

Теоретические основы органической ХИМИИ

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

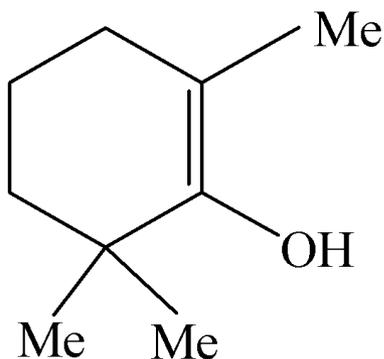
Лекция 12
(мультимедийный курс)

Проф. Бородкин Г.И.

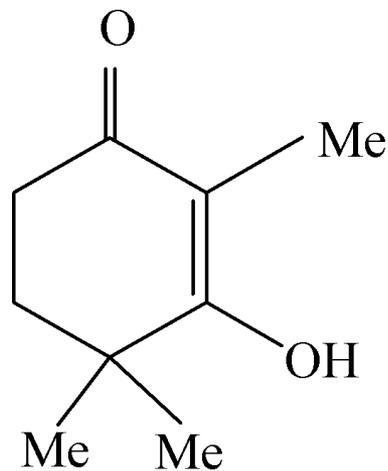
Представления о взаимном влиянии атомов в молекулах



PK_a 4.7



0.7



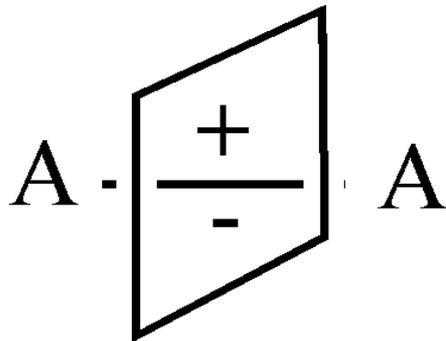
$\text{PK}_a \sim 5$

Полярность связи

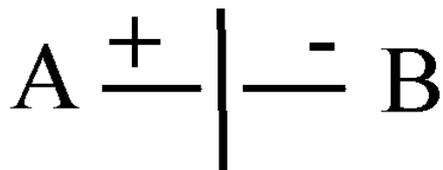
2



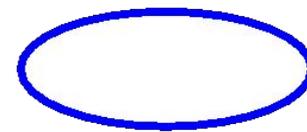
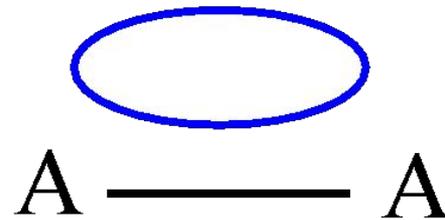
σ -СВЯЗЬ



неполярная



полярная



π -СВЯЗЬ

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



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 кислотам и основаниям

1966 - **Нобелевская премия по химии**

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

Шкала электроотрицательности Малликена



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

Шкала электроотрицательности Полинга

5

A-B

A⁻ B⁺

A⁺ B⁻

Ковалентная связь:

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

Ионная связь:

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

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

$$\chi_F = 4.0$$

Прочность связи растет с увеличением
разности в электроотрицательности атомов

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

Шкала Полинга

6

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

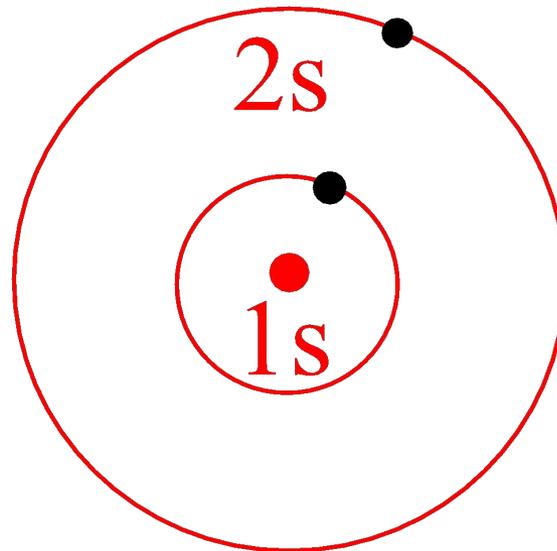
2.60

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

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

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

10

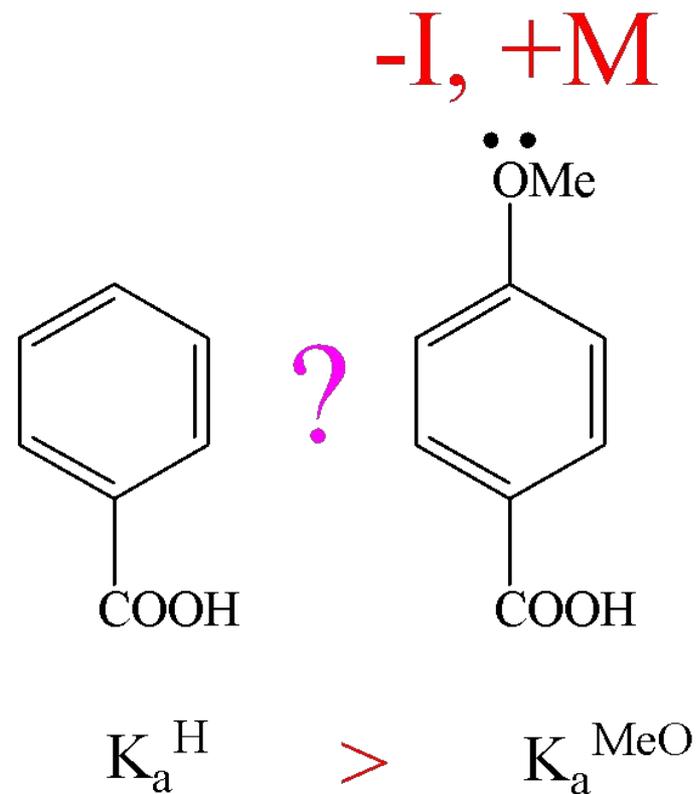
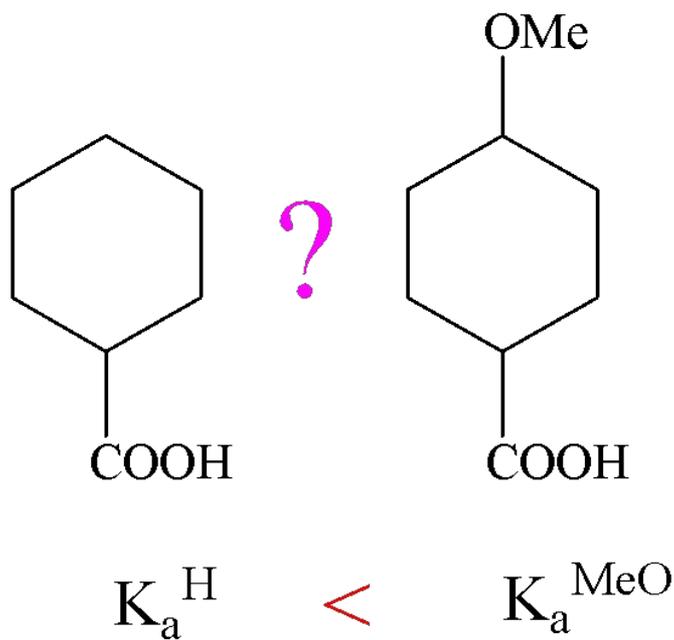
$$\chi_{\text{спектр.}} = \frac{aI_{\text{p}}(\text{s}) + bI_{\text{p}}(\text{p})}{a + b}$$

где, $I_{\text{p}}(\text{s})$ и $I_{\text{p}}(\text{p})$ – 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

