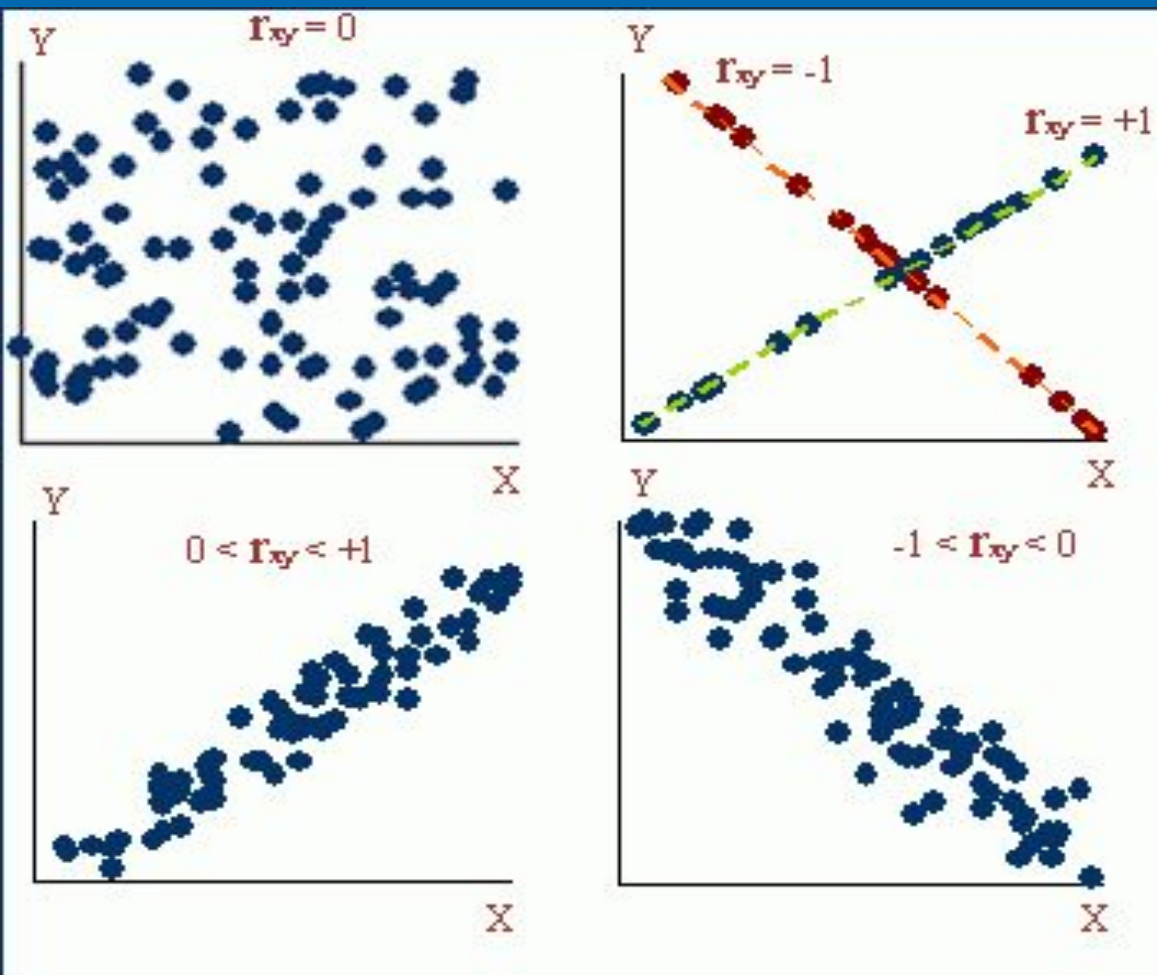


## Лекция 3

# 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

$p\text{-}$

$\text{Cl}$

+0,227

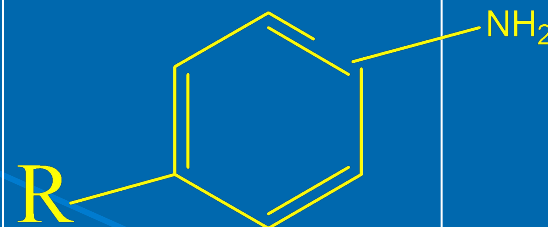
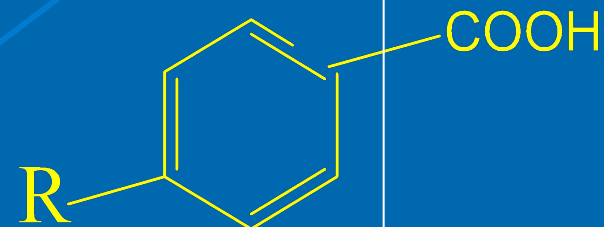
$m\text{-Br}$

+0,391

$m\text{-NO}_2$

+0,71

кислотность

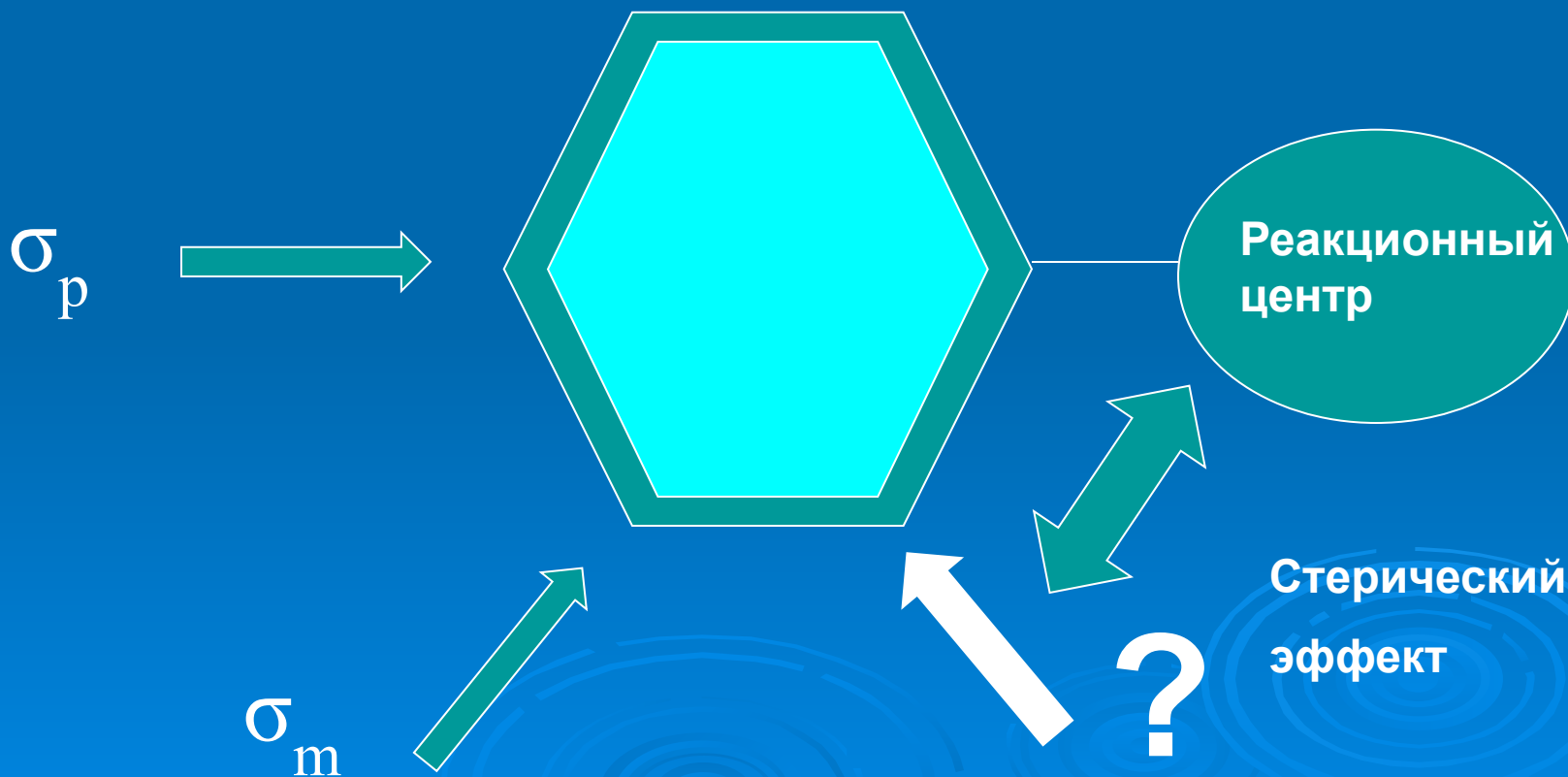


основность

# 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

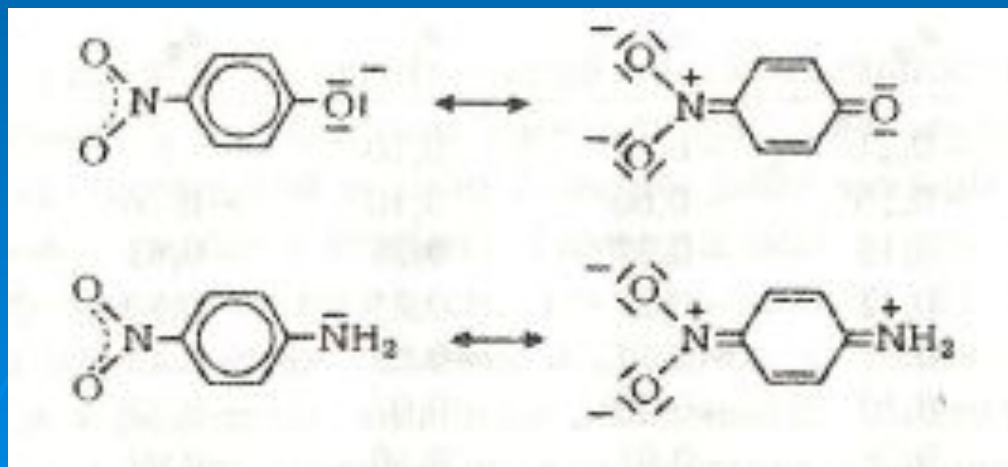
$$\sigma_p = \sigma_i + \sigma_R$$

$\sigma_i$  — индуктивный эффект

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

$\sigma_R$  — резонансный эффект

«усиленные»  
доноры и акцепторы



# Зависимость скорости реакции от заместителей в ароматическом ряду

Уравнение  
Гаммета

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

составные

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

$\sigma_i$  — индуктивный эффект

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

$\sigma_R$  — резонансный эффект

$\sigma_i$  — по направлению  $\sigma$  связей

$\sigma_R$  — резонансный эффект  $\pi$  связей

$\sigma_i$  и  $\sigma_R$  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

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

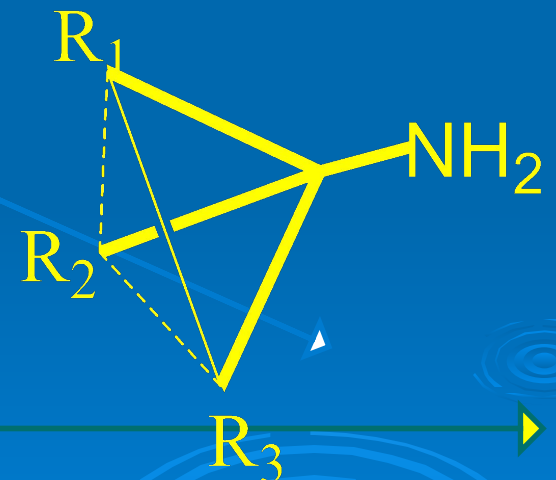
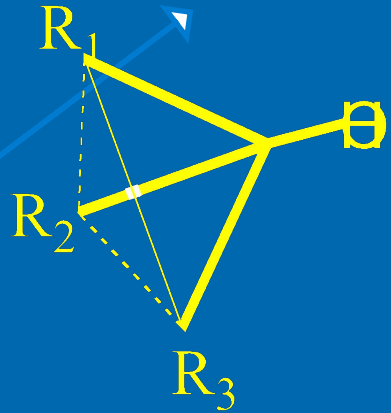
$$\lg(k/k_0) = \rho_I \sigma_I + \rho_R (\sigma^+ - \sigma_P^i)$$

