Теоретические основы органической химии

Взаимное влияние атомов в молекулах. Шкалы электроотрицательности. Уравнение Тафта.

Лекция 12

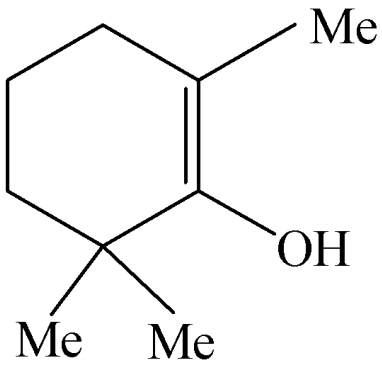
(мультимедийный курс)

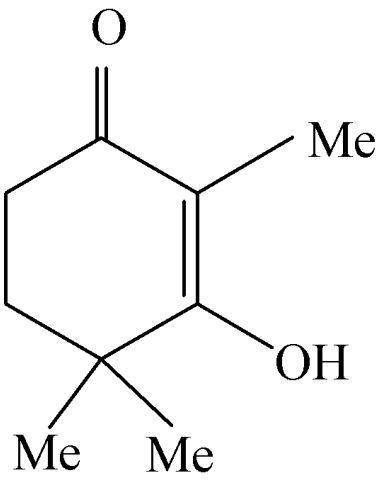
Проф. Бородкин Г.И.

Представления о взаимном влиянии атомов в молекулах

CH_3COOH CF_3COOH

PK_a 4.7 0.7

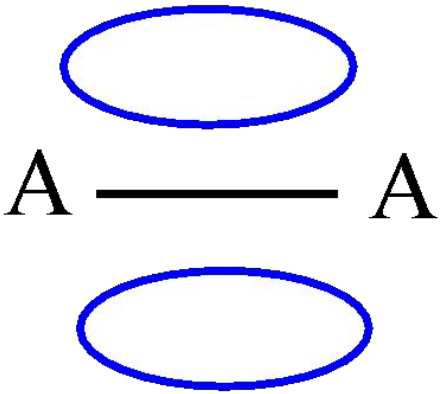




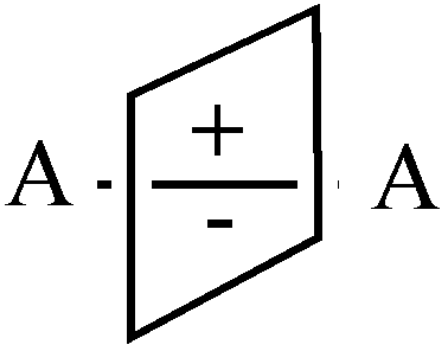
PKa ~ 5

Полярность связи

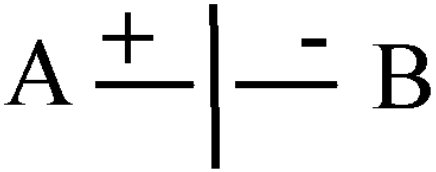
σ-связь



π-связь



неполярная



полярная

$$\Psi_{мол.} = a_A\Psi_a + a_B\Psi_b$$

Р.С. Малликен

1896 – 1986 гг.

1921 - докторская степень по физической химии,

1925 – работал в Европе с Э. Шрёдингером, П. Дираком П. Дираком, В. Гейзенбергом, *Луи де Бройлем*, М. Борном

1926 – метод МО, теория Хунда—Малликена

1926-1928 – профессор Нью-Йоркского университета

1934 – шкала электроотрицательности

1936 – член американской национальной академии

1942-45 – плутониевый проект

1952 - 3 применение квантовой механики к кислота и основаниям

1966 - Нобелевская премия по химии

«за фундаментальную работу по теории химической связи и электронной структуре молекул

Шкала электроотрицательности Малликена

$$A^{\cdot} \xrightarrow[-e]{} A^{+} \qquad I_p$$

$$A^{\cdot} \xrightarrow{+e} A^{-} \qquad EA$$

$$\chi = \frac{I_p + EA}{2}$$

Шкала электроотрицательности Полинга

A-B $\qquad$ A^- B^+ $\qquad$ A^+ B^-

Ковалентная связь:

$$E_{A-B} = (E_{A-A} + E_{B-B})/2$$

Ионная связь:

$$\Delta = E_{A-B} - (E_{A-A} + E_{B-B})/2$$

$$\chi_A - \chi_B = f(\Delta)$$

$$\chi_A - \chi_B = \sqrt{\frac{\Delta}{23.05}}$$

$$\chi_F = 4.0$$

Прочность связи растет с увеличением разности в электроотрицательности атомов

	B-F	C-F	N-F	O-F	F-F
E, ккал/моль	146.7	130.6	60.7	39.2	37.9

Шкала Полинга

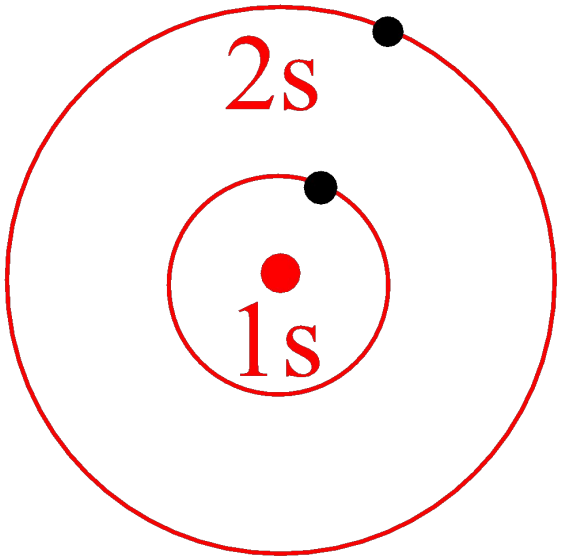
H 2.1						
Li	Be	B	C	N	O	F
1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0
			Si	P	S	Cl
			1.8	2.1	2.5	3.0
			Ge	As	Se	Br
			1.8	2.0	2.4	2.8
			Sn	Sb	Te	I
			1.8	1.9	2.1	2.5

C	sp^3	sp^2	sp
χ	2.50	2.60	2.70

Дипольные моменты

	μ (D)
Me-Me	0
$MeNH_2$	1.32
Me-OH	1.69
Me-F	1.81

Физическая природа электроотрицательности – экранирование ядра электронами. С увеличением числа электронов экранирование ядра уменьшается (от LI r F), а электроотрицательность увеличивается. Электроны на более высоко лежащих оболочках «чувствуют» экранирование ядра от электронов на низко лежащих оболочках (1s, 2s, 2p).



Шкала Allred и Rochow

$$\chi_{AR} = \frac{0.359\, Z_{eff}}{r^2} + 0.744$$

где, r – ковалентный радиус в Å

Z_{eff} – эффективный заряд ядра

A.L. Allred, E.G. Rocow,
J. Inorg. Nucl. Chem. **1958**, 264

Спектроскопическая шкала электроотрицательности Allen

$$\chi_{\text{спектр.}} = \frac{aI_{P(}s) + bI_{P(}p)}{a + b}$$

где, $I_P(s)$ и $I_P(p)$ – потенциалы ионизации s и p-электронов в молекулах

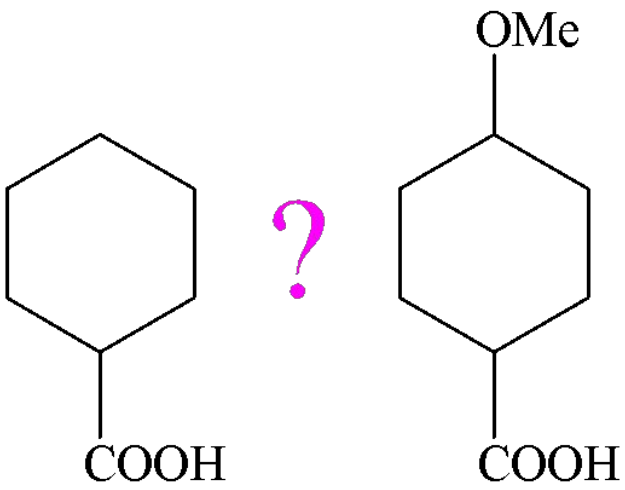
атомы в молекулах (корреляция со шкалой Полинга !!!)

L.S. Allen et al., JACS **1989**, 9003;
Int. J. Quant Chem. **1994**, 253;
J.B. Mann et al. JACS **2000**, 2780

Атом	Полинг	Малликен	Алред-Рошоу	Аллен
H	2.1	2.17	2.20	2.30
Li	1.0	0.91	0.97	0.91
Be	1.5	1.45	1.47	1.58
B	2.0	1.88	2.01	2.05
C	2.5	2.45	2.50	2.54
N	3.0	2.93	3.07	3.07
O	3.5	3.61	3.50	3.61
F	4.0	4.14	4.10	4.19

