

2. Установление механизмов реакций

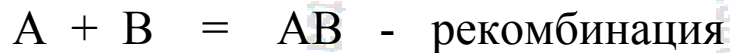
- Классификация, общие сведения
- Установление механизма реакции:
- Нужно точно знать строение продукта
- Направленное изменение структуры
- Другие кинетические доказательства
- Катализ кислотами и основаниями
- Обнаружение интермедиатов
- Стереохимия и механизм

- Определения

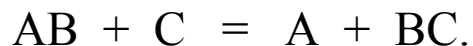
Элементарные реакции обычно делят на три категории. К **первой категории** относятся различные *изомеризации* и *перегруппировки*, в которых изомер А переходит в изомер В:



Вторая категория включает *рекомбинацию* молекул или ионов А и В или *диссоциацию* молекулы АВ на фрагменты А и В:



Наконец, к **третьей категории** относятся бимолекулярные процессы замещения:



Классификация механизмов:

1. Замещение
2. Присоединение
3. Элиминирование
4. Перегруппировки
5. Окисление и восстановление (перенос электрона)
6. Комбинации названных типов

1. Замещение.

1. Нуклеофильное



2. Электрофильное



3. Свободно-
радикальное

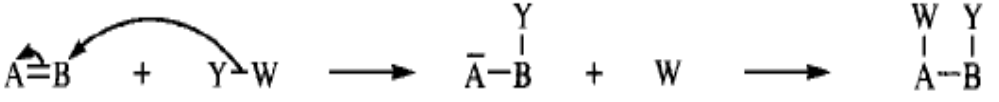


2. Присоединение.

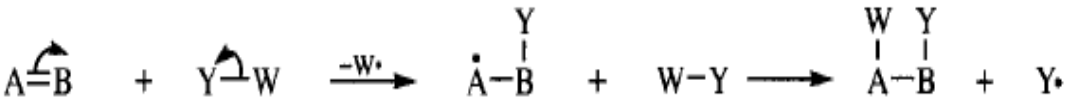
1. Электрофильное



2. Нуклеофильное



3. Свободно-радикальное



4. Перициклическое



• Классификация

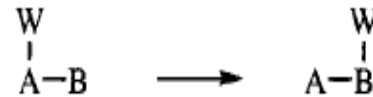
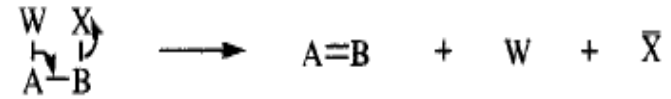
3. Элиминирование

4. Перегруппировки

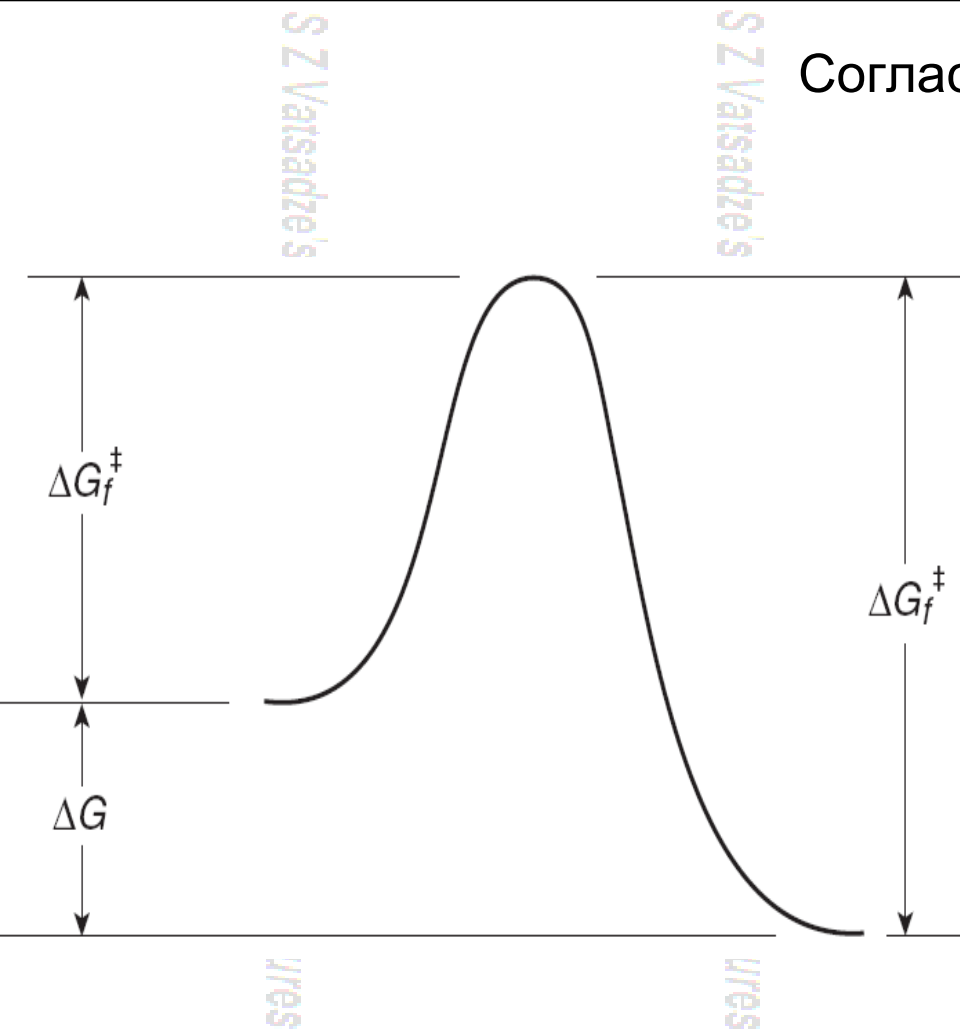
1. Нуклеофильные

2. Свободно-радикальные

3. Электрофильные



Согласно теории переходного состояния:



$$\Delta G^\ddagger = -2.3RT \log K^\ddagger$$

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

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

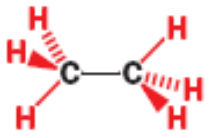
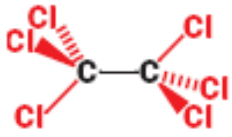
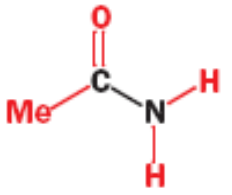
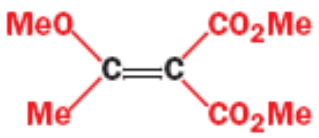
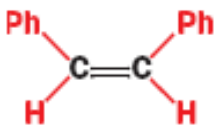
$$k = A e^{-E_a/RT}$$

