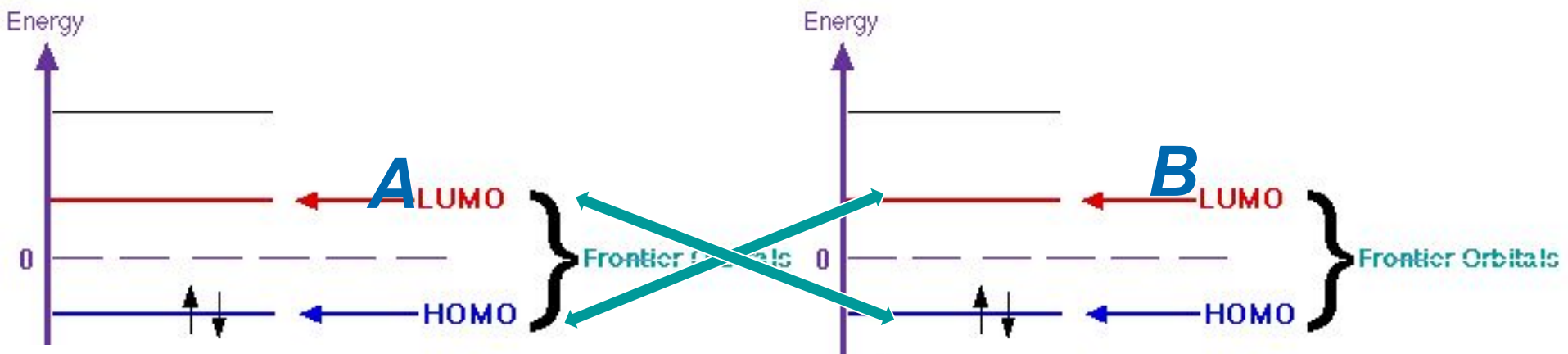




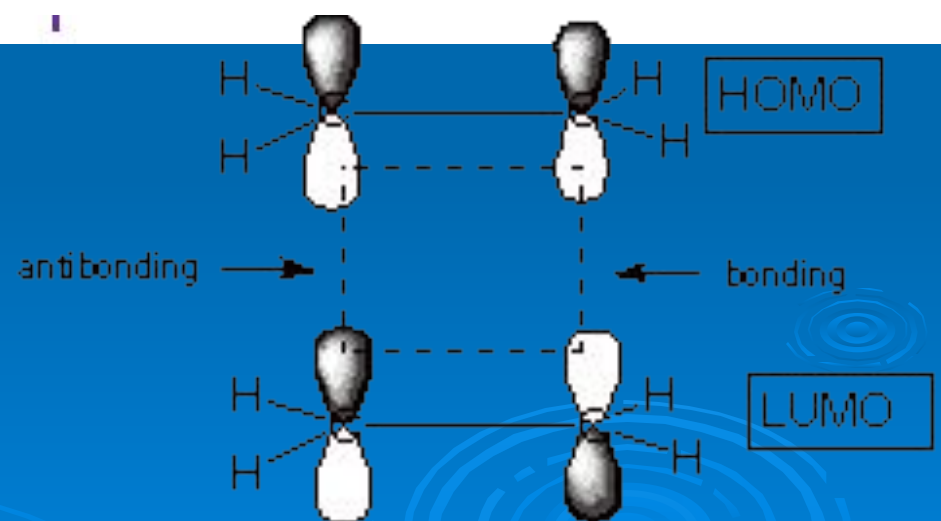
Dimerization of Ethylene



Димеризация этилена

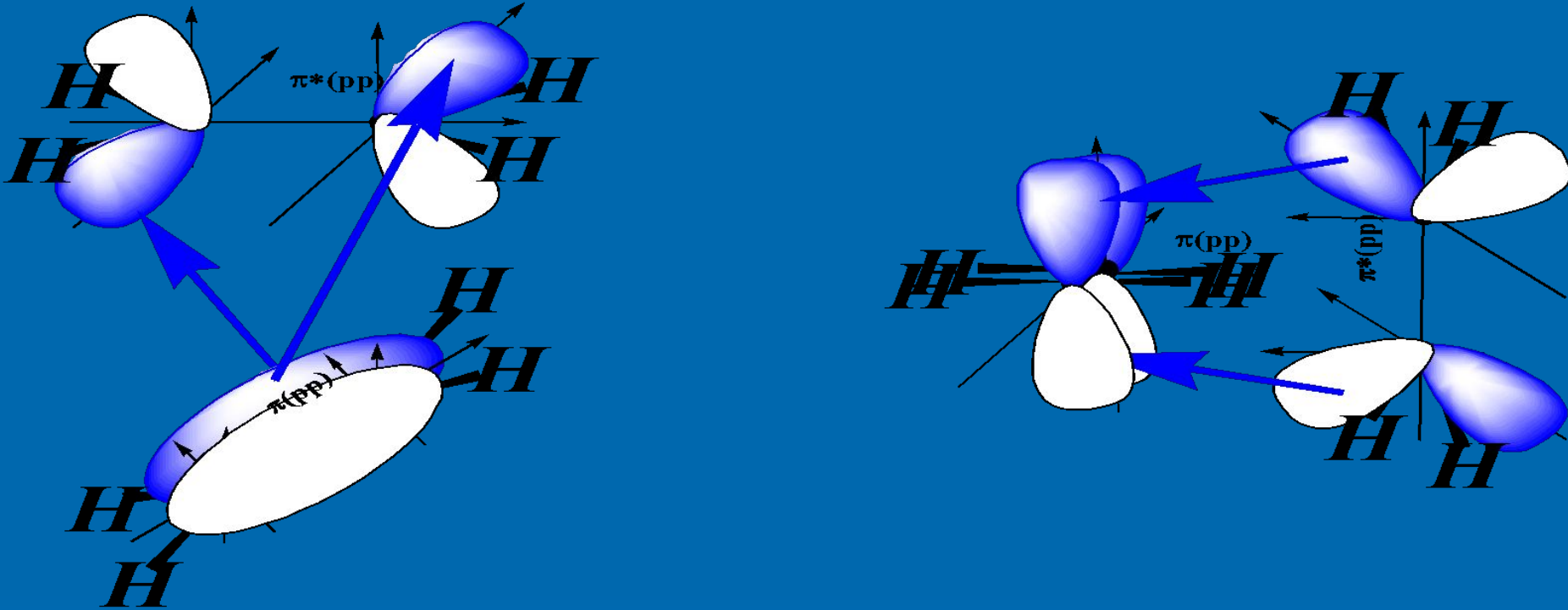


Result: Zero net bonding!

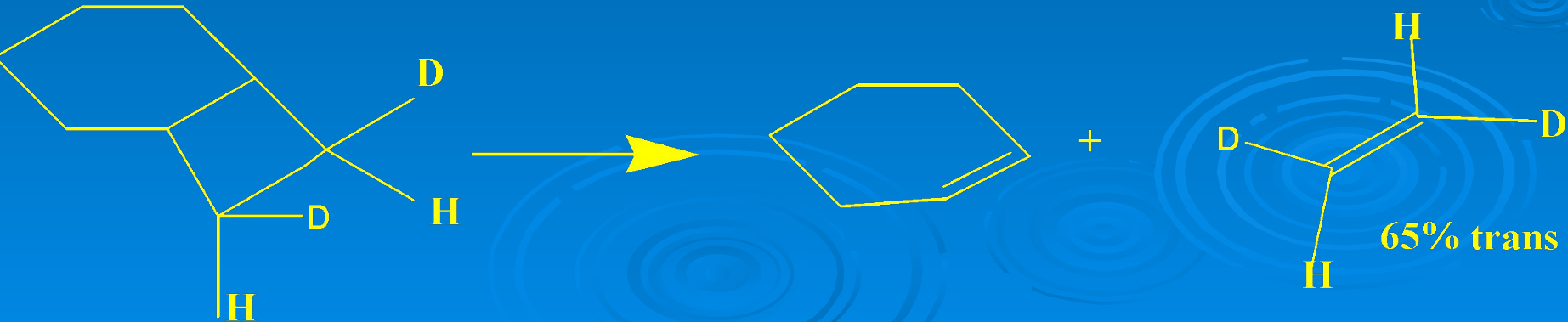


Result: Zero net bonding!