Влияние заместителей

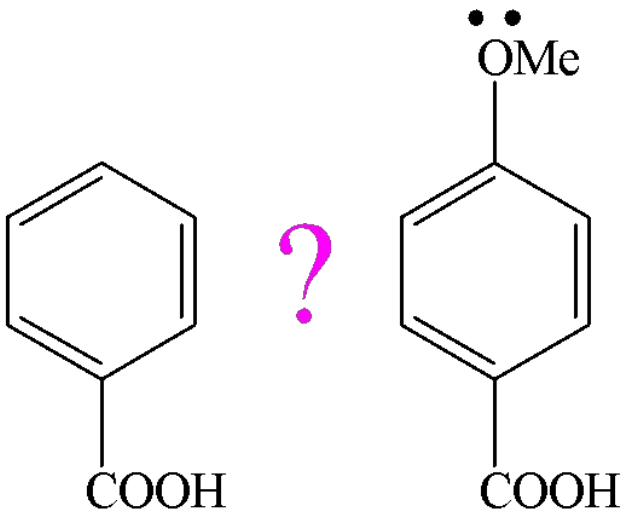
-I



?

K_a^{H} < K_a^{MeO}

-I, +M



?

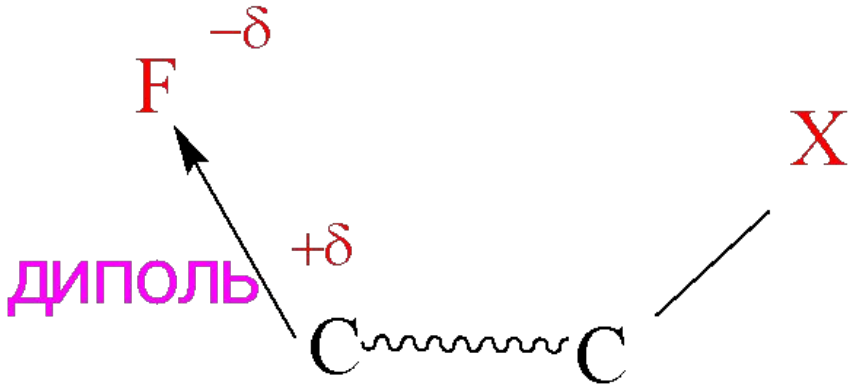
K_a^{H} > K_a^{MeO}

Влияние заместителей по σ-связям

$$H - CH_2 - CH_2 - CH_2 - Y$$

$$F \leftarrow \overset{+\delta}{CH_2} \leftarrow \overset{+\delta\delta}{CH_2} \leftarrow \overset{+\delta\delta\delta}{CH_2} \leftarrow \overset{+\delta\delta\delta\delta}{Y}$$

σ-Индукционный эффект –последовательное распространение и постепенное затухание поляризации σ-связи (I_σ).



$$I = I_\sigma + F$$

$$I_\sigma$$

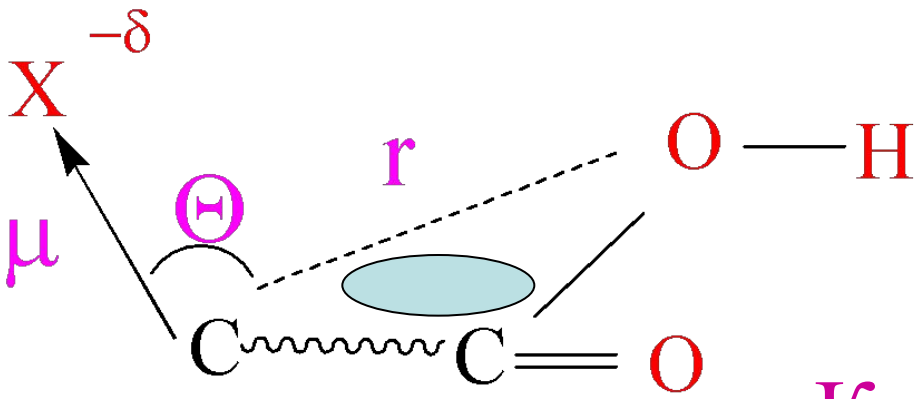
$$X \leftarrow CH_2 \xleftarrow{1} CH_2 \xleftarrow{2} CH_2 \xleftarrow{3} COOH$$