$$H^\ddagger = E_a - nRT$$

$$A = (kT/h) e^{n_e} e^{S^\ddagger/R}$$

20 ккал/моль – реакция может идти при комнатной температуре

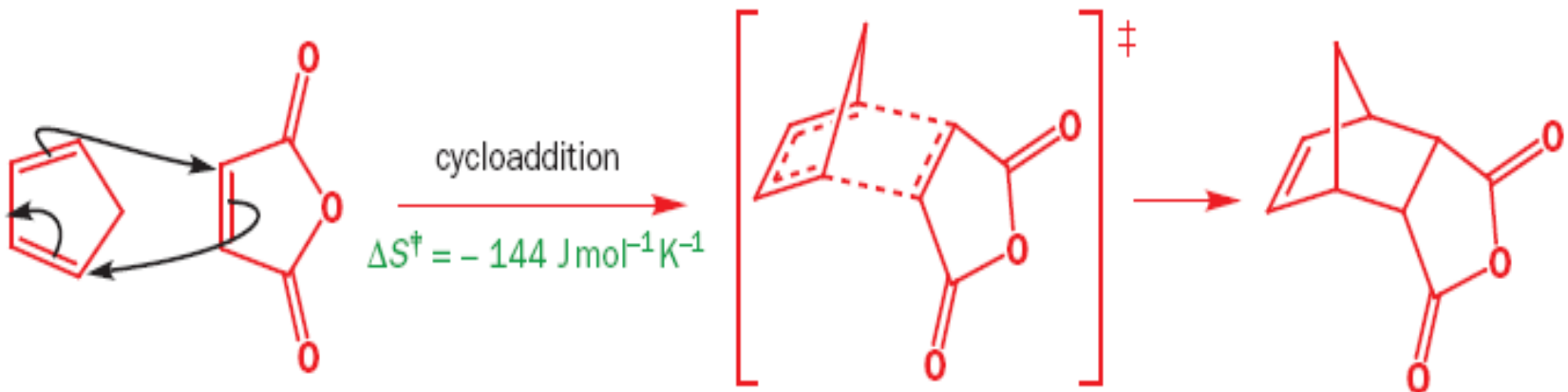
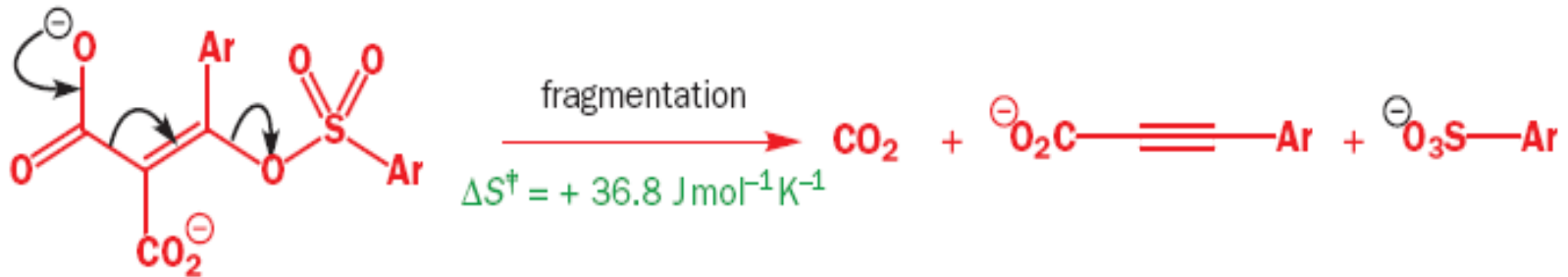
SZ Vatsadze's lectures

Compound	E_a , kJ mol^{-1}	Approximate k , 298 K/s^{-1}	$t_{1/2}$ at 298 K
	12	5×10^{10}	0.02 ns
	45	8×10^4	10 μs
	70	3	0.2 s
	108	7×10^{-7}	11 days
	180	2×10^{-19}	ca. 10^{11} years ^a

^a The age of the earth = 4.6×10^9 years.

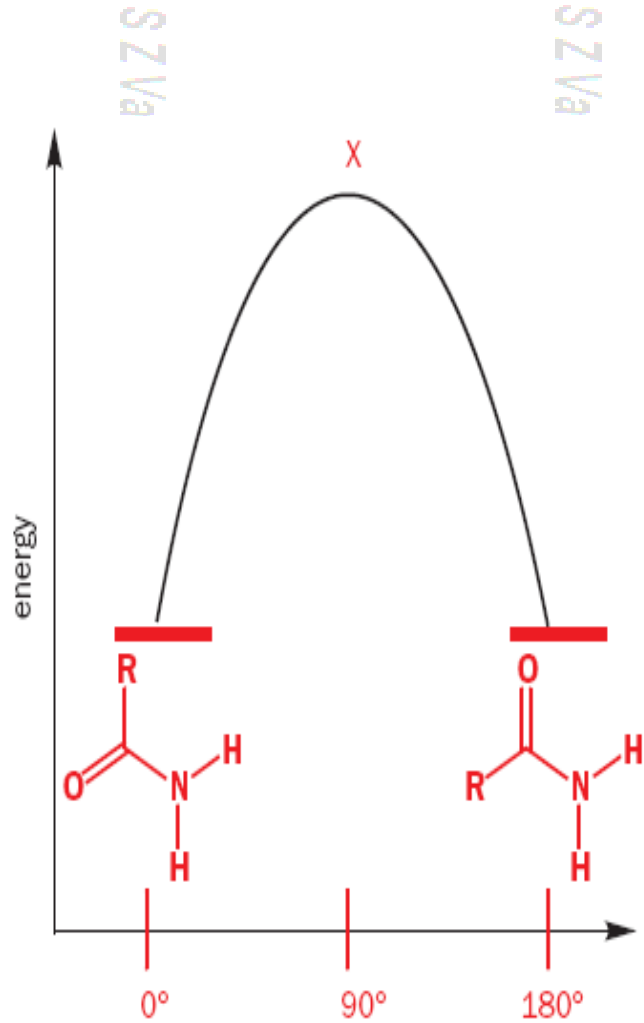
- Энтропия активации

Что нам дают данные по энтропии активации???