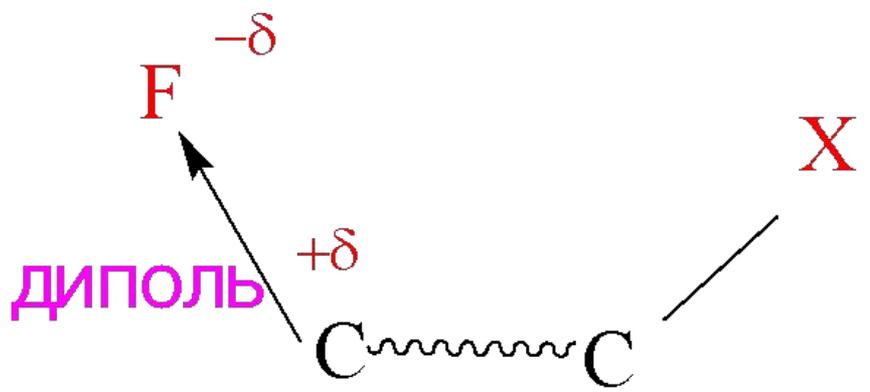
Атом	Полинг	Малликен	Алред-Рошоу	Аллен
H	2.1	2.17	2.20	2.30
Li	1.0	0.91	0.97	0.91
Be	1.5	1.45	1.47	1.58
B	2.0	1.88	2.01	2.05
C	2.5	2.45	2.50	2.54
N	3.0	2.93	3.07	3.07
O	3.5	3.61	3.50	3.61
F	4.0	4.14	4.10	4.19



Влияние заместителей по σ -связям

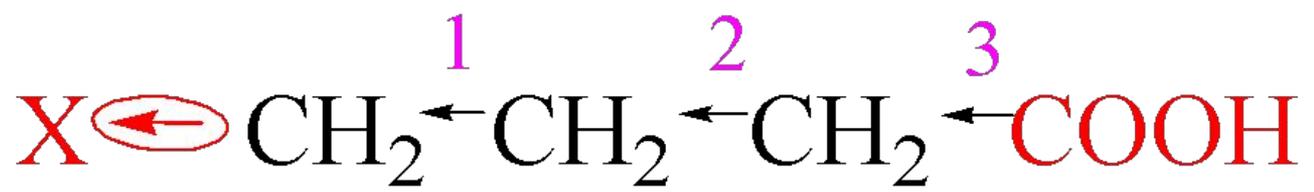


σ -Индукционный эффект – последовательное распространение и постепенное затухание поляризации σ -связи (I_σ).