Заместитель	$\sigma_m$	$\sigma_p$	$\sigma_I$	$\sigma_R$	$\sigma^+$	$\sigma^-$
$N(CH_3)_2$	-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
$C(CH_3)_3$	-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
$^+N(CH_3)_3$	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

-CH<sub>3</sub>

-H

-Cl

-Br

-NO<sub>2</sub>

0

+

-

←

←

→

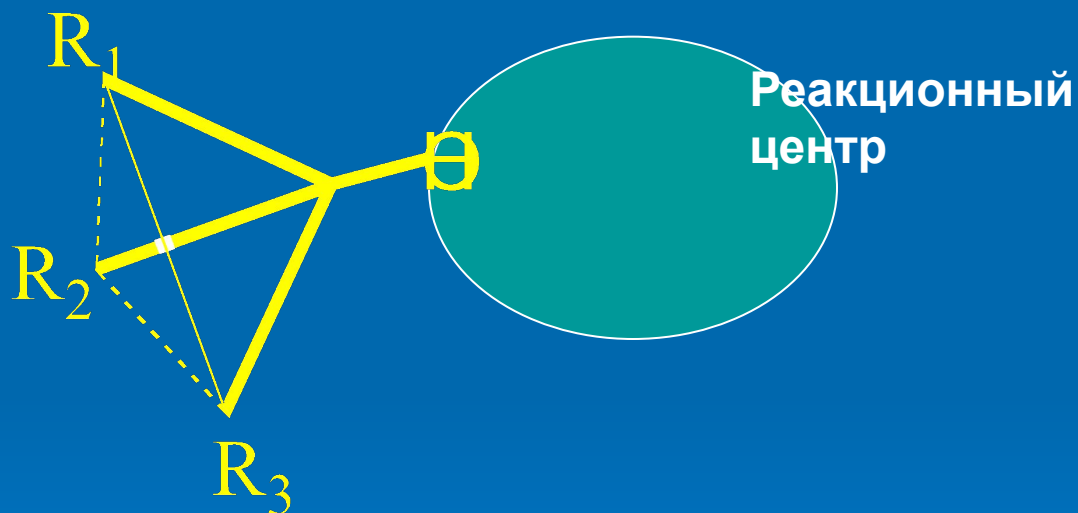
→

→

# 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

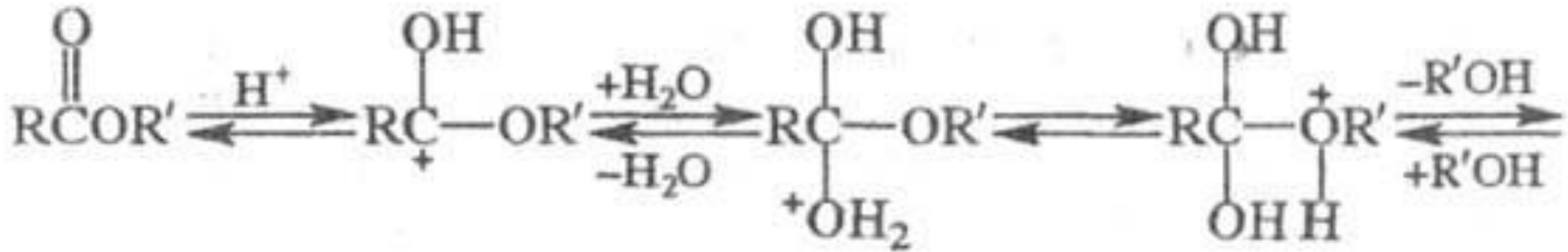
$$\sigma^* = \frac{1}{2,48} [\lg(k/k_0)_B - \lg(k/k_0)_A]$$

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



# 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

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

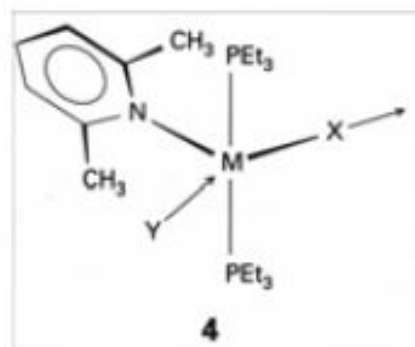
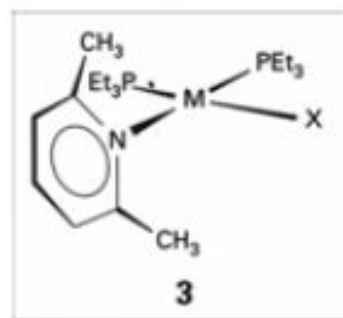


$$\log\left(\frac{k_s}{k_{\text{CH}_3}}\right) = \rho^* \sigma^* + \delta E_s$$

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

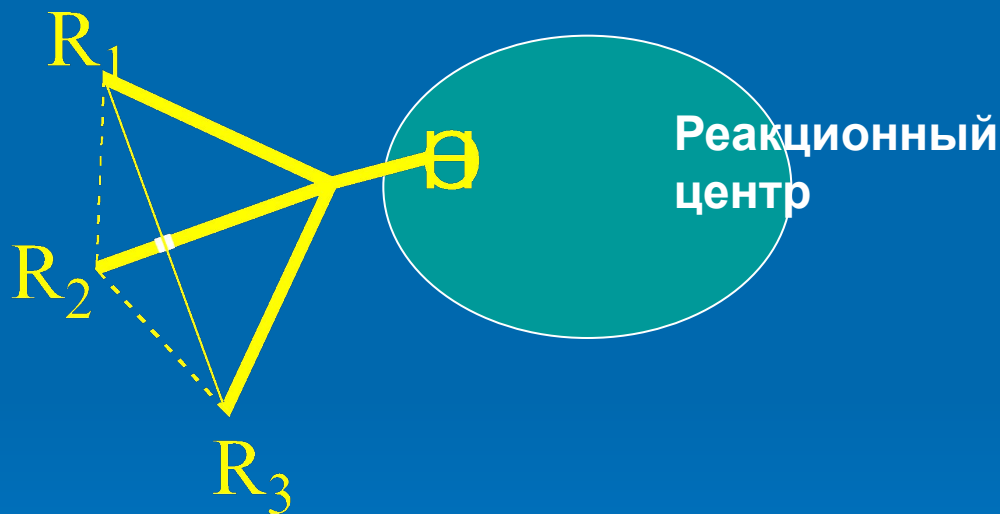


Methyl groups become a steric problem as the reaction moves towards the transition state

# 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)*

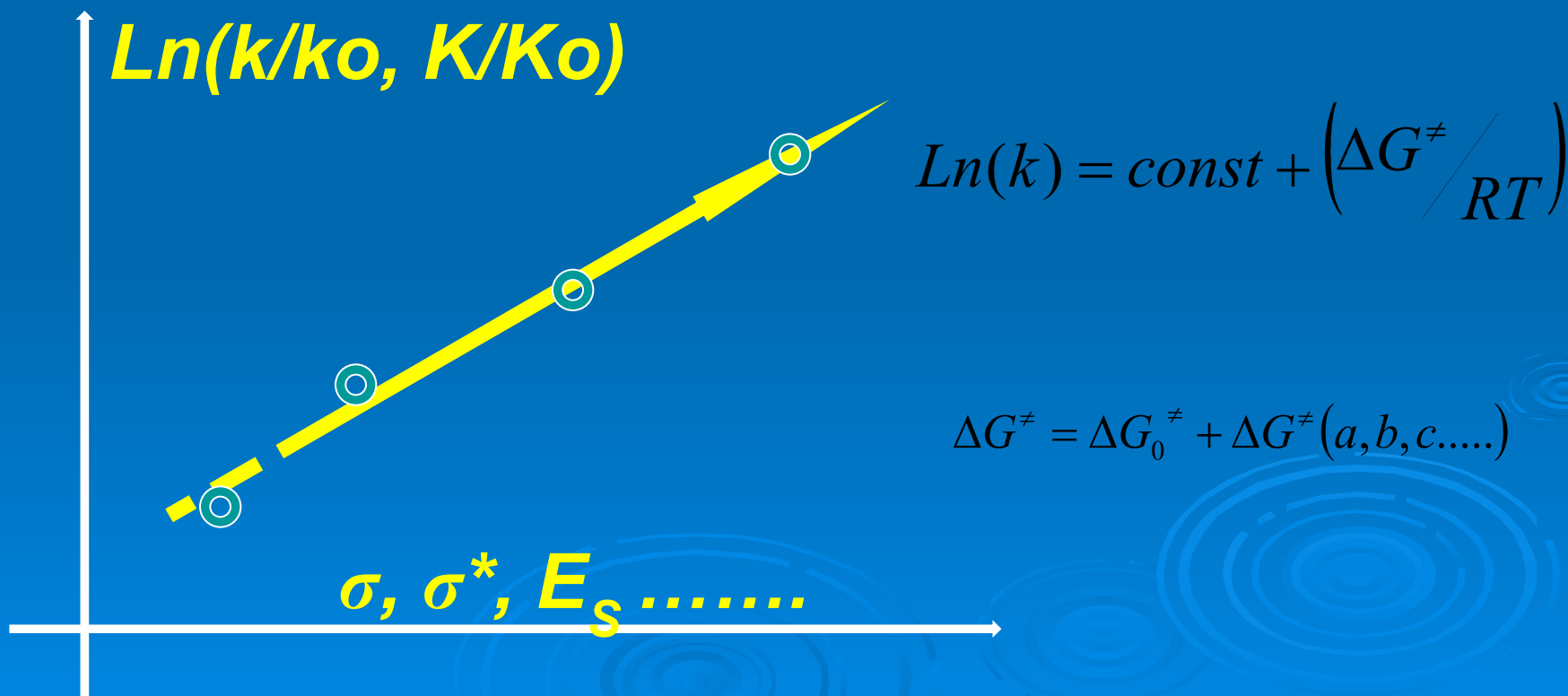
Rate constant: 
$$-2.303RT \cdot \log\left(\frac{k}{k_H}\right) = (\Delta H^\ddagger - \Delta H_H^\ddagger) - T(\Delta S^\ddagger - \Delta S_H^\ddagger)$$

