

Теоретические основы органической химии

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

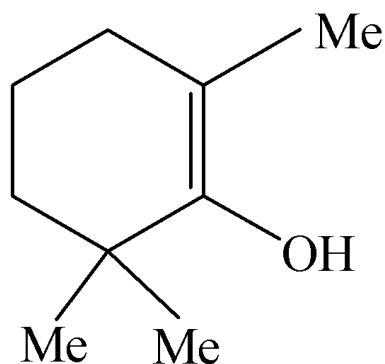
Представления о взаимном влиянии атомов в молекулах



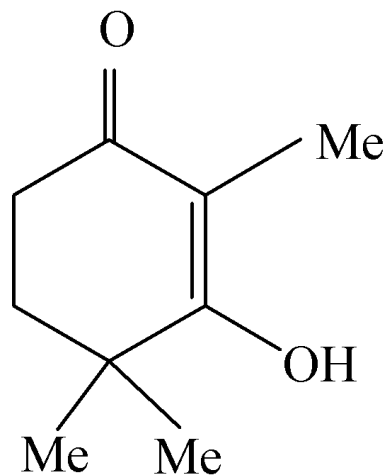
pK_a 4.7



0.7



pK_a ~ 15



pK_a ~ 5

Шкала электроотрицательности Малликена ²



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

Шкала электроотрицательности Полинга 3

A-B

A⁻ B⁺

A⁺ B⁻

Ковалентная связь:

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

Ионная связь:

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

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

$$\chi_F = 4.0$$

Шкала Полинга

4

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

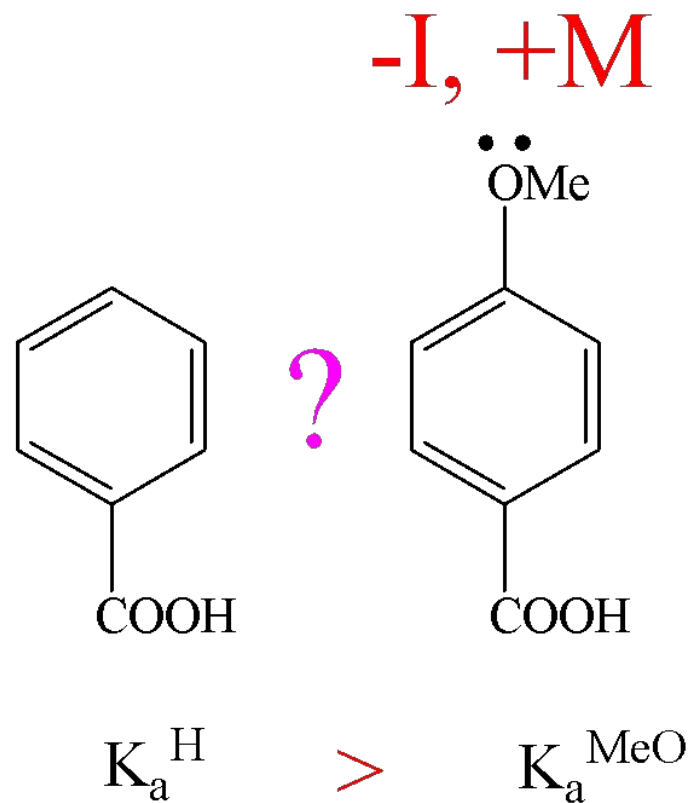
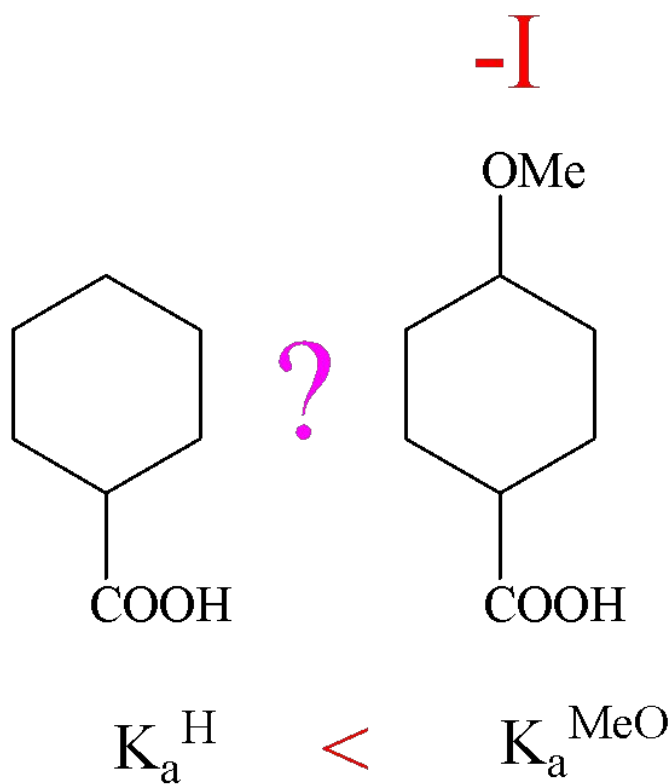
sp