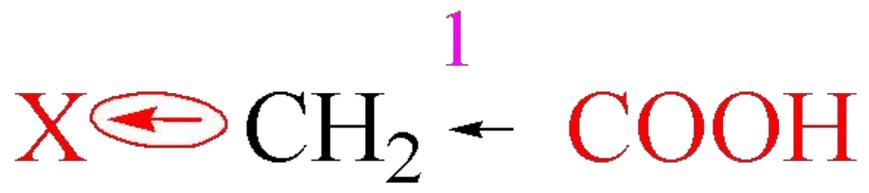


$$I = I_{\sigma} + F$$

$$I_{\sigma}$$



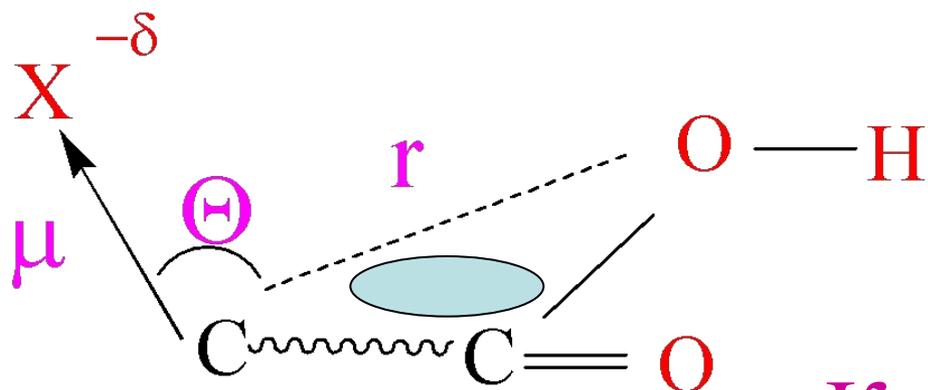
$$\lg(K_X/K_H) = A \epsilon^3$$



$$\lg(K_X/K_H) = A \epsilon$$

$$\epsilon = 0.2 -$$

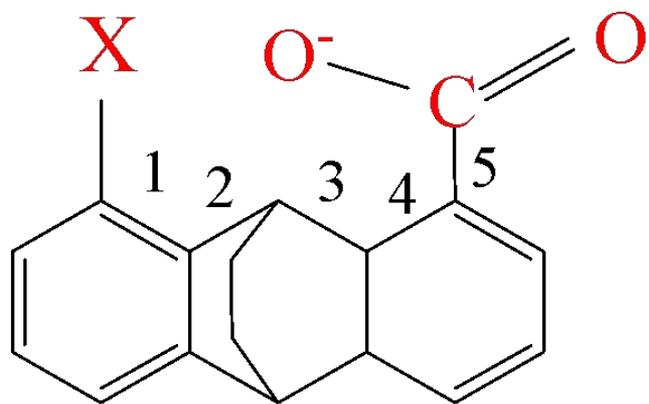
$$0.7$$



Полевая модель

Кирквуд-Вестхаймер

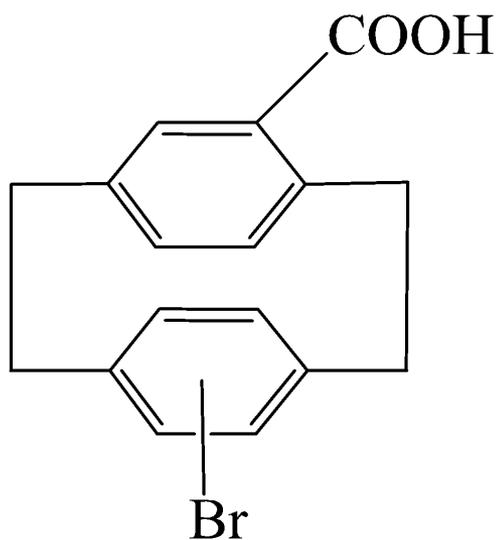
$$\lg(K_X/K_H) = \frac{e\mu \cos\Theta}{2.3RT r^2 D_\varepsilon}$$



X = Cl

преобладает
F-эффект

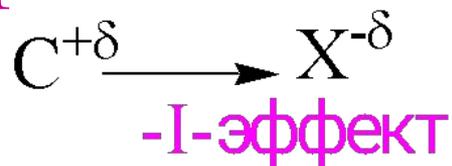
I



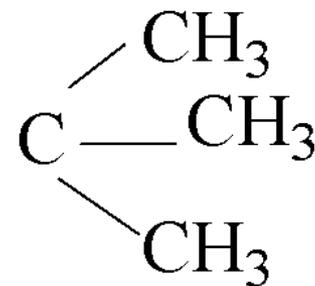
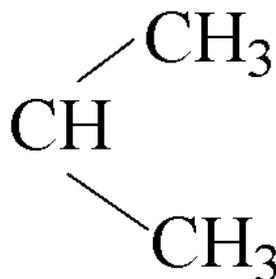
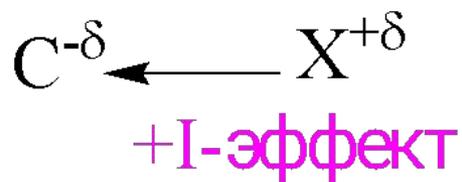
Br (псевдо)	PK_a	$\text{PK}_a^{\text{расч.}}$
гем	7.99	8.32
орто	7.95	7.65
мета	7.28	7.26
пара	7.34	7.28

K. Bowden et al. CC 1977, 608

Качественная оценка индукционного эффекта



H стандарт



+I



-I



-I



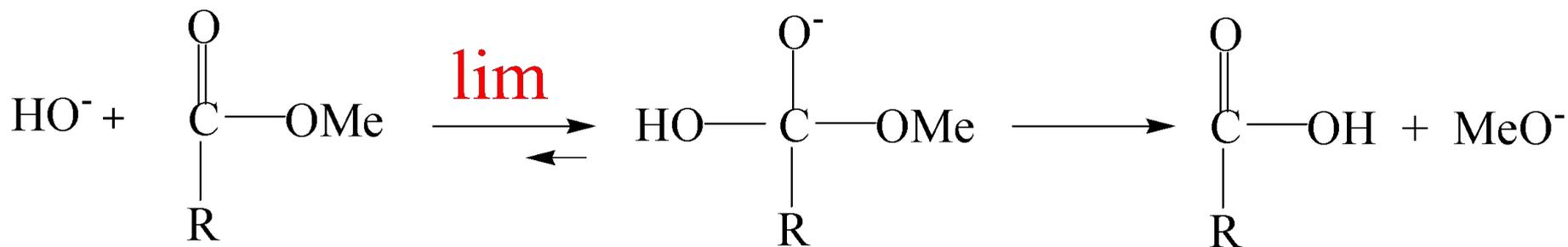
Количественная оценка индукционного Влияния (Тафт, 1952-1954 гг.)