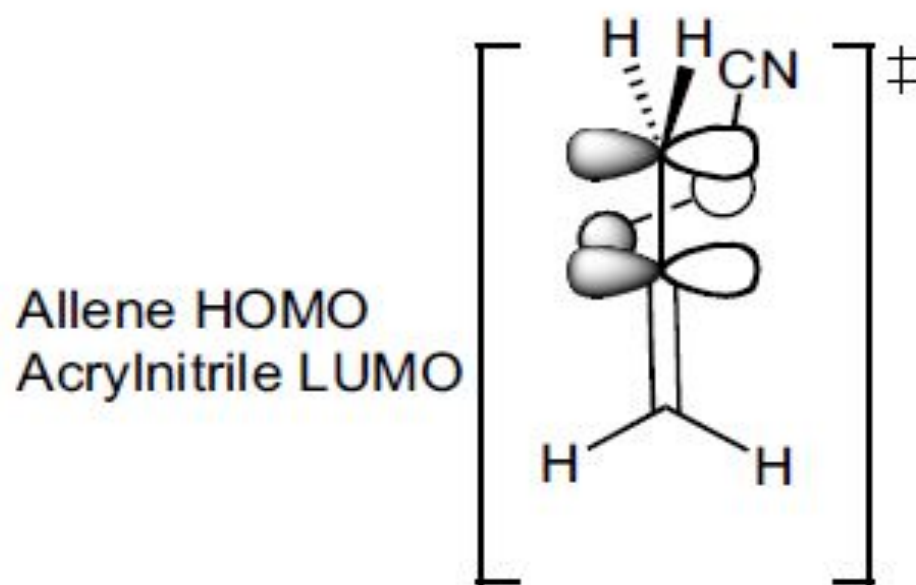
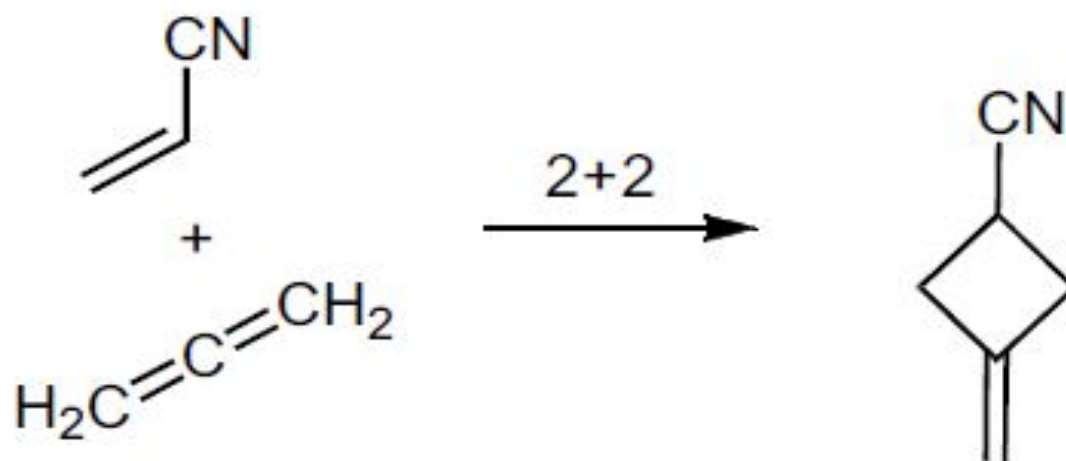
The rate of the thermal reaction of ethylene to form cyclobutane has been measured over the temperature range 723°–786°K and at pressures between 300 and 1300 torr.