**УРАВНЕНИЕ ГИББСА**

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

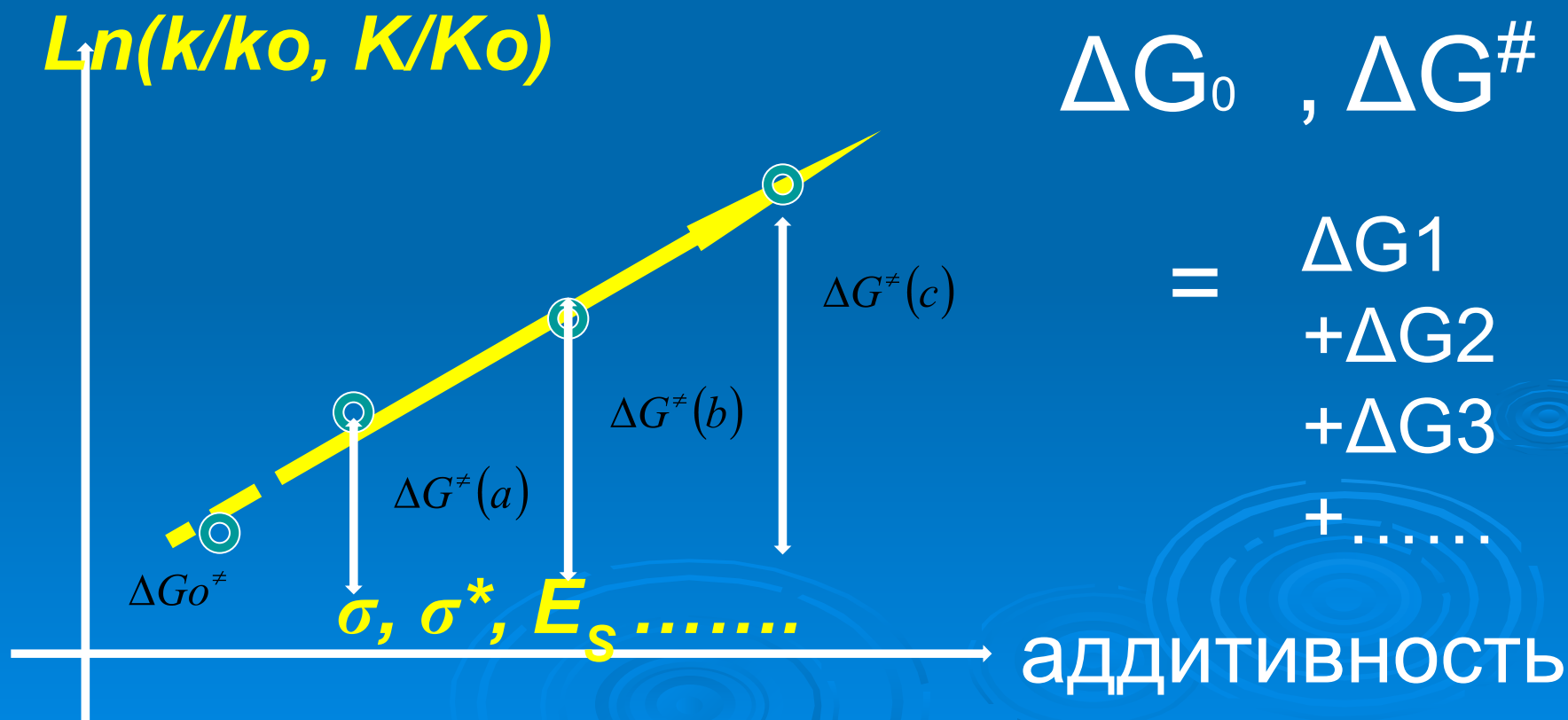
# ПРИНЦИП ЛИНЕЙНОСТИ СВОБОДНЫХ ЭНЕРГИЙ

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

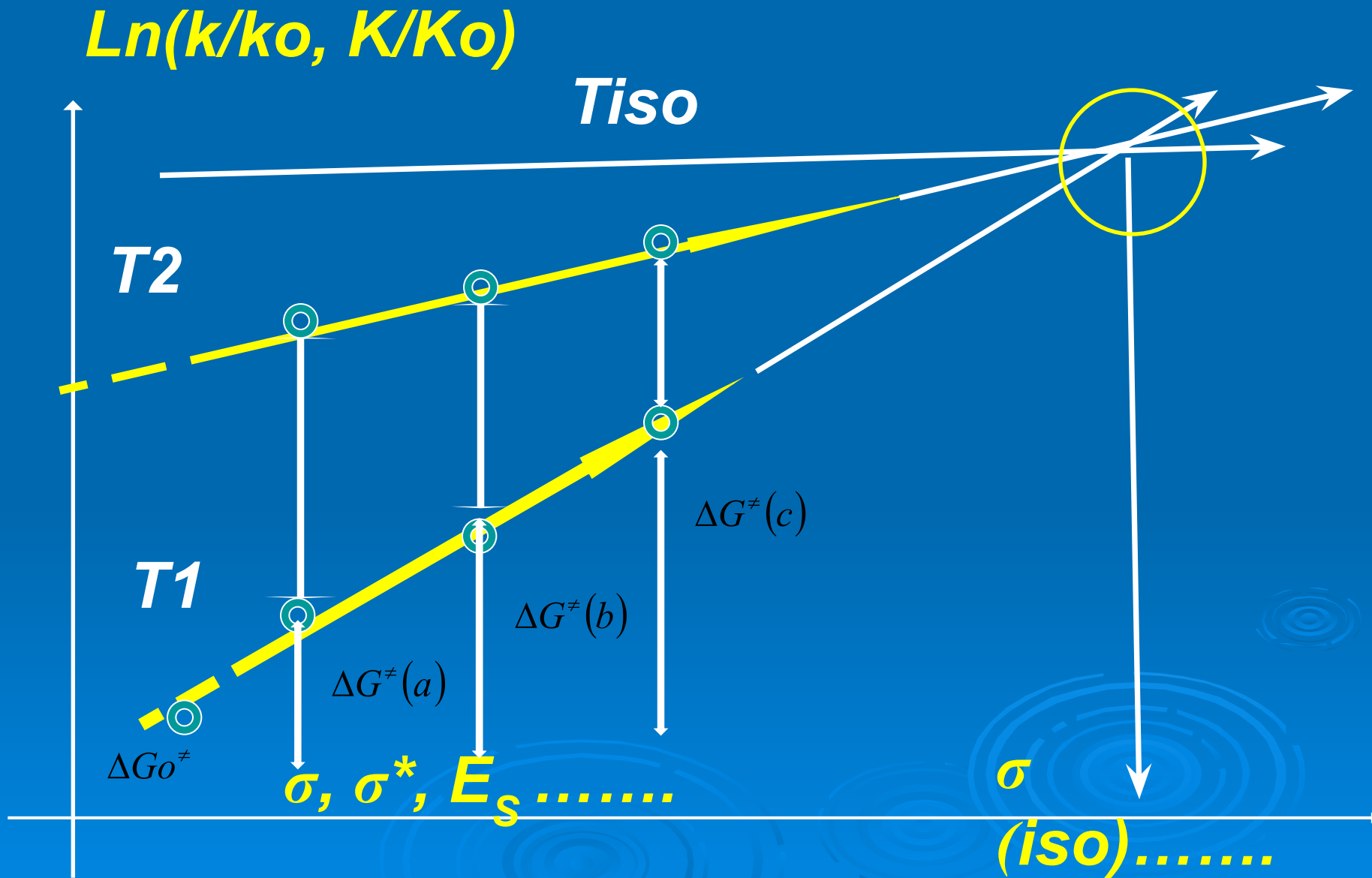


# ПРИНЦИП ЛИНЕЙНОСТИ СВОБОДНЫХ ЭНЕРГИЙ

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

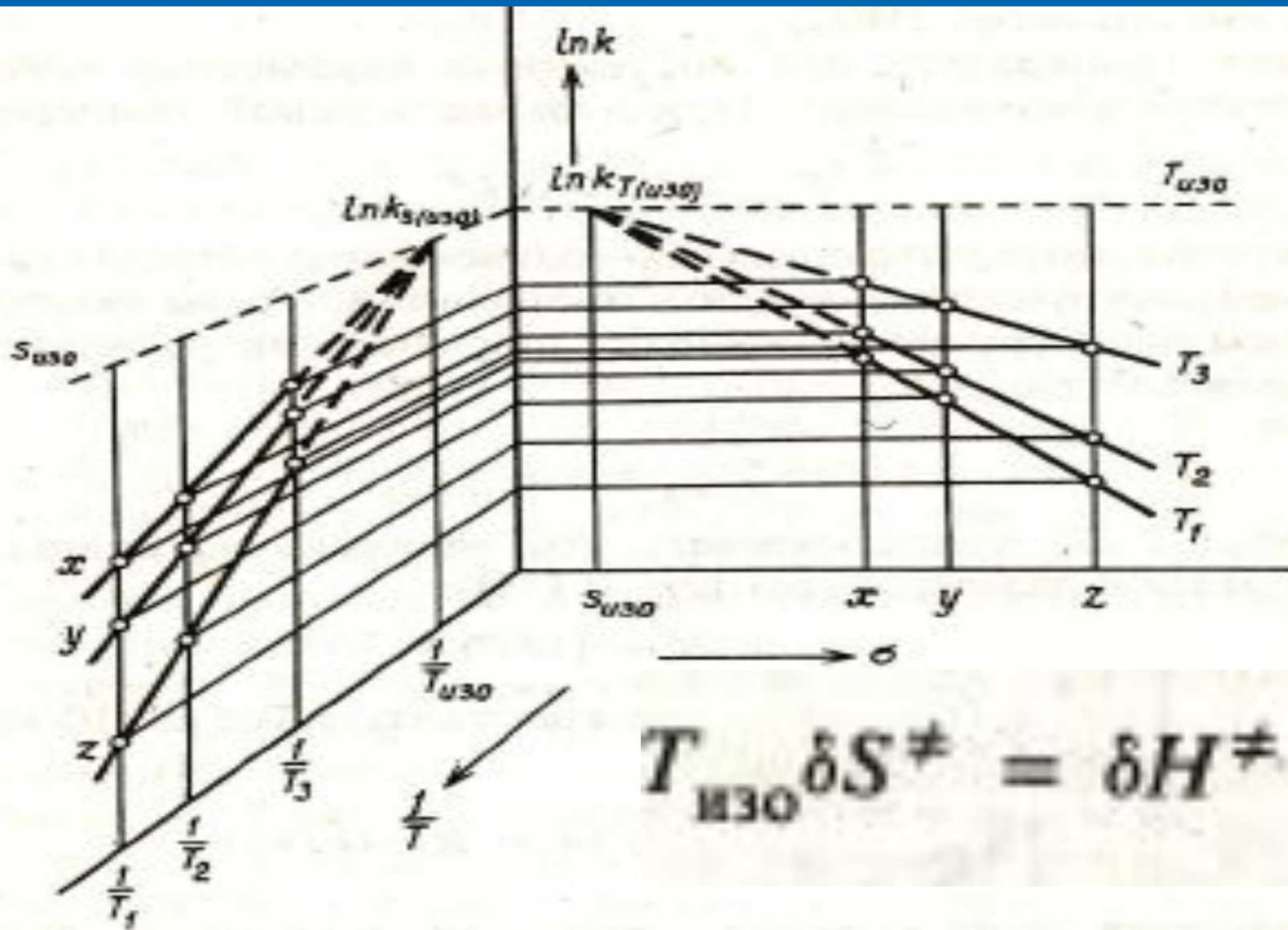


# ПРИНЦИП ЛИНЕЙНОСТИ СВОБОДНЫХ ЭНЕРГИЙ





# Двойная диаграмма

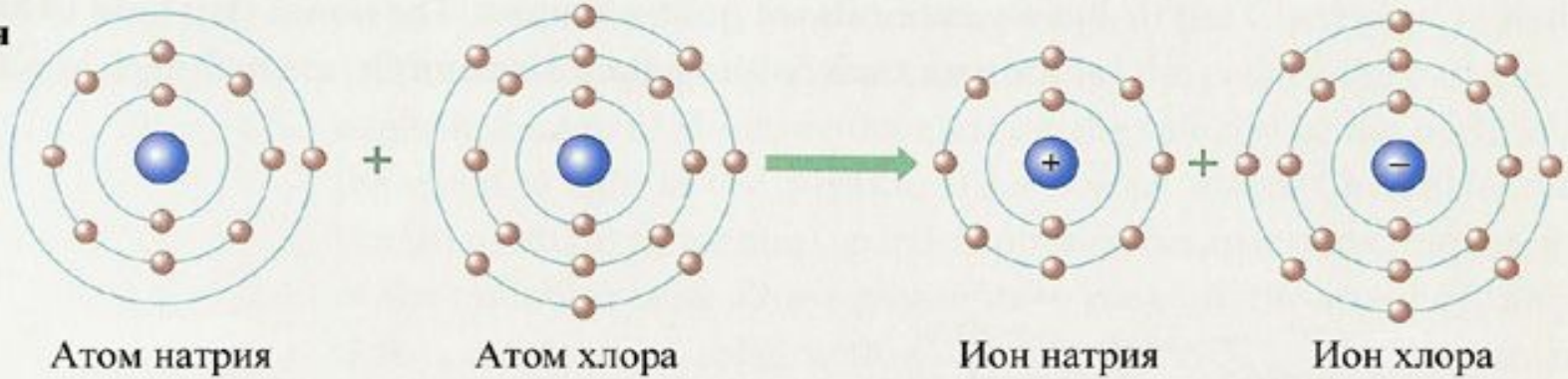


***Химическая связь и  
реакционная  
способность***



# Классическое представление

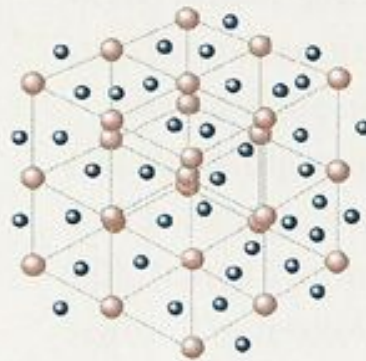
**Ионная  
связь**



**Ковалентная  
связь**



**Металлическая  
связь**



**Водородная  
связь**



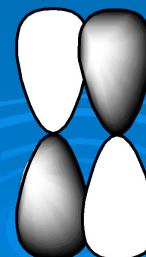
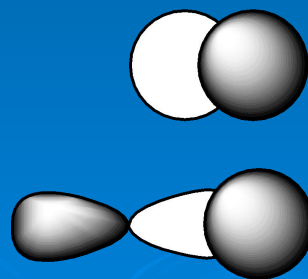
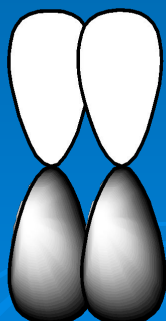