Robert W. Taft (1922-1996)

- Born in Lawrence,
- Ph.D. the **Ohio State University** (with **Melvin Newman**).
- Following a postdoctoral year with **Louis Hammett** at **Columbia University**.
- Taft spent 15 year sat the **Pennsylvania State University**
- Professor of Chemistry at the **University of California**, 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

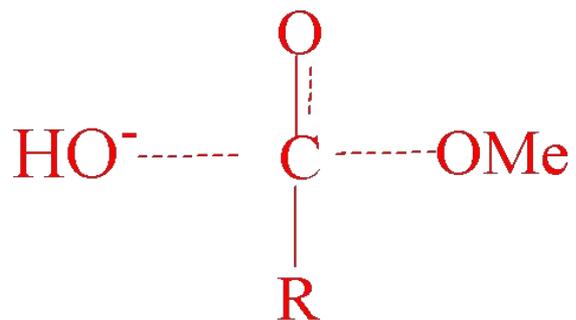
R	Me	H	CH_2Cl	CHCl_2	COOMe
Котн.	4.5×10^{-3}	1	3.4	72	760



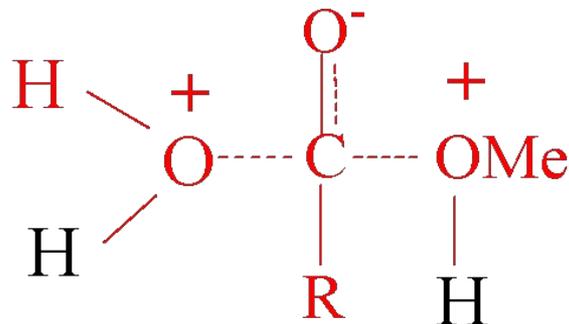
-I- эффект

$$k^{\text{OH}} = f(I_{\text{R}}, S_{\text{R}})$$

$$k^{\text{H}^+} = f(S_{\text{R}})$$



щелочной
гидролиз

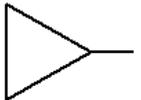


кислотный
гидролиз

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

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

$\textcircled{+I}$

R	σ^*
Me	0.0
Et	-0.100
t-Bu	-0.300
	-0.475
SiMe ₃	-0.72

 $\textcircled{-I}$

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

23

$$\sigma^*(\text{CH}_2)_n \text{R} = \sigma^*(\text{R})\epsilon^n$$

$$\begin{array}{ll} \sigma^*(\text{MeSO}_2) = 3.7 & \sigma^*(\text{MeSO}_2\text{CH}_2) = 1.32 \\ \sigma^*(\text{NO}_2) = 3.9 & \sigma^*(\text{NO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2) = \\ 0.5 & \end{array}$$

Закон аддитивности

$$\sigma^*(\text{XYZC}) = \sigma^*(\text{XCH}_2) + \sigma^*(\text{YCH}_2) + \sigma^*(\text{ZCH}_2)$$

$$\sigma^*(\text{Me}_3\text{C}) = 3 \sigma^*(\text{MeCH}_2) = 3 (-0.100) = -0.300$$