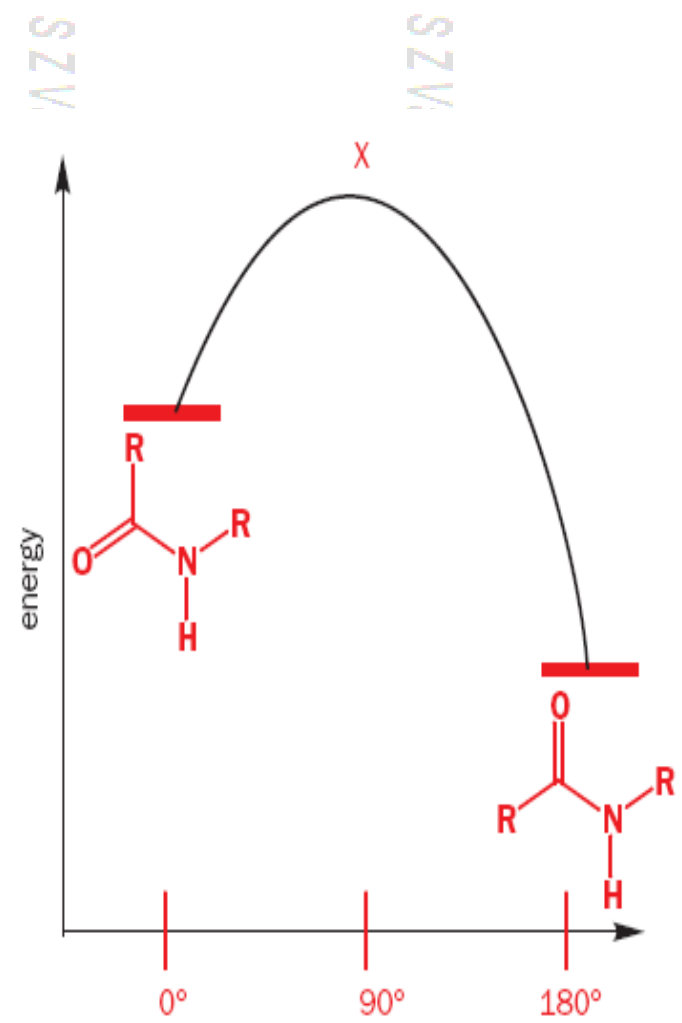


Типичные значения $\log A$ и S^\ddagger для реакций разных типов

Тип реакции (пример)	$\log A$	S^\ddagger , кал/К.моль
Мономолекулярная диссоциация $A-B = A+B$	15-17 (с ⁻¹)	+8 до +17
Мономолекулярное отщепление $>CX-CY< = >C=C<+XY$	12,5-14 (с ⁻¹)	-3 до +4
Мономолекулярная перегруппировка	9-13 (с ⁻¹)	-20 до 0
Бимолекулярная ассоциация $A+B = A-B$	9-10,5 (л/моль.с)	-20 до -15
Бимолекулярное замещение $A+B-C = A-B+C$	7-11 (л/моль.с)	-30 до -10
Бимолекулярная многоцентровая реакция	5-9 (л/моль.с)	-40 до -20



Вырожденное



Невырожденное

- **Линейные соотношения свободных энергий (ЛСЭ)**

Из Химической энциклопедии:

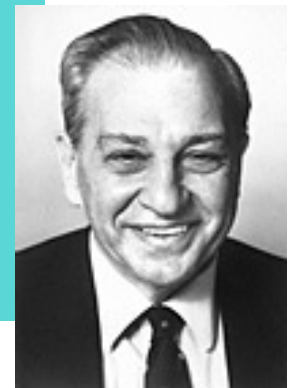
«Концепция **Координаты реакции** имеет важные приложения в качественной теории реакционной способности. Принимая простые модели энергетического профиля U (a), можно вывести различные корреляционные соотношения, связывающие высоту барьера, тепловой эффект р-ции Q и положение α вершины барьера на **К.р.** (ур-ния Поляни - Семенова, Брэнстеда, Маркуса, постулат Хаммонда и др.)»

Линейные соотношения энергии (в историческом порядке):

Ур-ния Брэнстеда, Гамметта, Поляни-Семенова.

Нелинейные корреляции высоты барьера с тепловым эффектом:

Уравнения Маркуса (Рудольф Маркус, **НПХ 1992**)



Линейные соотношения энергии:

Брэнстед

$$\lg k_B = C + \rho K_{\text{НВ}}$$

Гамметт

$$\lg(k/k_0) = \rho\sigma$$

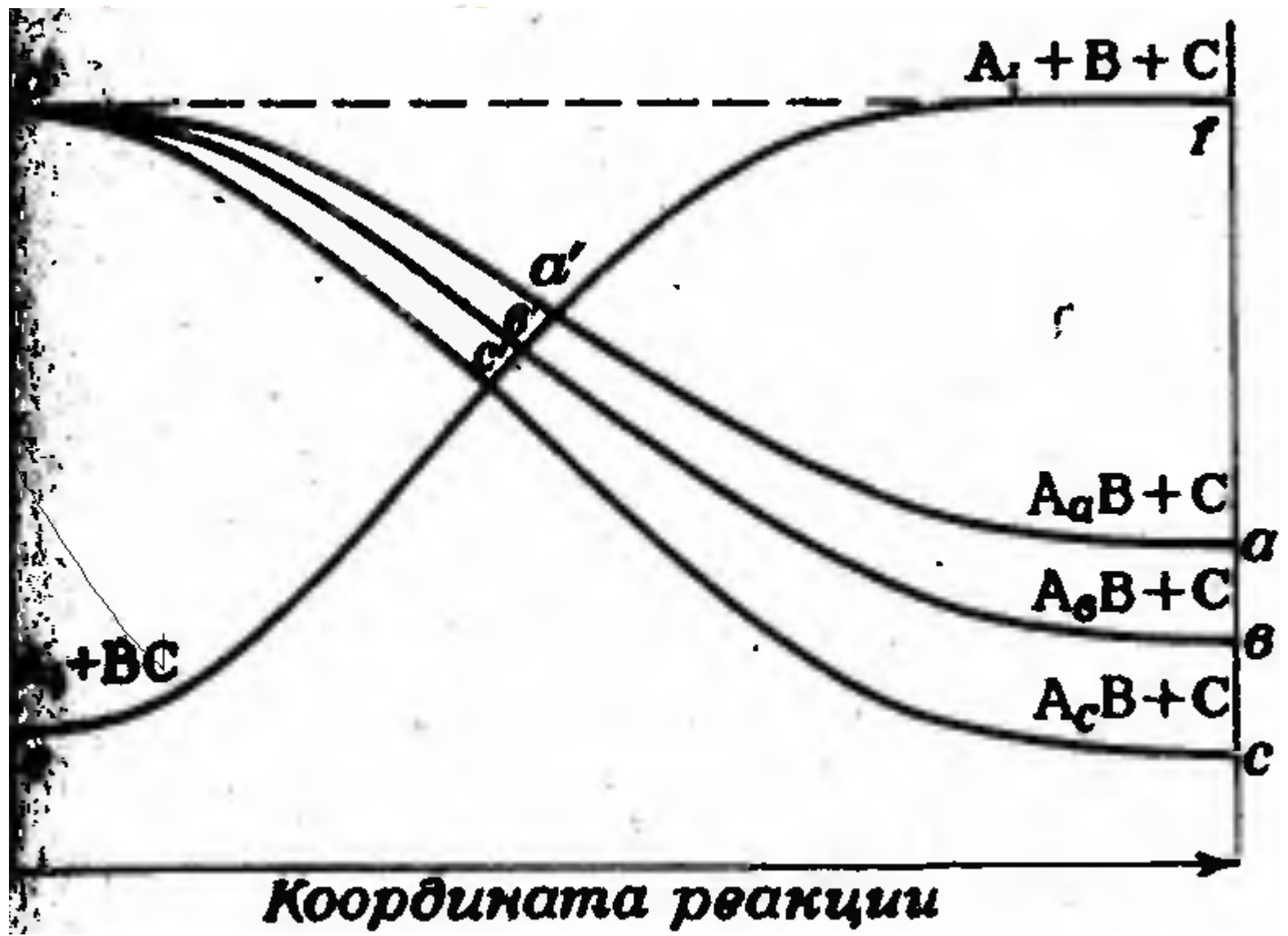
Поляни-Семенов

$$E^\ddagger = A + B\Delta H \quad (\text{принцип Бэлла-Эванса-Поляни})$$

Обобщенная форма – Леффлер

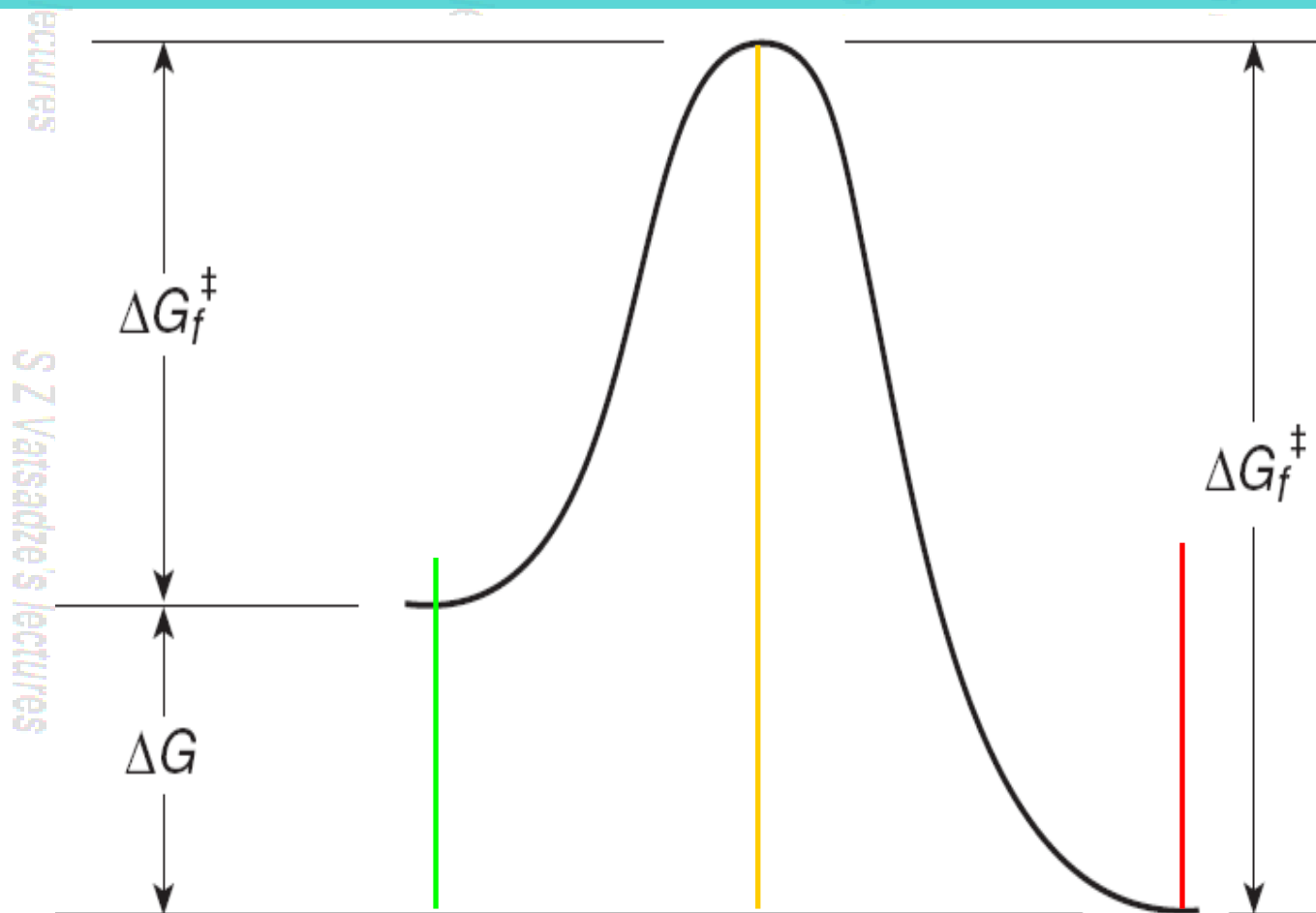
$$\Delta E^\ddagger = \alpha + \beta \Delta E^0$$

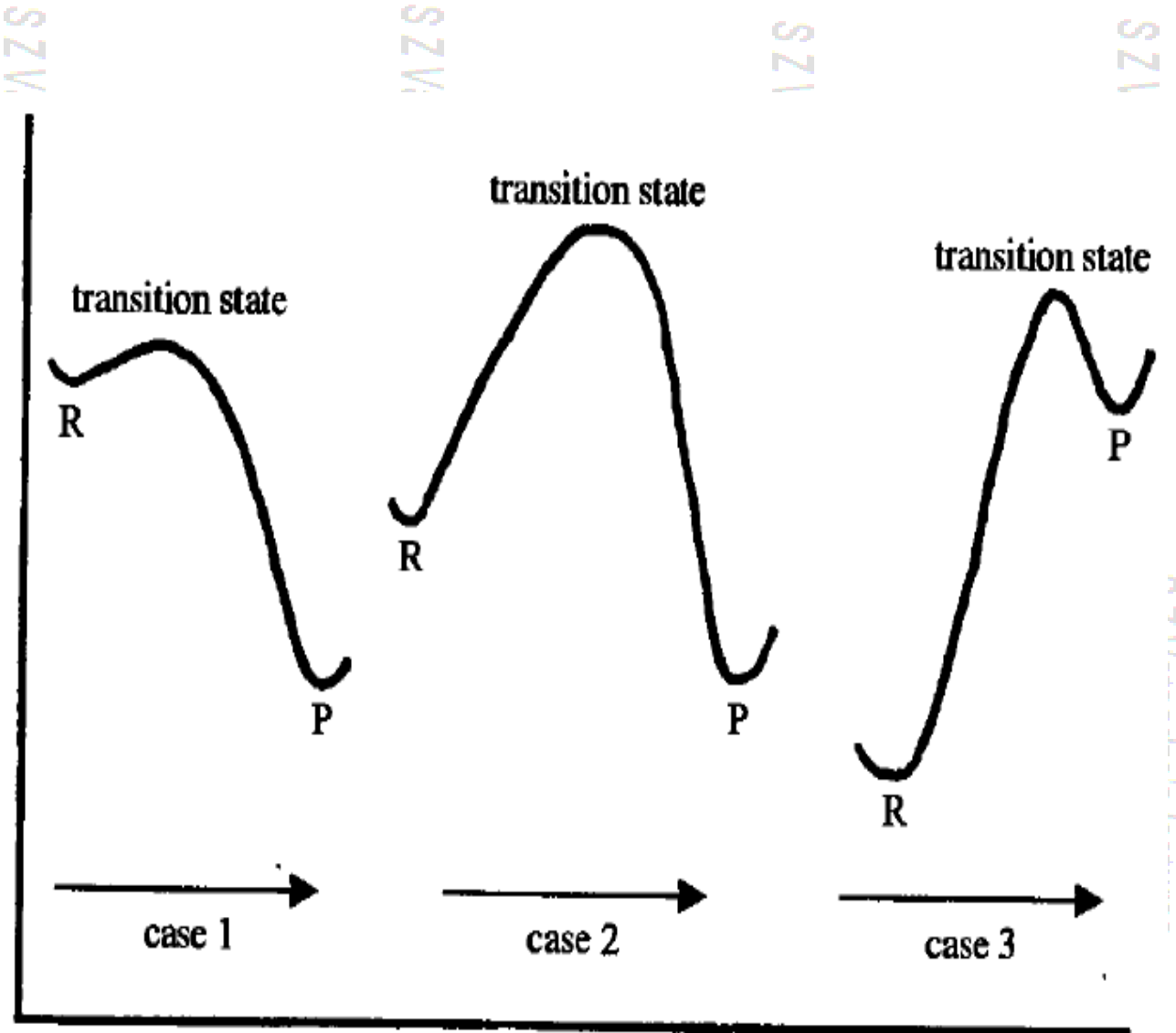
где α – внутренняя энергия активации (термонеutralный процесс); β характеризует положение ПС на КР

