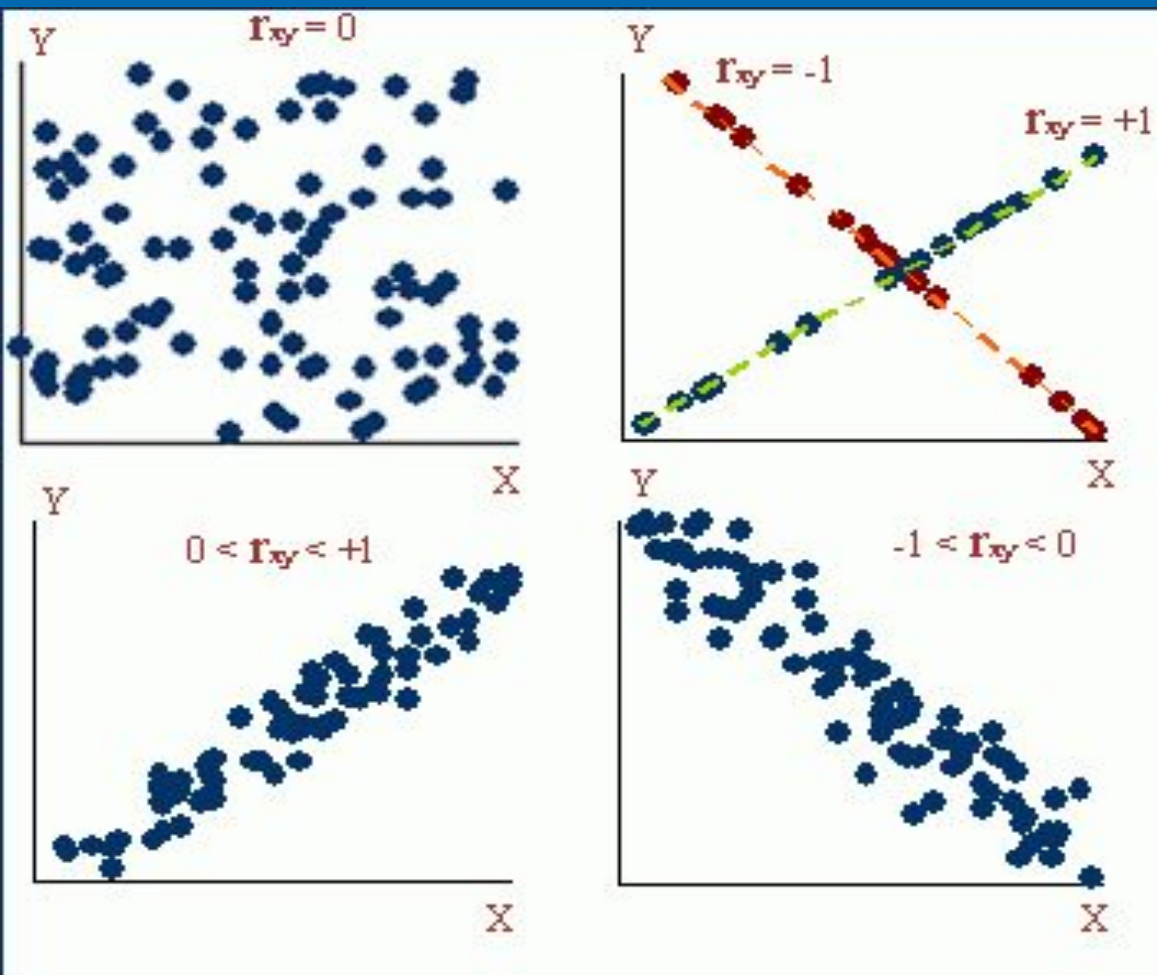


Лекция 3

Корреляции и корреляционные уравнения



Физический смысл -
установление аналогии
во воздействии
выбранных
факторов на химические
или физические свойства
системы

Зависимость скорости реакции от заместителей в ароматическом ряду

$\text{Ln}(k), \text{Ln}(K),$

$p\text{-OH}$

-0,37

$p\text{-CH}_3$

-0,17

$-\text{H}$

0,00

$p\text{-}$

Cl

+0,227

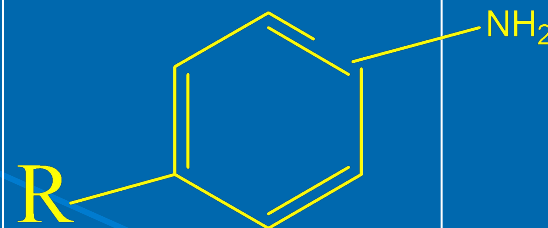
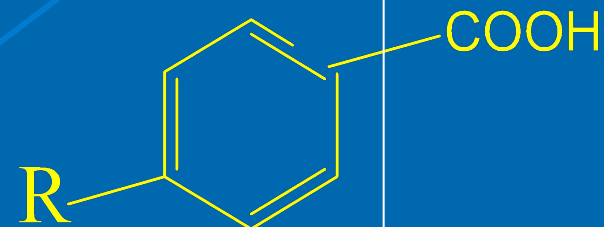
$m\text{-Br}$