Уравнение Тафта

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

ρ – константа чувствительности реакции

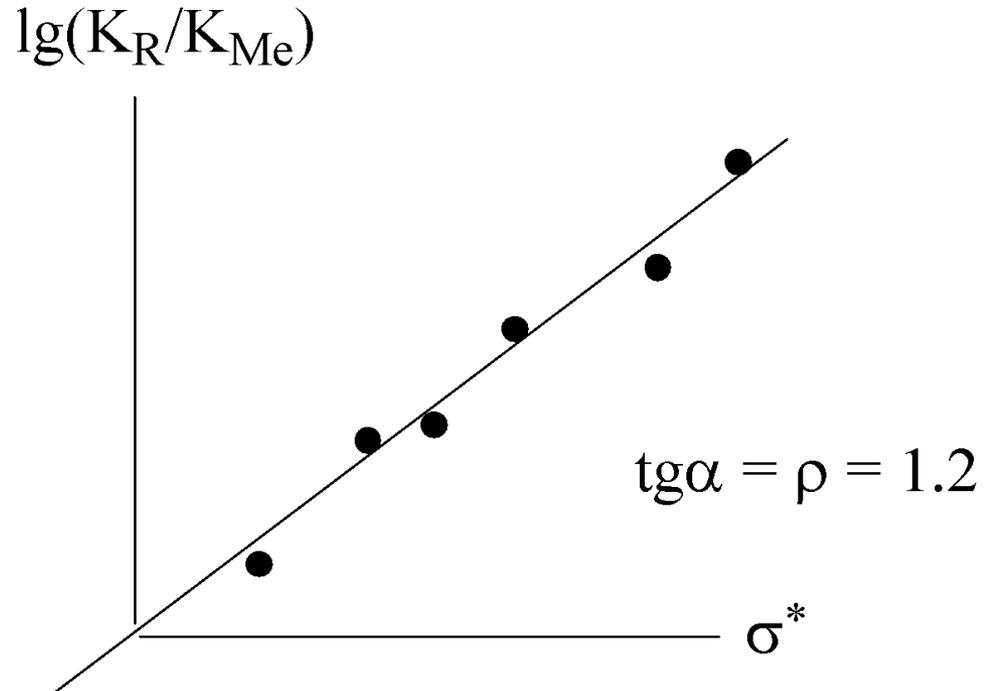
(определяет масштаб эффекта

влияния

заместителя)

$\rho = f$ (тип реакции, условия- t^0 ,
растворитель и т.п.)

(с ростом температура падает)

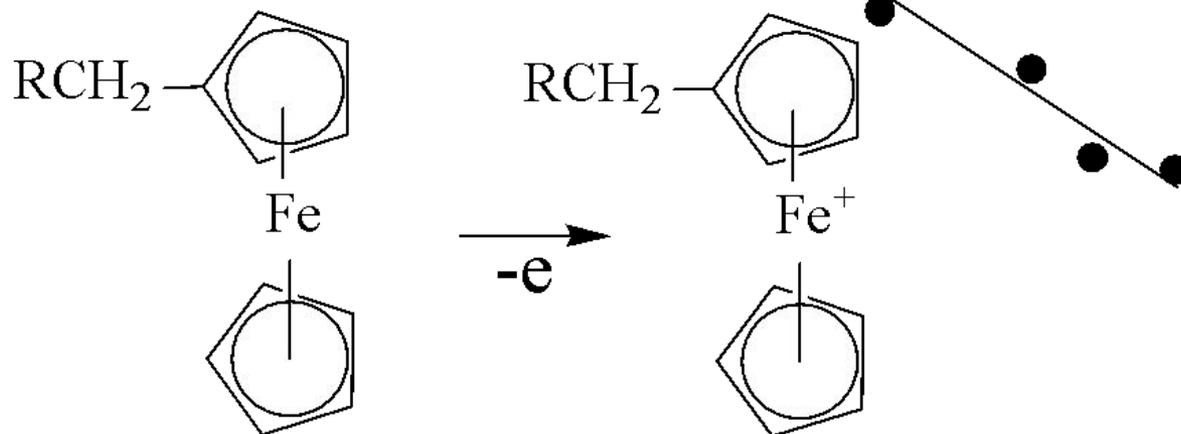


акцепторы
смещают
равновесие
вправо

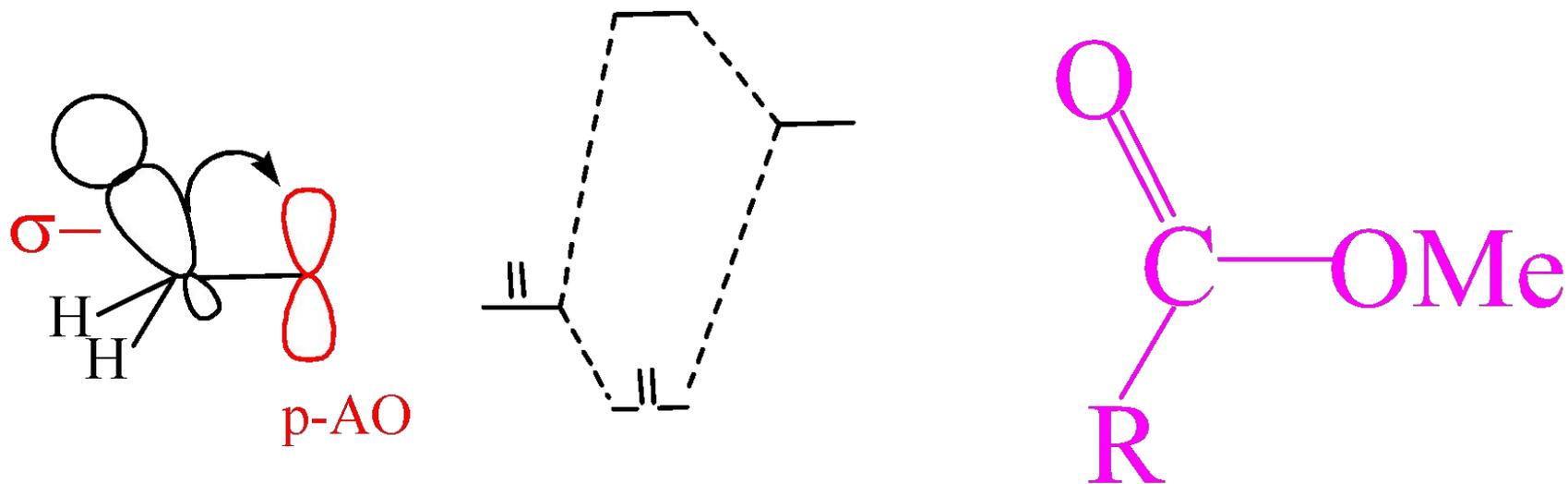
ДОНОРЫ
УСКОРЯЮТ

$$\text{tg}\alpha = \rho = -1.0$$

$$\lg(k_R/k_{Me})$$

$$\sigma^*$$


Учет эффекта гиперконъюгации 27



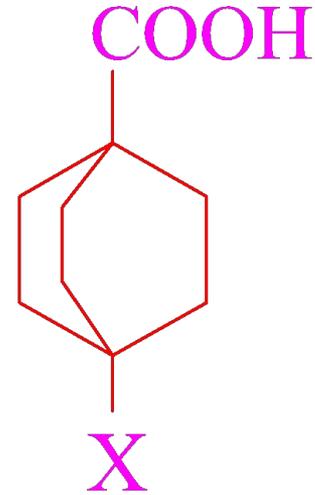
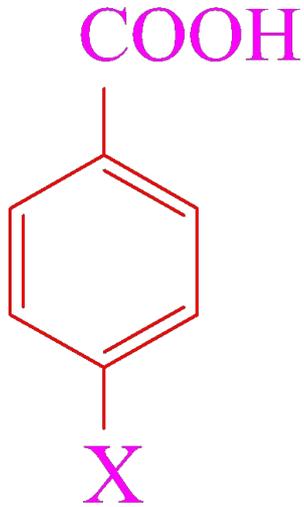
$$\lg(k_R/k_{Me}) = \rho\sigma^* + (n_H + an_C)^h$$

n_H , n_C – число С-Н и С-С связей

a – отношение вкладов, вносимых
С-Н и С-С связями

h - const

Шкала Робертса, Мориленда



F – ОДИНАКОВЫ; $I_1/I_2 = 2/3$

$$\left[\lg \frac{k_X}{k_H} \right]_{\text{H}_2\text{O}, 25^\circ} = \rho \sigma'$$

XCH₂COOH

29

$\sigma^* = 6.2 \sigma_I$ 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