доказательство

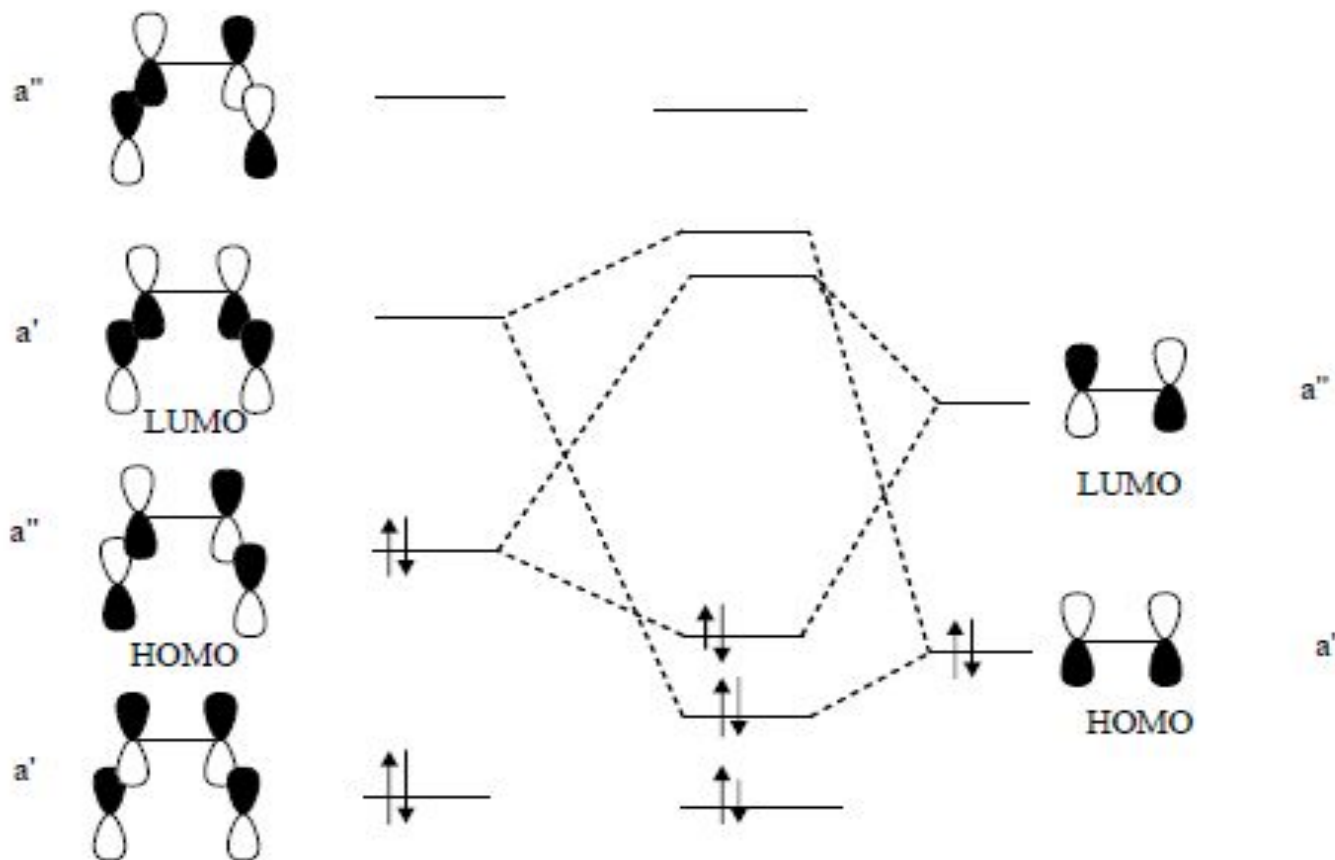


Example of a Thermally Allowed 2+2



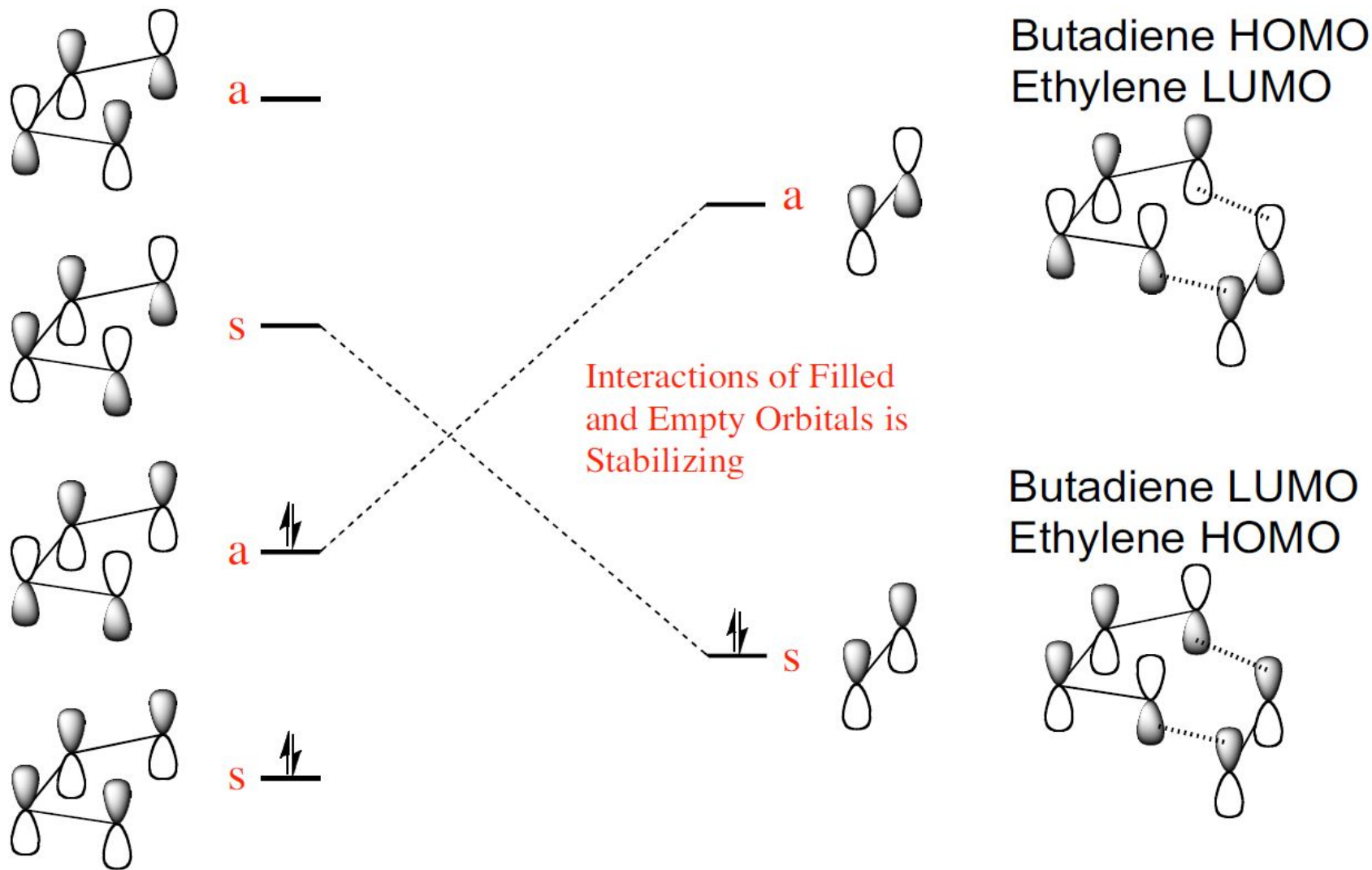
Bonding in the
Transition State

Цикдоприсоединение этилена к бутадиену

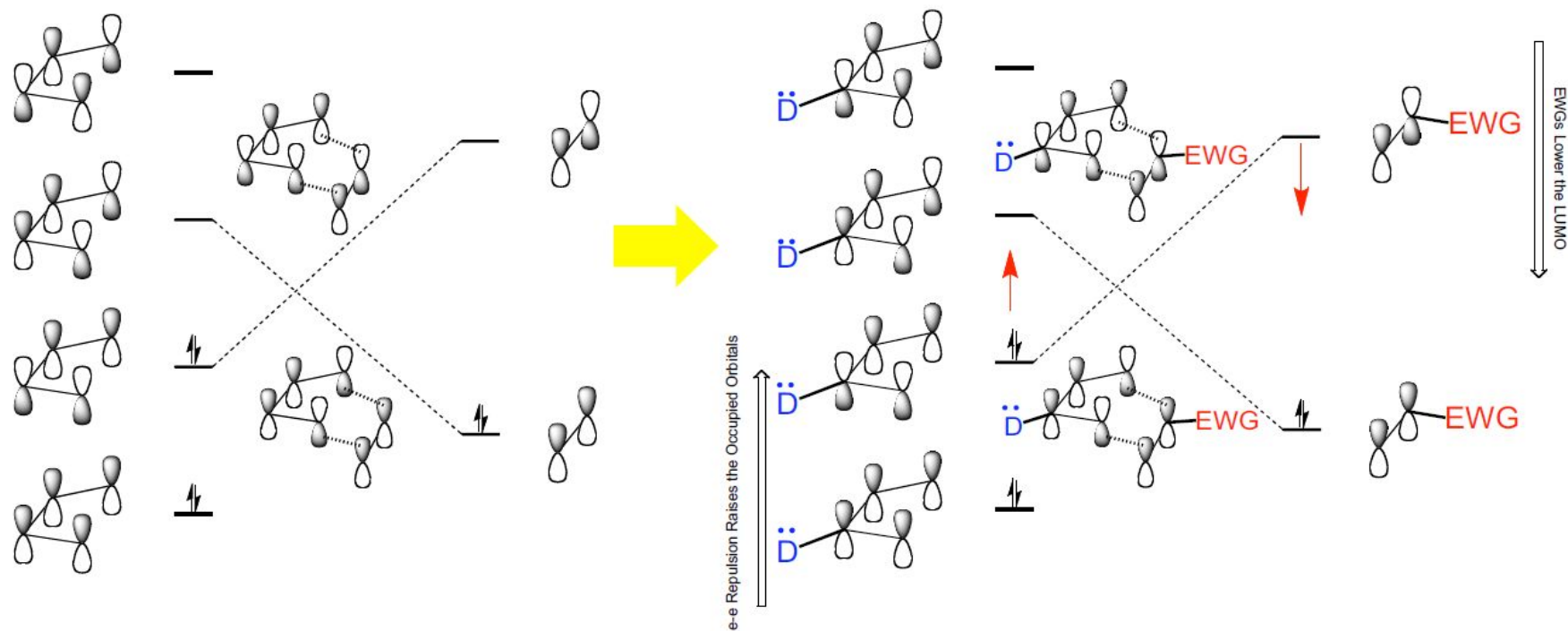


Reaction will proceed thermally.

Orbitals of the Same Symmetry Can Interact



Purturbation Theory: Orbitals Closer in Energy, Interact Stronger



Electron withdrawing groups EWG

Однако,

реакционная способность молекул
зависит не только от расположения МО,
но и от их строения

необходимо
дополнительное
возбуждение для
перестройки МО

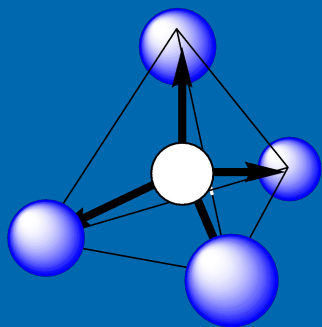


Arousal
leads to
reactivity?

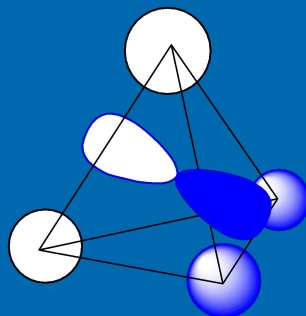
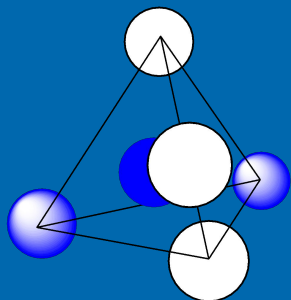
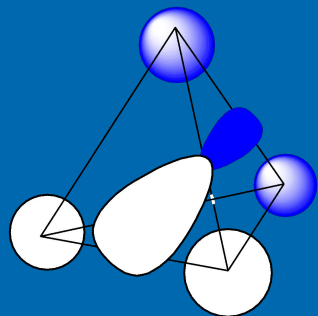
некоторые примеры протекания
реакций с изменением структуры
МО