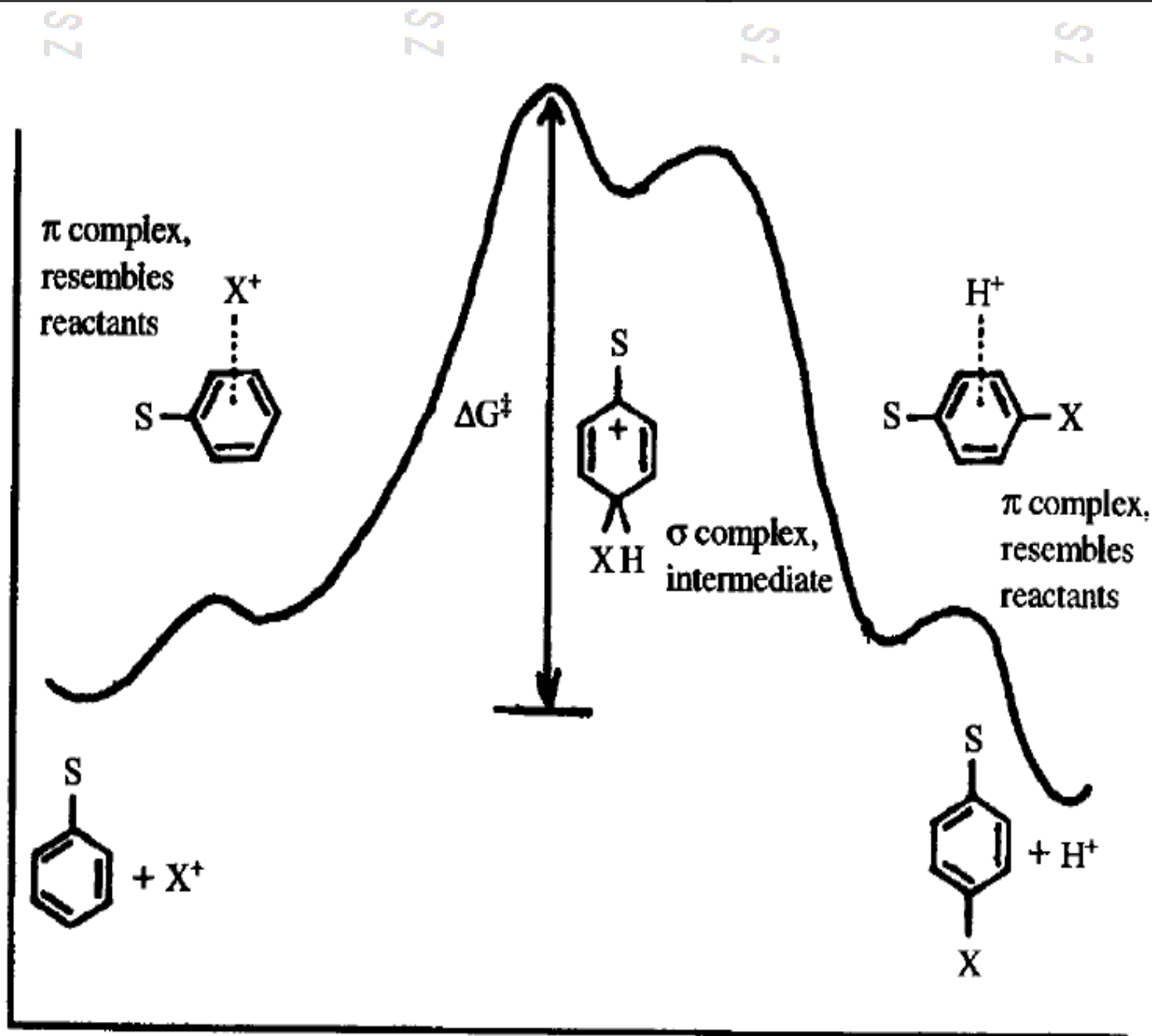


Постулат Хэммонда:

«Структура переходного состояния наиболее близка по структуре тому минимуму, к которому оно близко по энергии»

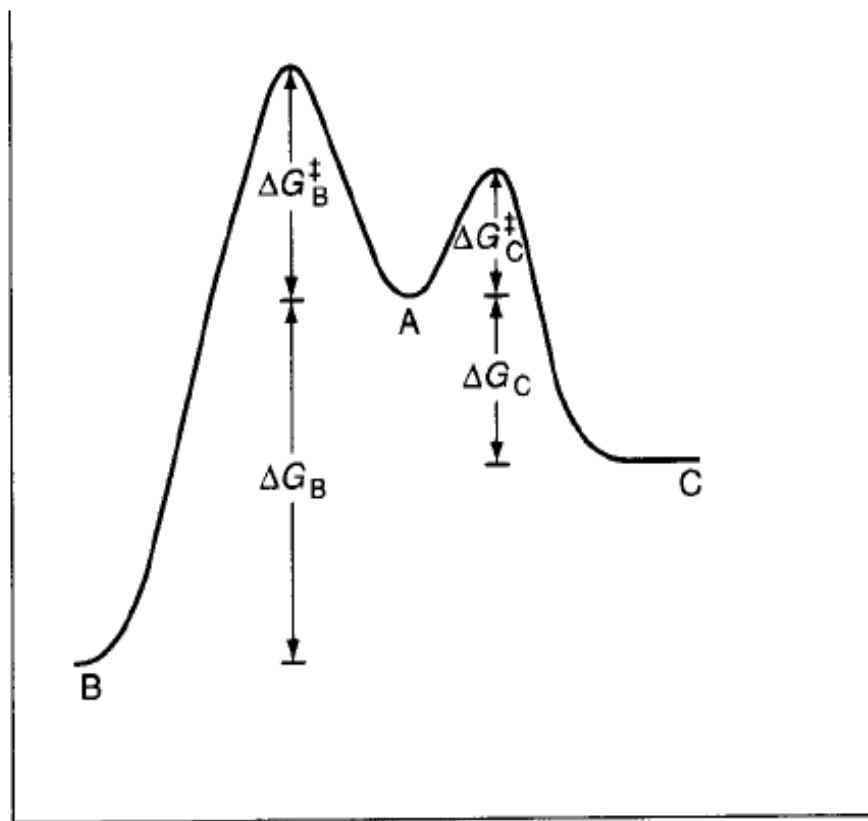






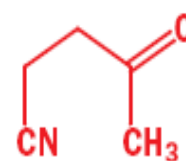
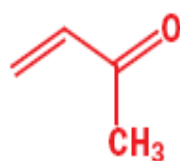
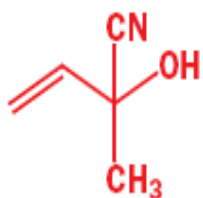
S Z Vatsadze's lectures