+0,391

$m\text{-NO}_2$

+0,71

кислотность

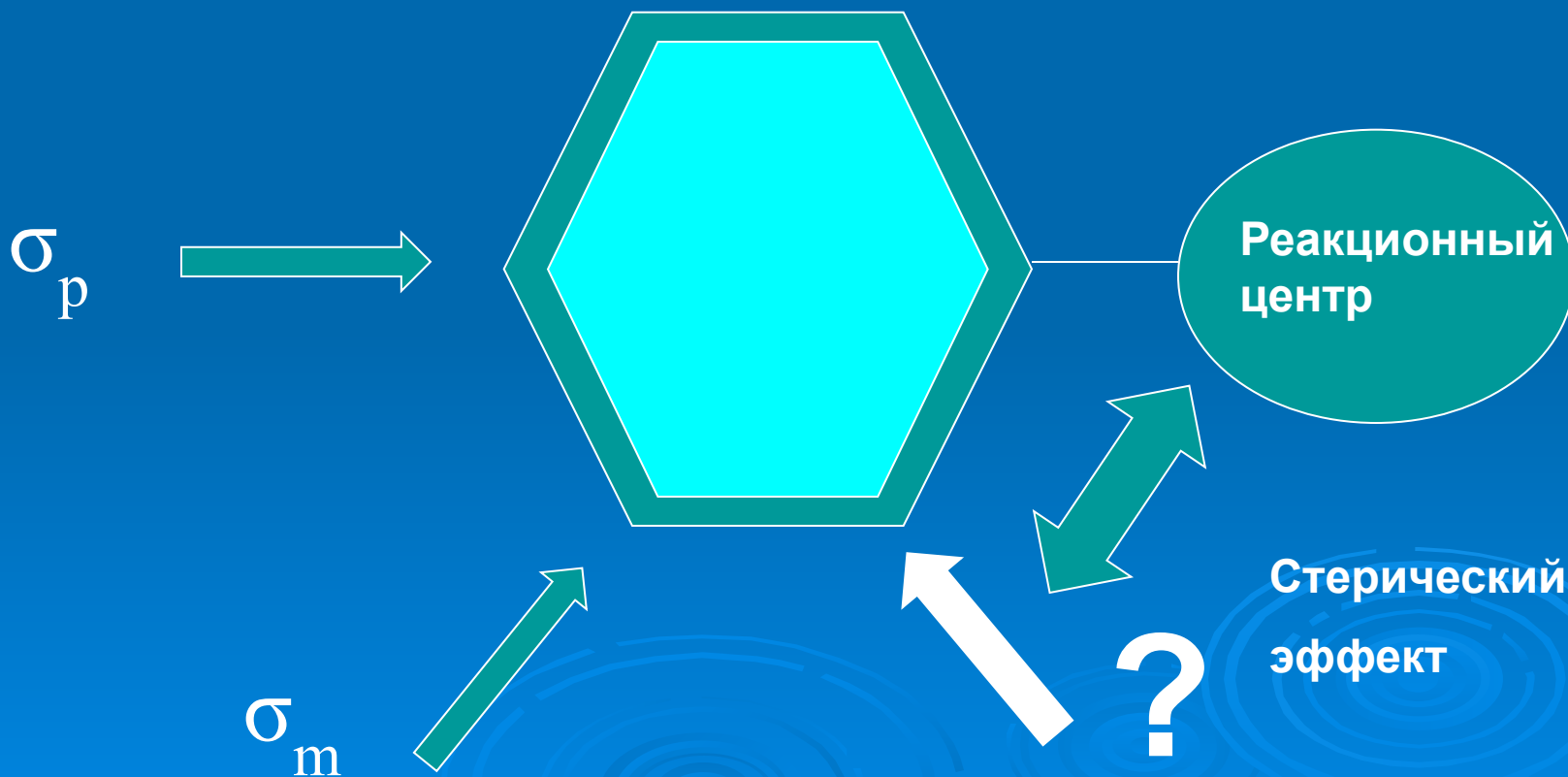


основность

Зависимость скорости реакции от заместителей в ароматическом ряду

Уравнение
Гаммета

$$\ln\left(\frac{k_i}{k_0}\right) = \rho \cdot \sigma$$



Зависимость скорости реакции от заместителей в ароматическом ряду

Уравнение
Гаммета

$$\ln\left(\frac{k_i}{k_0}\right) = \rho \cdot \sigma$$

составные

$$\sigma_p = \sigma_i + \sigma_R$$

σ_i — индуктивный эффект

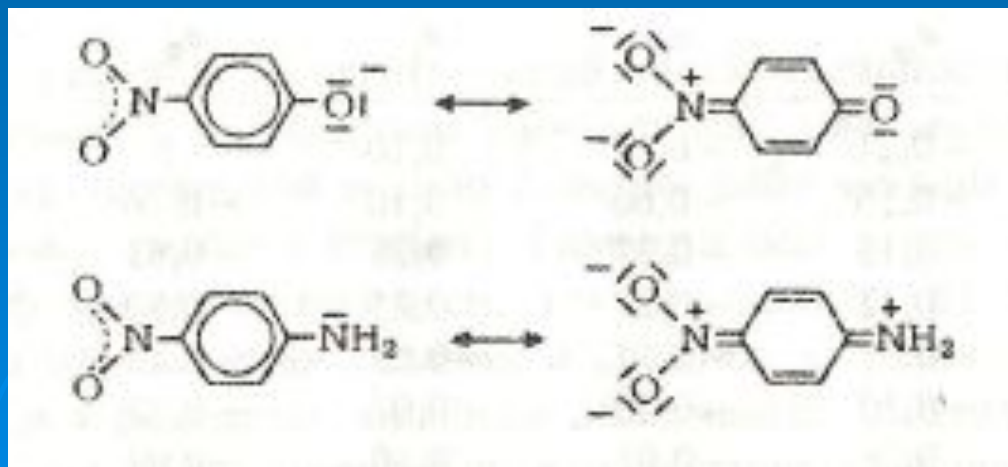
$$\sigma_m = \sigma_i + 1/3\sigma_R$$

σ_R — резонансный эффект

«усиленные»
доноры и акцепторы

σ^+

σ^-



Зависимость скорости реакции от заместителей в ароматическом ряду

Уравнение
Гаммета

$$\ln\left(\frac{k_i}{k_0}\right) = \rho \cdot \sigma$$

составные

$$\sigma_p = \sigma_i + \sigma_R$$

σ_i — индуктивный эффект

$$\sigma_m = \sigma_i + 1/3\sigma_R$$

σ_R — резонансный эффект

σ_i — по направлению σ связей

σ_R — резонансный эффект π связей

σ_i и σ_R могут влиять одинаково, но чаще - противоположно

Зависимость скорости реакции от заместителей в ароматическом ряду

$$\ln\left(\frac{k_i}{k_0}\right) = \rho \cdot \sigma$$

расширенное
уравнение
Гаммета

$$\lg(k/k_0) = \rho_I \sigma_I + \rho_R \sigma_R$$

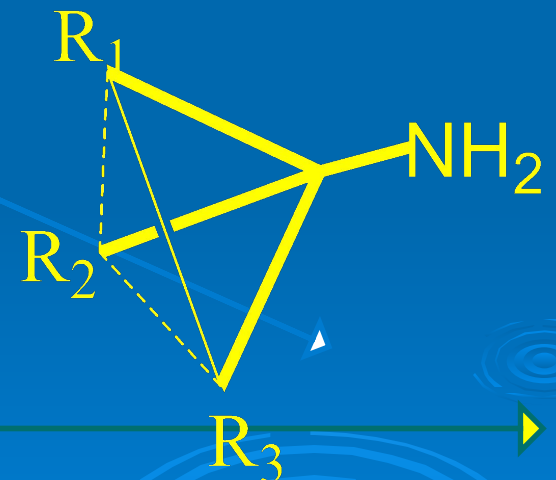
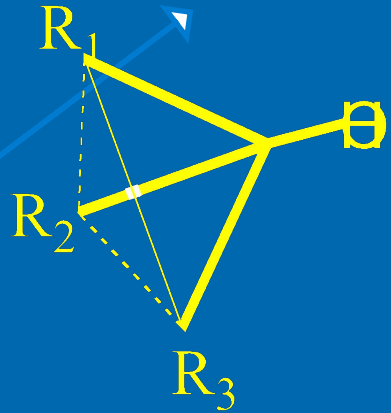
$$\lg(k/k_0) = \rho_I \sigma_I + \rho_R (\sigma^+ - \sigma_P)$$

Заместитель	σ_m	σ_p	σ_I	σ_R	σ^+	σ^-
$\text{N}(\text{CH}_3)_2$	-0,21	-0,83	0,10		-1,7	
NH_2	-0,16	-0,66	0,10	-0,76	-1,3	
OH	0,12	-0,37	0,25	-0,61	-0,92	
OCH_3	0,12	-0,27	0,25	-0,50	-0,78	-0,2
CH_3	-0,07	-0,17	-0,05	-0,13	-0,31	-0,31
$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	-0,10	-0,20	-0,07	-0,13	-0,26	
C_6H_5	0,06	-0,01	0,10	-0,09	-0,18	0,11
H	0	0	0	0	0	
F	0,34	0,06	0,52	-0,44	-0,07	0,05
Cl	0,37	0,23	0,47	-0,24	0,11	
Br	0,39	0,23	0,45	-0,22	0,15	
I	0,35	0,18	0,39	-0,10	0,14	
COOC_2H_5	0,37	0,45	0,30	0,20	0,48	0,68
COCH_3	0,38	0,50	0,28	0,25		0,87
CN	0,56	0,66	0,58	0,07	0,66	0,9
SO_2CH_3	0,60	0,72	0,59	0,14		1,05
NO_2	0,71	0,78	0,63	0,15	0,79	1,24
$^+\text{N}(\text{CH}_3)_3$	0,88	0,82	0,86	0,00	0,41	0,72

Зависимость скорости реакции от заместителей в алифатическом ряду

$\text{Ln}(k), \text{Ln}(K),$

КИСЛОТНОСТЬ



-OH

-CH₃

-H

-Cl

-Br

-NO₂

0

+

-

←

←

→

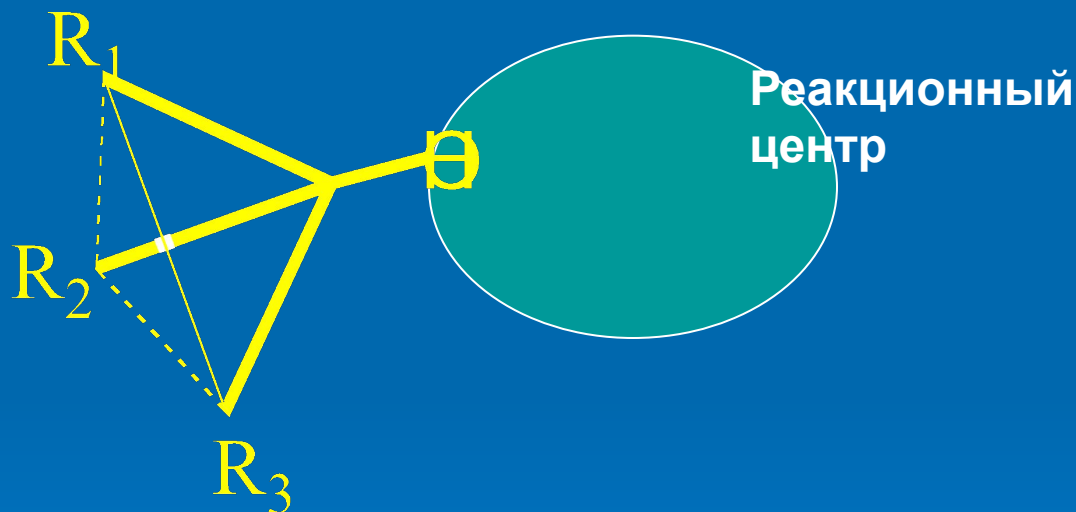
→

→

Зависимость скорости реакции от заместителей в алифатическом ряду

Уравнение
Тафта

$$\ln\left(\frac{k_i}{k_0}\right) = \rho \cdot \sigma^*$$



щелочной
гидролиз

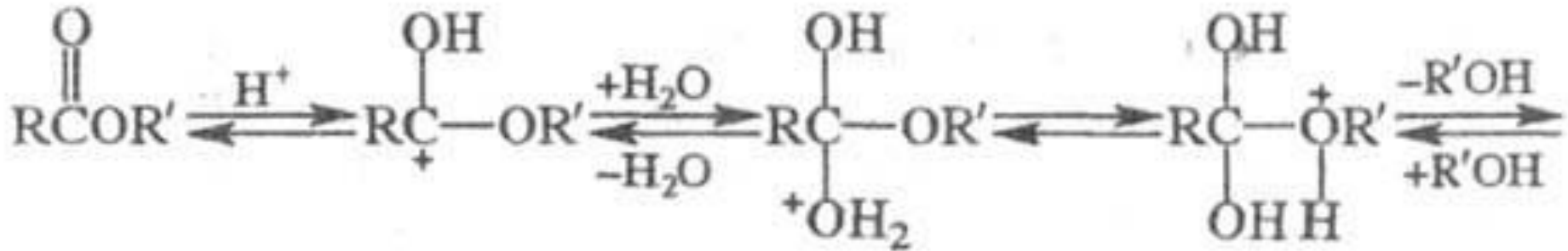
кислотный
гидролиз

$$\sigma^* = \frac{1}{2,48} [\lg(k/k_0)_B - \lg(k/k_0)_A]$$

$$\sigma^* = 0,45 \sigma_i$$

Зависимость скорости реакции от заместителей в алифатическом ряду

При кислотном и щелочном гидролизе



Переходные состояния
идентичны, но

появляется индукционная
составляющая OR'

Зависимость скорости реакции от заместителей в алифатическом ряду

Уравнение
Тафта

$$\ln\left(\frac{k_i}{k_0}\right) = \rho \cdot \sigma^*$$

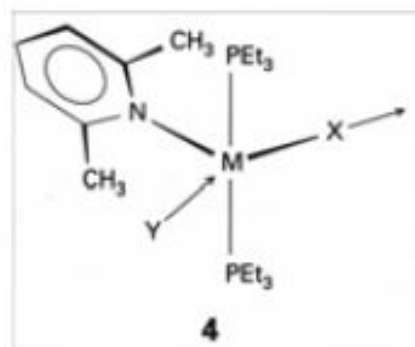
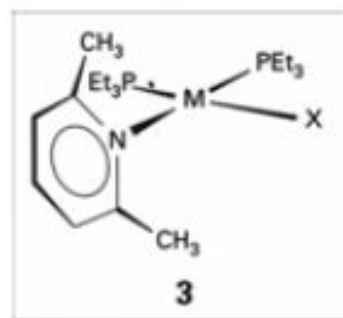


$$\log\left(\frac{k_s}{k_{\text{CH}_3}}\right) = \rho^* \sigma^* + \delta E_s$$

Стерическая
константа

Steric effects

- ◆ The presence of bulky ligands on the metal center tends to slow down the reaction
 - expected for an associative mechanism
 - Bulky ligands lead to strain in the five coordinate transition state

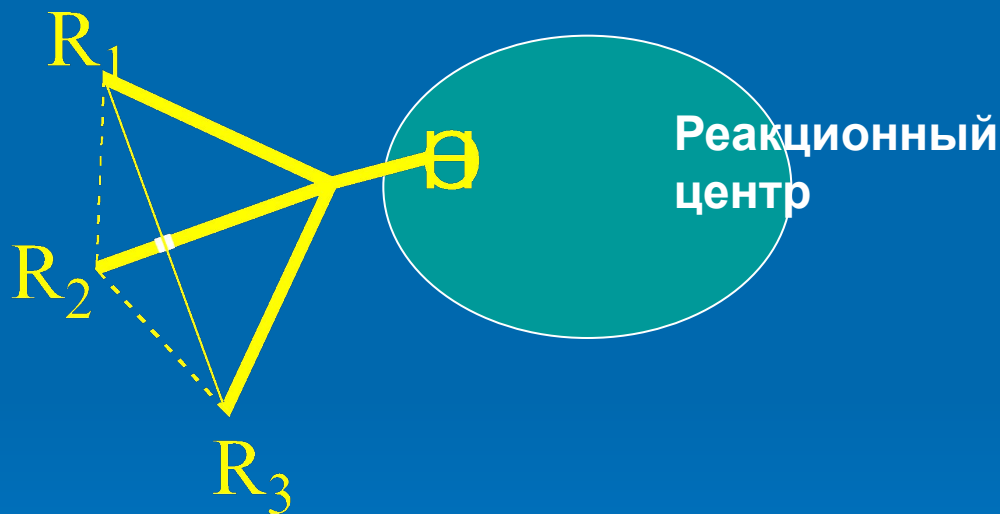


Methyl groups become a steric problem as the reaction moves towards the transition state

Зависимость скорости реакции от заместителей в алифатическом ряду

Уравнение
Тафта

$$\ln\left(\frac{k_i}{k_0}\right) = \rho^* \cdot \sigma^*$$



Четырехпараметровое уравнение Тафта

$$\ln\left(\frac{k_i}{k(\text{CH}_3)}\right) = \rho^* \sigma^* + \delta E_s + h\Delta n + \Psi$$

гиперконъюгационное резонансное влияние

Зависимость скорости реакции от заместителей

Уравнение
Гаммета

$$\text{Ln}\left(\frac{k_i}{k_0}\right) = \rho \cdot \sigma$$

$$k_0 = k(\text{H})$$

Уравнение
Тафта

$$\text{Ln}\left(\frac{k_i}{k_0}\right) = \rho \cdot \sigma^* + \delta E_s$$

$$k_0 = k(\text{CH}_3)$$

linear free energy relationship (LEFR)