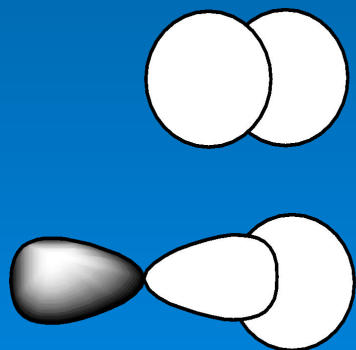
**Химическая связь** — явление взаимодействия атомов, обусловленное перекрыванием электронных облаков связывающихся частиц, которое сопровождается уменьшением полной энергии системы.

Геометрия электронного облака определяется перекрыванием атомарных орбиталей

связывающие орбитали

и

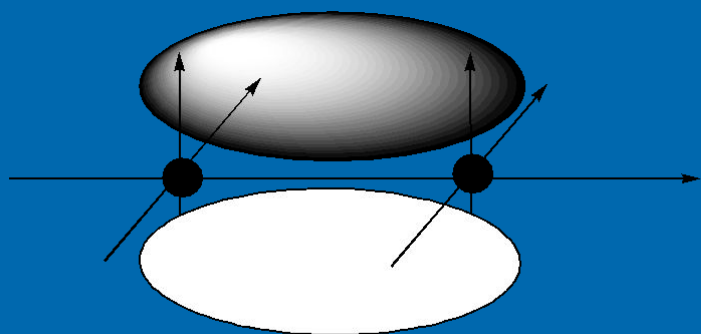
разрыхляющие орбитали



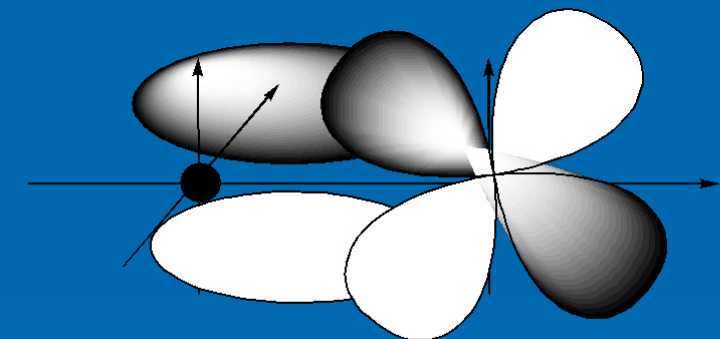
упрочняют связь

ослабляют связь

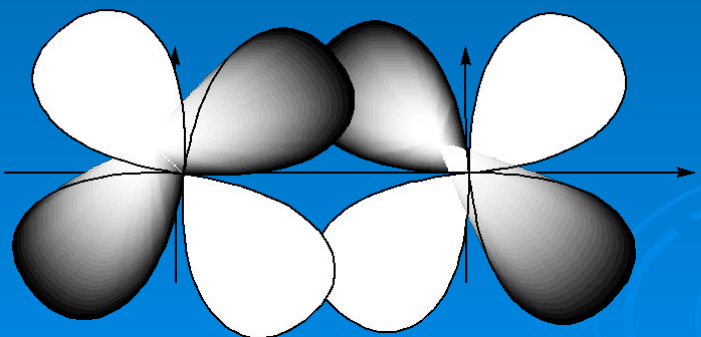
# Химическая связь



$\pi(pp)$



$\pi(pd)$



$\pi(dd)$

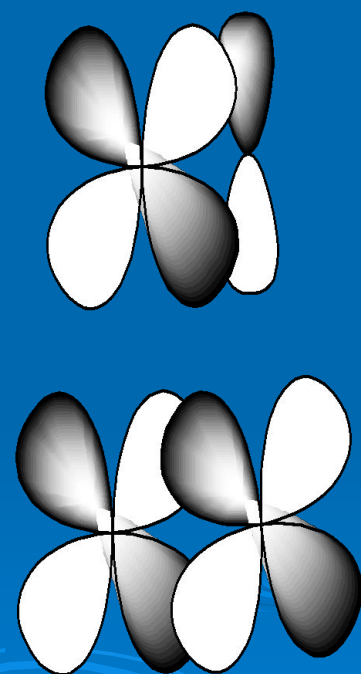
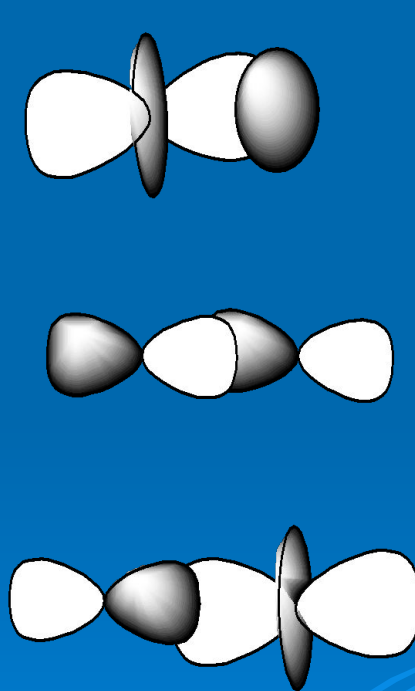
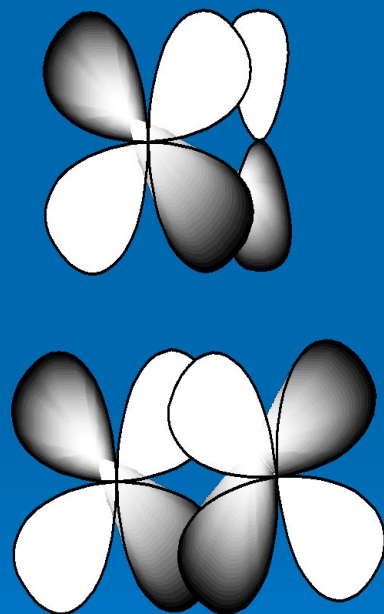
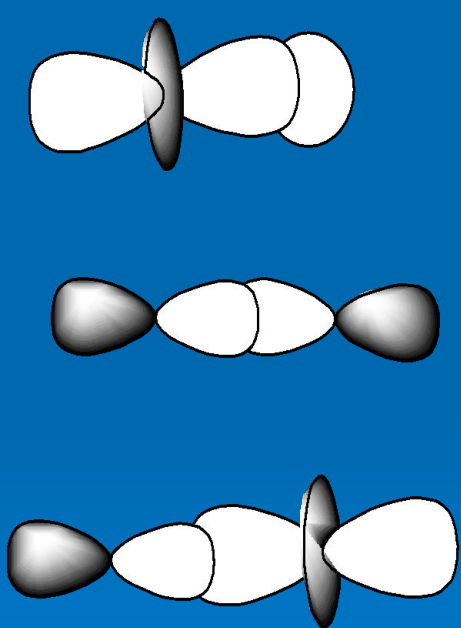
можно различать только геометрическую форму связи между атомами (т.е. нахождение электронов на соответствующих орбиталях)