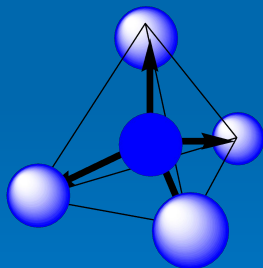
Реакционная способность метана



LUMO

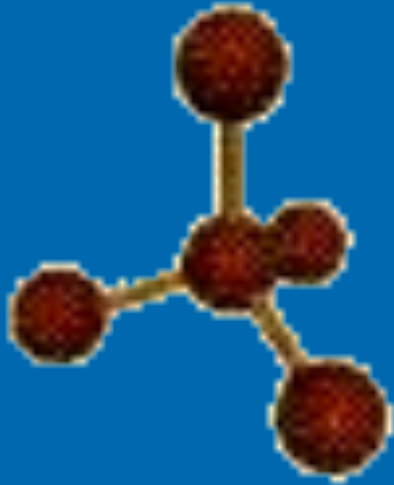


HOMO

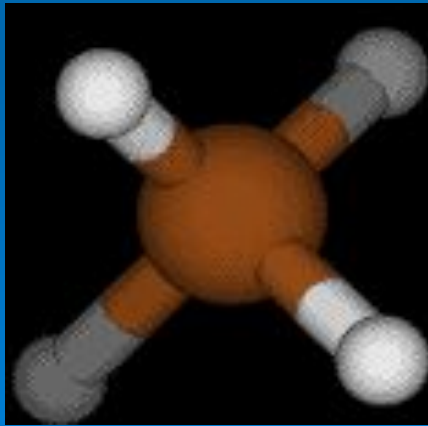


«фронтальные» («граничные») орбитали слишком диффузны, поэтому перекрывание их с локализованными орбиталями реагента слишком мало, т.е. мал выигрыш в энергии при образовании «активированного» комплекса, молекула в основном состоянии инертна.

Реакционная способность метана



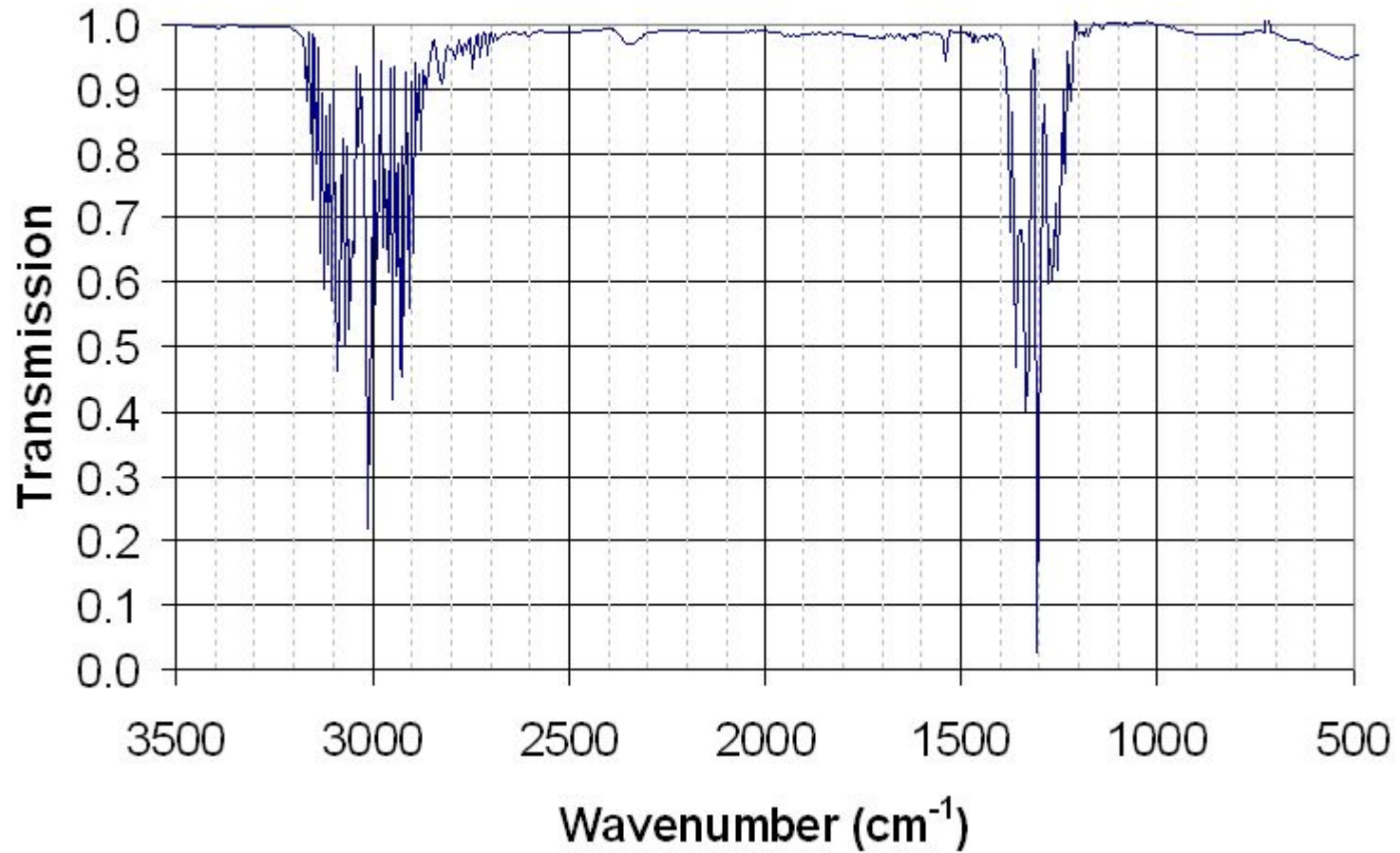
Вращение молекулы не может вызвать изменение геометрии орбиталей (в данном случае – изменение их диффузности)



Однако колебания частей молекулы должно приводить к изменению строения орбиталей

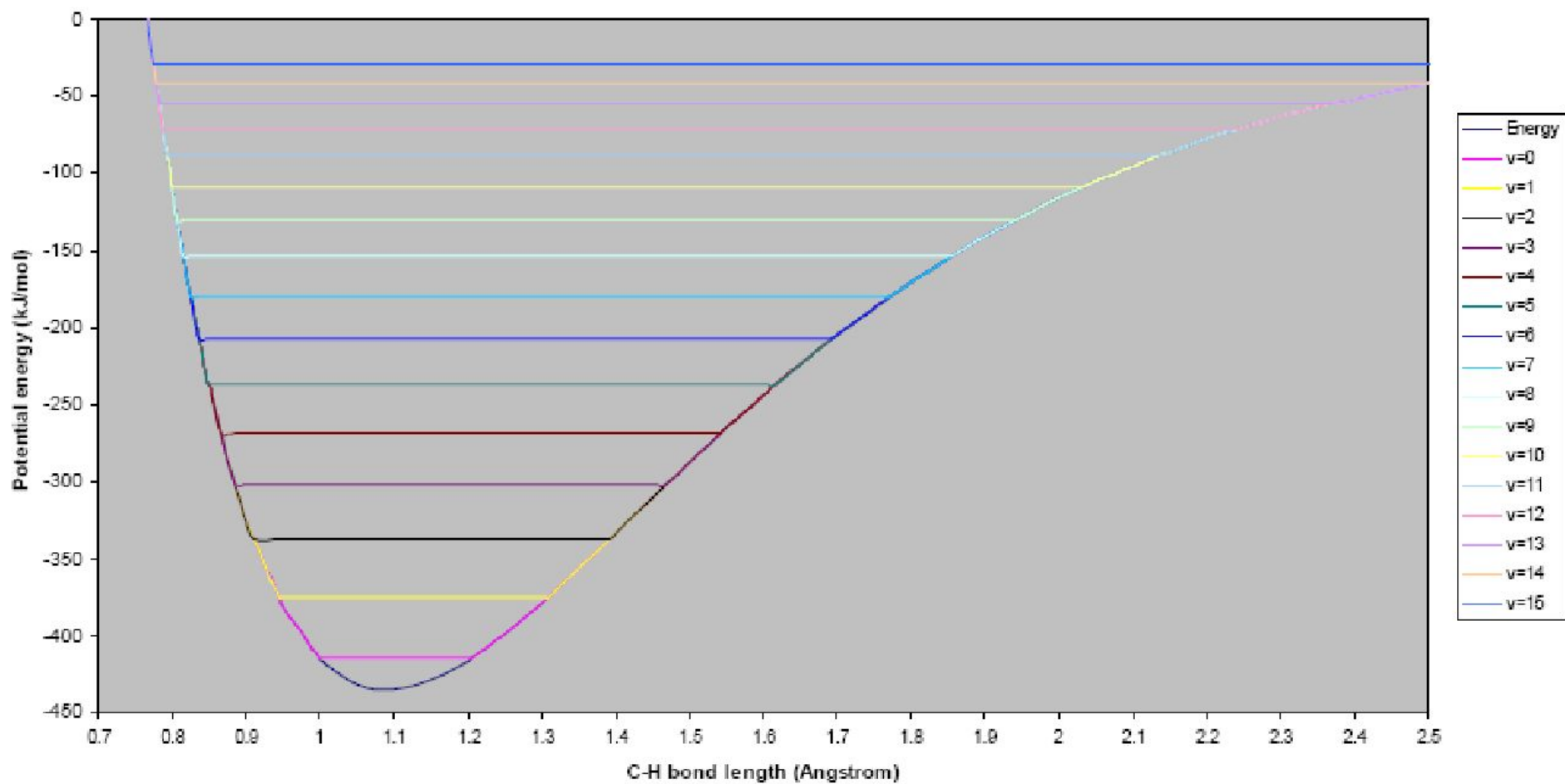
Энергию изменения геометрии орбиталей можно оценить по спектральным данным

