

Теоретические основы органической химии

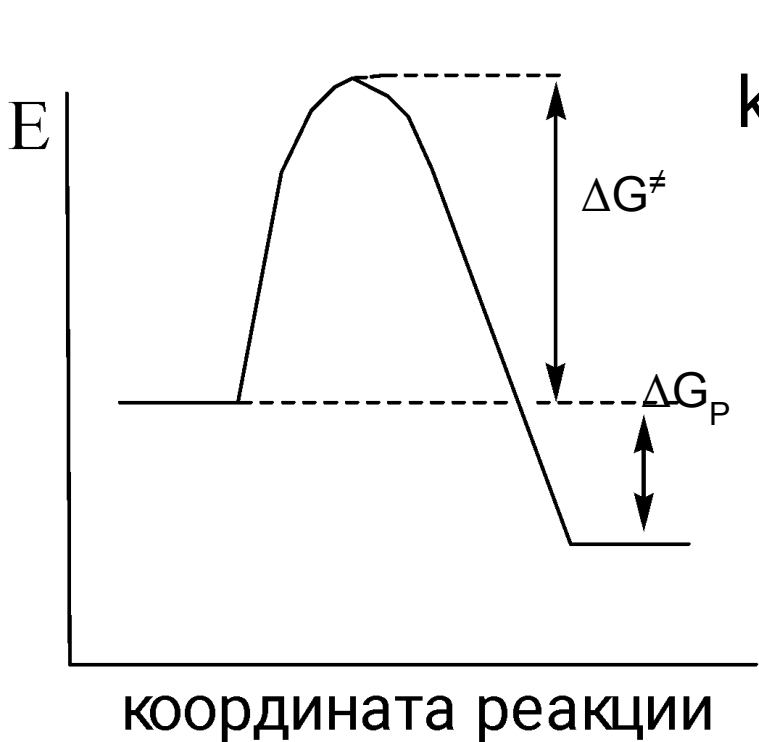
Термодинамический анализ уравнения Гаммета

Лекция 13

(электронно-лекционный курс)

Проф. Бородкин Г.И.

Термодинамический анализ уравнения Гаммета. Общий характер принципа ЛСЭ.

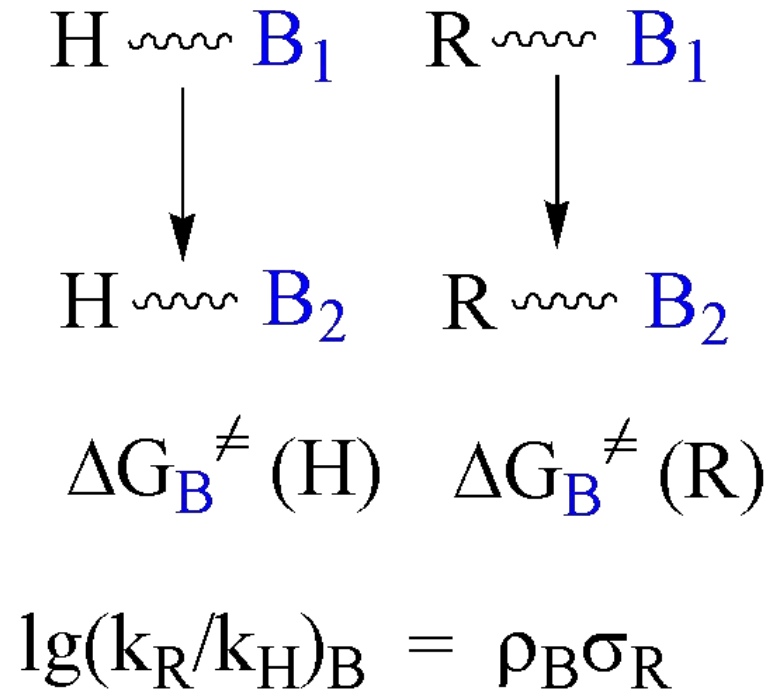
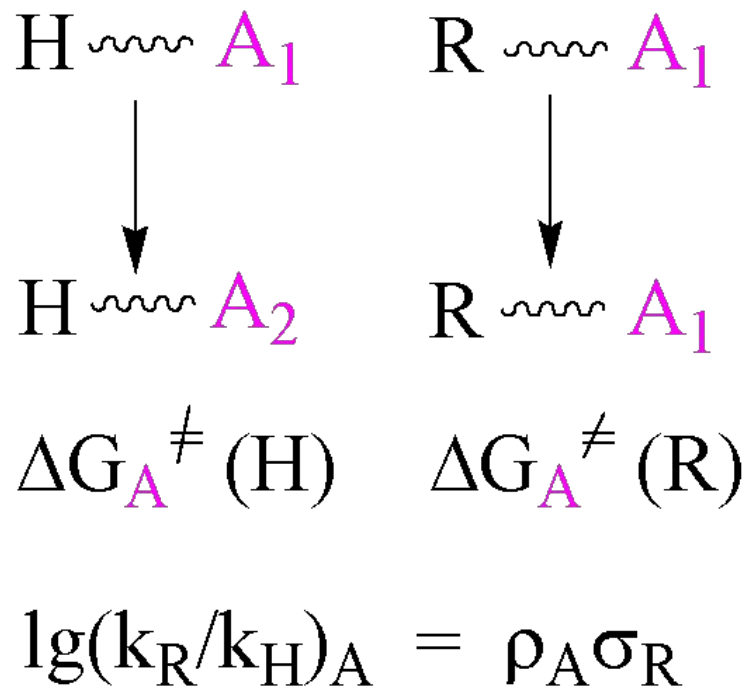


$$k = \chi \frac{\kappa T}{h} e^{-\Delta G^\ddagger / RT}$$

$$\lg k = \lg \frac{\chi \kappa T}{h} - \frac{\Delta G^\ddagger}{2.3 RT}$$

$$\Delta G_p = -2.303 RT \lg K_p$$

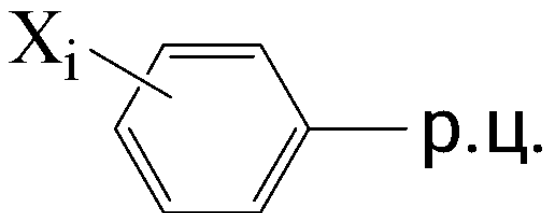
Принцип ЛСЭ



$$\rho_{\text{A}} = \text{const} \quad \rho_{\text{B}} = \text{const} \quad \sigma_{\text{R}} = \text{const}$$

$$\Delta\Delta G_{\text{A}}^{\ddagger}(\text{R}_i) = \text{const} \Delta\Delta G_{\text{B}}^{\ddagger}(\text{R}_i)$$

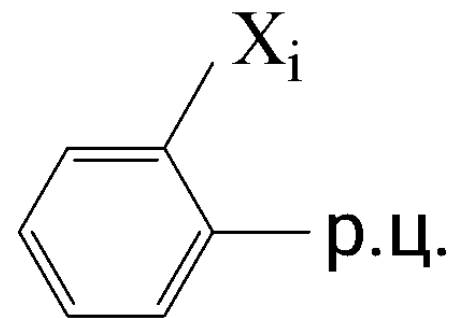
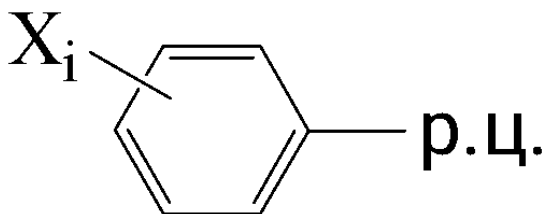
Принцип ЛСЭ (линейности свободных энергий) - одинаковые структурные изменения в двух подобных реакционных сериях вызывают пропорциональные изменения свободных энергий



$$F + I_{\sigma} + I_{\pi} + M$$



$$F + I_{\sigma}$$



+ стерический эффект

Для i-реакции:

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger -$$

$$T\Delta S^\ddagger$$

1) $\Delta S_i^\ddagger =$

$$\text{const}^\ddagger = \text{const}$$

2) $\Delta H_i^\ddagger = \text{const}$

$$\Delta H_i^\ddagger =$$

$$\text{const}$$

3) $\Delta\Delta H_i^\ddagger = \beta\Delta$

$$\Delta S_i^\ddagger$$

$$\Delta G_p = \Delta H_p - T\Delta S_p$$

Изоэнтропийная серия

Изоэнтальпийная серия

Изокинетическая серия

$$\lg(k_R/k_H) = 1/2.3RT (\Delta G^\ddagger_H - \Delta G^\ddagger_R) = -1/2.3RT \Delta\Delta G^\ddagger_R =$$

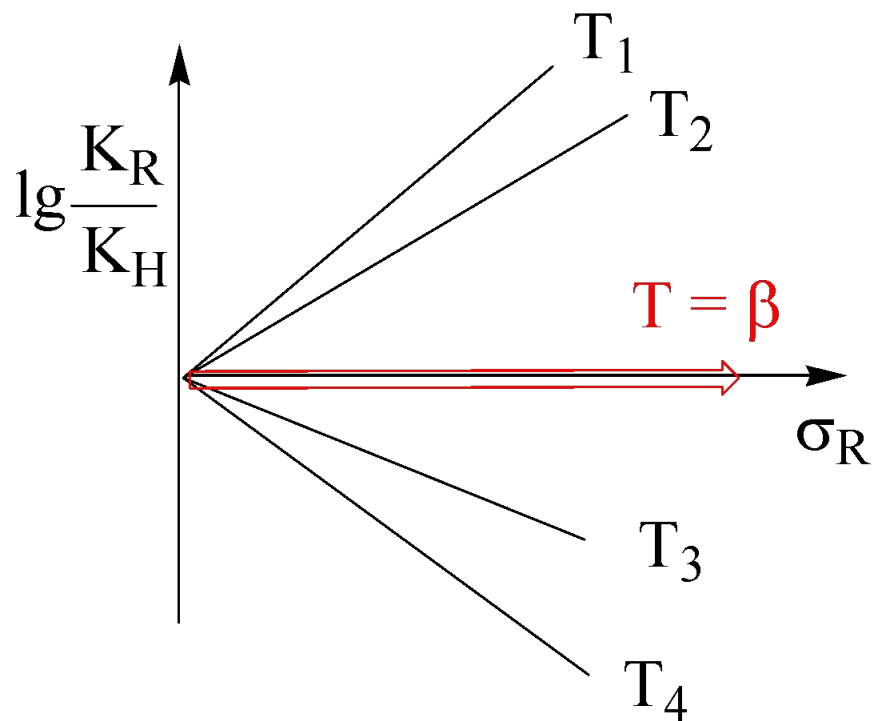
$$= \frac{\cancel{T}}{2.3R\cancel{T}_R} \Delta\Delta S^\ddagger - \frac{\Delta\Delta H^\ddagger}{2.3RT} = \quad \quad \quad \rightarrow (= \beta \Delta\Delta S^\ddagger)$$

$$= \frac{\Delta\Delta S^\ddagger}{2.3R} \left(1 - \frac{\beta}{T}\right)$$

$\frac{\beta}{T} > 1$ -

$$\frac{\beta}{T} = 1$$

$\frac{\beta}{T} < 1$ +



Компенсационный эффект

$$\lg A = a + bE_a \quad (1)$$

$$\Delta H^\ddagger = \alpha + \beta \Delta S^\ddagger \quad (2)$$

где ΔH^\ddagger и ΔS^\ddagger — энтальпия и энтропия активации, b всегда >0

КОМПЕНСАЦИОННЫЙ ЭФФЕКТ

кинетический: значения энергий активации E и предэкспоненциальных множителей A в ур-нии Аррениуса для ряда однотипных реакций изменяются **симбатно** (или изменения ΔH^\ddagger и ΔS^\ddagger).

Зависимость ρ от температуры

$$\Delta\Delta G = \Delta\Delta H - T\Delta\Delta S = -2.3RT \lg(k_R/k_H) = -2.3RT\rho\sigma_R \quad (1)$$

$$\frac{d(\Delta\Delta G)}{dT} = -\Delta\Delta S = -2.3R\sigma_R\left(\rho + T\frac{\delta\rho}{\delta T}\right) \quad (2)$$

$$\begin{aligned} \Delta\Delta H = T\Delta\Delta S - 2.3RT\rho\sigma_R &= T[2.3R\sigma_R(\rho + T\frac{d\rho}{dT}) - \\ 2.3RT\rho\sigma_R &= 2.3R\sigma_R T^2 \frac{d\rho}{dT} \end{aligned} \quad (3)$$

$$\frac{d(\Delta\Delta H)}{dT} = 2.3R\sigma_R\left(2T\frac{d\rho}{dT} + T^2\frac{d^2\rho}{dT^2}\right) = 0$$

$$T^2 \frac{d^2 \rho}{dT^2} + 2T \frac{d\rho}{dT} = 0 \quad (4)$$

$$\rho = c_1 + \frac{c_2}{T} \quad (5)$$

Частные случаи:

1) $c_1 = 0$ $\rho = \frac{c}{T}$ **Изоэнтروпийная серия**

$$\Delta\Delta G = \Delta\Delta H - T\Delta\Delta S = -2.3RT \lg(k_R/k_H) = -2.3 RT\rho\sigma$$

$$-2.3RT\rho\sigma = -2.3cR\sigma \quad \text{или} \quad \Delta\Delta S = 0$$

2) $C_2 = 0$ $\rho = C_1$ **изоэнтальпийная
серия**

$$\Delta\Delta G_R = \Delta\Delta H_R - T\Delta\Delta S_R = -2.3RT\rho\sigma = -2.3c_1RT\sigma$$

$\Delta\Delta H = 0$, иначе $\Delta\Delta H =$

$$T(\Delta\Delta S - 2.3c_1R\sigma)$$

но $\Delta\Delta H \neq$

||

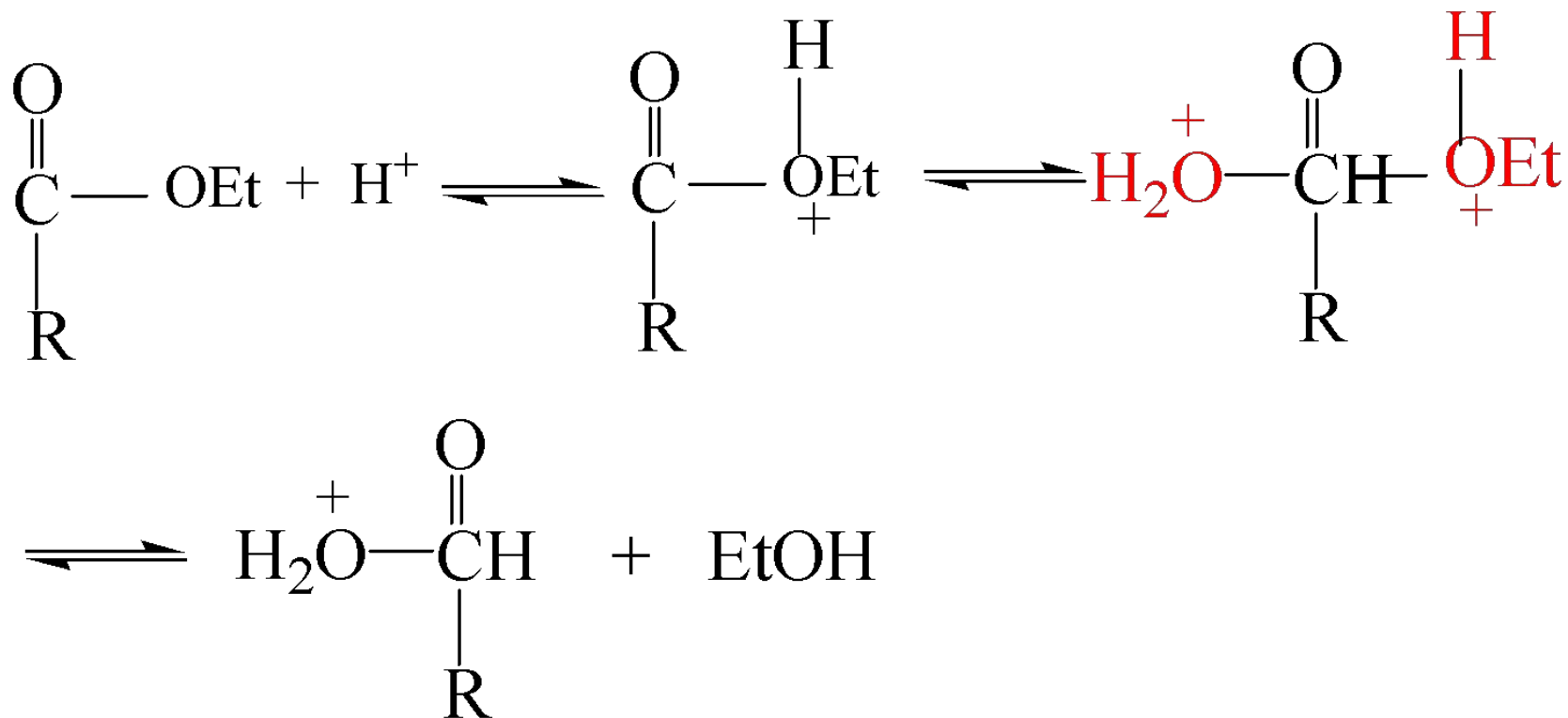
const

3) $C_1 \neq 0$, $C_2 \neq 0$

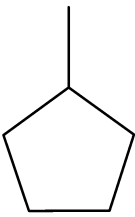
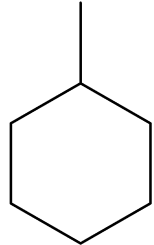
$$C_1 + C_2/T = 0$$

$$T_{\text{изокинетич.}} = -C_2/C_1$$

Количественный учет стерических эффектов заместителей



Тафт $\lg(k_{\text{R}}/k_{\text{H}}) = \delta E_s$

R	E_s	R	E_s
H	1.24		-0.51
Me	0.0		
Et	-0.07		
Pr	-0.33		-0.79
i-Pr	-0.47		
t-Bu	-1.54		
Cl ₂ CH	-1.54		
CCl ₃	-2.06		

Уравнение Пальма

(учет гиперконъюгации)

$$E_s^0 = E_s - 0.33(3 - n_H) + 0.13n_C$$

n_H – число атомов водорода, вступающих
в гиперконъюгацию

n_C – число атомов углерода, вступающих
в гиперконъюгацию

коэфф. 0.33 и 0.13 на основе метода Хюккеля

R	E_s	E^o_s
H	1.24	0.25
Me	0.0	0.0
Et	-0.07	-0.27
Pr	-0.33	-0.56
i-Pr	-0.47	-0.85
t-Bu	-1.54	-2.14
CCl ₃	-2.06	-3.05