# Химическая связь

связывающие орбитали

и

разрыхляющие орбитали

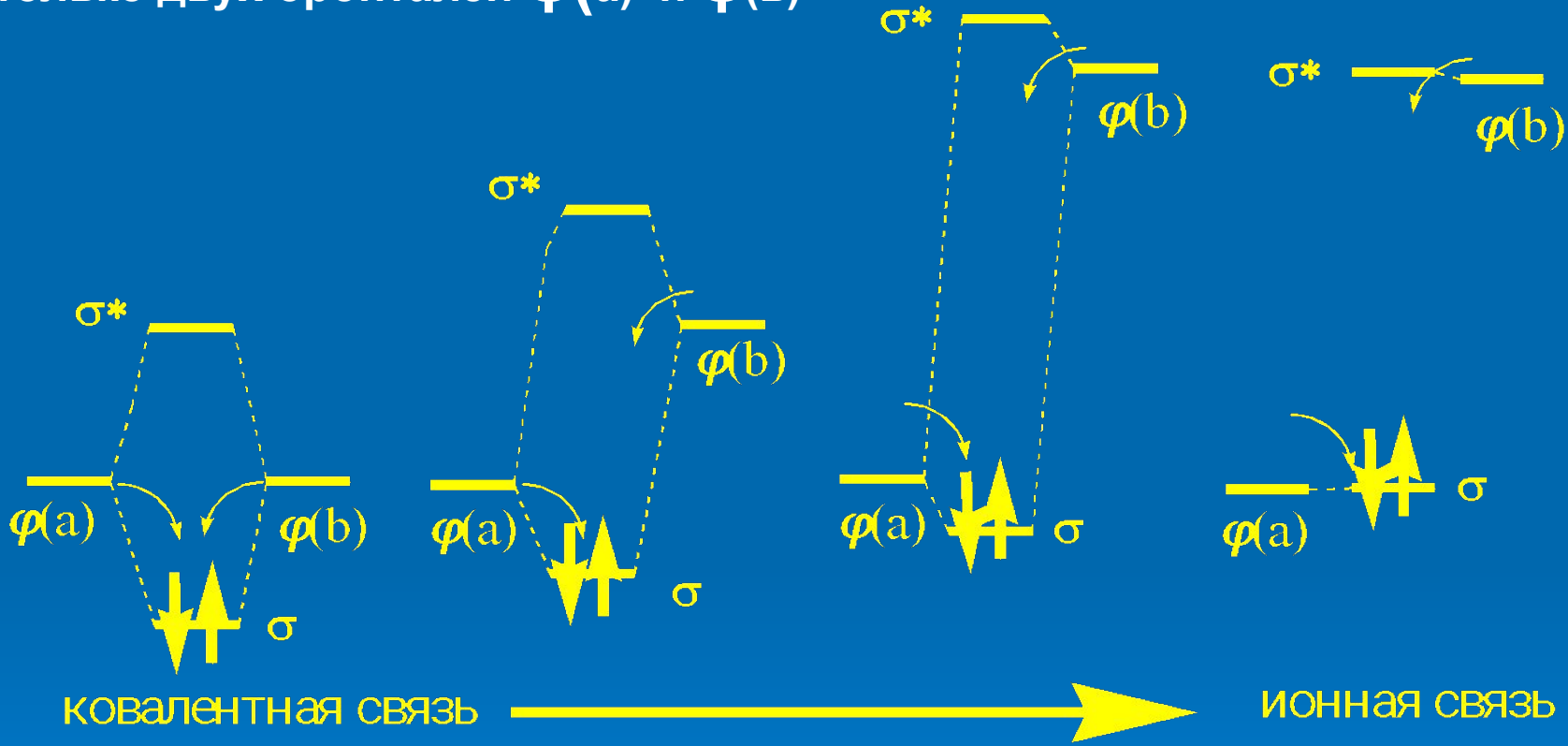


упрочняют связь

ослабляют связь

# Химическая связь

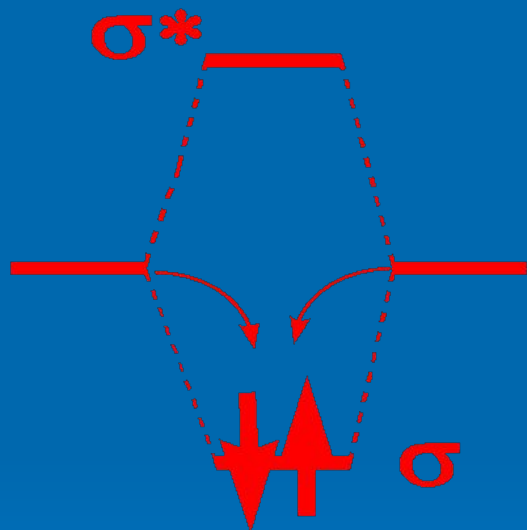
Пусть связь между атомами А и В осуществляется взаимодействием только двух орбиталей  $\phi(a)$  и  $\phi(b)$



полярная, дативная, донорно-акцепторная

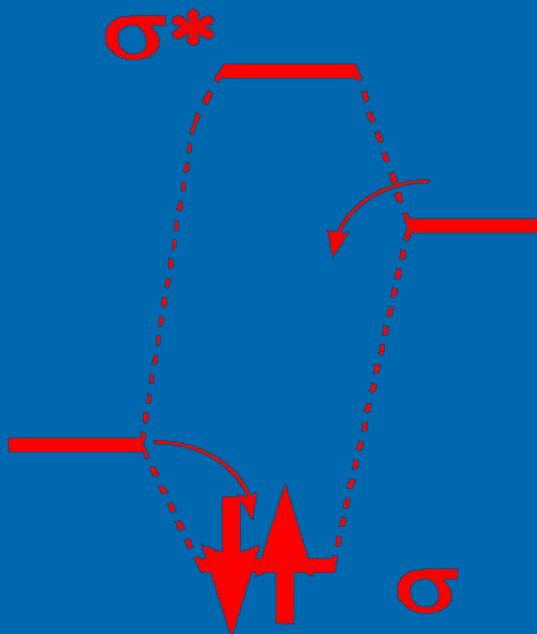
Но, обычно, в одной и той же связи участвуют много орбиталей, поэтому указанные типы связей – достаточно условное название

# ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ



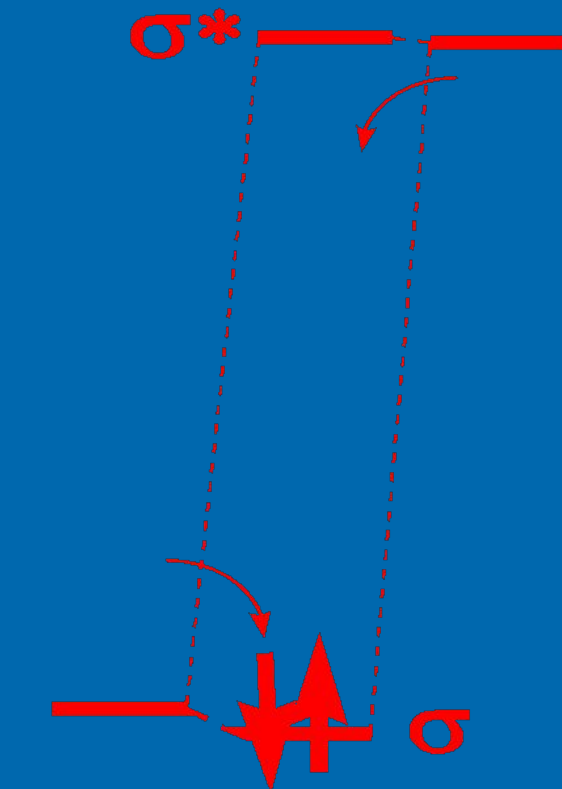
H - H

ковалентная



O - H

полярная



Cl - H

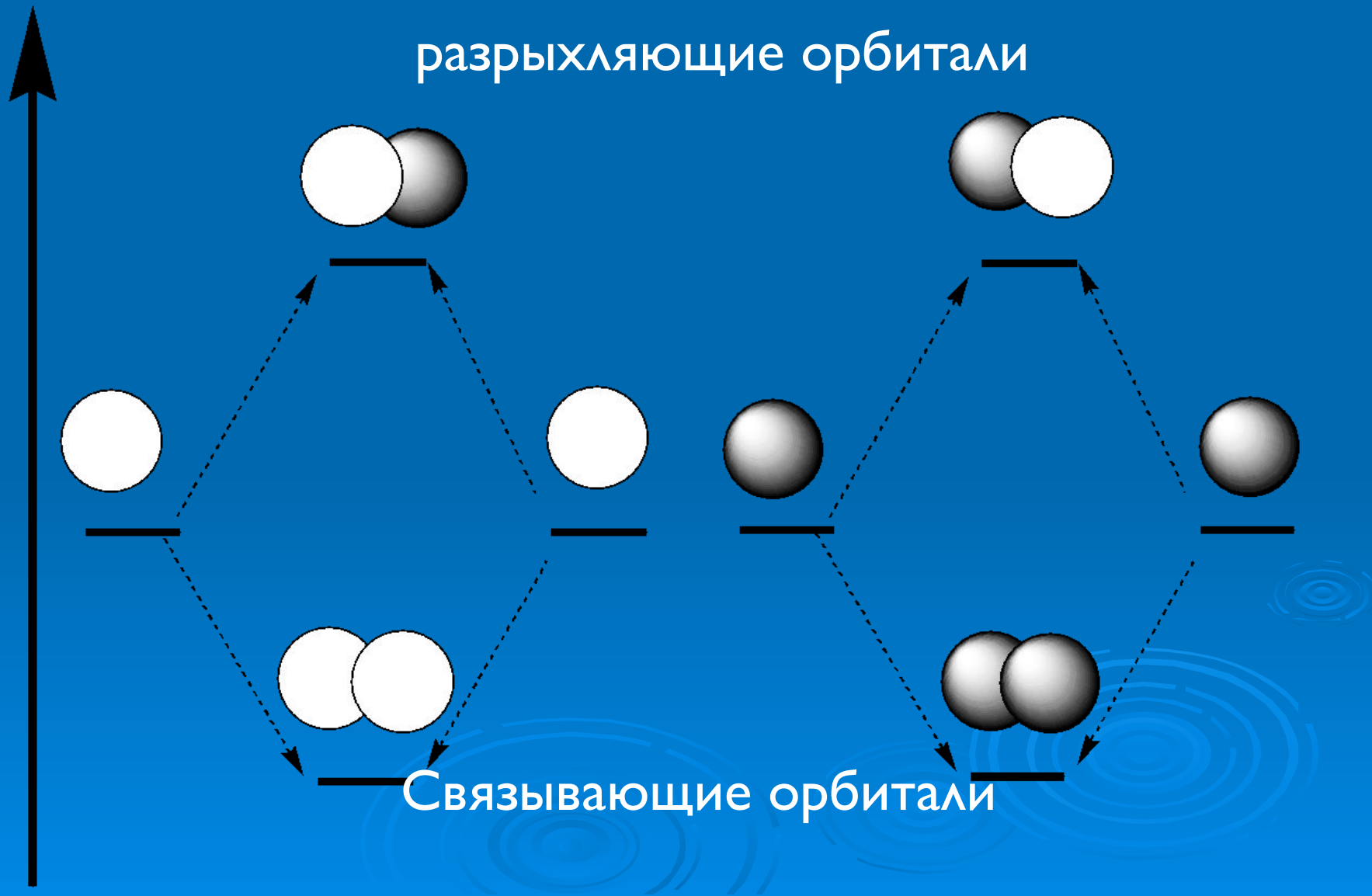
«ионная»

донорно-акцепторная

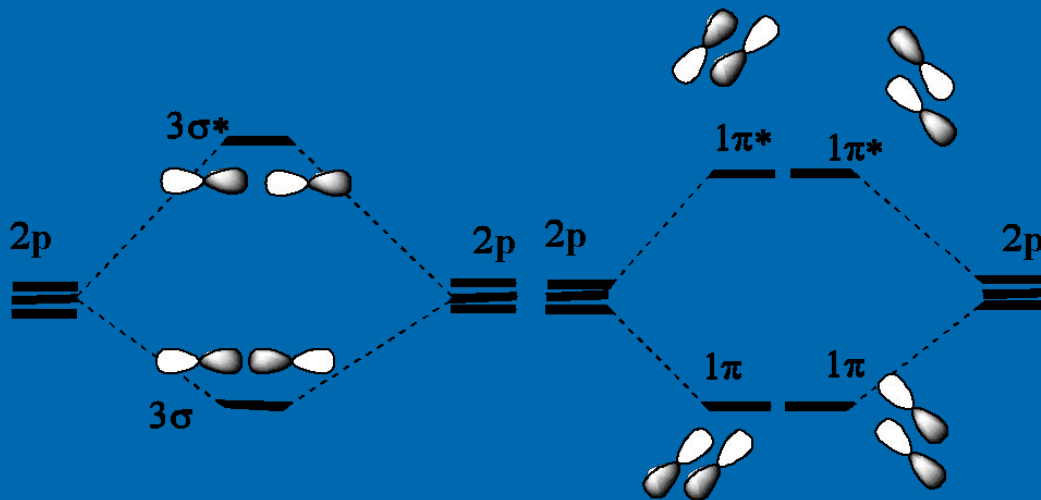


# Химическая связь

## Двухатомные молекулы с одинаковыми атомами



# Химическая связь

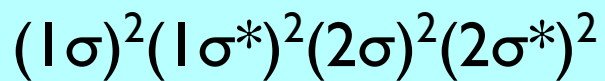
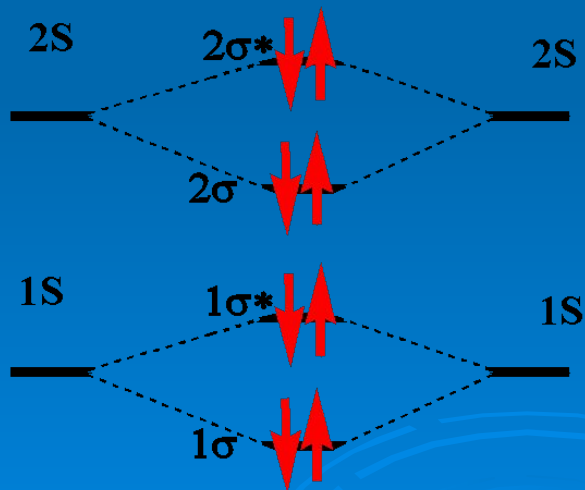