$$\lg(K_X/K_H) = A\,\varepsilon^3$$

$$X \leftarrow CH_2 \xleftarrow{1} COOH$$

$$\lg(K_X/K_H) = A\,\varepsilon$$

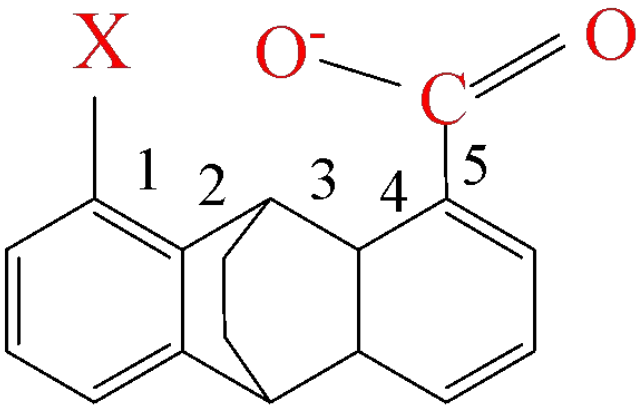
$$\varepsilon = 0.2 - 0.7$$



Полевая модель

Кирквуд-Вестхаймер

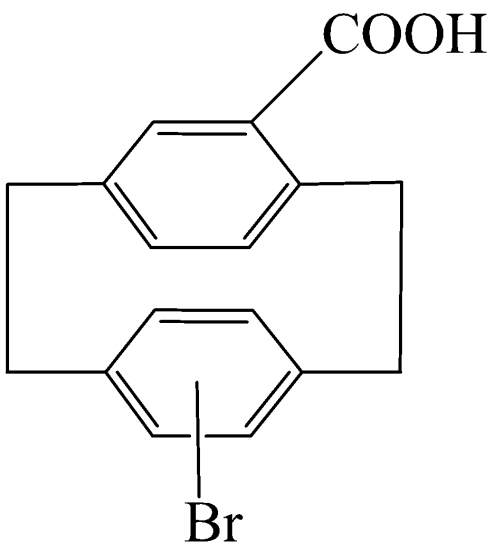
$$\lg(K_X/K_H) = \frac{e\mu \cos\Theta}{2.3RT\, r^2\, D_\varepsilon}$$



I

X = Cl

преобладает F-эффект



Br (псевдо)	PK_a	$PK_a^{расч.}$
гем	7.99	8.32
орто	7.95	7.65
мета	7.28	7.26
пара	7.34	7.28

K. Bowden et al. CC **1977**, 608

Качественная оценка индукционного эффекта

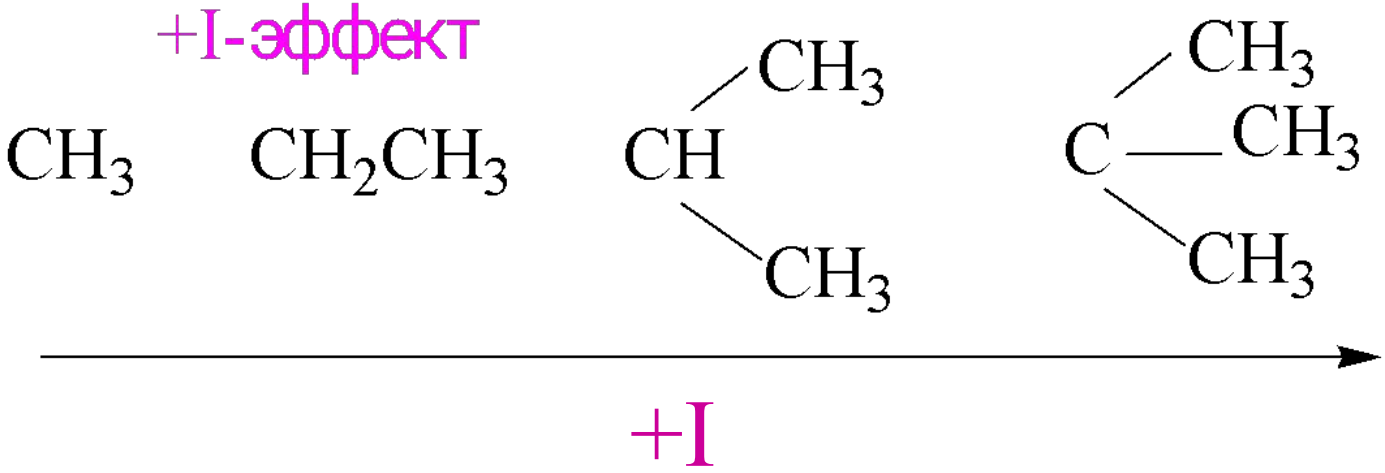
$C^{+\delta} \longrightarrow X^{-\delta}$

-I-эффект

H стандарт

$C^{-\delta} \longleftarrow X^{+\delta}$

+I-эффект



CR_3 NR_2 OR F

-I

OR	F
SR	Cl
SeR	Br
	I

-I

Количественная оценка индукционного Влияния (Тафт, 1952-1954 гг.)

Robert W. Taft (1922-1996)

-Born in Lawrence,

- Ph.D. the **Ohio** State **Univerity** (with Melvin Newman).