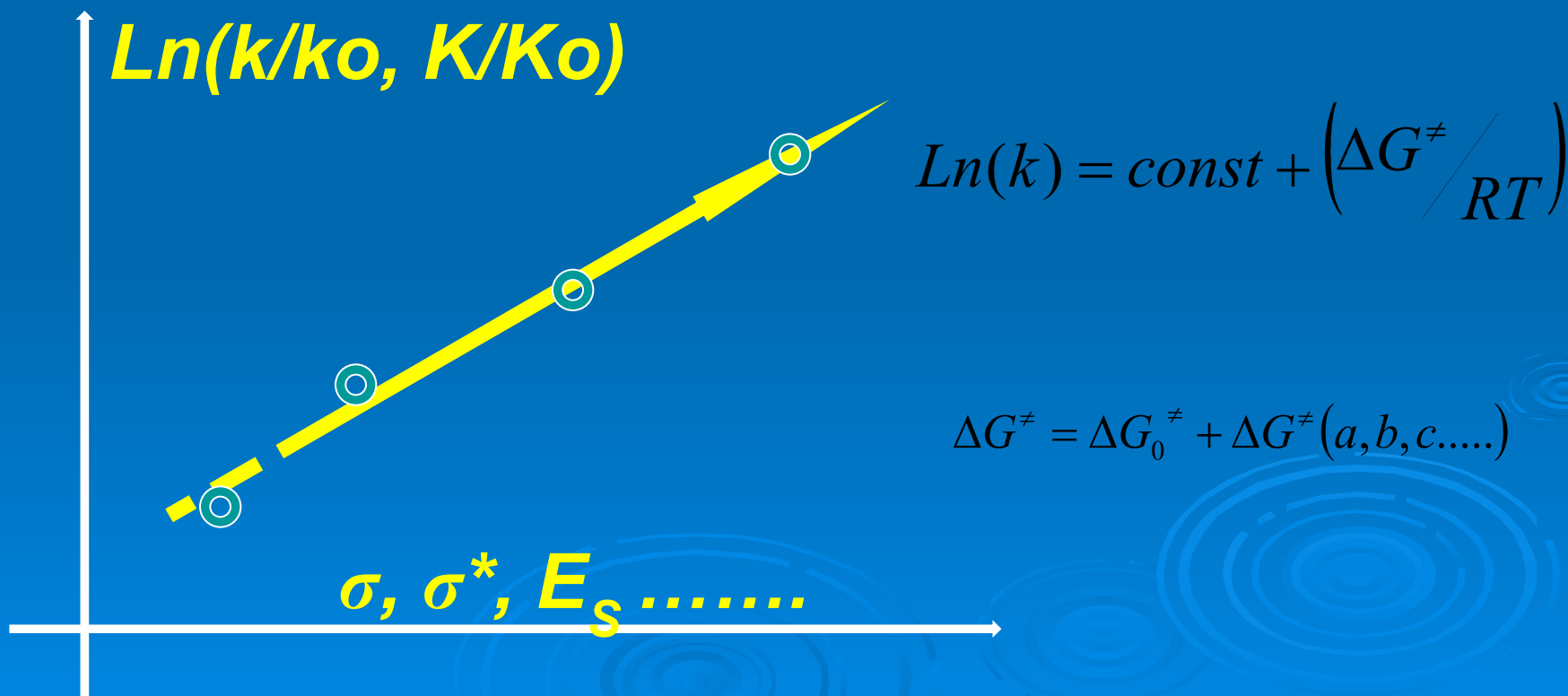
Rate constant: $-2.303RT \cdot \log\left(\frac{k}{k_H}\right) = (\Delta H^\ddagger - \Delta H_H^\ddagger) - T(\Delta S^\ddagger - \Delta S_H^\ddagger)$

УРАВНЕНИЕ ГИББСА

Equilibrium constant: $-2.303RT \cdot \log\left(\frac{K}{K_H}\right) = (\Delta H^\circ - \Delta H_H^\circ) - T(\Delta S^\circ - \Delta S_H^\circ)$

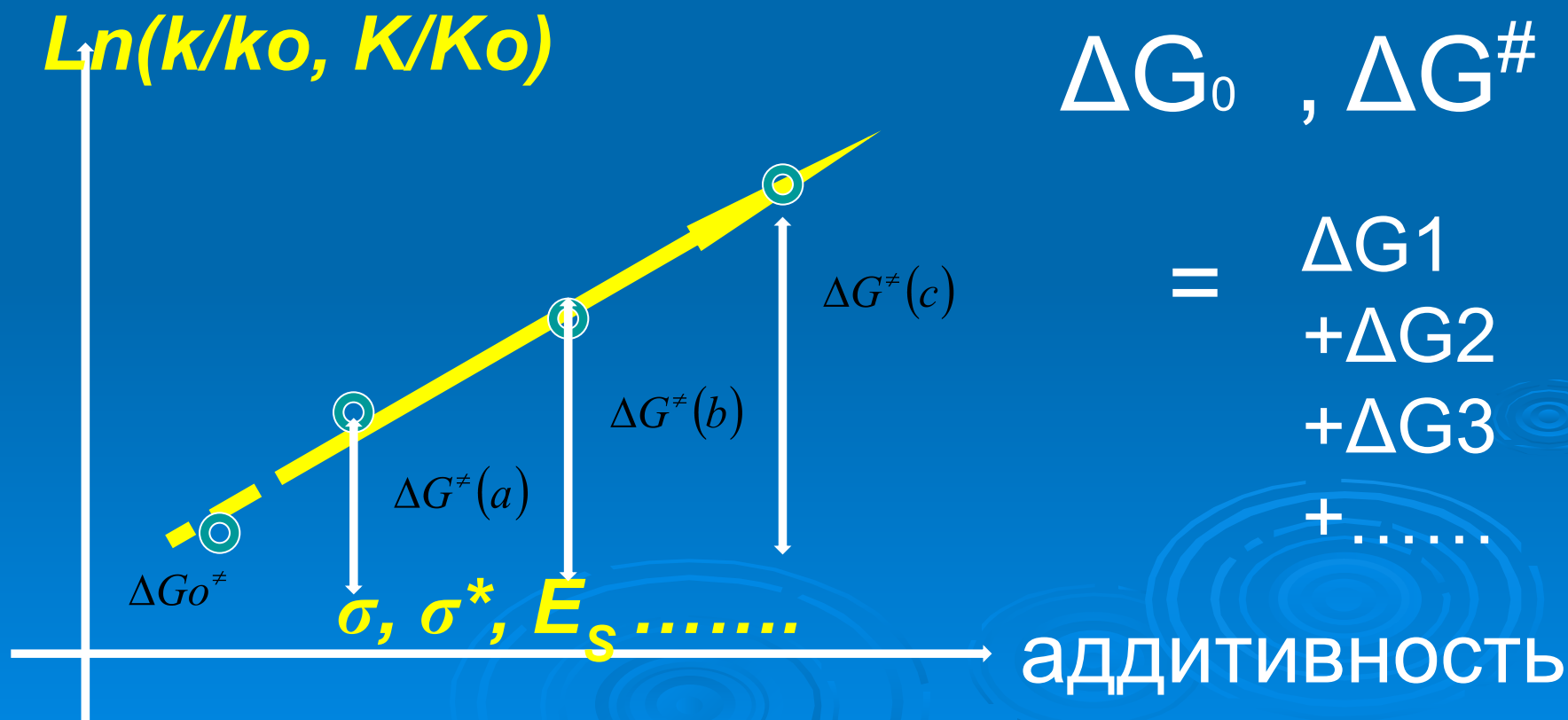
ПРИНЦИП ЛИНЕЙНОСТИ СВОБОДНЫХ ЭНЕРГИЙ

основан на линейной корреляции $\ln(k)$ или $\ln(K)$ одной реакции с соответствующими константами других реакций, отличающихся от первой однотипными изменениями структуры реагентов или условиями проведения