$(3\sigma^*)$

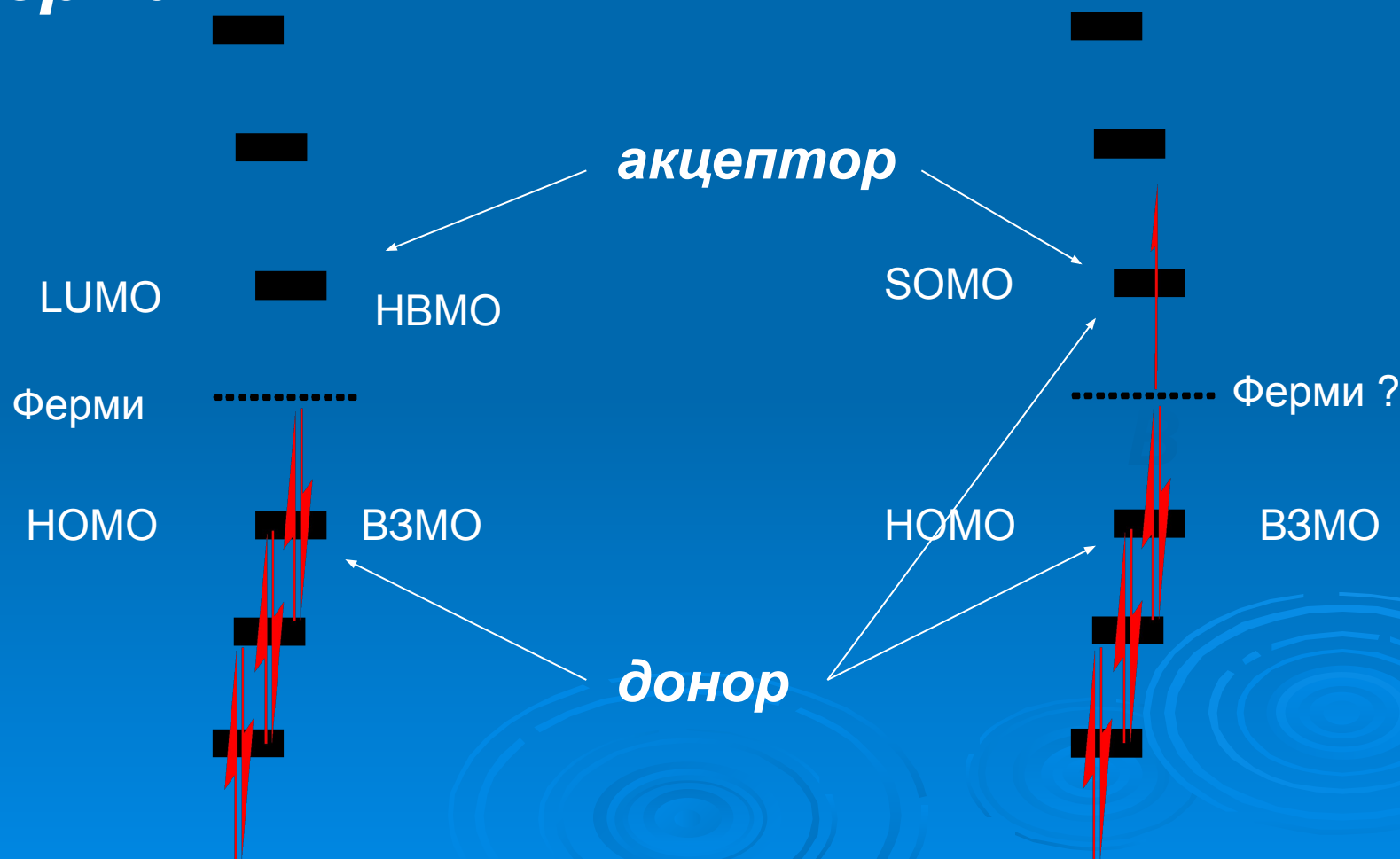
$(1\pi^*)$

$(3\sigma)$

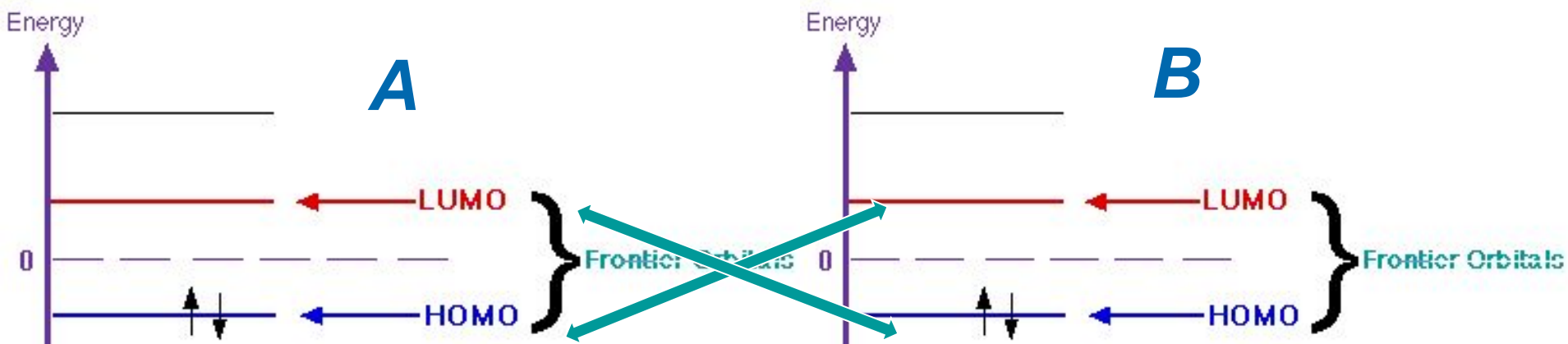
$(1\pi)$



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



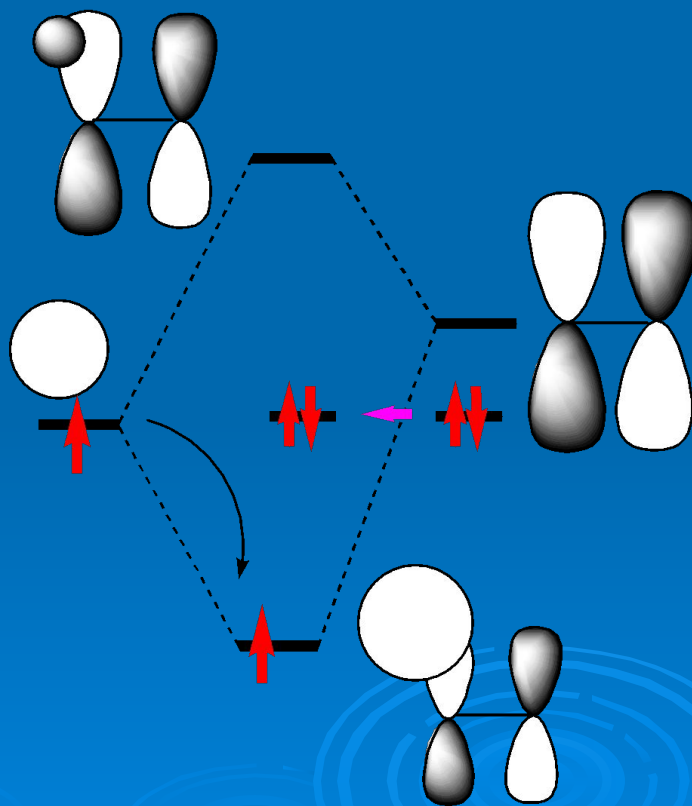
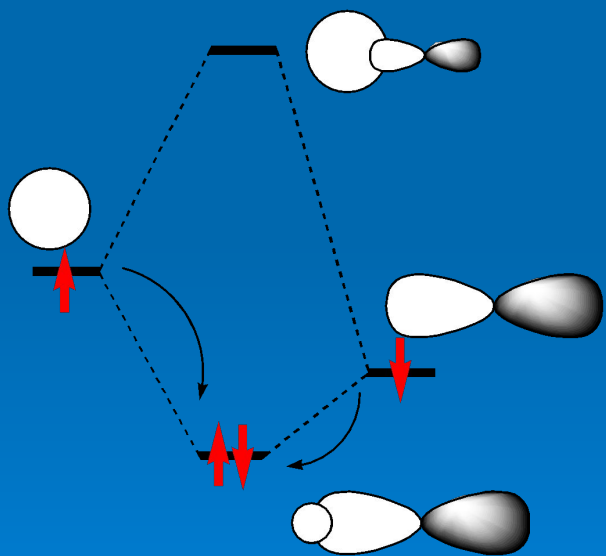
*Реакция характеризуется взаимным переносом электронной плотности от одной молекулы (атома) к другой молекуле (атому)*



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

**донорно – акцепторном** взаимодействии

# некоторые примеры протекания реакций без изменения структуры МО



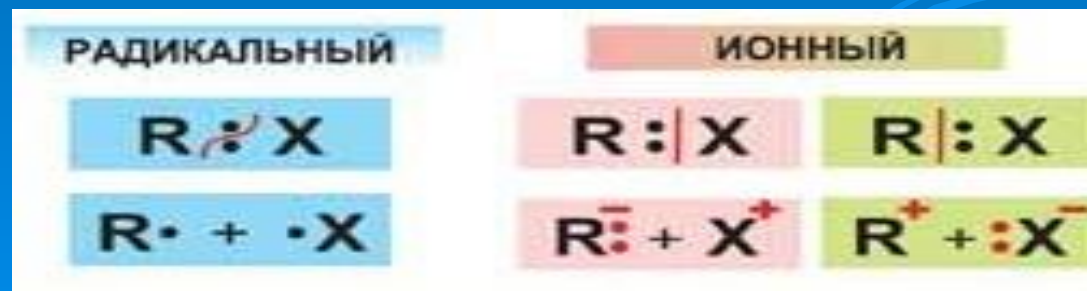
# Типы и механизмы органических реакций

*Повторение – мать  
учения.*



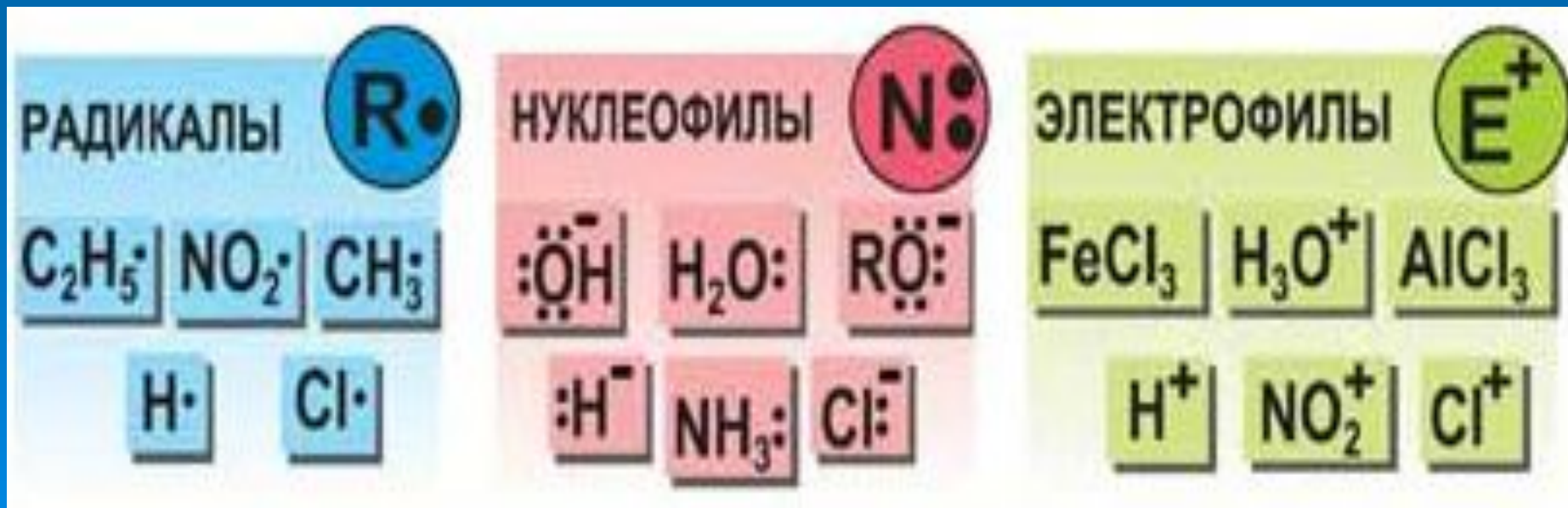
# Механизмы реакций в органической химии

- 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**.



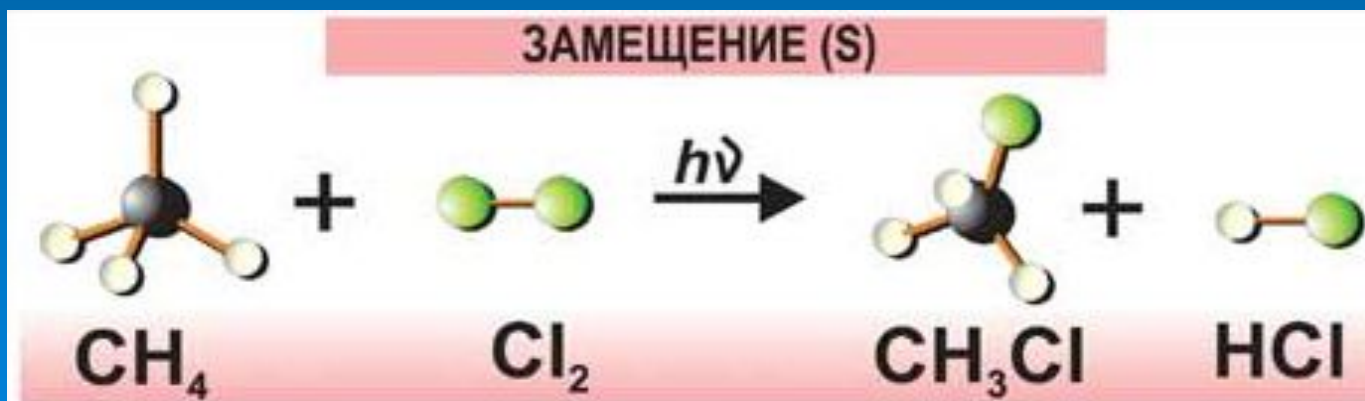


# Типы химических реакций

С учётом особенностей объекта и реагента, а также структурных изменений во время реакции, все органические реакции делят на:

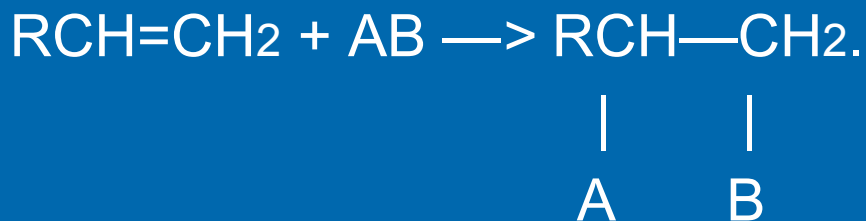
реакции **замещения**:  $R-CH_2-X + AB \rightarrow R-CH_2-A + XB$ .

Они могут быть *радикальными* (SR), *электрофильными* (SE), *нуклеофильными* (SN).