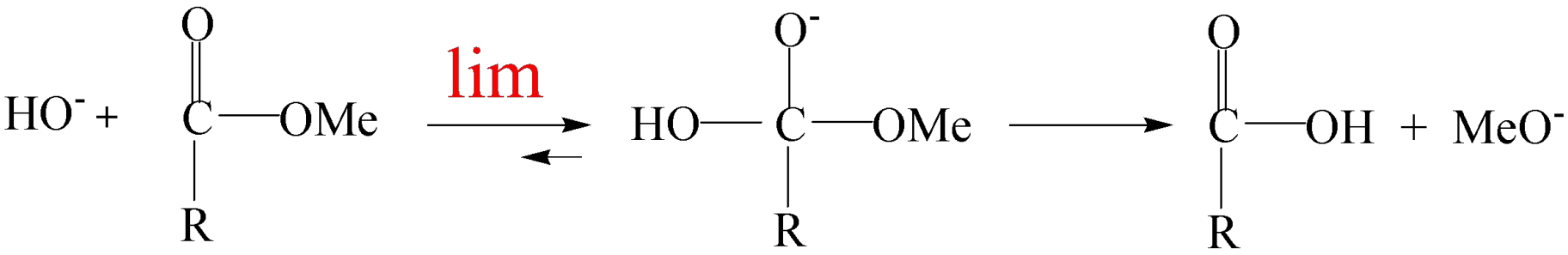
-Following a postdoctoral year wish Louis Hammet at Columbia University.

-Taft spent 15 year sat the Pennsylvania State University

- Professor of Chemistry at the University of Californie, Irvine.

Interests involve extensive studies of the effects of molecular structure on gas-phase proton-transfer equilibria, using ion cyclotron resonance spectroscopy.

Щелочной гидролиз:

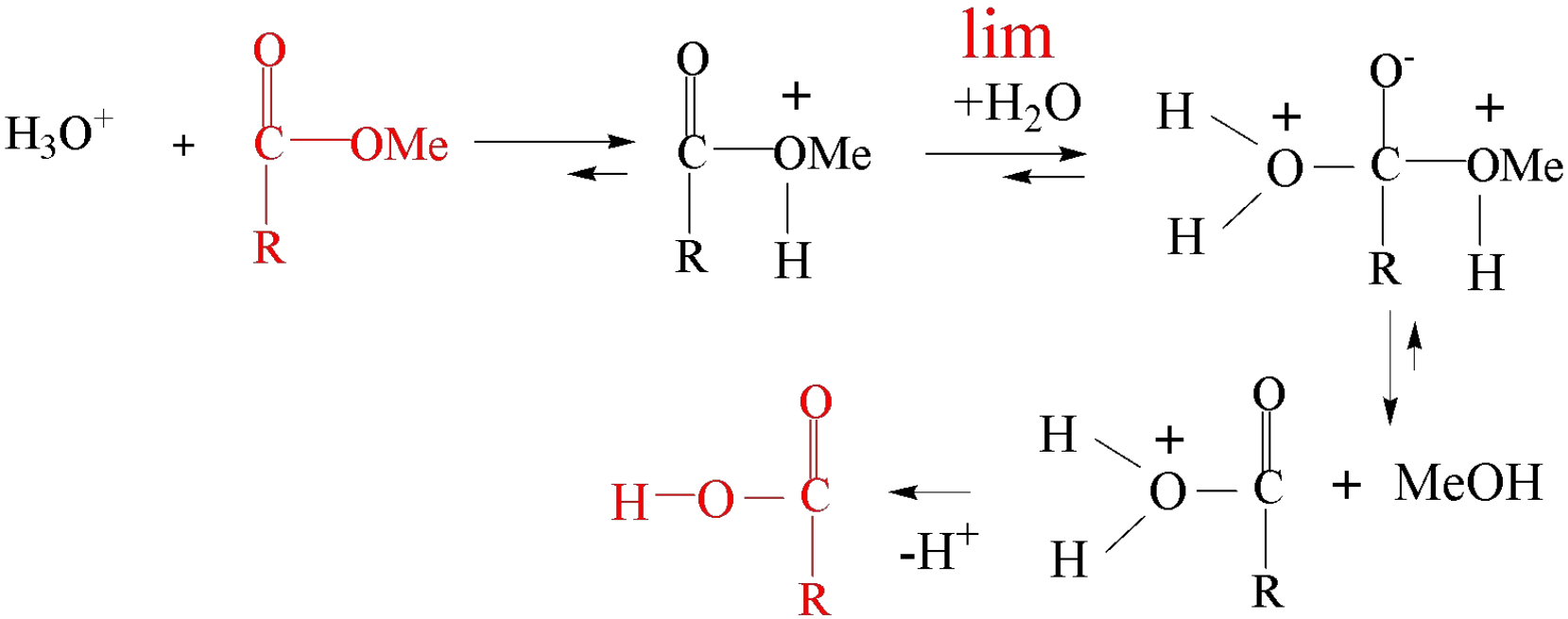


H_2O 25°C

R	Me	H	CH_2Cl	$CHCl_2$	COOMe
Котн.	4.5×10^{-3}	1	3.4	72	760

-I- эффект

Кислотный гидролиз:



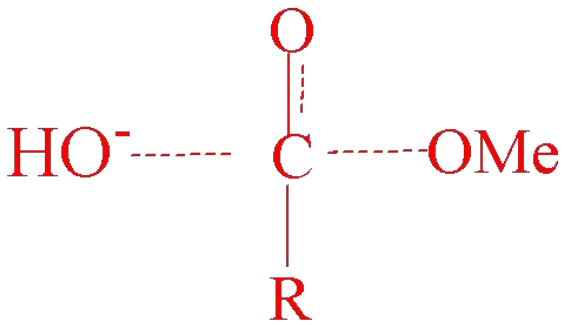
H_2O 25°C

R	Me	H	CH_3COO	COOMe
$k_{отн.}$	$5x10^{-2}$	1	$8x10^{-2}$	$6x10^{-2}$

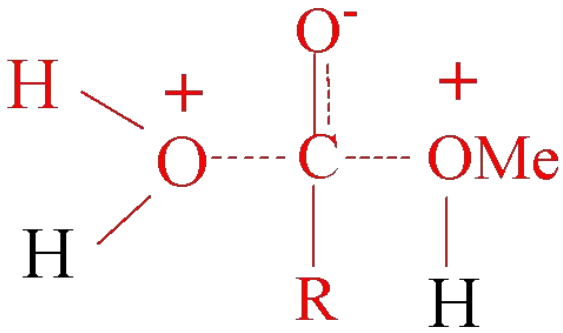
+I -I

$k^{OH} = f(I_R, S_R)$

$k^{H+} = f(S_R)$



щелочной гидролиз

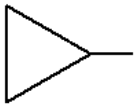


кислотный гидролиз

$$\left[\left(\lg \frac{k_R}{k_{Me}}\right)_{\text{щел. гидр.}} - \left(\lg \frac{k_R}{k_{Me}}\right)_{\text{кисл. гидр.}} \right] \frac{1}{2.48} \equiv \sigma^*(R)$$

σ^* – индукционная константа заместителей Тафта (универсальная величина)

+I

R	σ^*
Me	0.0
Et	-0.100
t-Bu	-0.300
	-0.475
$SiMe_3$	-0.72

-I

R	σ^*
Me	0.0
H	0.49
MeO	1.45
OH	1.55
I	2.4
Br	2.8
Cl	2.9
F	3.1
NO_2	3.9
N^+Me_3	5.3

