

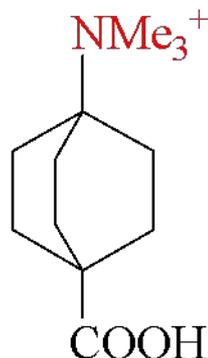
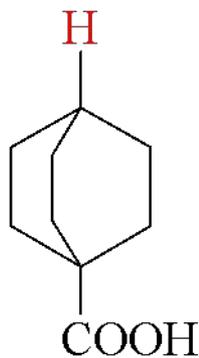
Теоретические основы органической
ХИМИИ

Электронные эффекты заместителей.
Уравнение Гаммета.

Лекция 12
(электронно-лекционный курс)

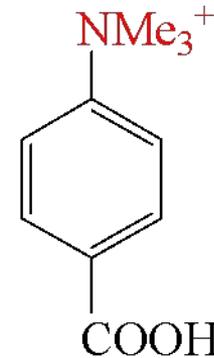
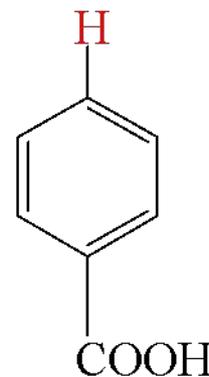
Проф. Бородкин Г.И.

Электронные эффекты заместителей передаваемые через π-систему



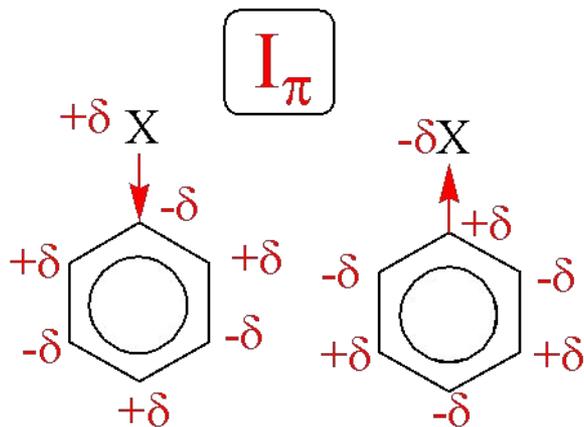
$$\lg \frac{K_{\text{NMe}_3^+}}{K_{\text{H}}} = 1.25$$

$$I_{\sigma} + F$$



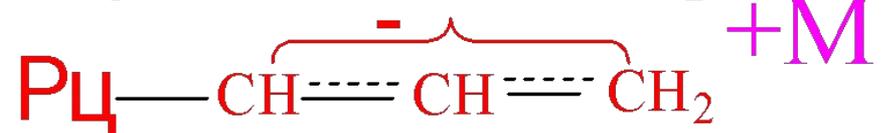
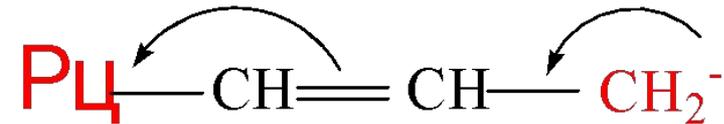
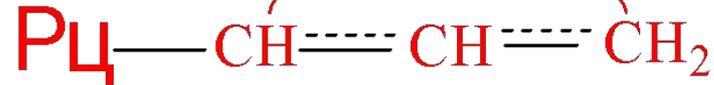
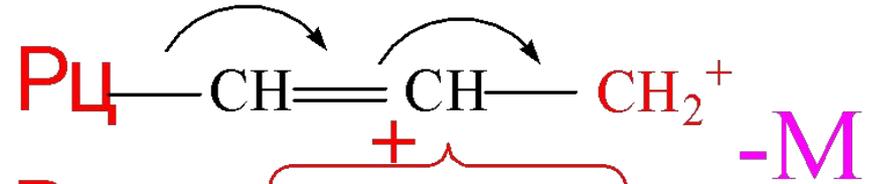
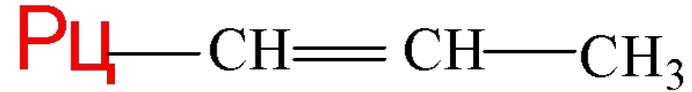
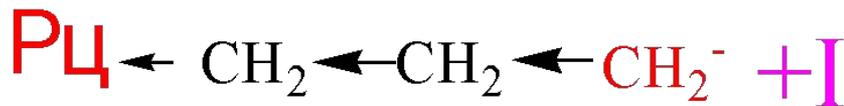
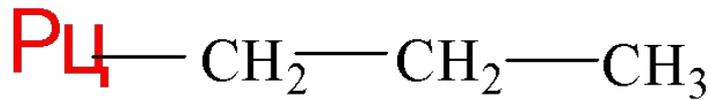
$$\lg \frac{K_{\text{NMe}_3^+}}{K_{\text{H}}} = 1.35$$

$$2/3I_{\sigma} + F + I_{\pi}$$



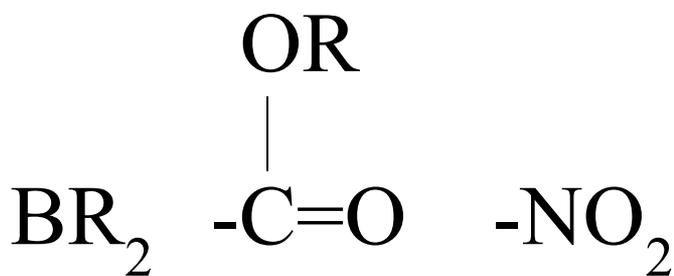
I_{π} - последовательное распространение поляризации связи С-Х, вызывающее возмущение π-СИСТЕМЫ

Эффект сопряжения



Эффект сопряжения (резонансный эффект, мезомерный, электромерный) включает взаимодействие между $\pi(p)$ -орбиталями сопряженной системы с $\pi(p)$ -орбиталями заместителя

-M



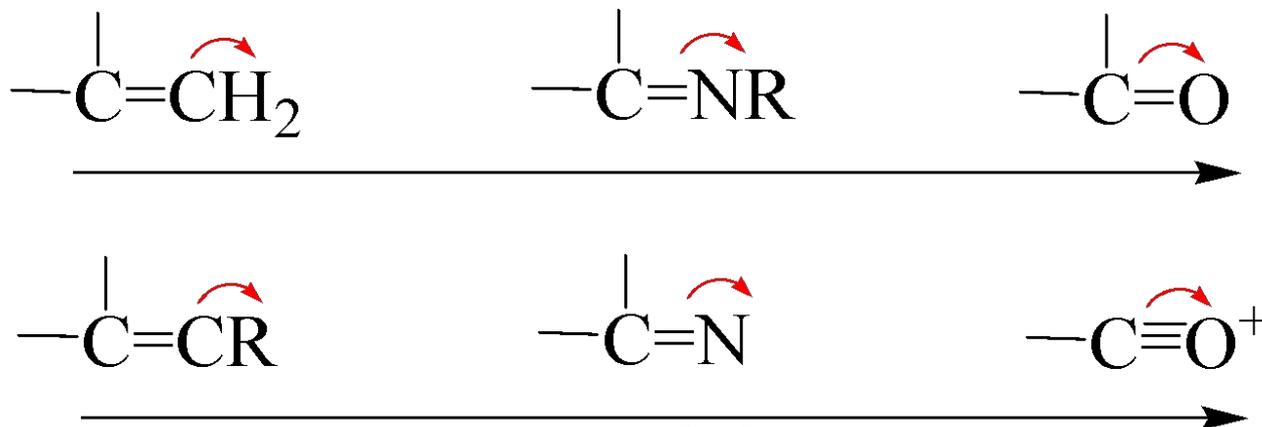
частично вакантные
p-орбитали

+M



неподеленная
пара

-M



растет -M эффект т.к.

растет электроотрицательность

NR₂

OR

F

+M

SR

Cl

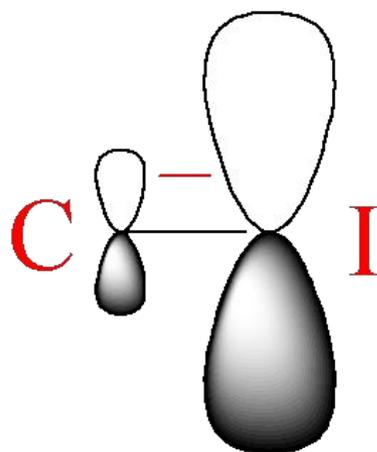
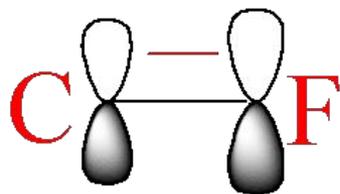
+M

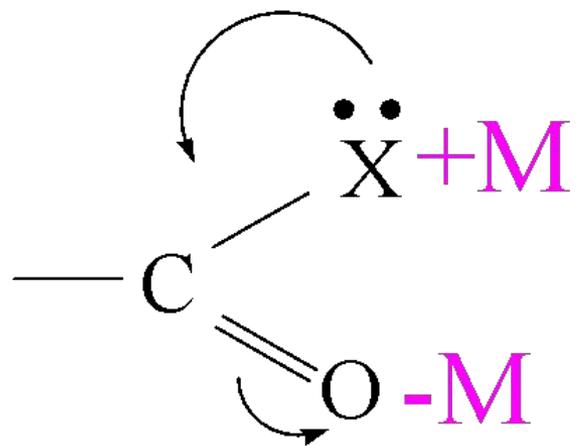
SeR

Br

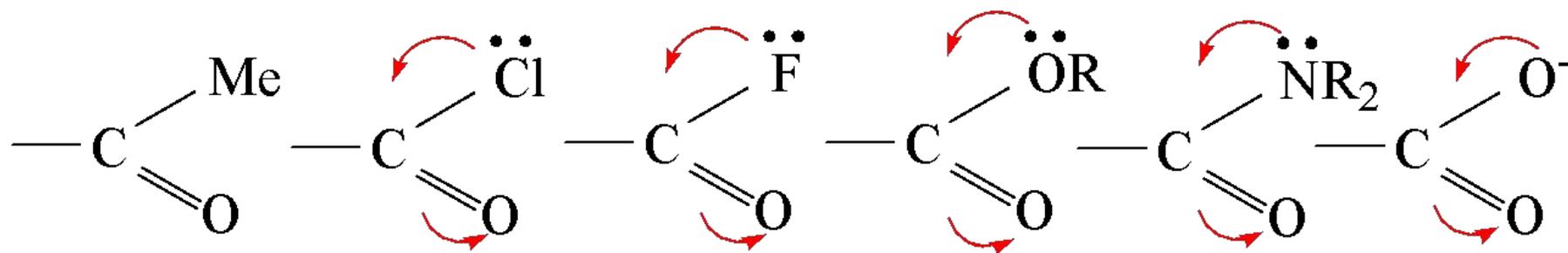
+M

I



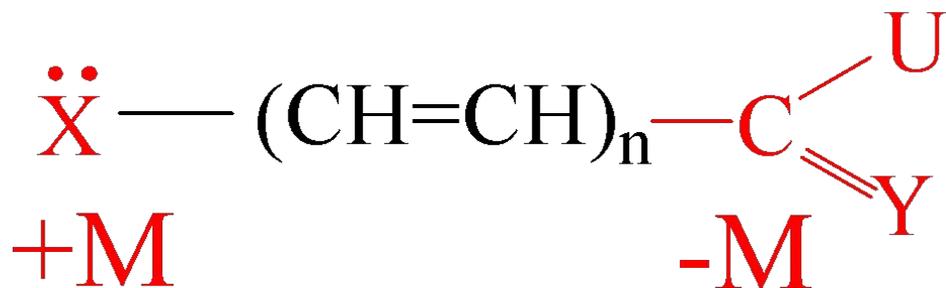


-M вся группа

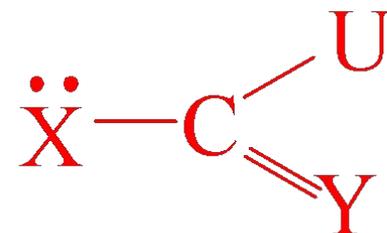


-M

Правило винилологии

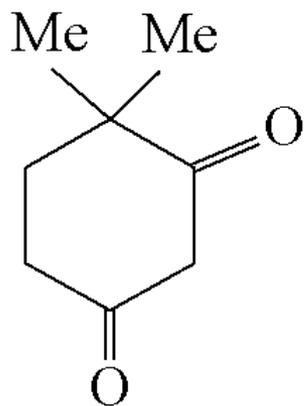


I

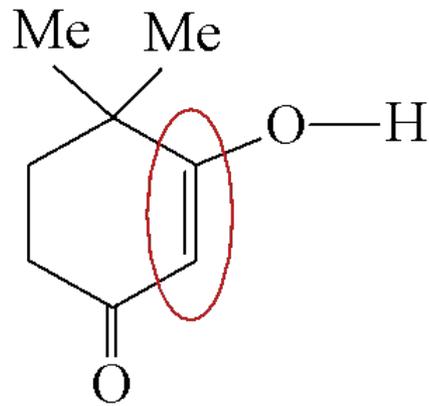


II

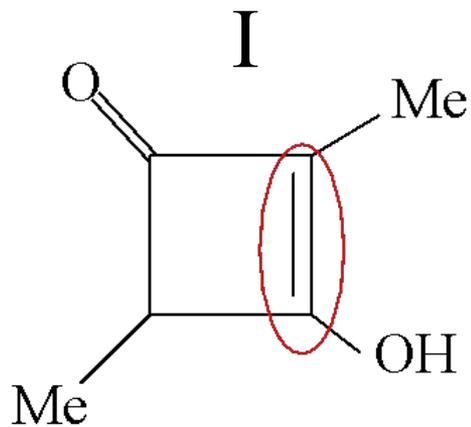
Правило винилологии: если есть соединения типа I и II, то свойства этих соединений будут близки (прямое сопряжение вызывает сильные эффекты).



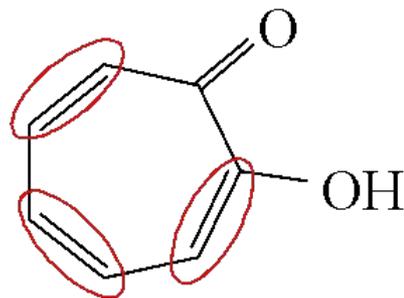
$\text{PK}_a = 5.1$



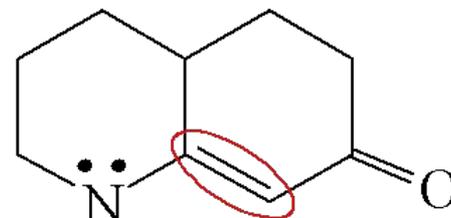
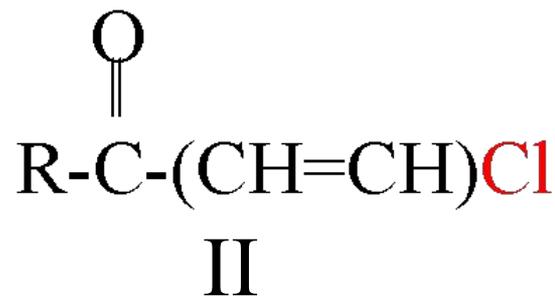
$\text{PK}_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 4.7$



$\text{PK}_a = 2.8$



$\text{PK}_a = 6.9$



Me
слабое

основание

III

IV

Количественное описание эффектов заместителей



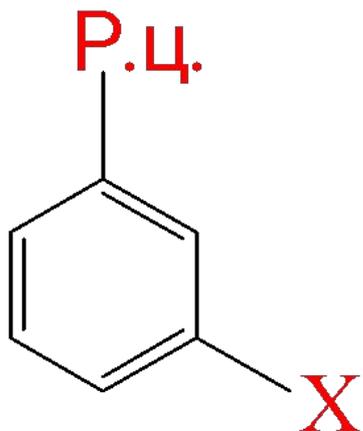
1894 – 1987 гг.

Один из основателей
физической органической
химии:

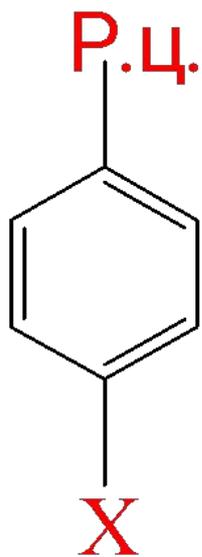
- Основы корреляционного анализа (уравнение Гаммета, 1932-1935 гг.)
- Функция кислотности Гаммета [$\text{p}K_{\text{a}} = \text{p}K_{\text{a}}^{\text{H}} + \rho \sigma$], суперкислоты 1932 г.]

Окончил Колумбийский университет,
1920-1961 проф. этого унив.
Член Национальной Академии США

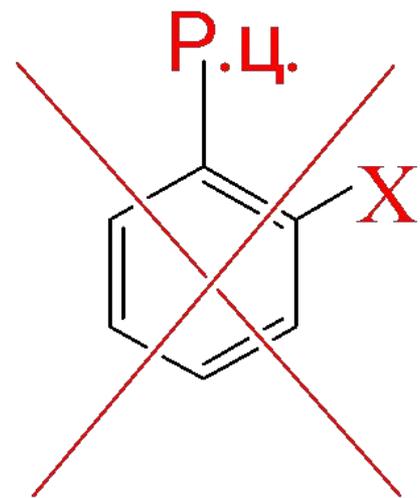
1935 г., Гаммет, корреляционный анализ



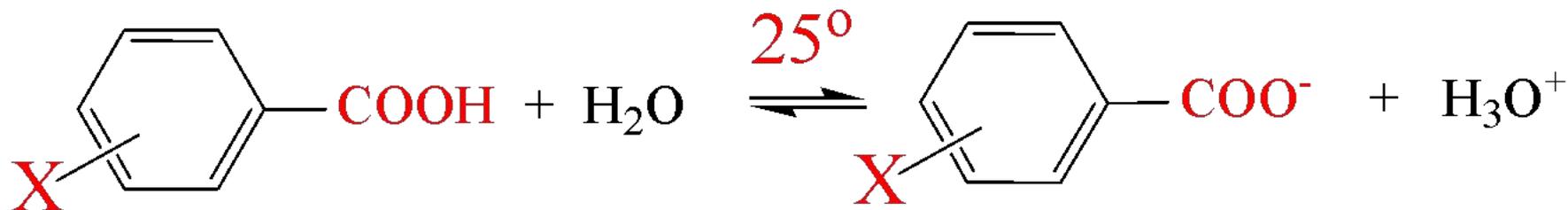
$$\lg \frac{k_{m-X}}{k_H} = \rho \sigma_{m-X}$$



$$\lg \frac{k_{p-X}}{k_H} = \rho \sigma_{p-X}$$



Стандартная реакционная серия:



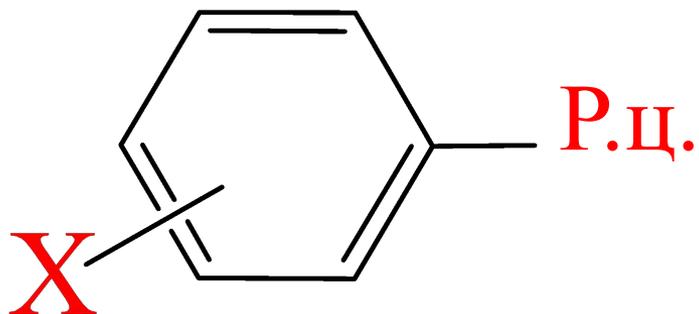
$$\left(\lg \frac{k_{\text{M-X}}}{k_{\text{H}}} \right)_{\text{H}_2\text{O}, 25^\circ} \equiv \sigma_{\text{M-X}}$$

Приняли $\rho = 1$

$$\left(\lg \frac{k_{\text{П-X}}}{k_{\text{H}}} \right)_{\text{H}_2\text{O}, 25^\circ} \equiv \sigma_{\text{П-X}}$$

X	$\sigma_{\text{H-X}}$	$\sigma_{\text{M-X}}$
MeO	-0.268	0.115
OH	-0.37	-0.12
NH ₂	-0.66	-0.16
Me	-0.17	-0.069
H	0	0
F	0.062	0.337
Cl	0.227	0.373
COOEt	0.45	0.37
CN	0.66	0.56
NO ₂	0.778	0.710

Реакционная серия – однотипный набор реакций, данные по константам скорости или равновесия обрабатываются по одной ρ



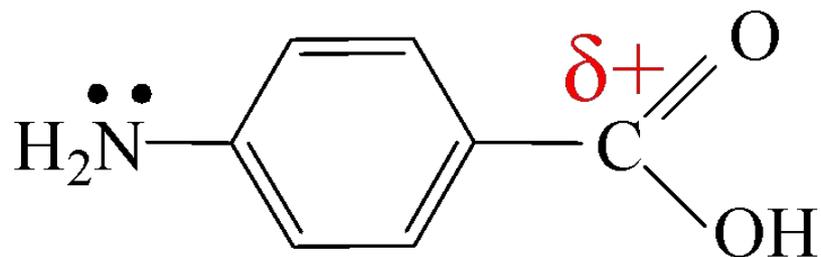
$i = 1$, первая р. серия, ρ_1
 $i = 2$, вторая р. серия, ρ_2

.....

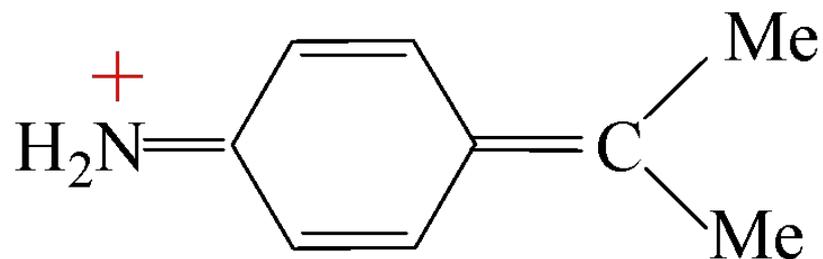
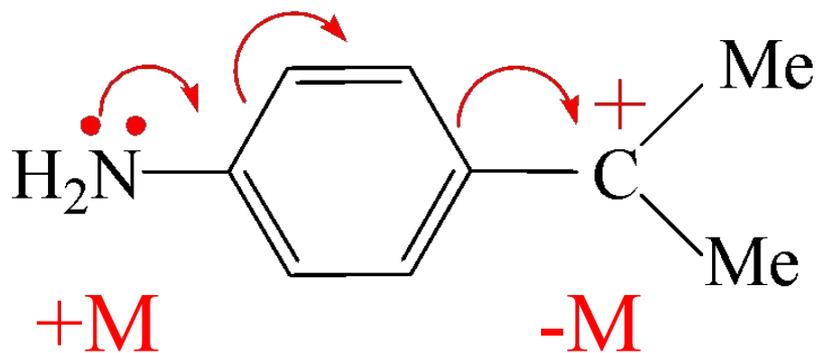
$i = n$ n-р. серия ρ_n

(по Джаффе,
ошибка в $k \pm 15\%$)

Прямое сопряжение



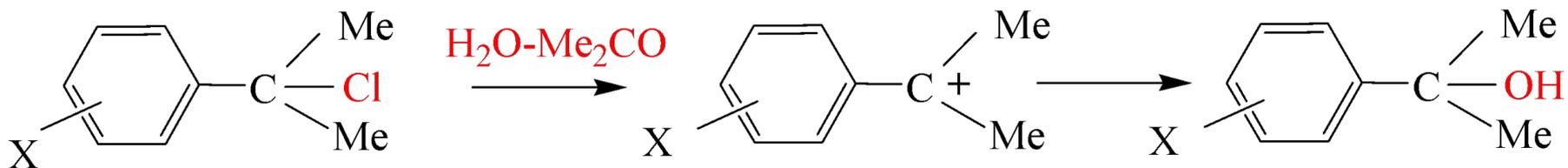
С - частичная вакансия



Н. Brown

σ^+ -шкала

стандартная серия, сольволиз :



σ^+
пара

σ
пара

σ^+
мета

σ
мета

NH_2

-1.3

-0.66

-0.16

-0.16

MeO

-0.778

-0.268

0.047

0.115

F

-0.073

0.062

0.352

0.337

Cl

0.114

0.227

0.399

0.373

H

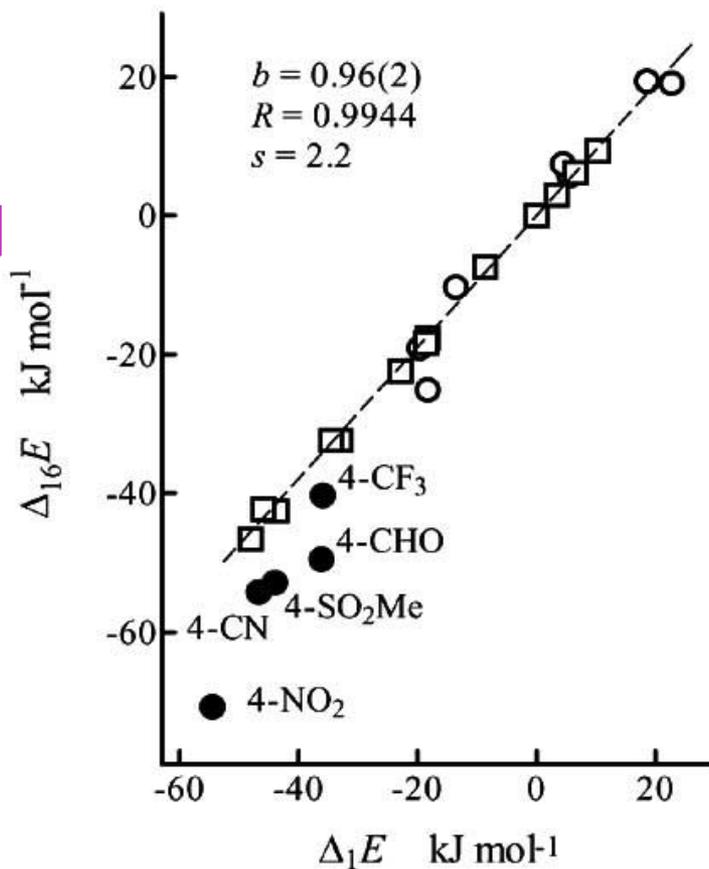
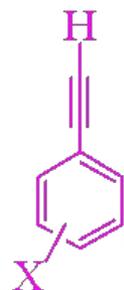
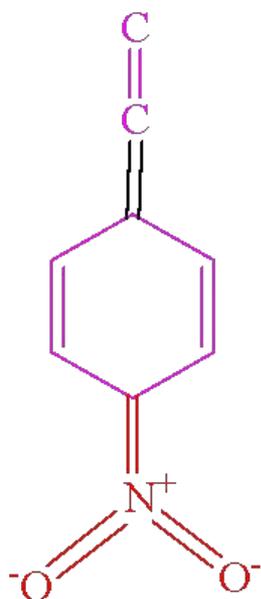
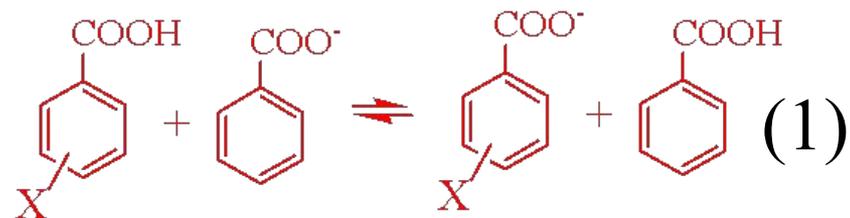
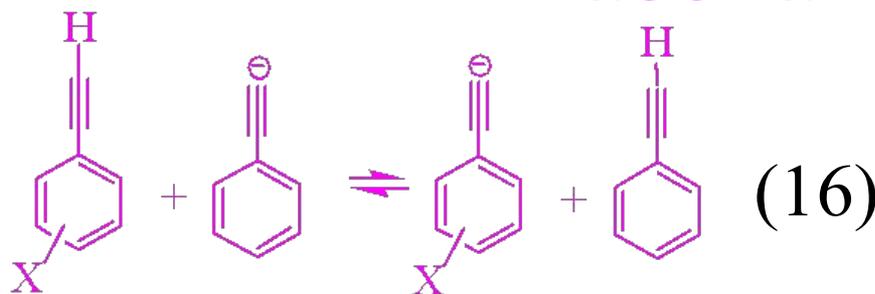
0

0

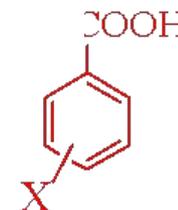
0

0

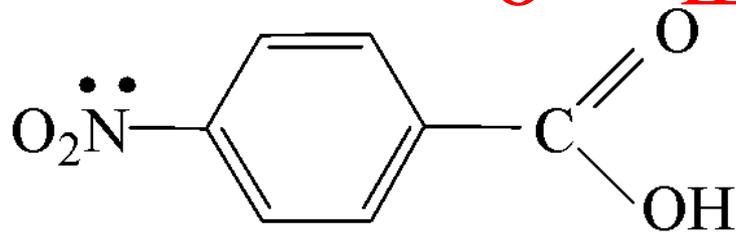
Газовая фаза



O. Exner and S. Bohm.
Current Organic Chemistry, 2006, 10, 763



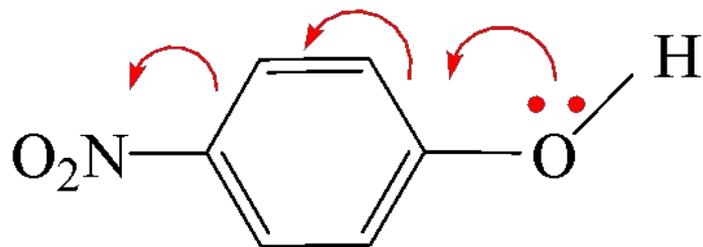
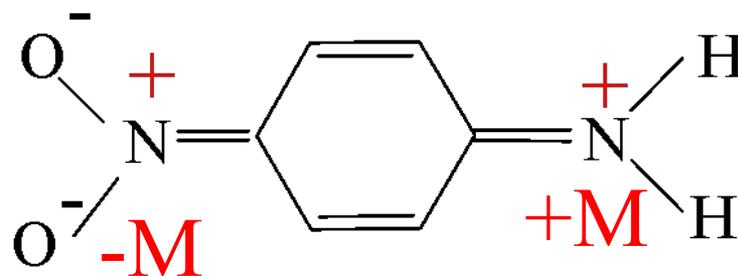
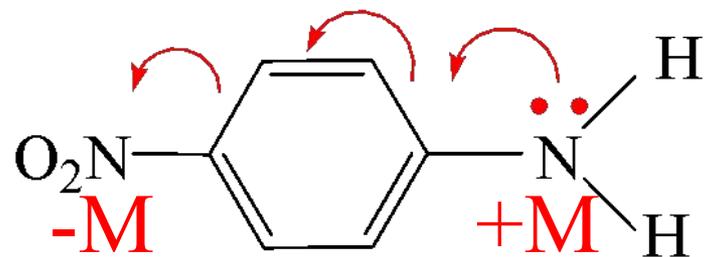
σ^- - шкала



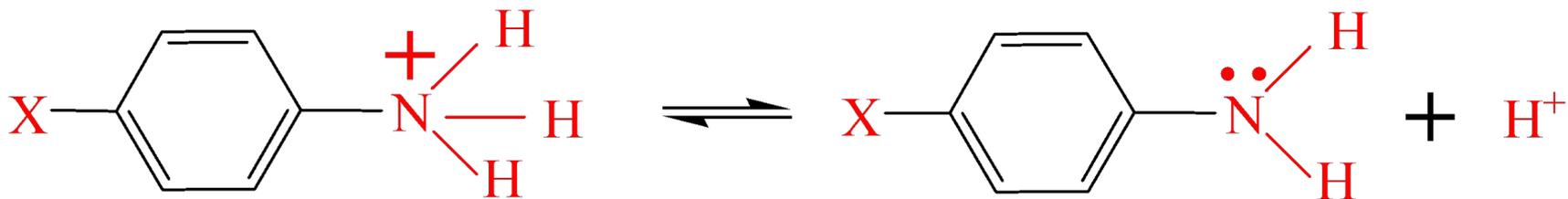
$-M$

$-M$

Прямое сопряжение



Стандартная серия



$\sigma_{\text{мета}}$

$\sigma_{\text{пара}}$

$\sigma_{\text{пара}}^{-}$

$\sigma_{\text{пара}}^{+}$

-M **NO₂**
0.778

0.710

0.778

1.270

+M

NH₂

-0.161

-0.660

-0.660

-1.30

Проблема множественности констант

> 40 констант (σ^* σ' σ_I σ_M σ_{II} σ^+ σ^-)

Тафт: разделение σ -констант

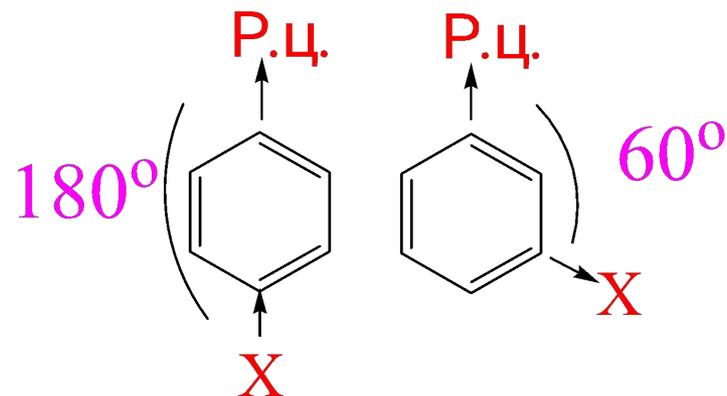
1. Индуктивный и резонансный эффекты

НЕЗАВИСИМЫ

2. σ_I из **пара-** и **мета-**положений **одинаковы**

3.

$$\begin{aligned}\sigma_{\text{пара}} &= \sigma_I + \sigma_R \\ \sigma_{\text{мета}} &= \sigma_I + \alpha\sigma_R \\ \alpha &\sim 1/3\end{aligned}$$



	σ_I	σ_R	
NH ₂	+0.10	-0.76	↑ +M > ↓ -I
MeO	+0.23	-0.50	
F	+0.50	-0.44	↑ +M < ↓ -I
Cl	+0.47	-0.24	
Br	+0.45	-0.22	↑ +I , сверхсопряжение ↓ -I
Me	-0.05	-0.13	
Me ₃ N ⁺	+0.86	0.00	↑ -I , обратный эффект ↓ сверхсопряжения
CF ₃	+0.41	+0.14	
COMe	+0.24	+0.25	↑ -I, -M ↓
CN	+0.59	+0.07	
NO ₂	+0.63	+0.15	

Двухпараметровая зависимость

$$\lg \frac{k_X}{k_H} = \rho_I \sigma_I + \rho_R \sigma_R$$