# Типы химических реакций

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

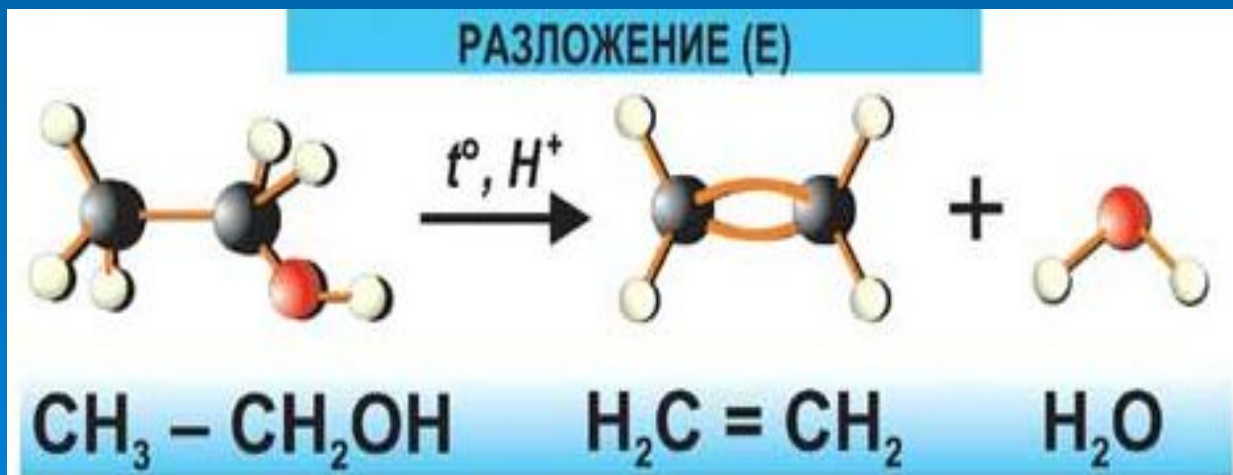
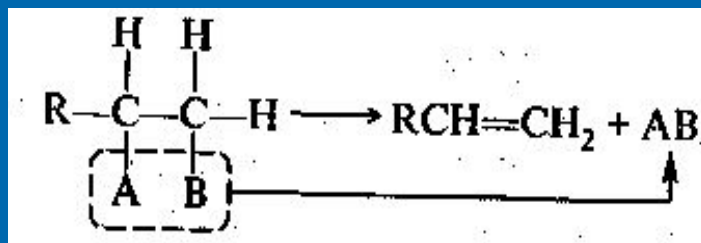


Они тоже могут быть разделены на *электрофильные* (AdE), *нуклеофильные* (AdN) и даже *радикальные* (AdR).



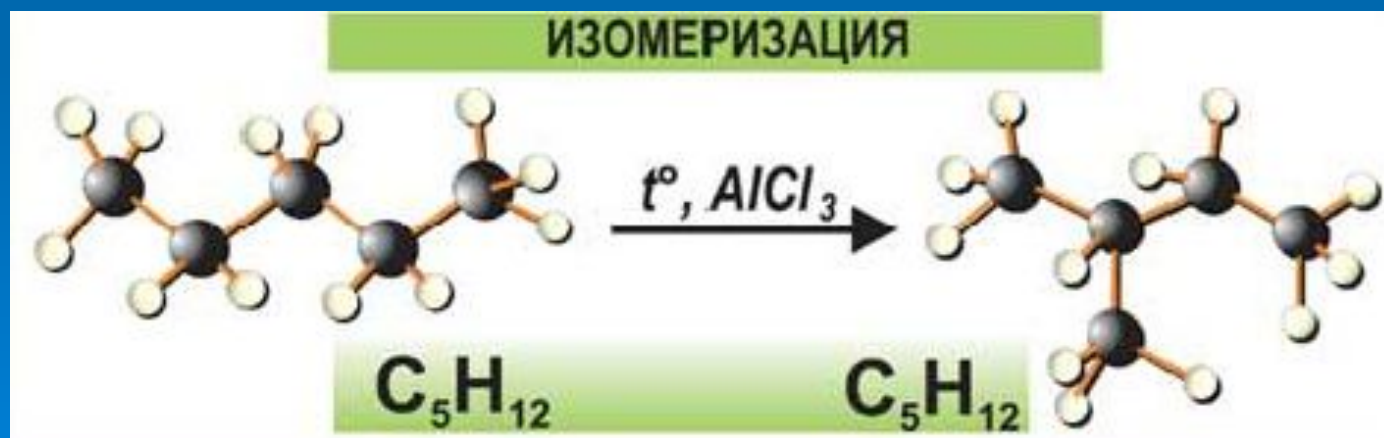
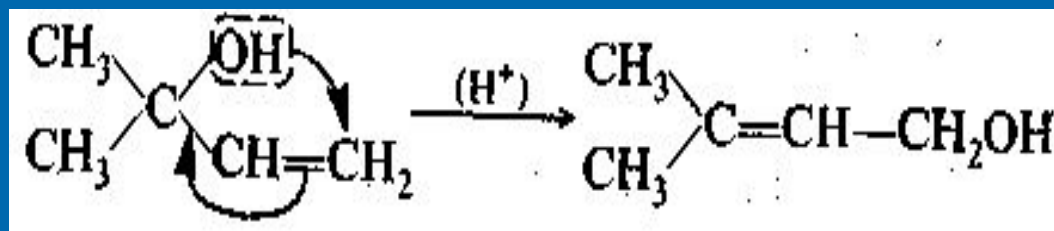
# Типы химических реакций

- реакции **отщепления** (элиминирования):



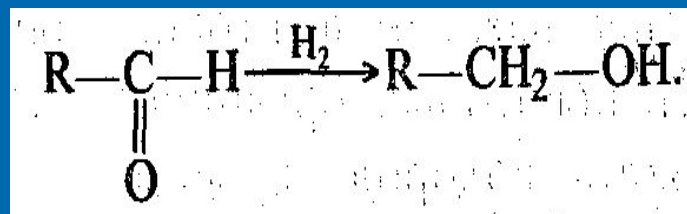
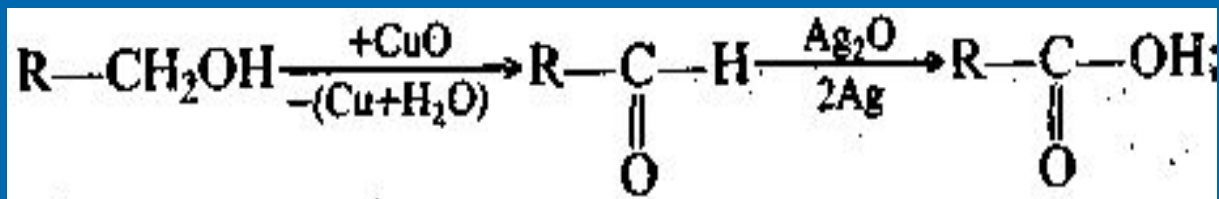
# Типы химических реакций

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

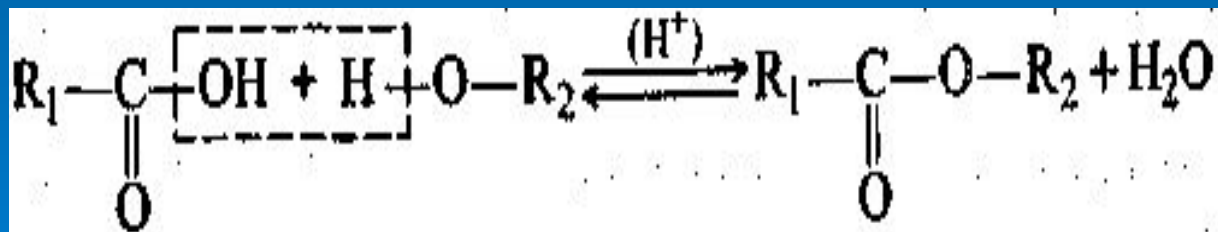


# Типы химических реакций

- реакции **окисления и восстановления**:

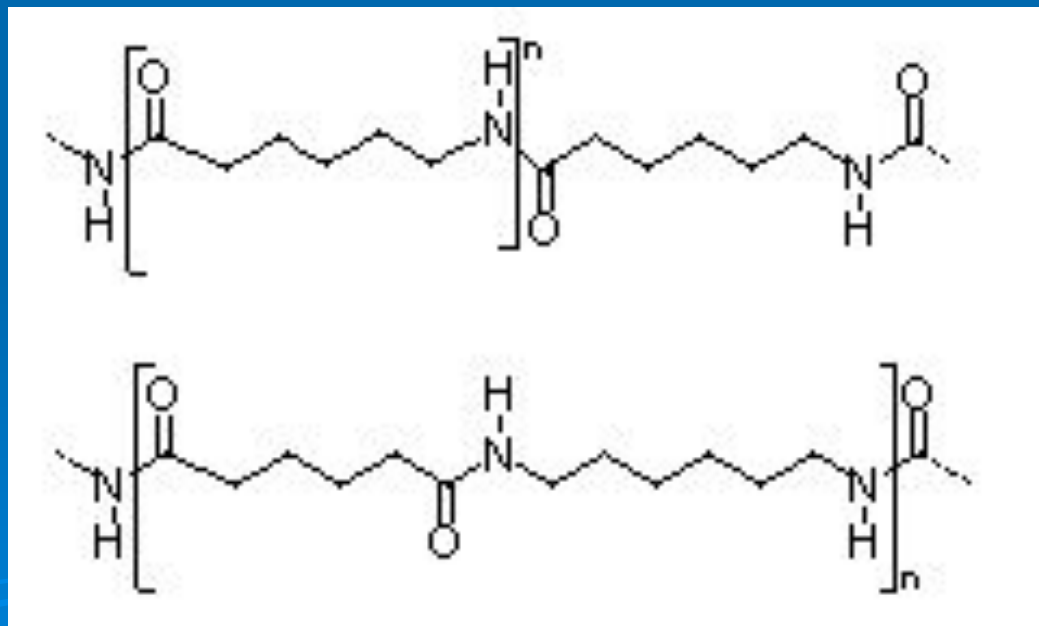
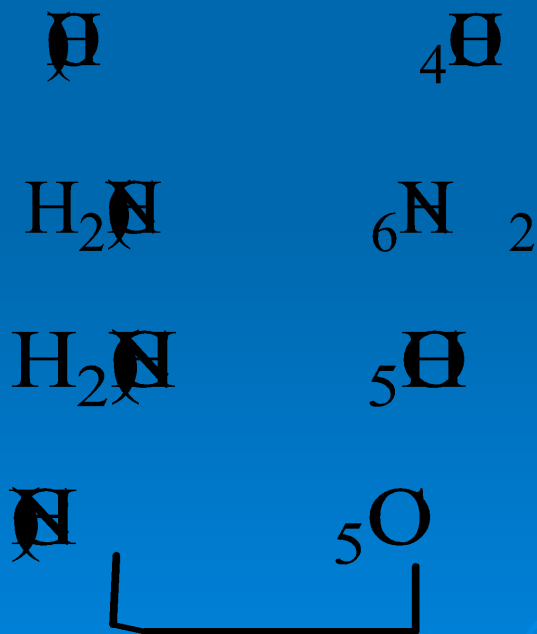
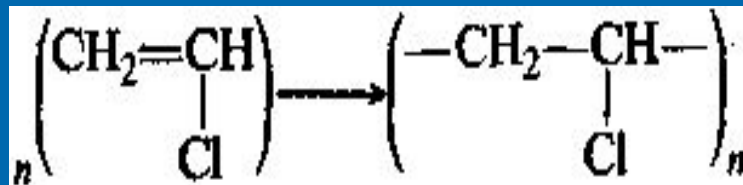


- реакции **этерификации**:



# 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*