Закон затухания

$$\sigma^*(CH_2)_nR = \sigma^*(R)\varepsilon^n$$

$\sigma^*(MeSO_2) = 3.7$ $\sigma^*(MeSO_2CH_2) = 1.32$

$\sigma^*(NO_2) = 3.9$ $\sigma^*(NO_2CH_2CH_2) = 0.5$

Закон аддитивности

$$\sigma^*(XYZC) = \sigma^*(XCH_2) + \sigma^*(YCH_2) + \sigma^*(ZCH_2)$$

$$\sigma^*(Me_3C) = 3\,\sigma^*(MeCH_2) = 3\,(-0.100) = -0.300$$

Уравнение Тафта

$$\lg \frac{k_R}{k_{Me}} = \rho\sigma^*$$

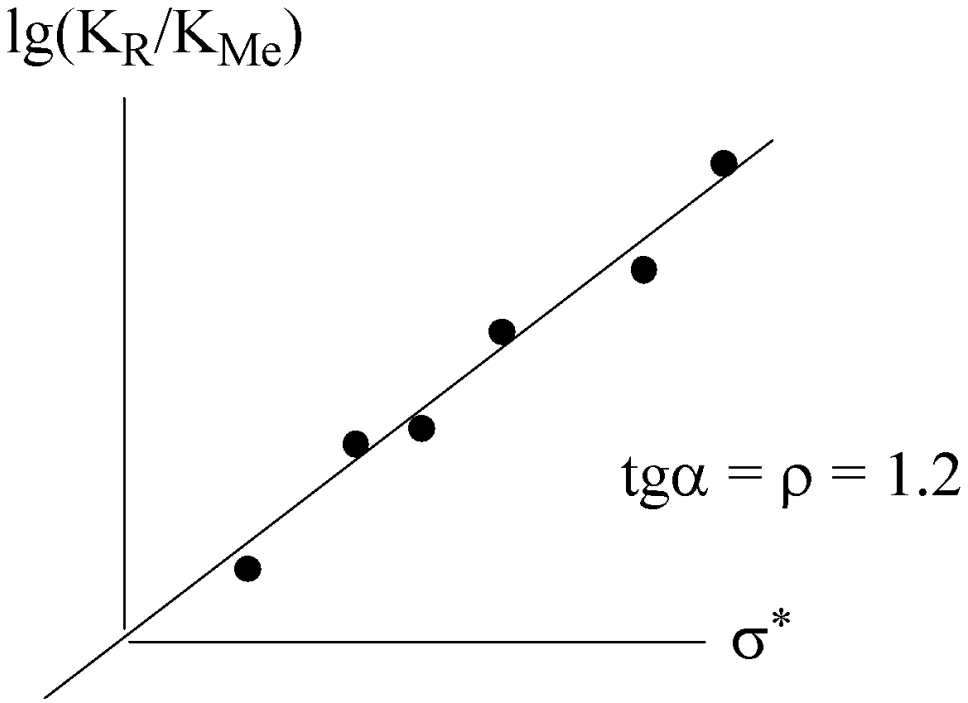
ρ– константа чувствительности реакции

(определяет масштаб эффекта влияния заместителя)

ρ = f (тип реакции, условия- t^o, растворитель и т.п.)

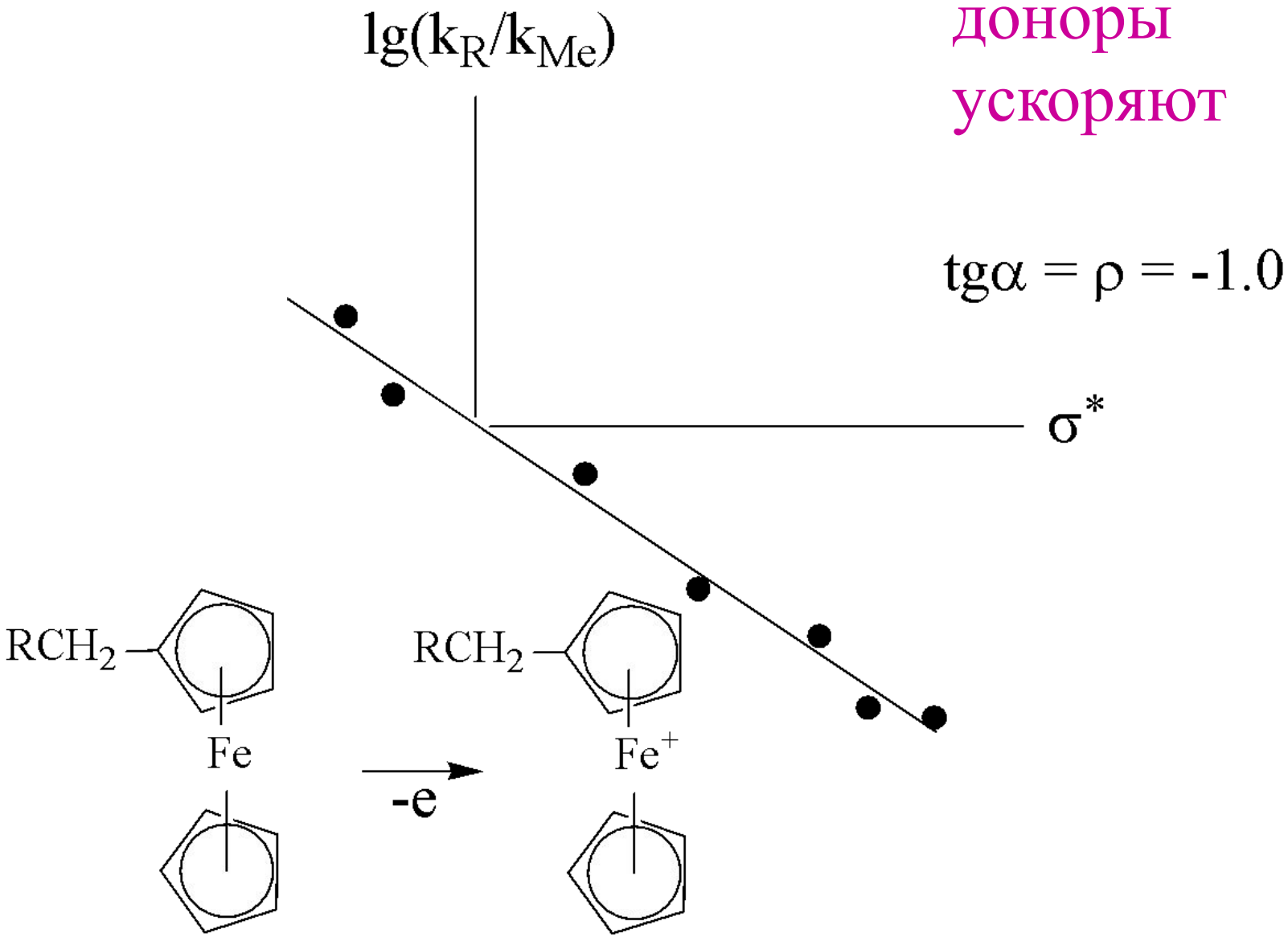
(с ростом температура падает)