χ

2.5

2.8

3.1



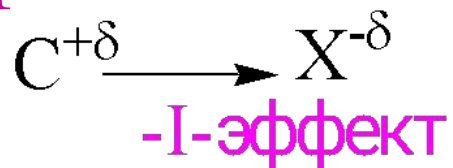
Влияние заместителей по σ -связям



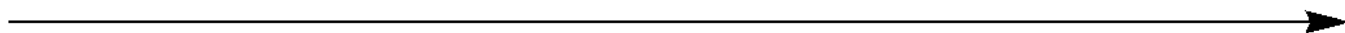
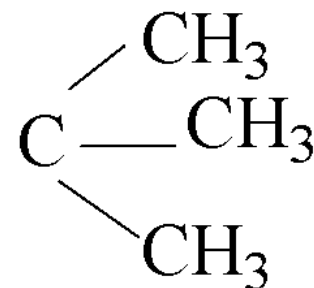
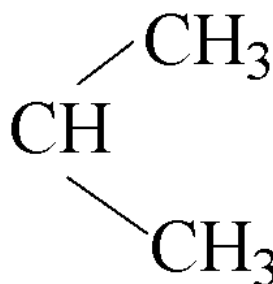
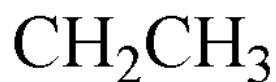
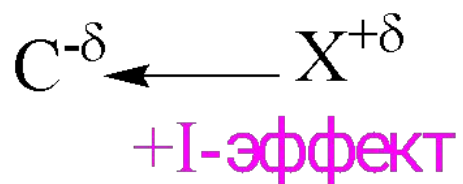
Индуктивный эффект — последовательное распространение и постепенное затухание поляризации σ -связи (I_σ).

Качественная оценка индуктивного эффекта

7



H стандарт



+I



-I

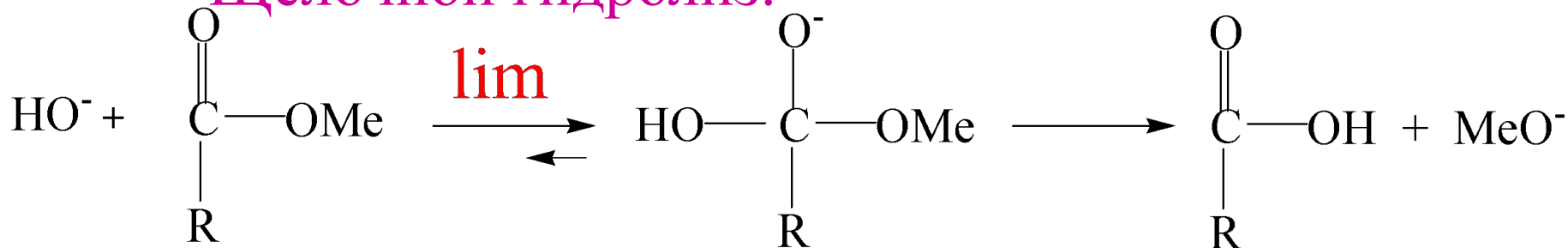


-I

Количественная оценка индуктивного влияния (Тафт, 1952-1954 гг.)

8

Щелочной гидролиз:



H_2O 25°C

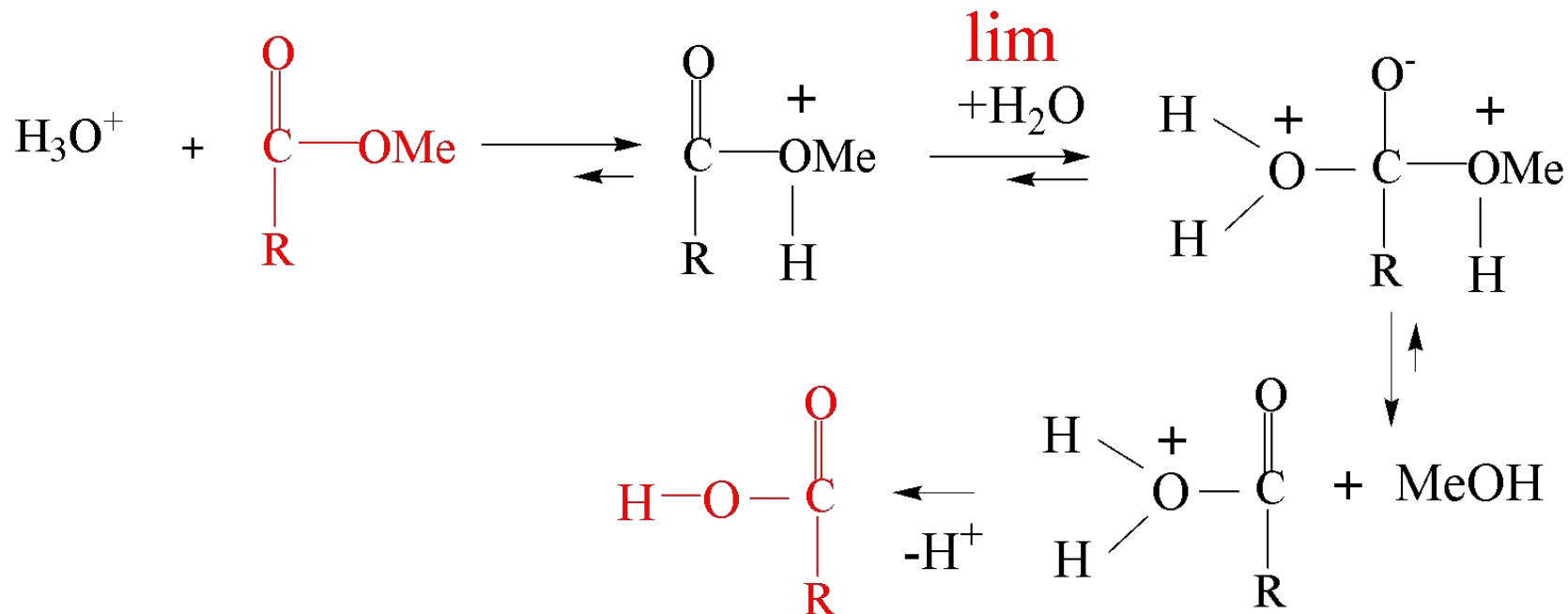
R	Me	H	CH ₂ Cl	CHCl ₂	COOMe
K _{отн.}	4.5x10 ⁻³	1	3.4	72	760



-I- эффект

Кислотный гидролиз:

9



H₂O 25°C

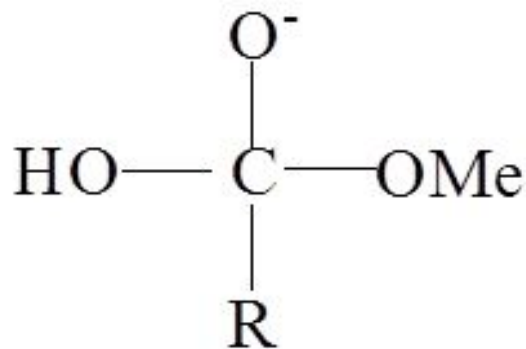
R	Me	H	CH ₃ COO	COOMe
k _{отн.}	5x10 ⁻²	1	8x10 ⁻²	6x10 ⁻²

+I

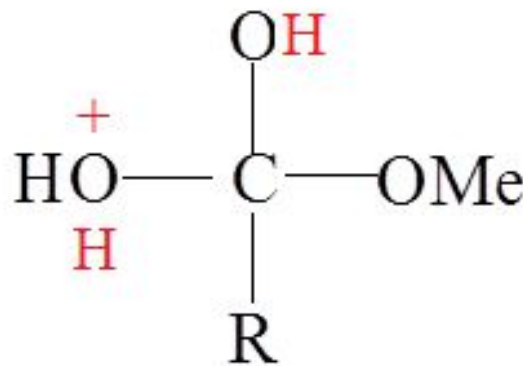
-I

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

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



щелочной
гидролиз

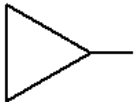


кислотный
гидролиз

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

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



R	σ^*
Me	1
Et	-0.100
t-Bu	-0.300
	-0.475
SiMe ₃	-0.72



R	σ^*
Me	1
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

12

$$\sigma^*(\text{CH}_2)_n\text{R} = \sigma^*(\text{R}) \cdot \varepsilon^n, \text{ где } \varepsilon=0.2-0.7, \text{ здесь } \sim 0.36$$

$$\sigma^*(\text{MeSO}_2) = 3.7 \qquad \sigma^*(\text{MeSO}_2\text{CH}_2) = 1.32$$

$$\sigma^*(\text{NO}_2) = 3.9 \qquad \sigma^*(\text{NO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2) = 0.5$$

Закон аддитивности

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

$$\sigma^*(\text{Me}_3\text{C}) = 3 \cdot \sigma^*(\text{MeCH}_2) = 3 \cdot (-0.1) = -0.3$$

Уравнение Тафта

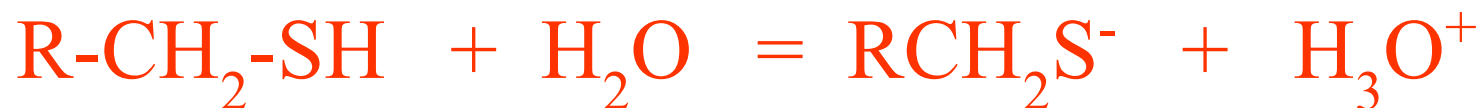
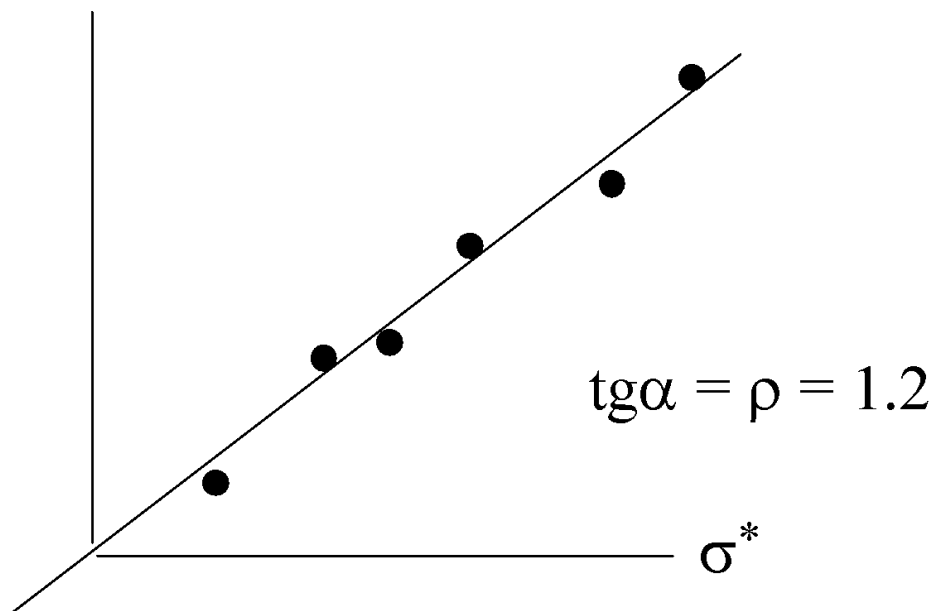
$$\lg \frac{k_R}{k_{Me}} = \rho \sigma^*$$

ρ – константа чувствительности реакции

- (определяет силу эффекта индуктивного влияния заместителя, для р-ции щел. гидролиза метилацетата $\rho=1$)

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

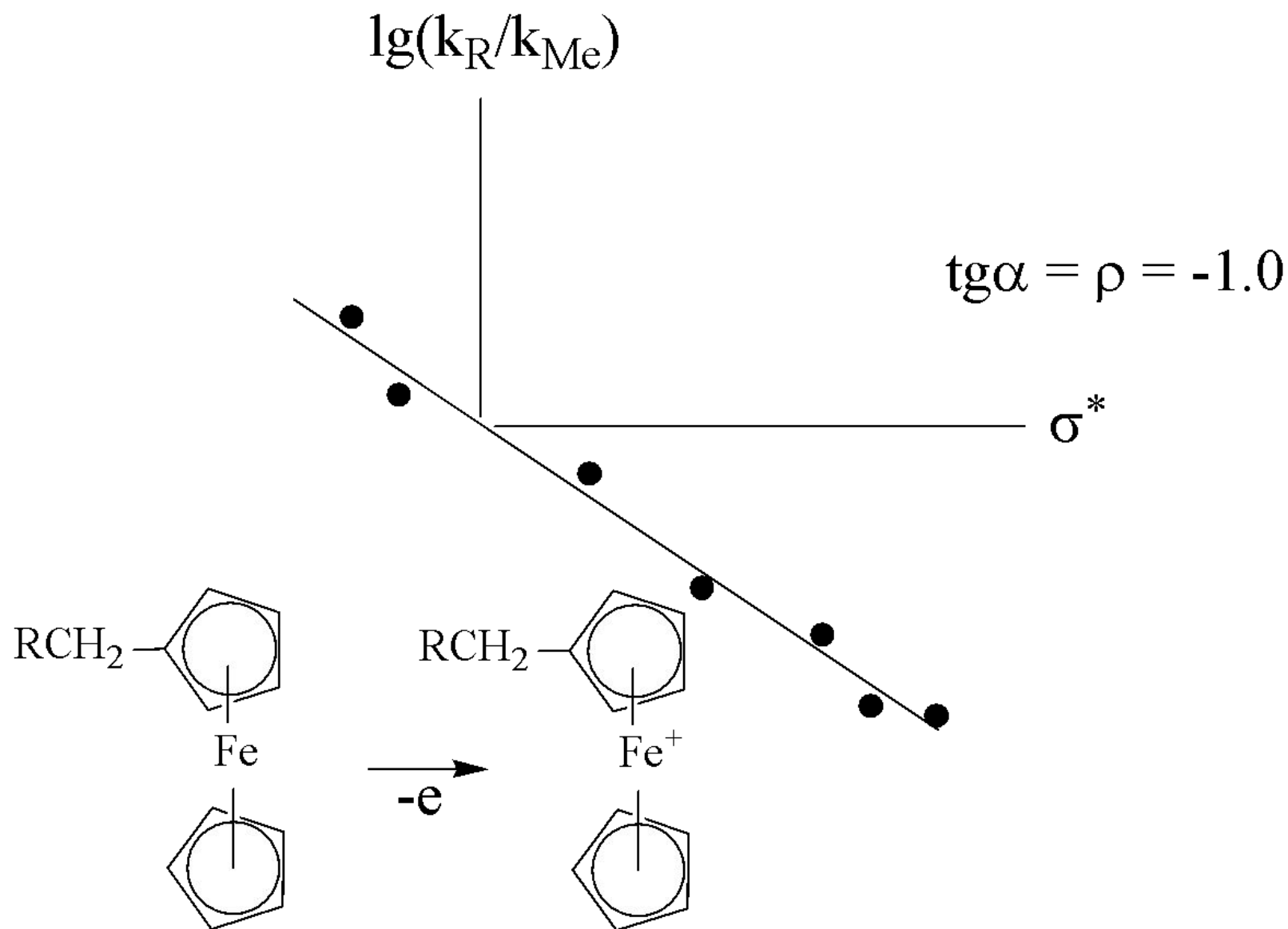
!!! Уравнение Тафта применимо к **алифатическим** и **алициклическим** соединениям, где у реакционного центра проявляется только индуктивное влияние заместителя


 $\lg(K_{\text{R}}/K_{\text{Me}})$


акцепторы
смещают
равновесие
вправо

Положительное значение ρ свидетельствует о том, что в переходном состоянии на реакционном центре возникает частичный отрицательный заряд, а при переходе от электронодонорных заместителей к электроноакцепторным реакционная способность соединения в данной реакции увеличивается.

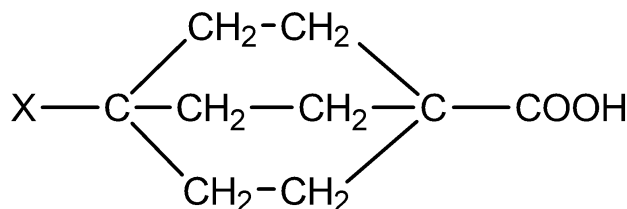
При отрицательной величине ρ наблюдается обратная зависимость.



ЗАДАНИЕ:

16

1. Константа диссоциации бицикло[2.2.2]октан-1-карбоновой кислоты ($X=H$) равна $1.80 \cdot 10^{-7}$. Как будет меняться сила кислоты при введении таких заместителей: $X=CN$, $COOC_2H_5$, Br , OH ? Расположите эти кислоты в порядке увеличения констант диссоциации.



2. Константа диссоциации уксусной кислоты $1,74 \cdot 10^{-5}$. Как на основании уравнения Тафта предсказать константы диссоциации монохлоруксусной, дихлоруксусной и трихлоруксусной кислот? Как на основании известных констант найти константу заместителя Cl ?