Methane



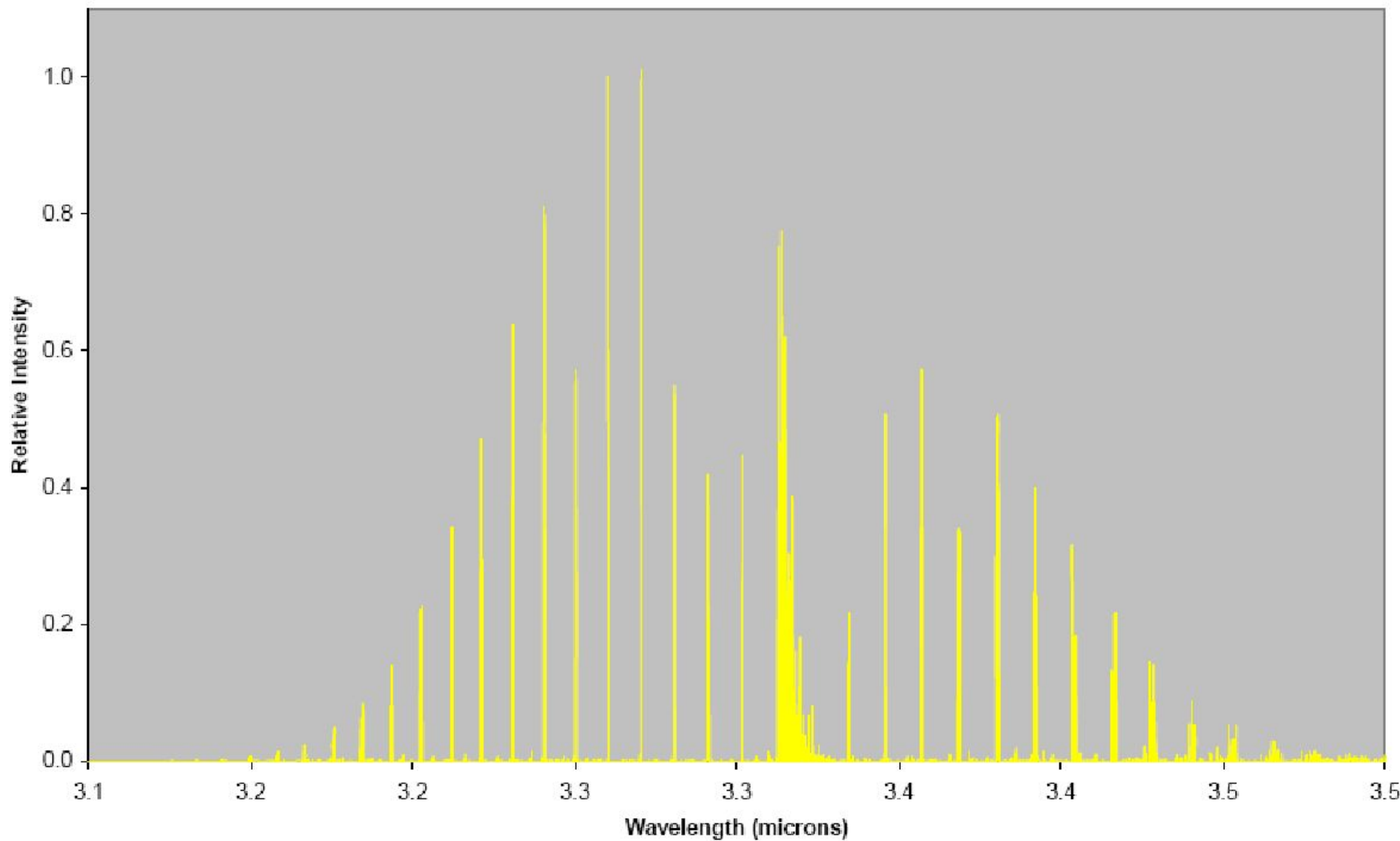
So 3000 cm⁻¹ => 3,3 microns

CH₃-H potential energy diagram

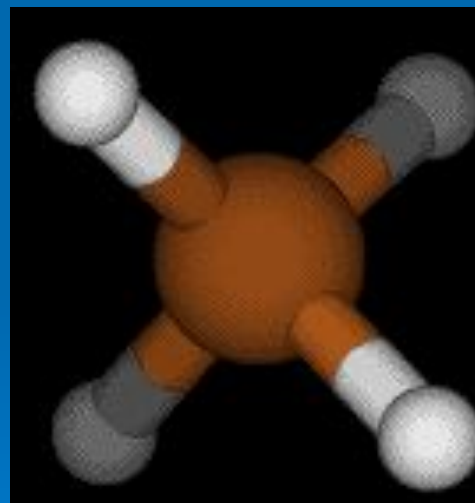
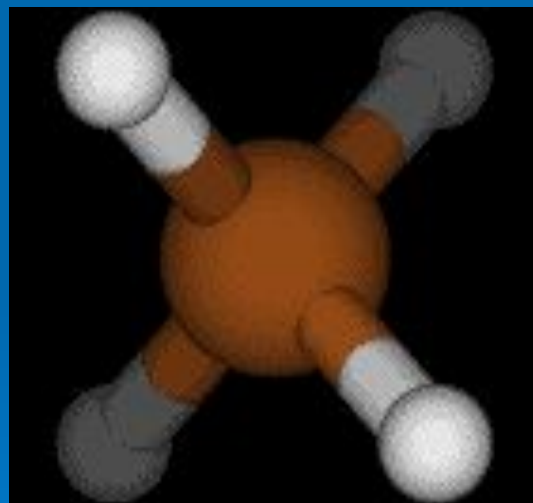
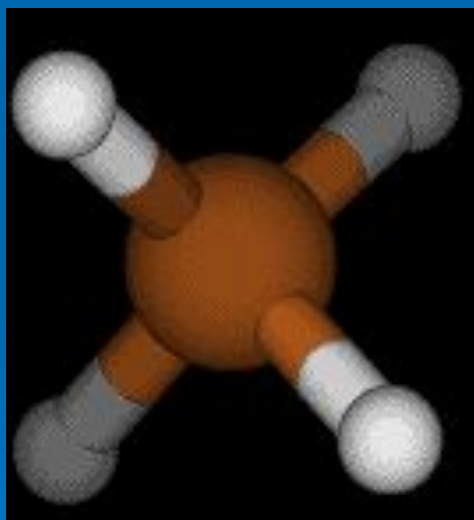
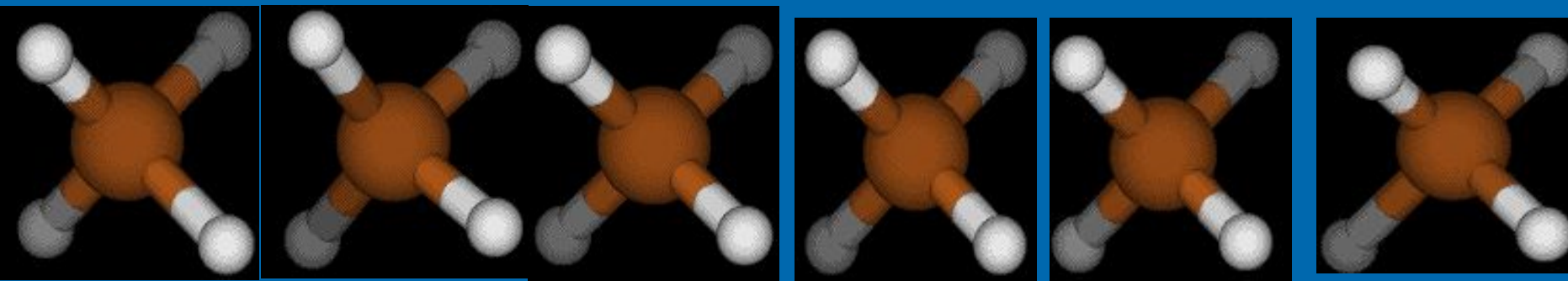