S Z Vatsadze's lectures



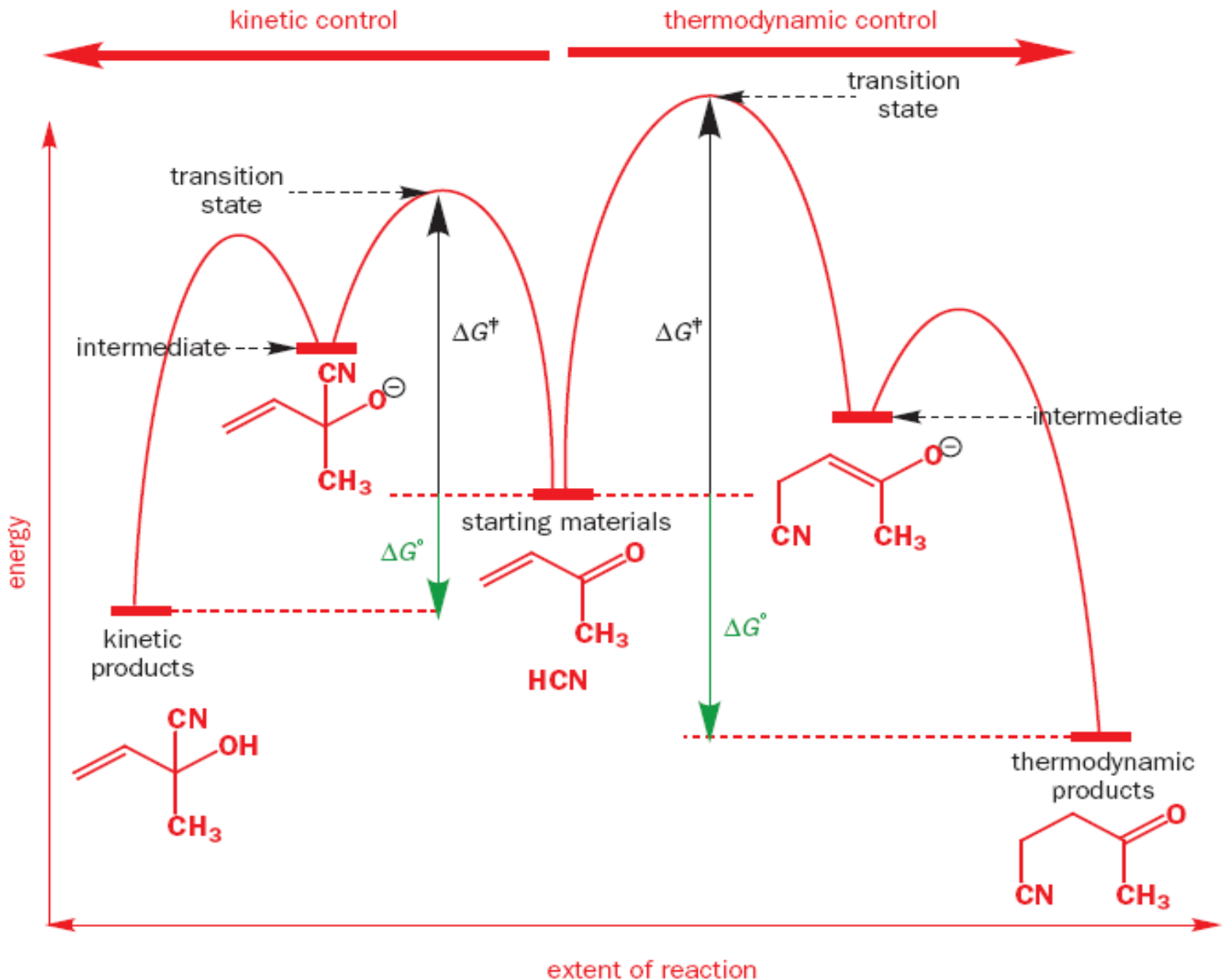
S Z Vatsadze's lecti

S Z Vatsadze's lecture



direct addition
kinetic product

conjugate addition
thermodynamic product



- Фемтосекундная Спек-ия (ФС)

“... for his studies of transition states of chemical reactions by femtosecond spectroscopy”.



Ахмед Зевайл,
НПХ 1999



1. Времена 10-100 фс малы по отношению к колебаниям ядер (1000-10000 фс) – изучение положения ядер
2. Разрешение по времени 1-100 фс соответствует разрешению по координате 0.1-0.01 Å – изучение движения ядер
3. Полная картина пространственного и временного движения атомов в момент реакции
4. Можно вмешиваться в динамику переходного состояния
5. Огромные возможности изучения быстрых реакций: перенос протона в парах кислота-основание; перенос электрона в парах донор-акцептор; таутомерные переходы; цис/транс-изомеризация с детектированием твист-конформации; элементарные стадии фотосинтеза... **продолжите список!!!**

Принцип действия

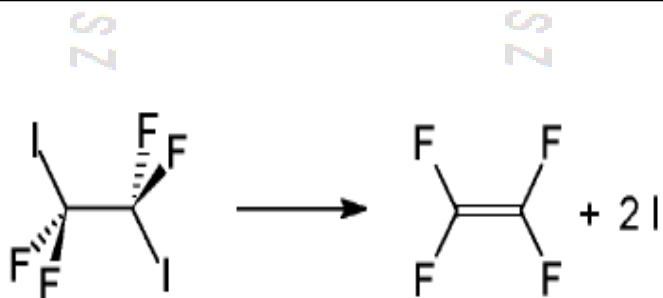
Переходное состояние зондируется парами фемтосекундных лазерных импульсов. Первый импульс направляется на катод и генерирует фотоэмиссию пучка электронов. Второй фемтосекундный импульс направляется на молекулярный пучок; он генерирует волновой пакет или переходное состояние исследуемой реакции. Далее происходит дифракция ускоренных электронов, созданных первым импульсом, на атомах переходного состояния. По рассеиванию электронов восстанавливается геометрия последнего (межатомные расстояния и углы). Изменяя интервал времени между первым и вторым импульсом, можно зондировать геометрию переходного состояния в любой момент...

• Фемтосекундная Спек-ия (ФС)

- (i) Isomerization Reactions
- (ii) Pericyclic Addition and Cleavage Reactions
- (iii) Diels-Alder/Sigmatropic Reactions
- (iv) Norrish-type I and II Reactions
- (v) Nucleophilic Substitution (S_N) Reactions
- (vi) Extrusion Reactions
- (vii) β -Cleavage Reactions
- (viii) Elimination Reactions
- (ix) Valence Structure Isomerization
- (x) Reactive Intermediates

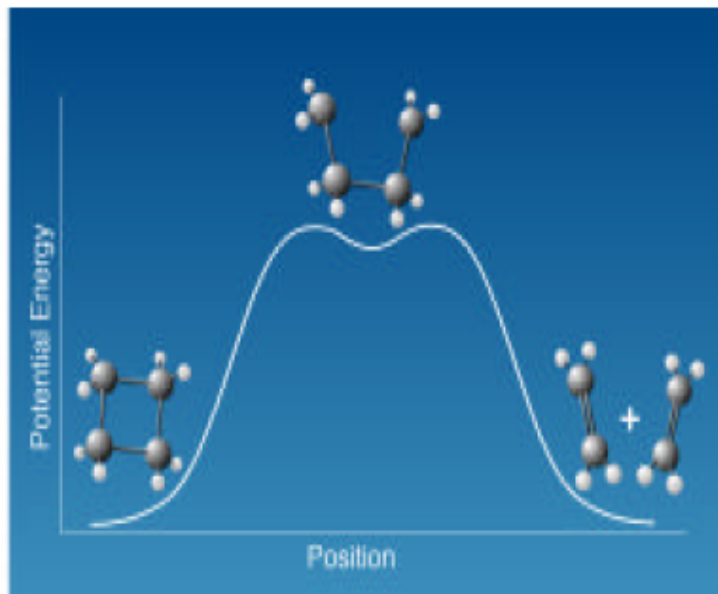
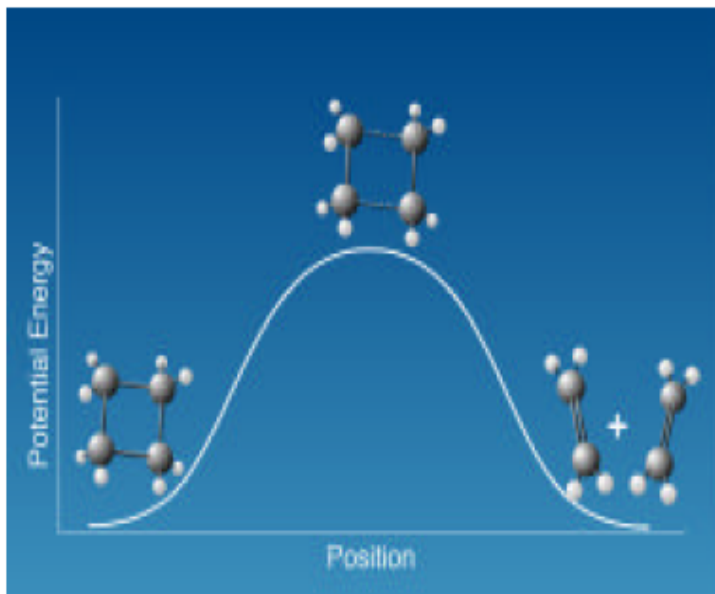
- Фемтосекундная Спек-ия (ФС)