$$R\text{-}CH_2\text{-}SH + H_2O = RCH_2S^- + H_3O^+$$

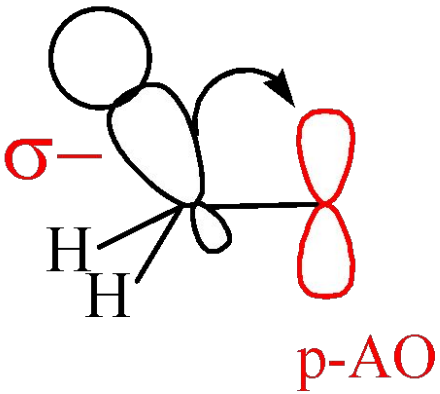


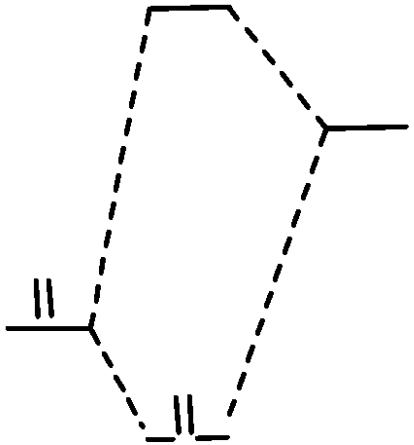
акцепторы смещают равновесие вправо

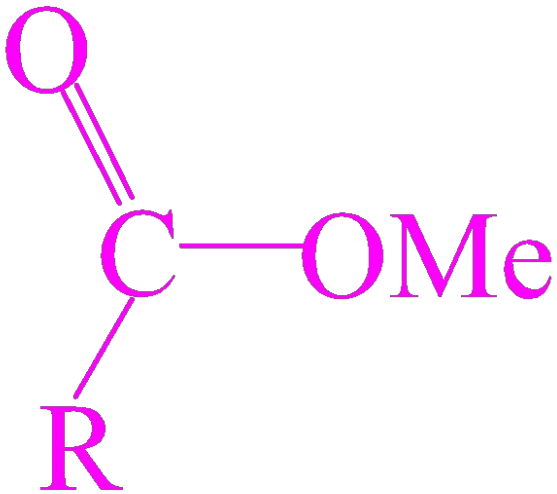
доноры ускоряют



Учет эффекта гиперконьюгации







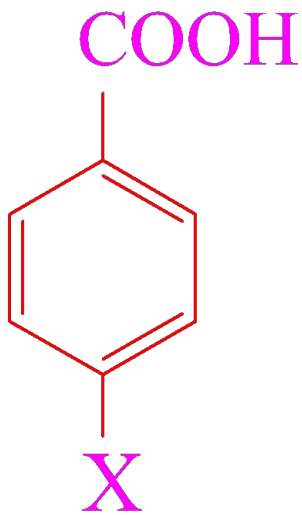
$$\lg(k_R/k_{Me}) = \rho\sigma^* + (n_H + an_C)^h$$

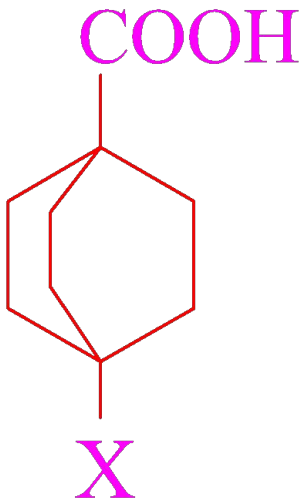
n_H, n_C – число C-H и C-C связей

a – отношение вкладов, вносимых C-H и C-C связями

h - const

Шкала Робертса, Мориленда





F – одинаковы; $I_I/I_2 = 2/3$

$$\left[\lg \frac{k_X}{k_H}\right]_{H_2O,\ 25^o} = \rho\sigma'$$

XCH_2COOH

$\sigma^* = 6.2\ \sigma_I$ вторичная шкала

X	σ_I
H	0
Me	-0.01
Et	-0.01
i-Pr	0.01
Ph	0.12
CF_3	0.40
F	0.54
Cl	0.47
Br	0.47
I	0.40