So $3000\text{ cm}^{-1} \Rightarrow 3,3\text{ microns}$

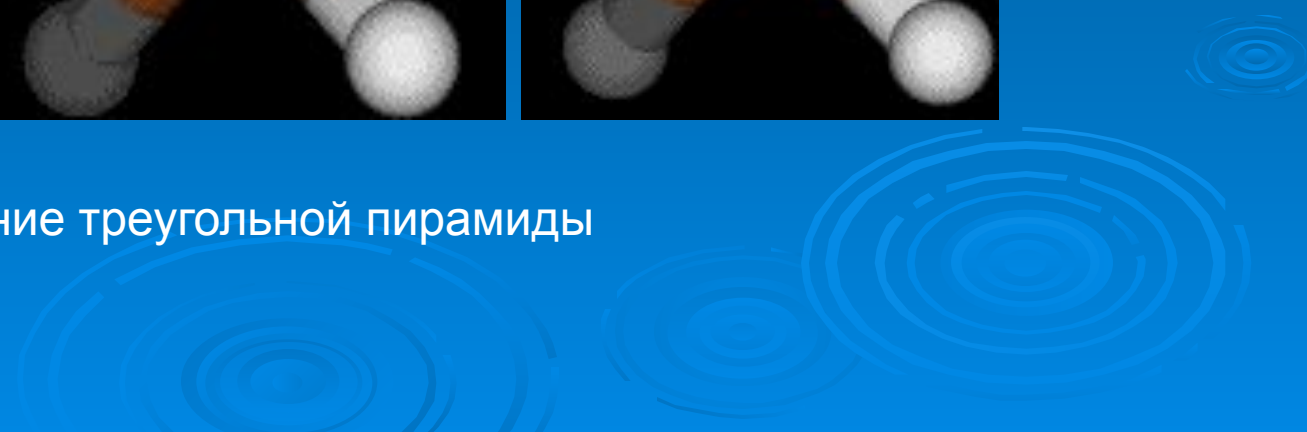
Methane spectrum

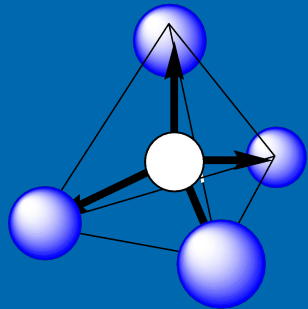


Основные колебания в метане

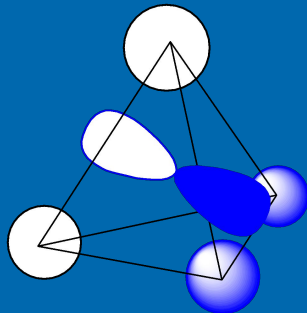
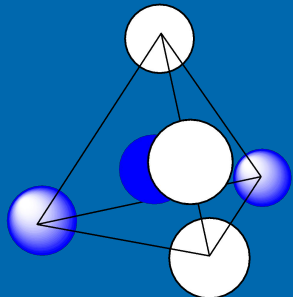
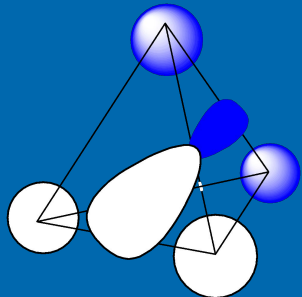


Образование треугольной пирамиды

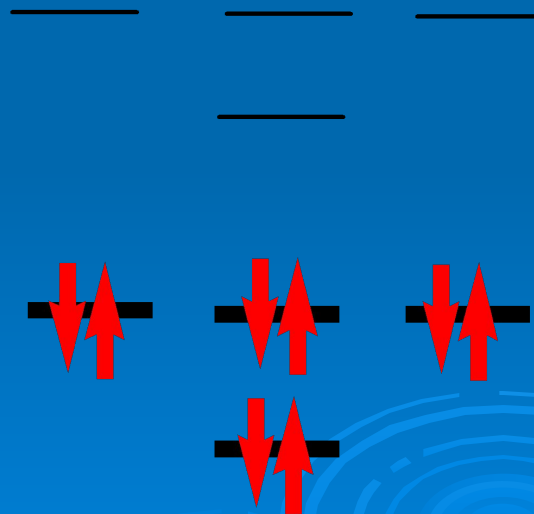
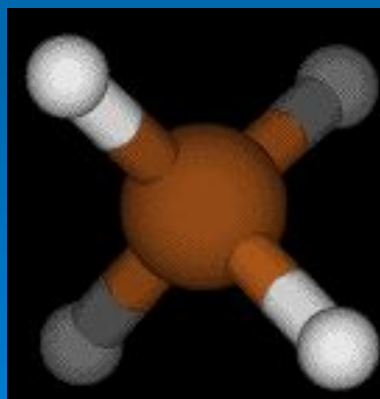
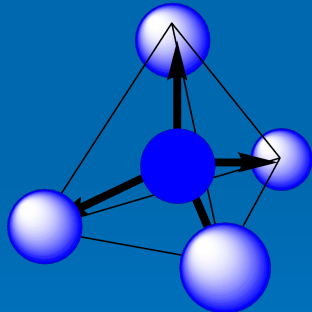




LUMO

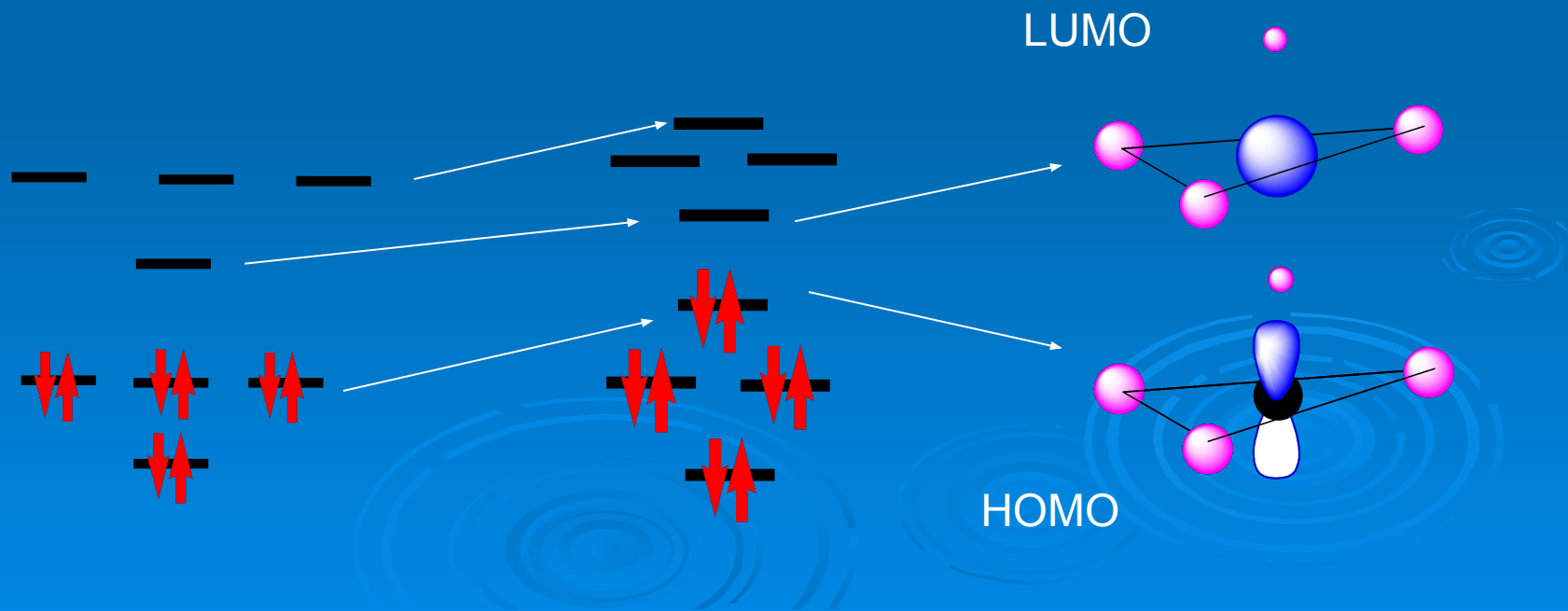
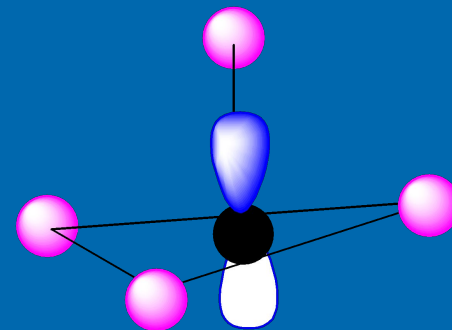
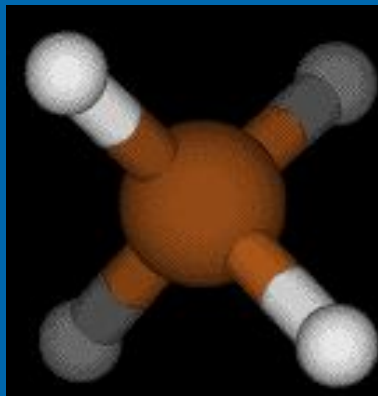
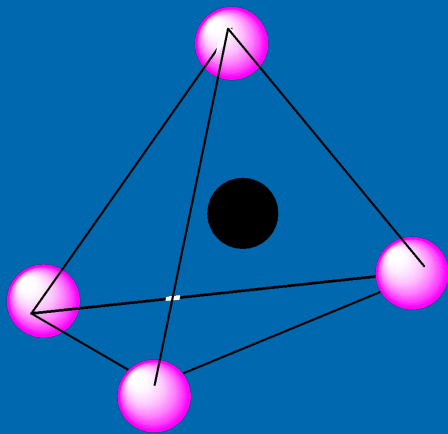


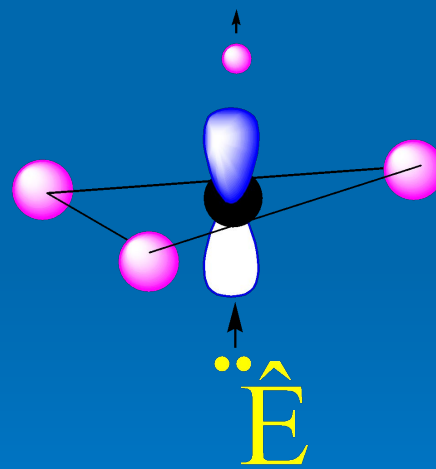
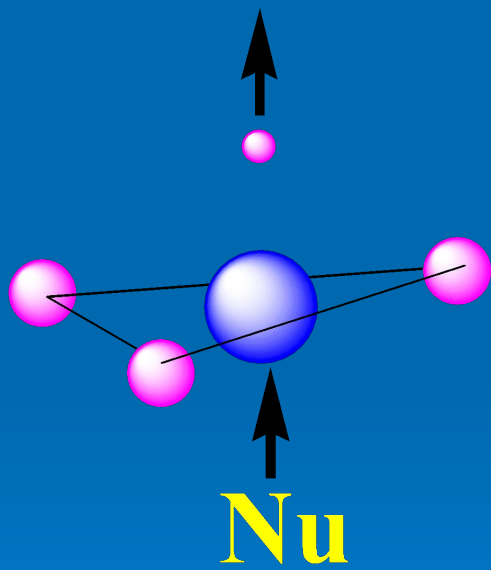
HOMO



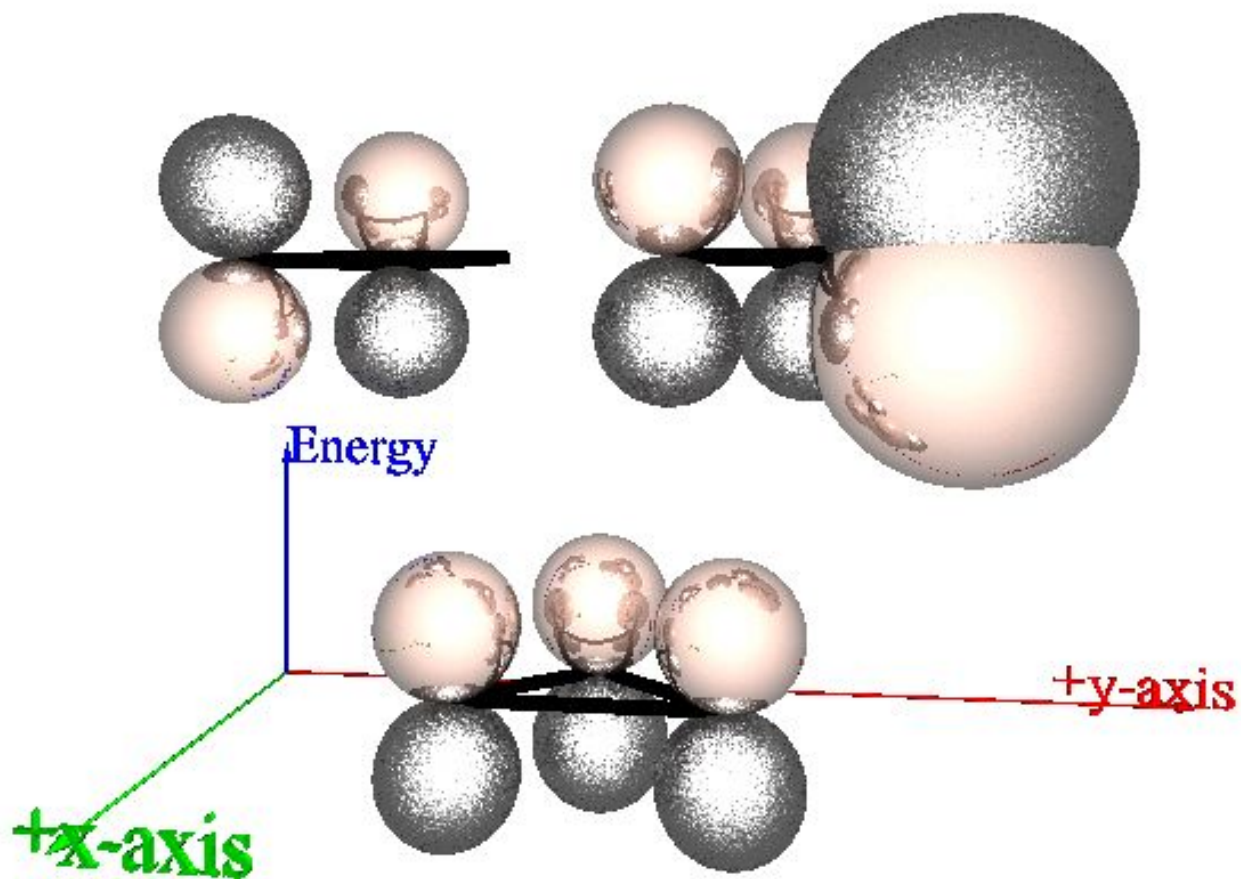
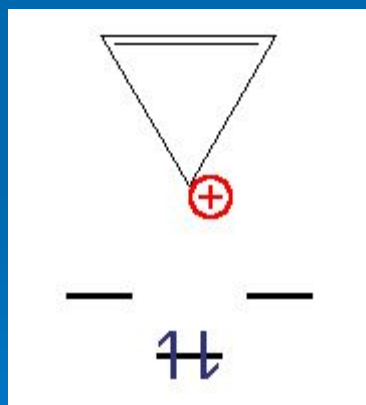
Что происходит с орбиталями?