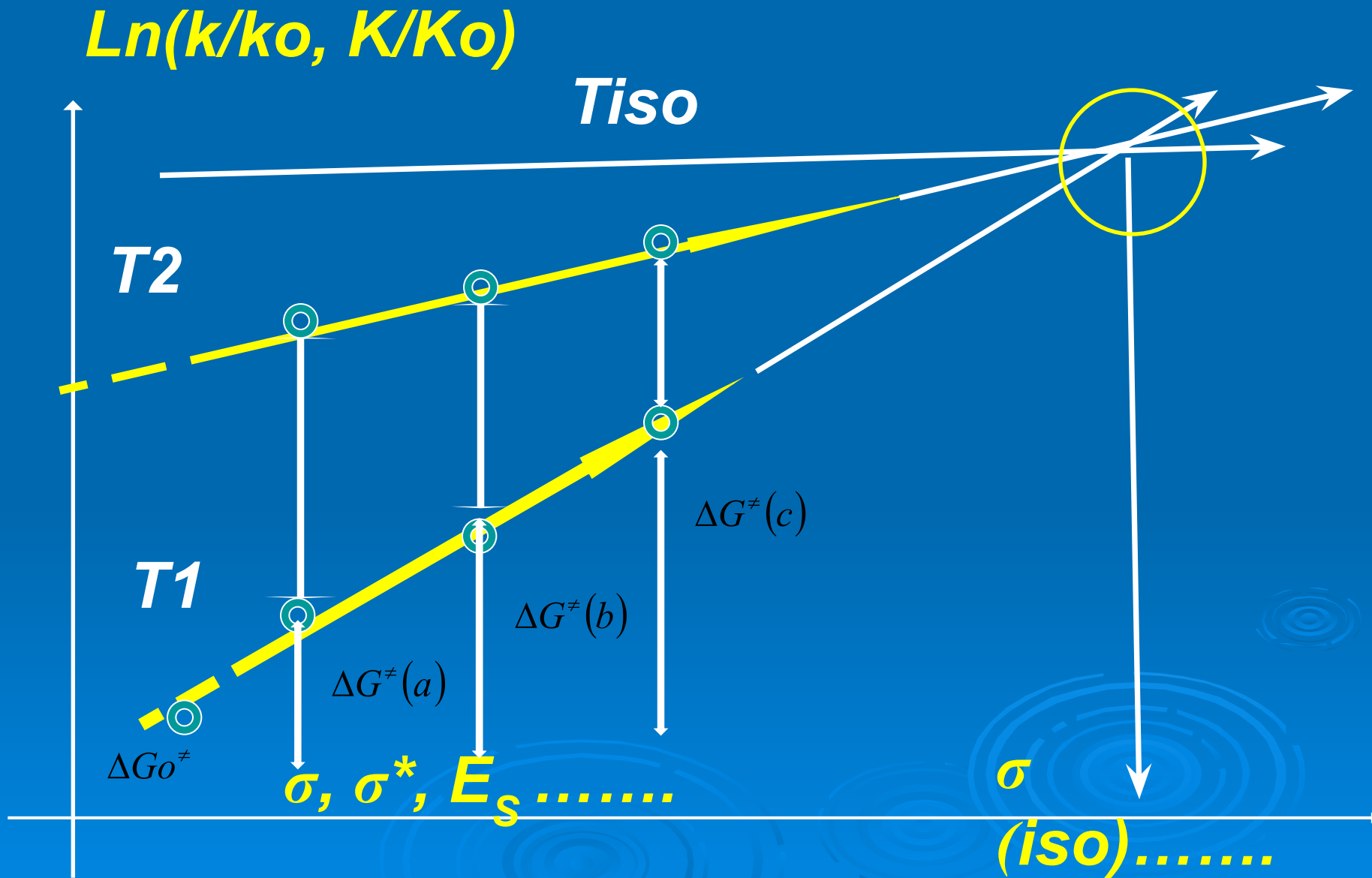


ПРИНЦИП ЛИНЕЙНОСТИ СВОБОДНЫХ ЭНЕРГИЙ

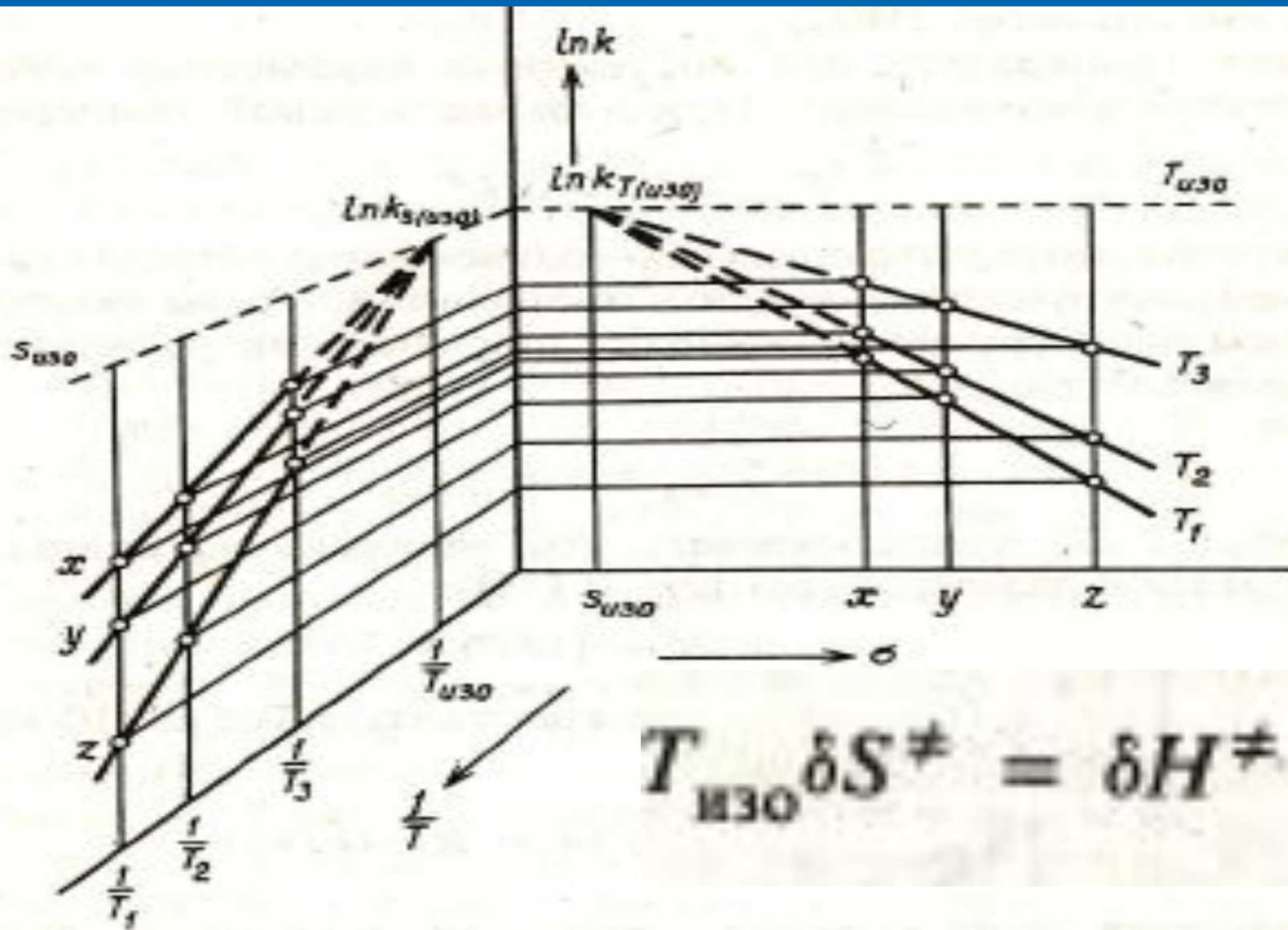
Каждый заместитель вносит свой, **аддитивный вклад** в свободную энергию, и соотношение этих вкладов остается пропорциональным для других процессов тех же реагентов



ПРИНЦИП ЛИНЕЙНОСТИ СВОБОДНЫХ ЭНЕРГИЙ



Двойная диаграмма



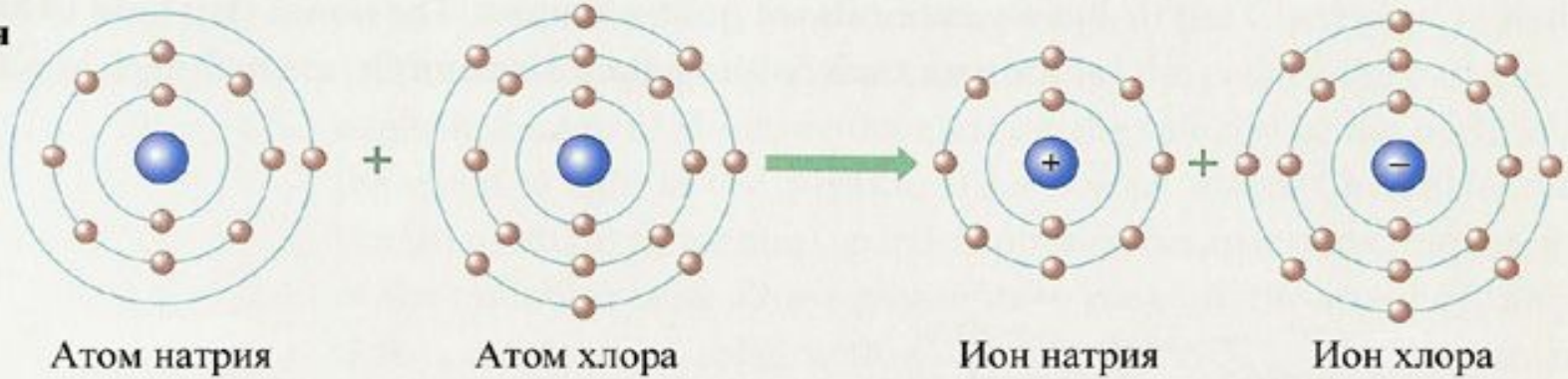
$$T_{u30} \delta S^{\neq} = \delta H^{\neq}$$

***Химическая связь и
реакционная
способность***



Классическое представление

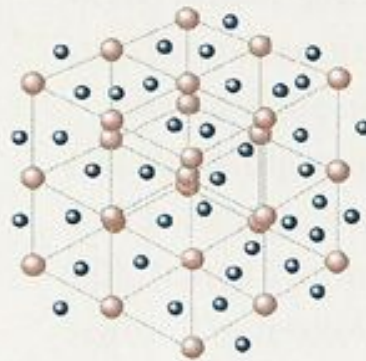
**Ионная
связь**



**Ковалентная
связь**



**Металлическая
связь**



**Водородная
связь**



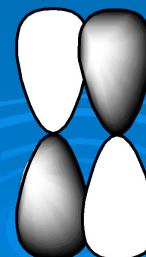
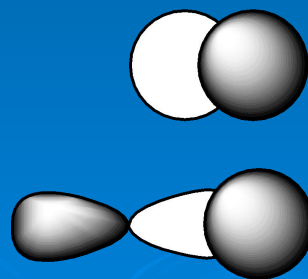
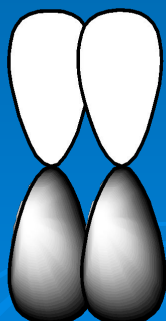
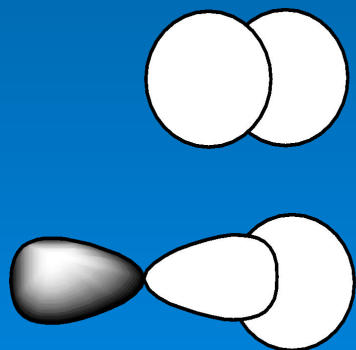
Химическая связь — явление взаимодействия атомов, обусловленное перекрыванием электронных облаков связывающихся частиц, которое сопровождается уменьшением полной энергии системы.

Геометрия электронного облака определяется перекрыванием атомарных орбиталей

связывающие орбитали

и

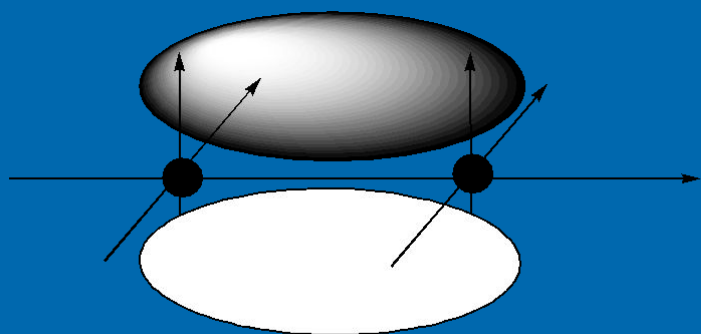
разрыхляющие орбитали



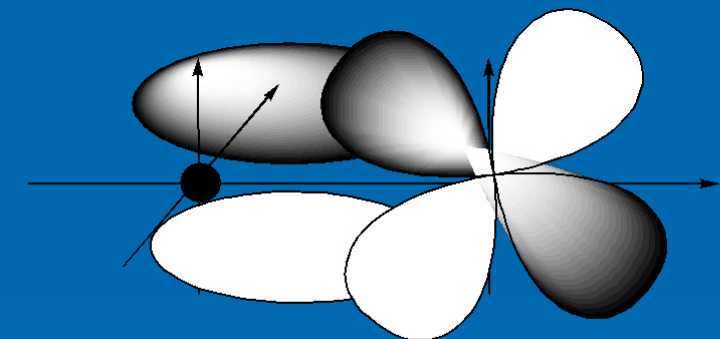
упрочняют связь

ослабляют связь

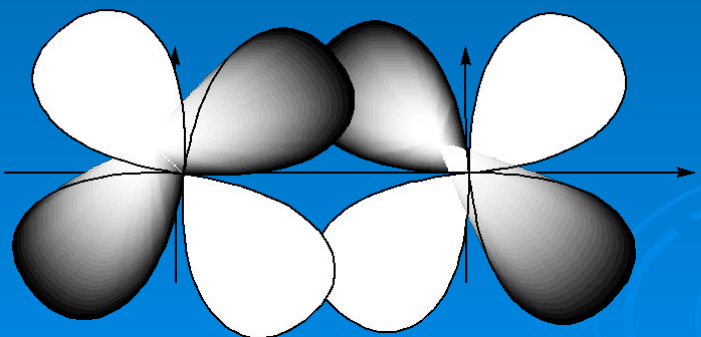
Химическая связь



$\pi(pp)$



$\pi(pd)$



$\pi(dd)$

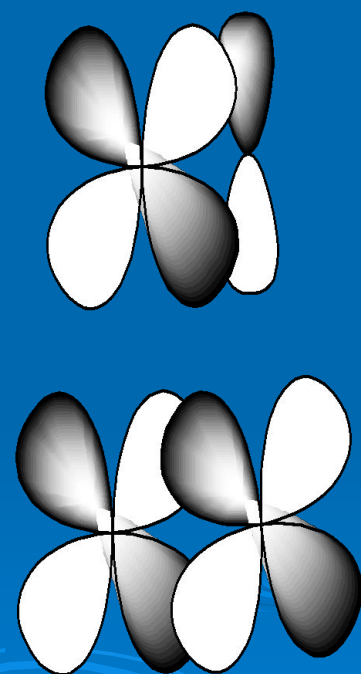
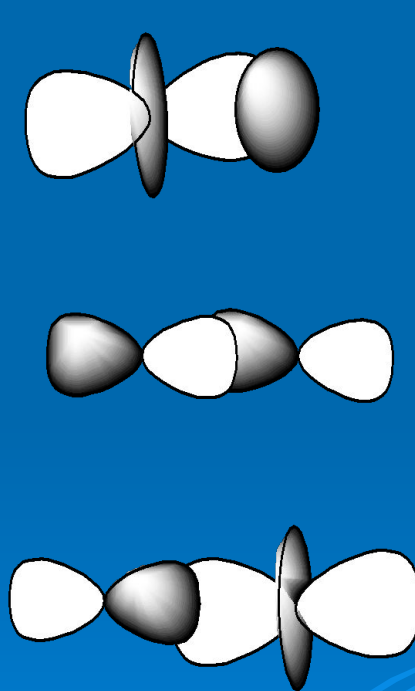
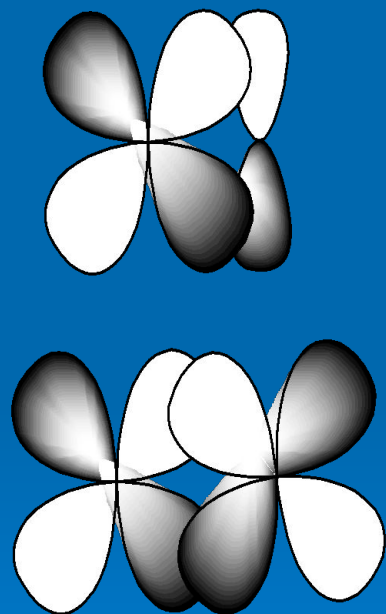
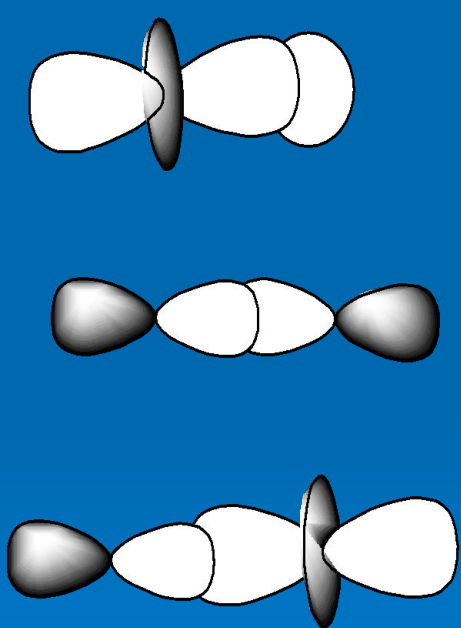
можно различать только геометрическую форму связи между атомами (т.е. нахождение электронов на соответствующих орбиталях)

Химическая связь

связывающие орбитали

и

разрыхляющие орбитали

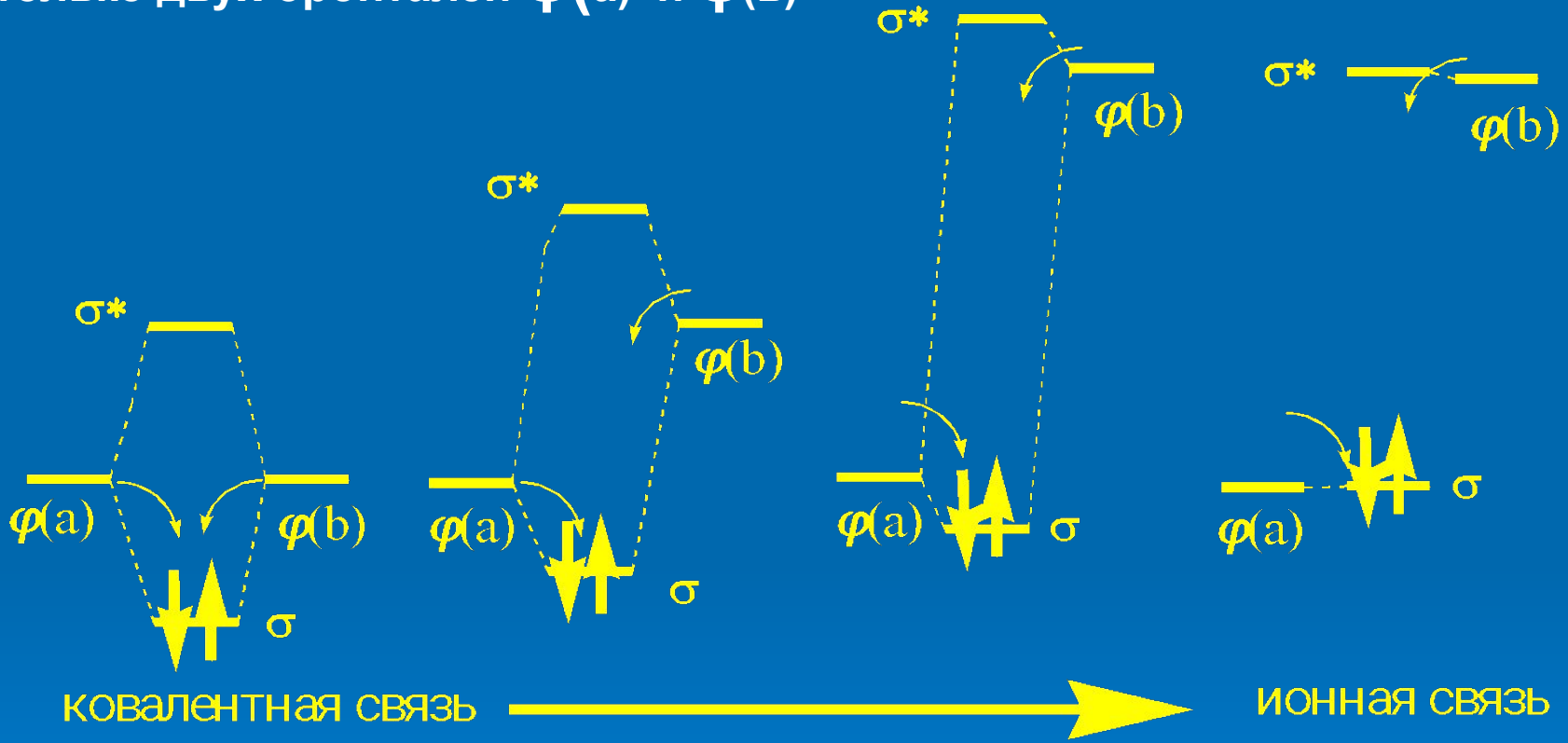


упрочняют связь

ослабляют связь

Химическая связь

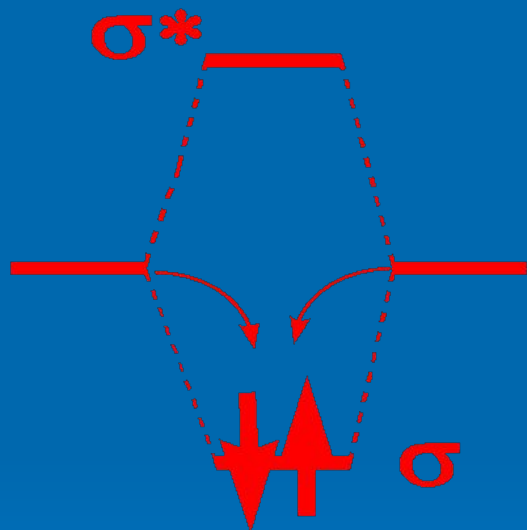
Пусть связь между атомами А и В осуществляется взаимодействием только двух орбиталей $\phi(a)$ и $\phi(b)$



полярная, дативная, донорно-акцепторная

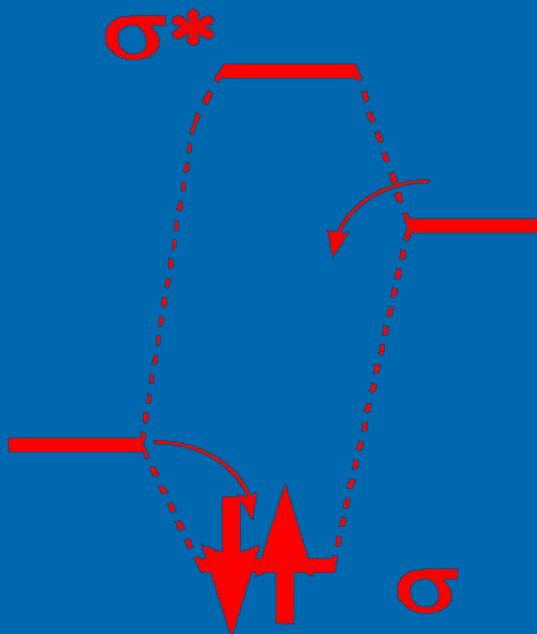
Но, обычно, в одной и той же связи участвуют много орбиталей, поэтому указанные типы связей – достаточно условное название

ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ



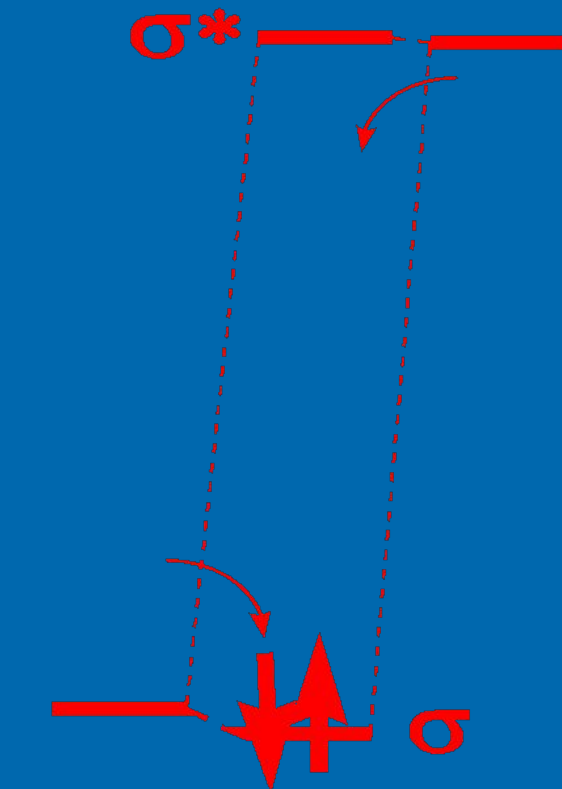
H - H

ковалентная



O - H

полярная



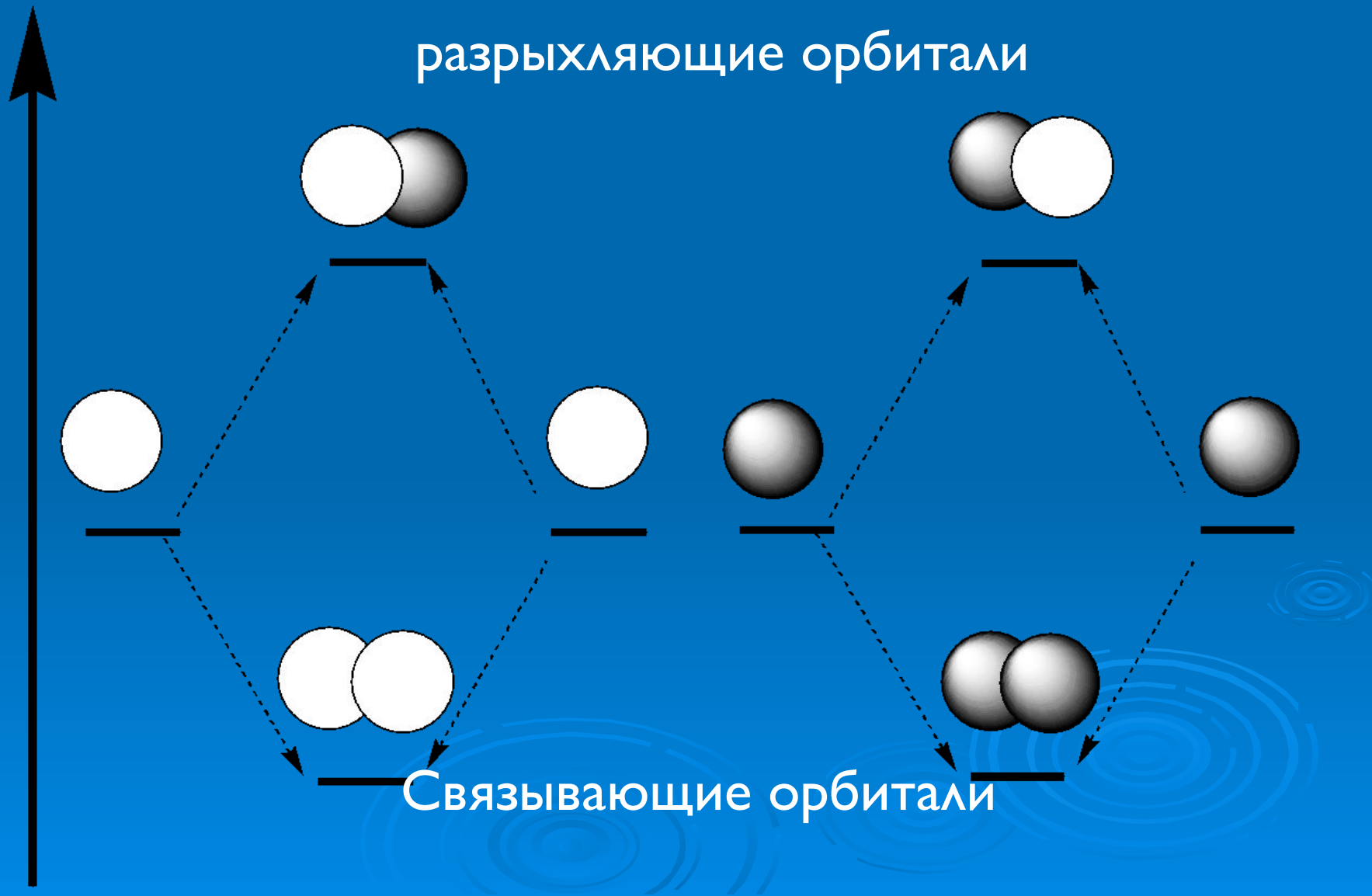
Cl - H

«ионная»

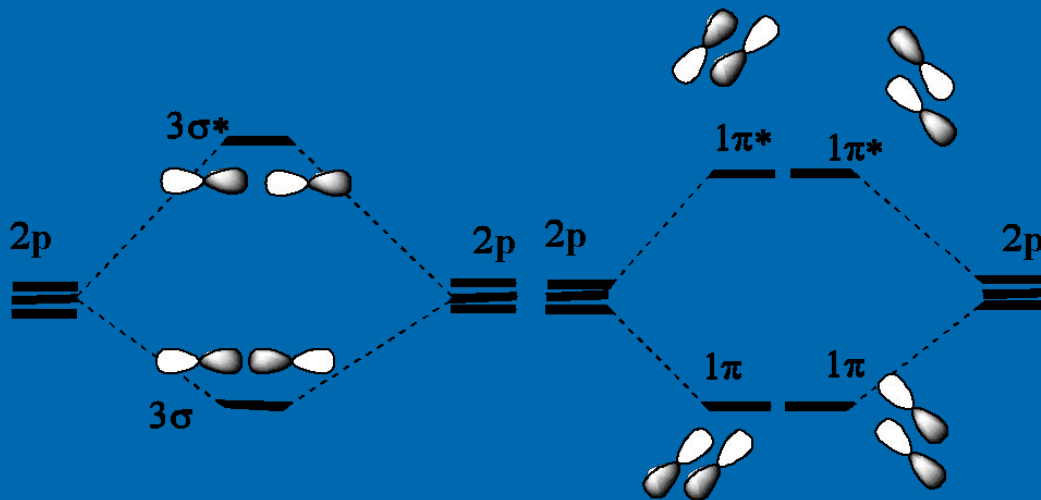
донорно-акцепторная

Химическая связь

Двухатомные молекулы с одинаковыми атомами



Химическая связь

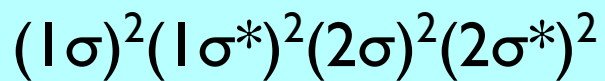
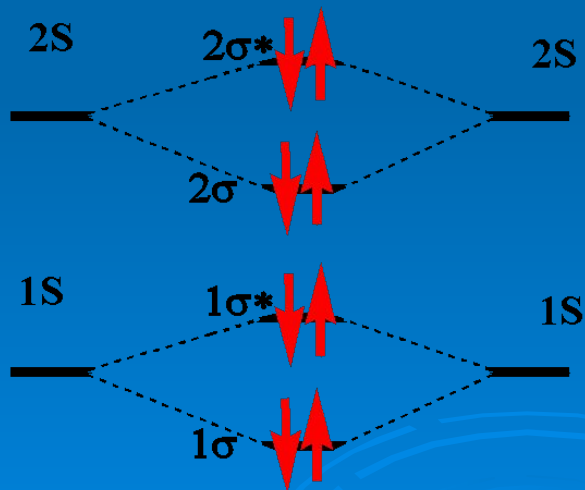


$(3\sigma^*)$

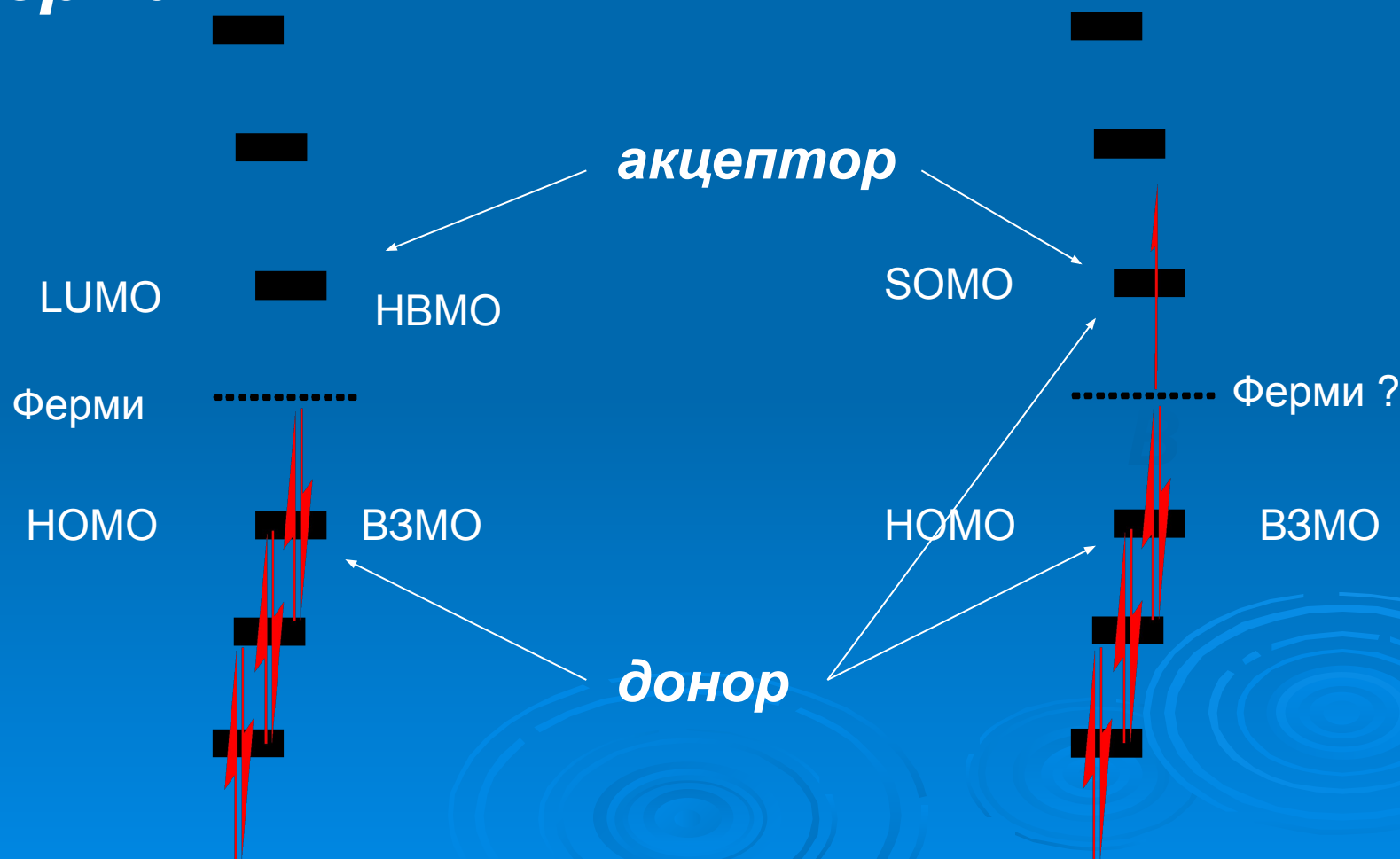
$(1\pi^*)$

(3σ)

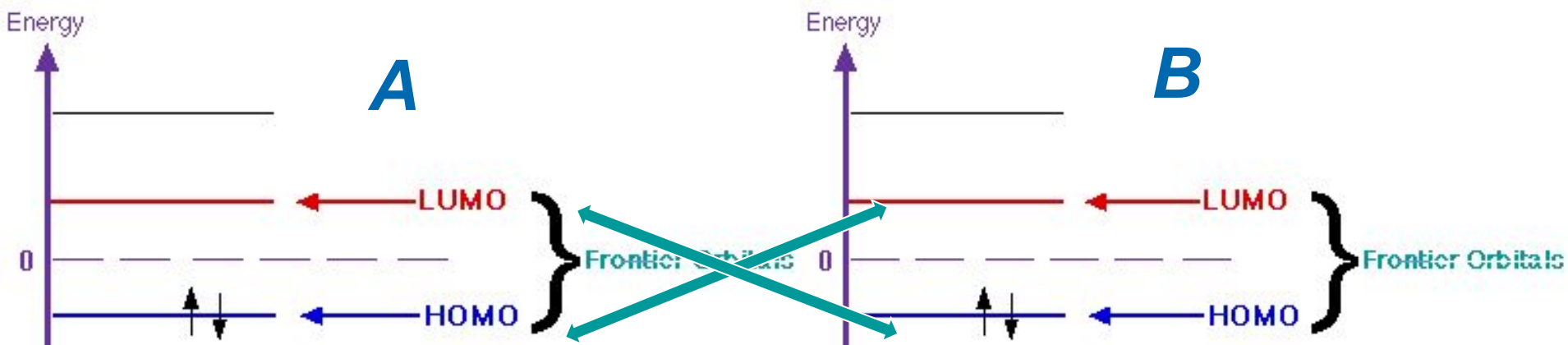
(1π)



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



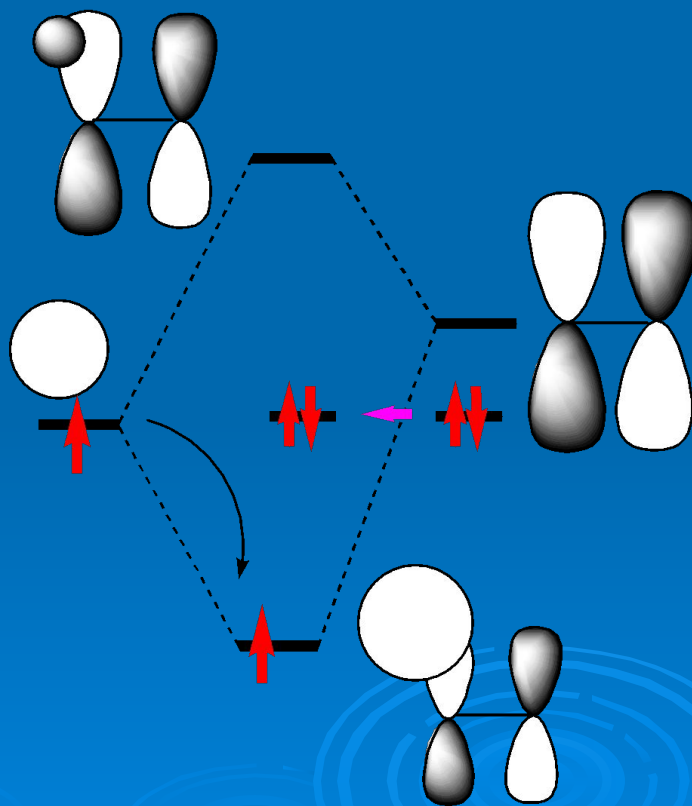
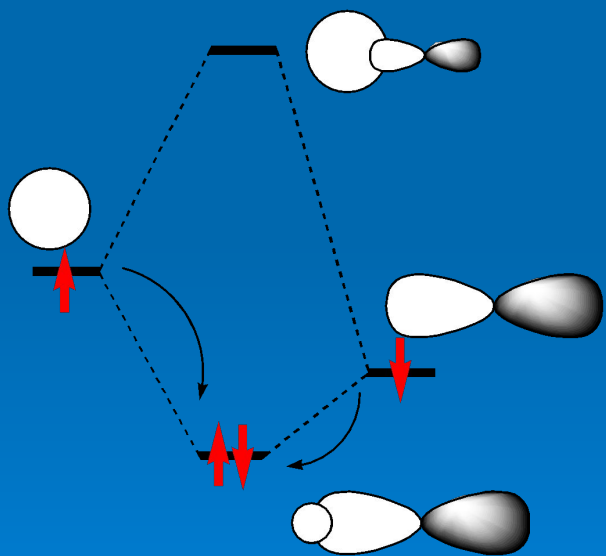
Реакция характеризуется взаимным переносом электронной плотности от одной молекулы (атома) к другой молекуле (атому)



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

донорно – акцепторном взаимодействии

некоторые примеры протекания реакций без изменения структуры МО



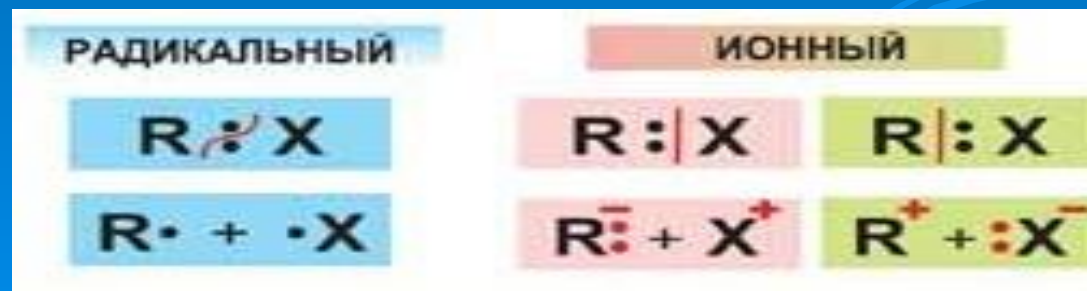
Типы и механизмы органических реакций

*Повторение – мать
учения.*



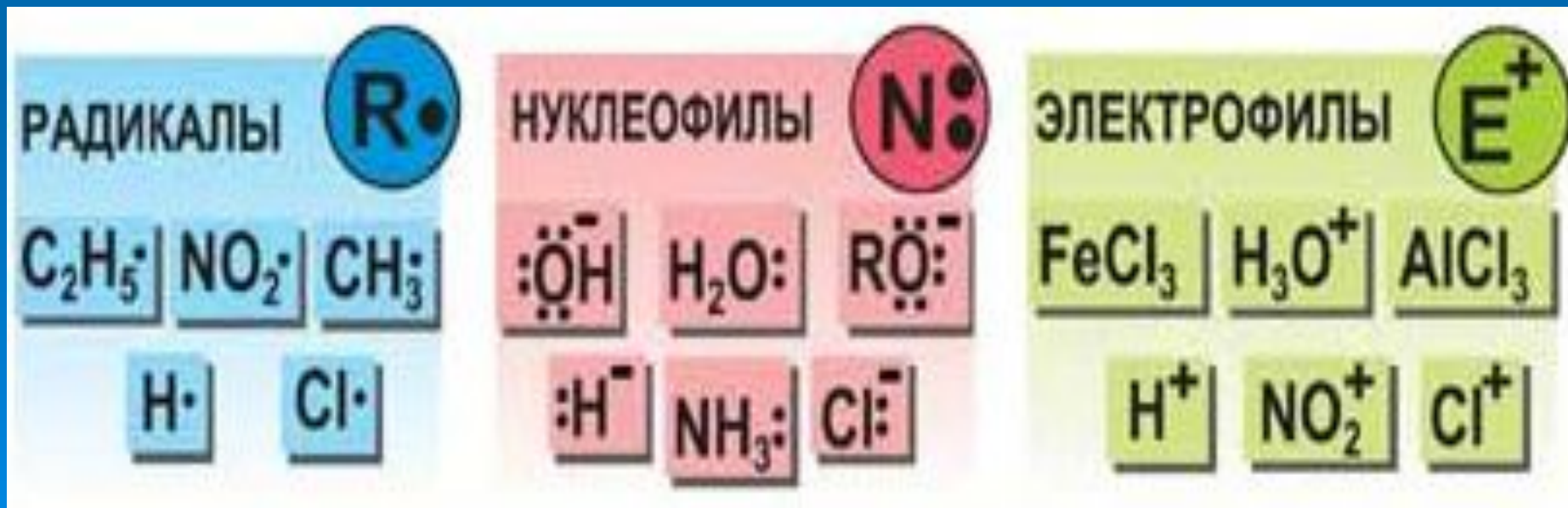
Механизмы реакций в органической химии

- По типу разрыва химической связи органические реакции подразделяют на **радикальные** и **ионные**.
- При **радикальных** реакциях происходит **гомолитический** разрыв общей электронной пары, образующей связь. При этом образуются свободные радикалы, имеющие неспаренный электрон.
- В **ионных реакциях** происходит гетеролитический разрыв связи. Образуются две частицы: нуклеофил (-) и электрофил (+).



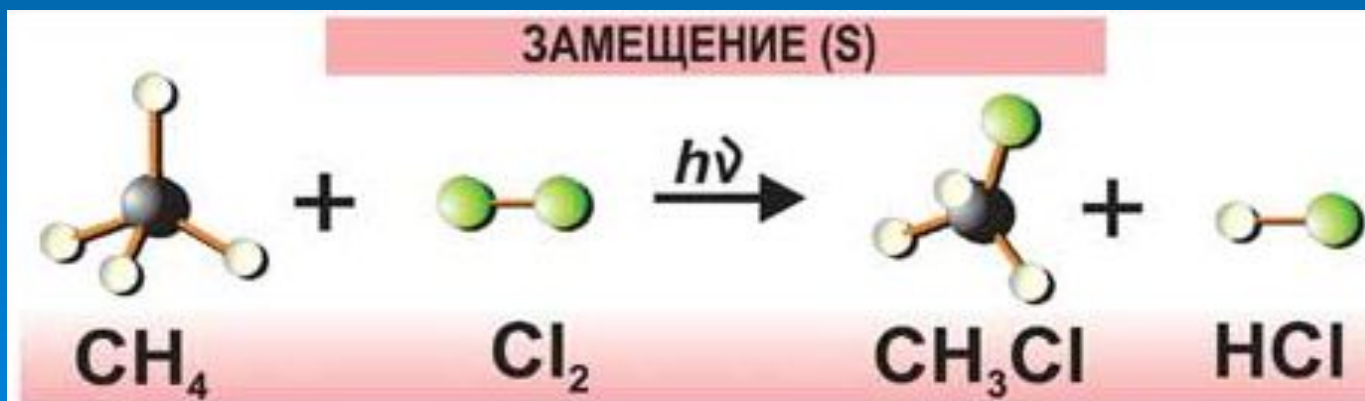
Механизмы реакций в органической ХИМИИ

- В каждой органической реакции различают: **объект воздействия** и **реагент**.
- **Реагент** – вещество, действующее на объект и вызывающее в нём изменение химических связей.
- **Реагенты** подразделяют на: **радикальные**, **электрофильные** и **нуклеофильные**.



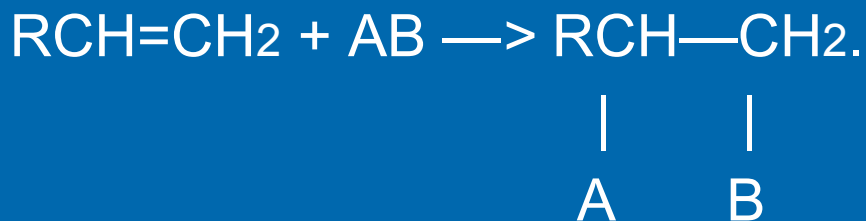
Типы химических реакций

- С учётом особенностей объекта и реагента, а также структурных изменений во время реакции, все органические реакции делят на:
- реакции **замещения**: $R-CH_2-X + AB \longrightarrow R-CH_2-A + XB$.
Они могут быть *радикальными* (SR), *электрофильными* (SE), *нуклеофильными* (SN).



Типы химических реакций

- реакции **присоединения**, идущие с разрывом кратной связи:

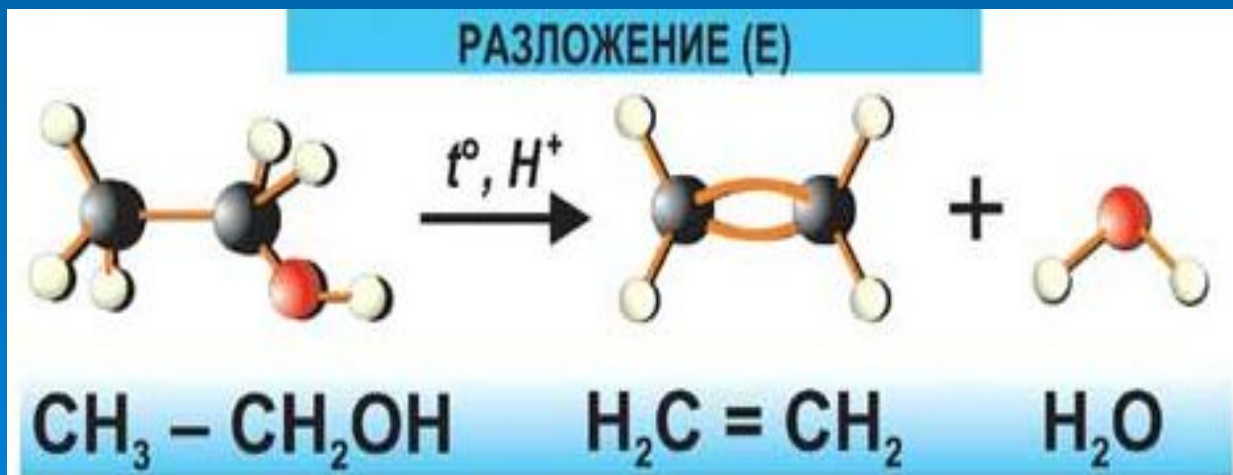
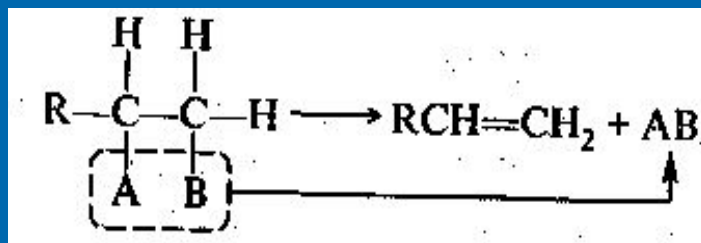


Они тоже могут быть разделены на *электрофильные* (AdE), *нуклеофильные* (AdN) и даже *радикальные* (AdR).



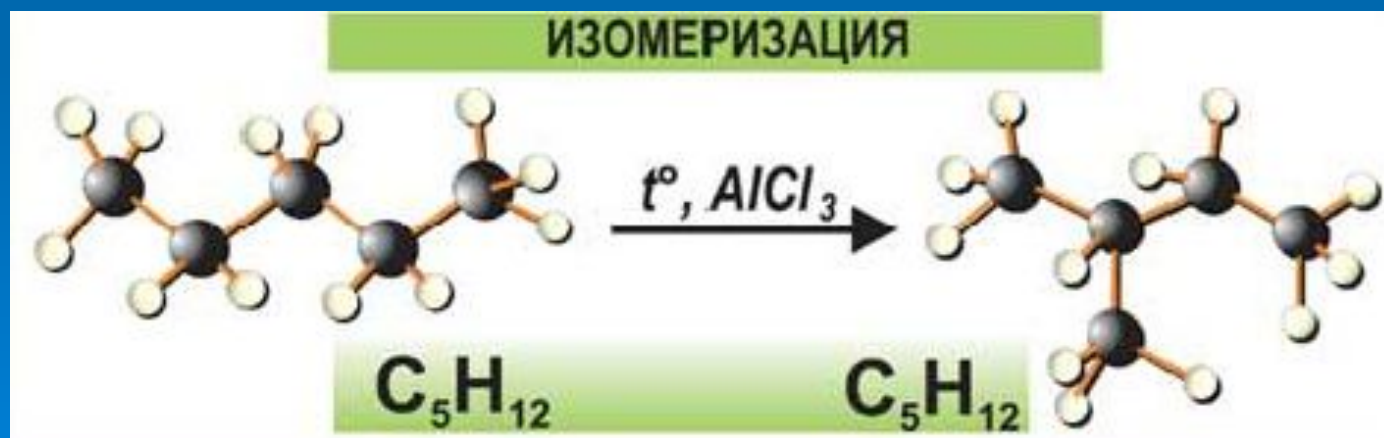
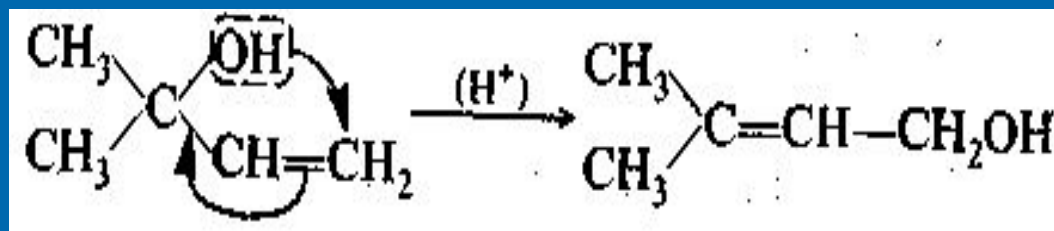
Типы химических реакций

- реакции **отщепления** (элиминирования):



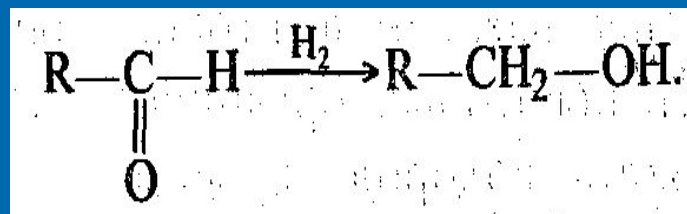
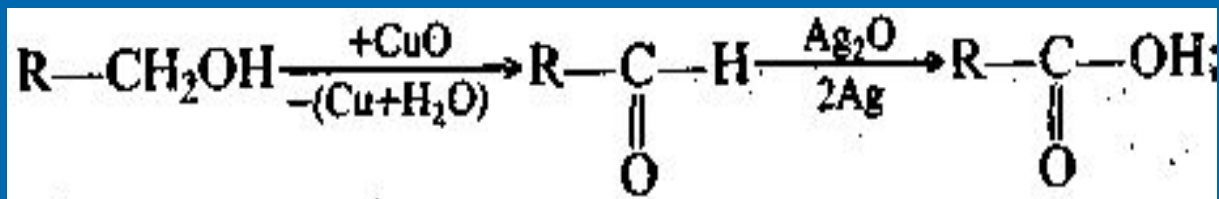
Типы химических реакций

- реакции **перегруппировки** атомов (или групп атомов) внутри молекулы:

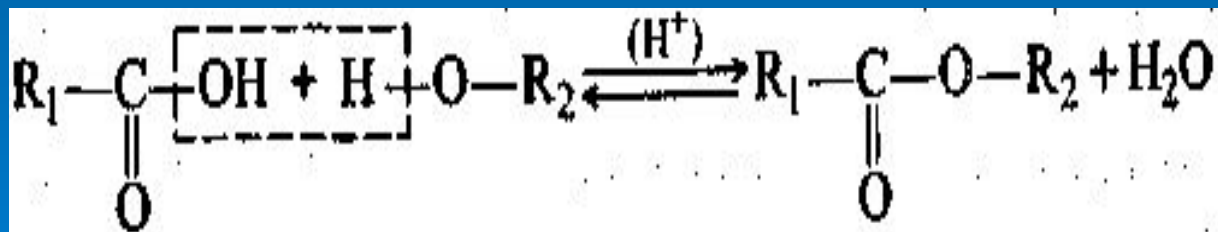


Типы химических реакций

- реакции **окисления и восстановления**:

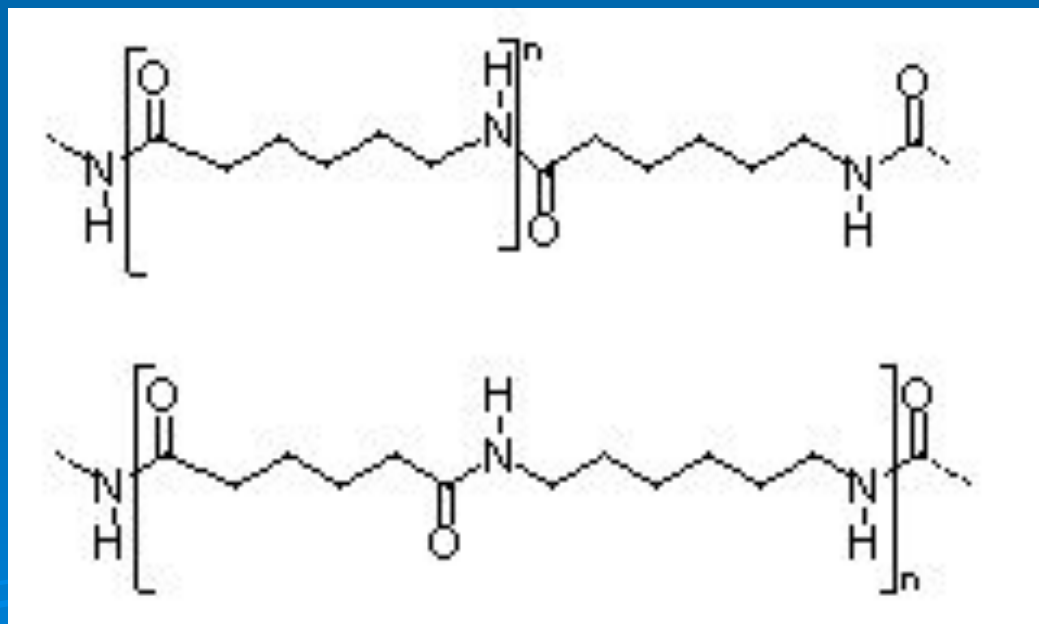
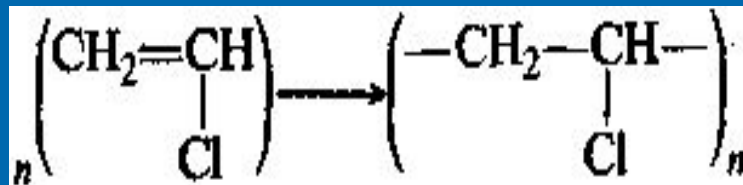


- реакции **этерификации**:



Типы химических реакций

- реакции **полимеризации** и **поликонденсации**:



Нейлон-6 (вверху) и нейлон-66 (внизу).

Виды органических реакций



замещение
присоединение
отщепление
перегруппировка

этерификация
полимеризация
поликонденсация

окисление
восстановление

гидрирование
дегидрирование
гидратация
дегидратация
гидролиз
галогенирование
дегалогенирование
гидрогалогенирование
дегидрогалогенирование

нуклеофильные – электрофильные - радикальные