Установление механизмов



Процесс не синхронный:
1-й атом 200 фс, 2-й 20000 фс

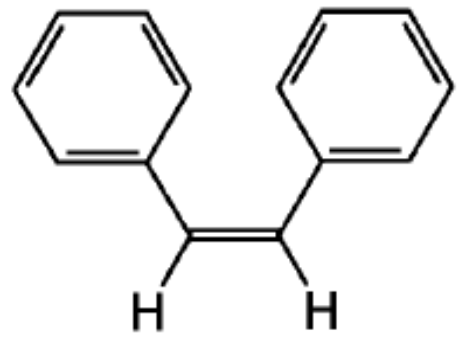
[2+2]-ретроциклоприсоединение



Бирадикал «живет» 700 фс!!!

S Z Vatsadze's lectures

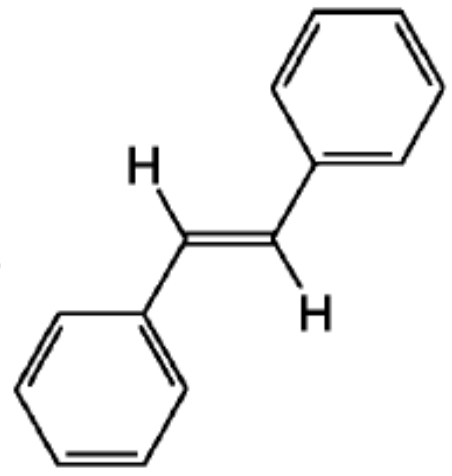
S Z



cis-stilbene

light →

S Z



trans-stilbene

S Z Vatsadze's lectures

S Z Vatsadze's lectures

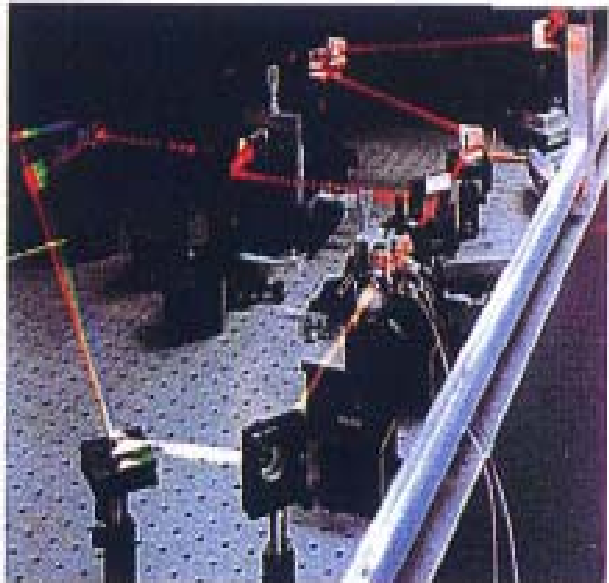
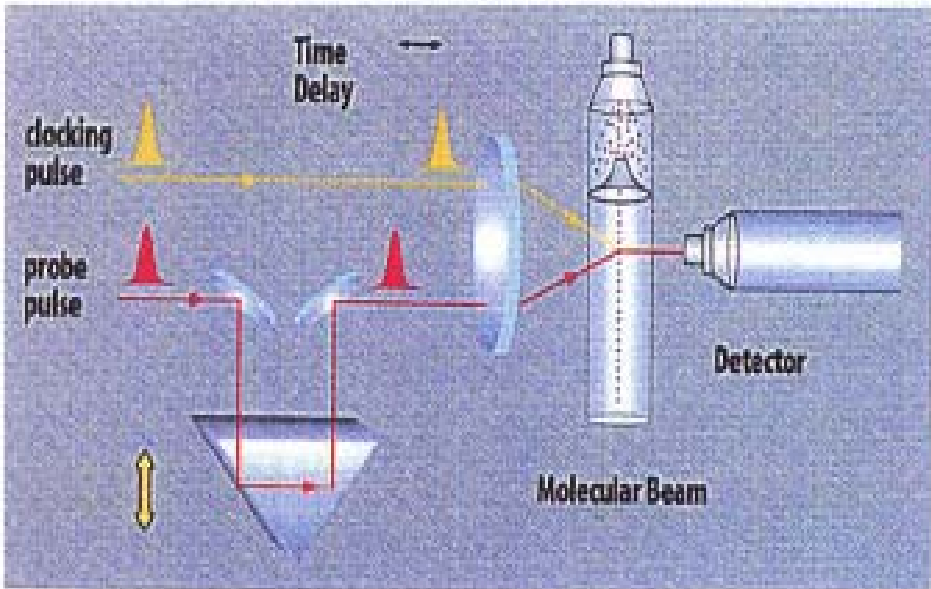
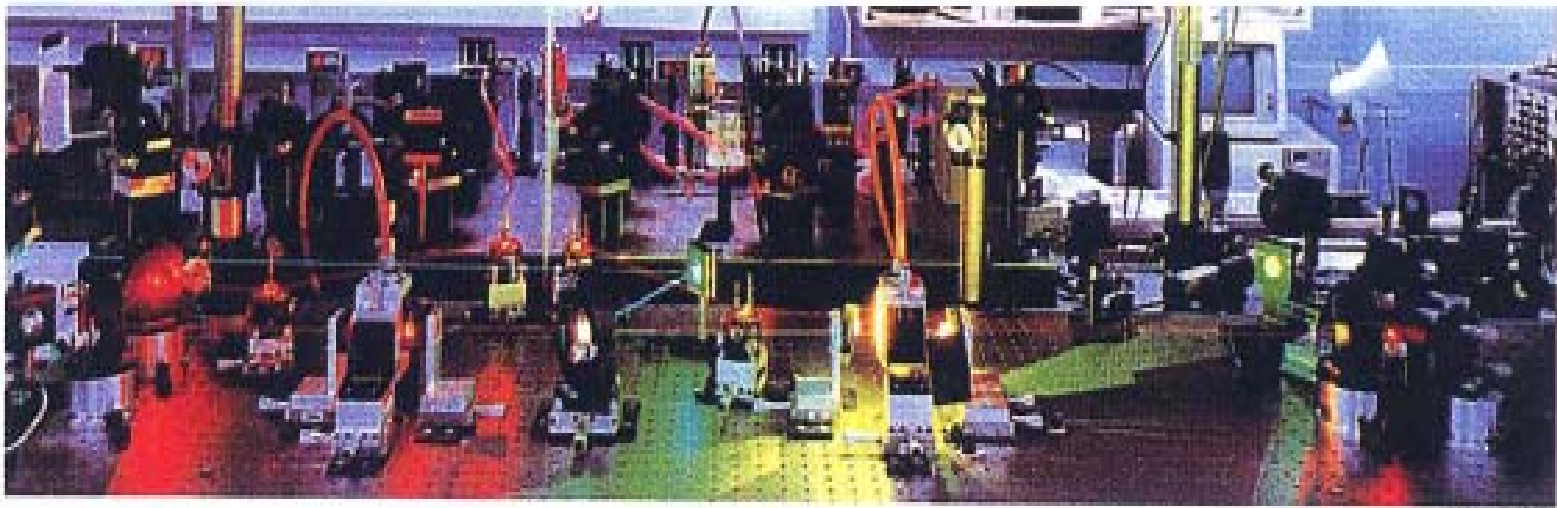
Vatsadze's lectures

