ŋqdqɏeɎ bɆ dədɆbɎɜə d ɕɔɑbɔɏ Ɉqddɏqɏè

Министерство образования и науки РФ
Государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Казанский государственный технологический университет»

Я.Д.Самуилов Е.Н.Черезова

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Учебное пособие

Казань 2010

ŋqdqɏeɎ bɆ dədɆbɎɜə d ɕɔɑbɔɏ Ɉqddɏqɏè

УДК 547.541
Реакционная способность органических соединений:
Учеб. пособие/ *Я.Д. Самуилов, Е.Н. Черезова*;
ГОУ ВПО «Казан. гос. технол. ун-т». Казань, 2010. 419с.

ISBN 978-5-7882-0941-8

Основу данного пособия составляет авторский курс по дисциплине «Реакционная способность органических соединений».

Изложены теоретические основы реакционной способности соединений. В частности рассматриваются основные понятия химической кинетики, теорий двойных столкновений, активированного комплекса, кулоновские, орбитальные, межмолекулярные, эффекты локализации, роль среды в химических реакциях. Большое внимание уделено анализу орбитальных взаимодействий в различных химических превращениях.

Предназначено для студентов, обучающихся по специальностям технологического профиля всех направлений и форм обучения.

Табл. 44. Ил. 120. Библиогр.: 34 назв.

Печатается по решению редакционно-издательского совета
Казанского государственного технологического университета

Рецензенты: д.х.н. профессор Г.А. Чмутова
(Казанский (Приволжский) федеральный университет)

д.х.н. профессор Л.Е. Никитина
(Казанский государственный медицинский университет)

ISBN 978-5-7882-0941-8

© Казанский государственный
Технологический университет, 2010 г.

СОДЕРЖАНИЕ

1. Количественные характеристики реакционной способности 5

1.1. Кинетические кривые 5

1.2. Скорость химической реакции 7

1.3. Константы скорости химических реакций 11

1.4. Методы определения порядков химических реакций 13

1.4.1. Дифференциальный метод определения порядков химических реакций 13

1.4.2. Интегральный способ определения порядков реакций 23

1.5. Температурная зависимость констант скоростей реакций. Уравнение Аррениуса. 33

1.6. Теория двойных столкновений 39

1.7. Теория активированного комплекса 56

1.8. Поверхности потенциальных энергий химических реакций 79

1.9. Простые и сложные реакции. Стадии, лимитирующие скорость реакции 90

Вопросы для проверки знаний 98

2. Кулоновские взаимодействия между реакционными центрами как фактор, определяющий реакционную способность 103

2.1. Взаимодействия и процессы в переходном состоянии химических реакций 102

2.2. Распределение электронной плотности в молекулах 107

ŋqdqɐeɎ bɆ dədɆbɎɜə d ɕɔɑbɔɐ Ɉqddɏqɐè

2.3. Механизмы передачи эффектов заместителей в молекулах на реакционный центр 117
2.4. Количественная оценка эффектов заместителей на основе эмпирических данных 145
2.5. Уравнение Гаммета 178
2.6. Дополнительные шкалы эффектов заместителей 196
2.7. Принцип линейности свободных энергий 208
2.8. Изокинетическое соотношение 210
Вопросы для проверки знаний 219
3. Образование новых химических связей в ходе реакций как результат межмолекулярных орбитальных взаимодействий 223
3.1. Недостаточность рассмотрения проблем реакционной способности с позиций кулоновских взаимодействий 223
3.2. Образование новых химических связей между реагирующими молекулами как результат взаимодействия молекулярных орбиталей 227
3.3. Динамика трансформации орбиталей в ходе химических реакций 237
3.4. Метод граничных орбиталей 240
3.5. Влияние структурных факторов на потенциалы ионизации и сродство к электрону молекул 244
3.6. Взаимодействия граничных орбиталей в некоторых типичных реакциях 250
3.6.1. Реакции электрофильного присоединения к двойным связям 250

ŋqdqɐeɎ bɆ dədɆbɎɜə d ɕɔɑbɔɐ Ɉqddɏqɐè

ŋqdqɐeɎ bɆ dədɆbɎɜə d ɕɔɑbɔɐ Ɉqddɏqɐè

3.6.2. Нуклеофильное присоединение к двойным углерод-углеродным связям 257
3.6.3. Радикальное присоединение к двойным углерод-углеродным связям 265
3.6.4. Реакция диенового синтеза 272
3.7. Сохранение орбитальной симметрии 280
3.8. Зарядный и орбитальный контроль реакций 282
Вопросы для проверки знаний 292

4. Подход к интерпретации реакционной способности с позиций энергий локализации 296
4.1. Разрушение связей и барьер потенциальной энергии на пути реакции 296
4.2. Виды процессов локализации в химических превращениях 302
4.3 Положение переходного состояния на координате реакции и вклад энергий локализации в высоту активационного барьера превращения 326
Вопросы для проверки знаний 338
5. Роль среды в элементарном акте химической реакции 342
5.1. Качественные отличия реакций в жидкой и газовой фазах 342
5.1.1. Клеточный эффект 342
5.1.2. Проблема «горячих» молекул в газо- и жидкофазных реакциях 349
5.1.3. Химические соединения – одинаковы ли они в жидкой и газовой фазах? 354

ŋqdqɐeɎ bɆ dədɆbɎɜə d ɕɔɑbɔɐ Ɉqddɏqɐè

ŋqdqɏeɎ bɆ dədɆbɎзə d ɕɔɑbɔɏ Ɉqqdɏqɏè

5.2. Термодинамическое рассмотрение влияния растворителей на реакционную способность 361
5.3. Некоторые примеры по влиянию растворителей на химические реакции 365
5.4 Влияние растворителей на электростатические взаимодействия между реагентами 373
5.4.1. Сближение двух точечных зарядов 374
5.4.2. Разъединение двух точечных зарядов 378
5.4.3 Реакции между полярными молекулами 384
5.5. Описание влияния среды в химических реакциях с помощью полуэмпирических корреляционных уравнений 395
5.5.1. Уравнение Уинстейна-Грюнвальда 397
5.5.2 Спектроскопические шкалы полярности растворителей 404
5.5.3. Оценка донорно-акцепторных взаимодействий молекул растворителя и растворенного вещества 408
5.6. Многопараметровые уравнения в описании эффектов растворителей 415
Вопросы для проверки знаний 421
Библиографический список 424

ŋqdqɏeɎ bɆ dədɆbɎзə d ɕɔɑbɔɏ Ɉqqdɏqɏè