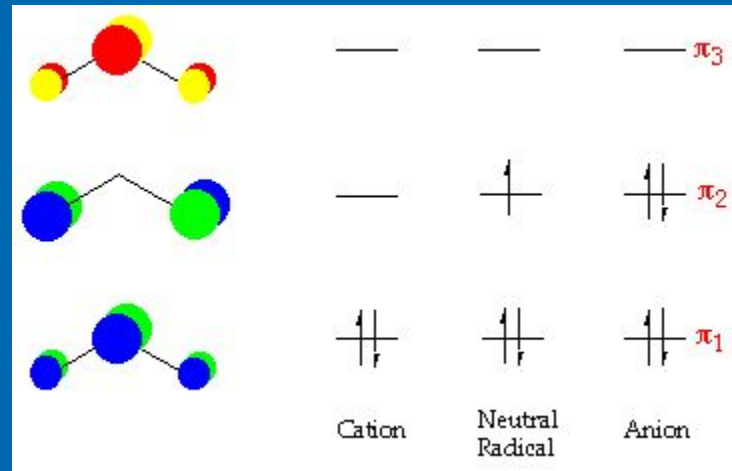
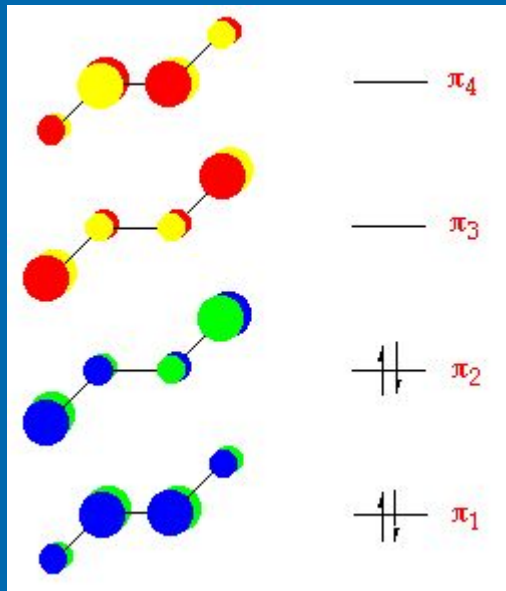
Образование треугольной пирамиды

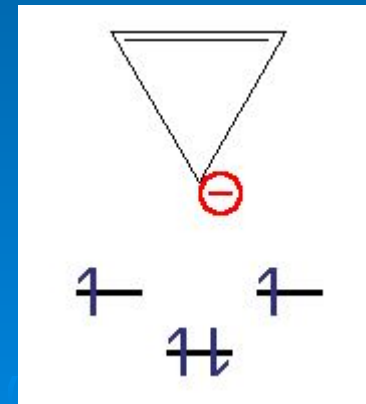
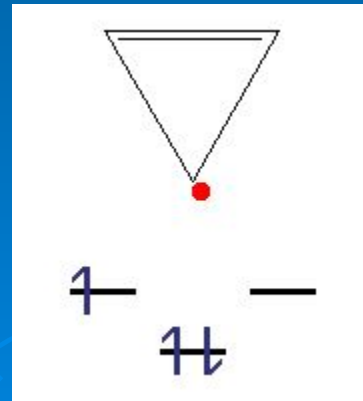
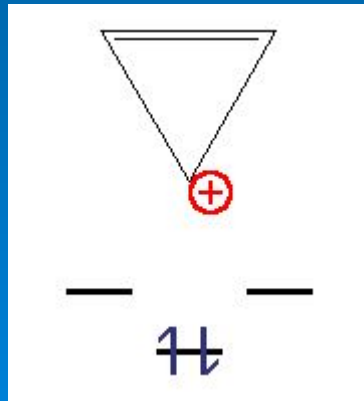
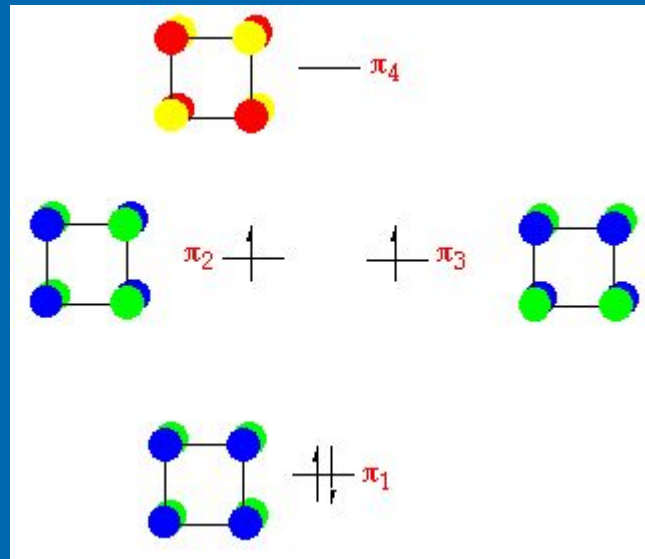


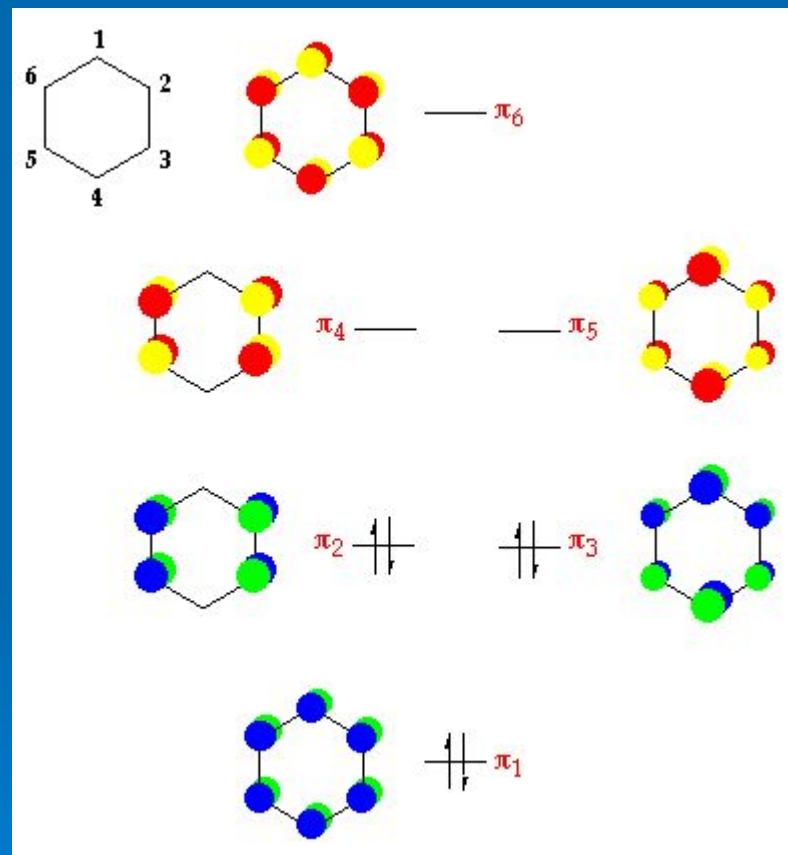
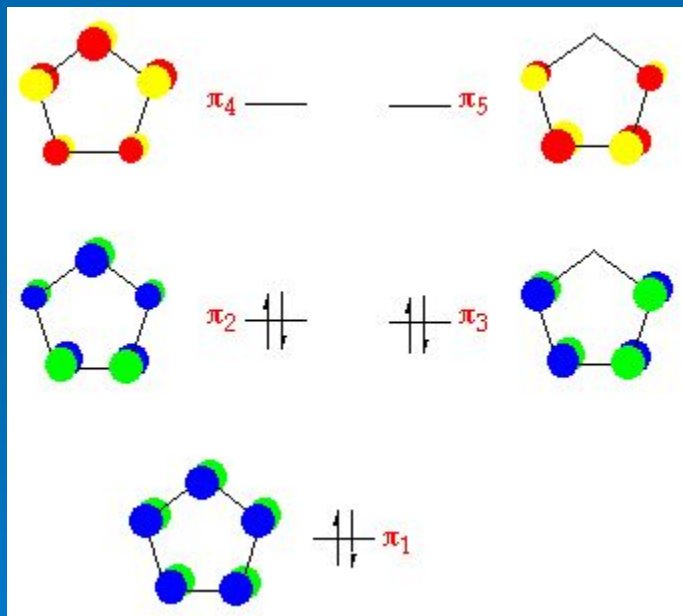


Некоторые реакционные орбитали органических молекул











УДАЧИ

УДАЧИ

УДАЧИ