Vatsadze's lectures

S Z Vatsadze's lectures

Переход в твист-форму за 300 фс

Ретиналь – 200 фс (почему мы так хорошо видим)

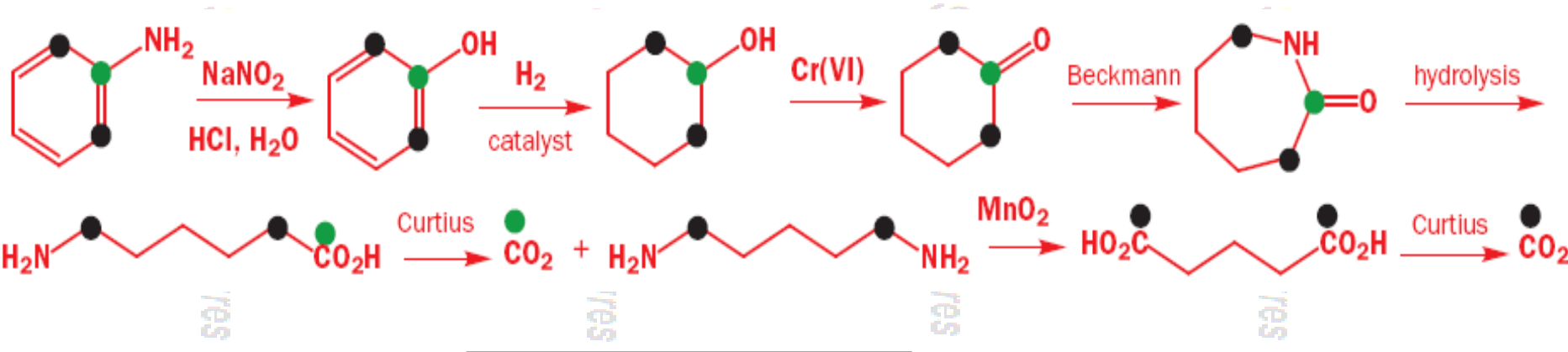
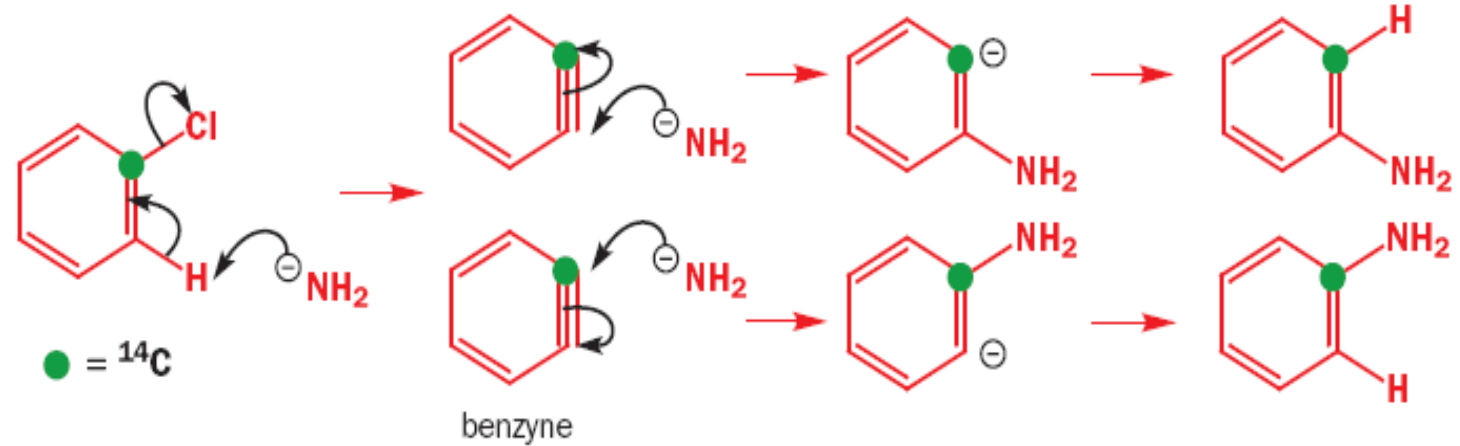


Методы определения механизма

1. Идентификация продуктов
2. Изучение интермедиатов
3. Каталитические исследования
4. Изотопное замещение
5. Стереохимия
6. Кинетика

Механизм нельзя доказать – его можно только опровергнуть!!!!!!!

ИЗОТОПНЫЕ МЕТКИ



Двойные метки

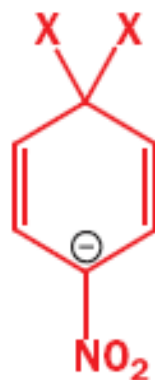
Перекрестные эксперименты

intermediate in S_N1 reactions



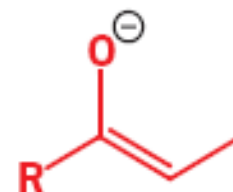
tertiary carbocation

intermediates in aromatic substitution reactions
electrophilic nucleophilic



benzyne

intermediate in carbonyl reactions



enolate ion

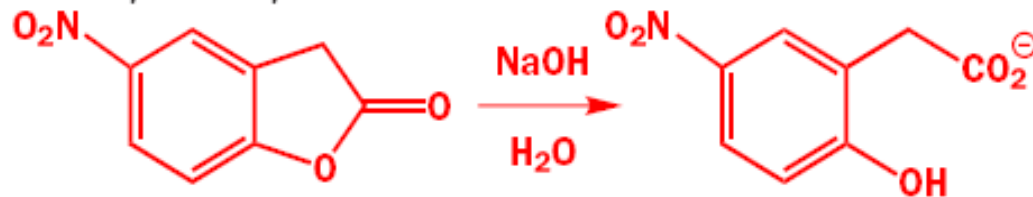
А) Фиксирование интермедиата в реакционной смеси;

Б) Выделение интермедиата из реакции;

В) Введение выделенного или полученного отдельно интермедиата в реакцию – должен давать наблюдаемый набор продуктов!

• Д/З

1. Предложите три различных механизма для этой реакции. Как можно применить изотопное замещение на а) D и б) ^{18}O для доказательства механизма? Какие еще эксперименты можно применить?



2. Объясните наблюдаемую стереохимию и распределение меток:

