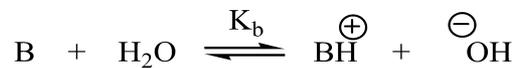


6. Кислотно-основные свойства органических соединений

6.1. Теории кислот и оснований

6.1.1. Аррениус: H^+ и OH^-

6.1.2. Бренстед-Лоури: кислоты – доноры протона, основания – акцепторы протона



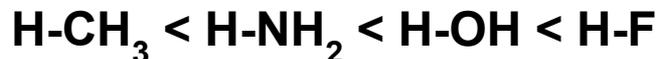
$$K_a = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[AH]}$$

$$K_b = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]}$$

Кислотность и основность – термодинамические понятия !

Кислота	HI	HBr	H ₂ SO ₄	HF	CH ₃ COOH	H ₂ O	ROH	NH ₃
PKa	-11	-9	-9	3.4	4.75	15.7	16-18	30

в периодах кислотность возрастает по мере роста электроотрицательности элемента, с которым связан протон:



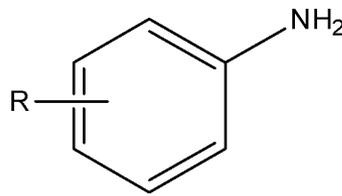
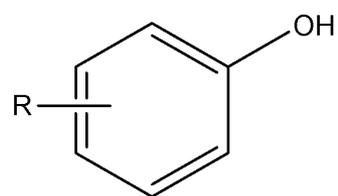
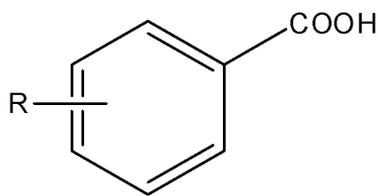
В группах кислотность возрастает с увеличением размера этих атомов:



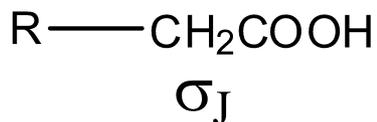
Сила кислоты определяется устойчивостью (стабильностью) ее сопряженного основания A^- . Сила оснований возрастает с увеличением электронной плотности на основном центре B :, принимающем протон.

(Вспомним: кислотность H_2O , ROH , $RCOOH$, C_6H_5OH ; основность NH_3 , RNH_2 , R_2NH , R_3N , $C_6H_5NH_2$).

Вспомним: с использованием констант Гаммета можно вычислить значения кислотности и основности ароматических и некоторых алифатических соединений



$\sigma_m, \sigma_p, \sigma^+, \sigma^-, \sigma_J, \sigma_R$



Кислотность углеводородов (С-Н кислоты)

Особенности: очень слабая кислотность, термодинамическая и кинетическая кислотность.

CH ₄ pKa 50-60	H ₂ C=CH ₂ pKa 42	HC≡CH pKa 25
------------------------------	--	-----------------

Для измерения очень слабой кислотности используют сильно основные среды. Значения основности таких очень слабых кислот определяют через константы основности N_{-} .



N_1 – индикаторы (анилины, арилметаны)

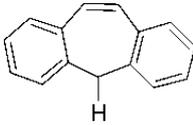
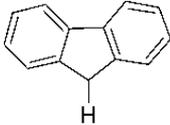
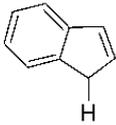
Раствор	N_{-}
5M KOH	15.5
10M KOH	17.0
15M KOH	18.5
5M KOH в MeOH	19-22.5
0.01M NaOMe в 1:1 ДМСО-MeOH	15
0.01M NaOMe в 10:1 ДМСО-MeOH	18.0
0.01M NaOEt в 20:1 ДМСО-EtOH	21

Часто у углеводородов кислотное равновесие устанавливается медленно !!

Можно измерить скорость обмена протона – **кинетическая** кислотность !

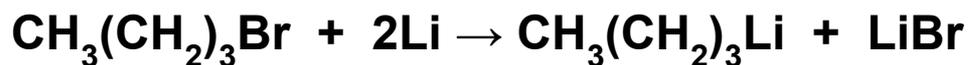
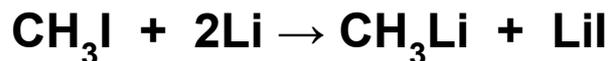


Скорость обмена протона на дейтерий в дейтерированных растворителях (между кинетической и термодинамической кислотностями есть корреляция)

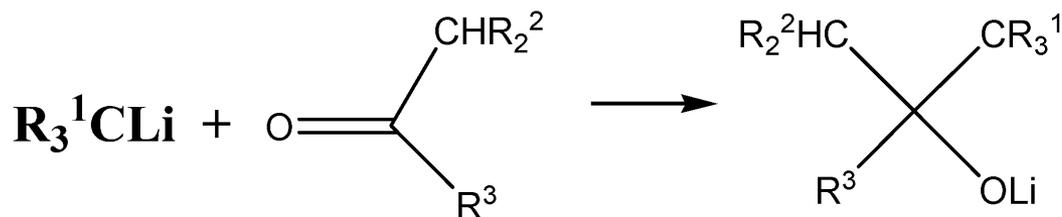
Углеводород	ДМСО	C ₆ H ₁₁ N
PhCH ₂ -H	40.9	
Ph ₂ CH-H	33.4	32.3
Ph ₃ C-H	31.4	30.6
	31.2	
	22.7	22.6
	19.9	18.5
	16.6	18.1

Металлоорганические соединения

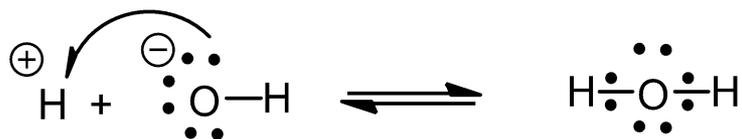
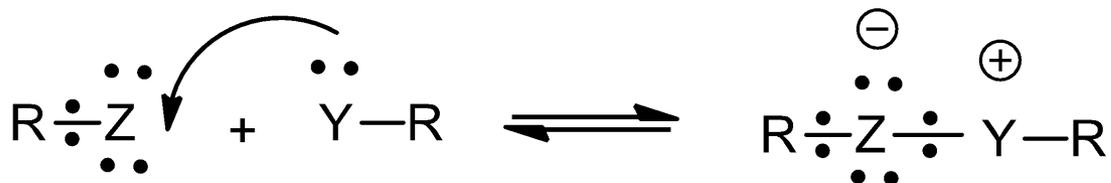
Из-за очень низкой кислотности углеводородов нельзя получить реакциями переноса протона. Поэтому используют другие реакции:



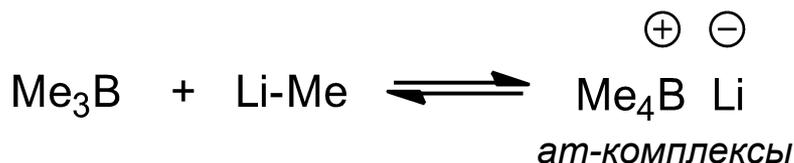
Металлоорганические соединения – очень сильные основания. Однако эти кислотно-основные равновесия устанавливаются очень медленно !! Поэтому R-Me выступают в качестве **нуклеофилов**, но не оснований (реакция нуклеофильного присоединения проходит быстрее альтернативной реакции отрыва протона от кетона).



6.1.3. Кислоты Льюиса: кислота – акцептор электронной пары;
основание – донор электронной пары



Все катионы (H^+ , K^+ и т.п.) - кислоты Льюиса, но в более узком смысле под ними понимают AlCl_3 , BF_3 , FeCl_3 и т.п.



6.1.3. Жесткие и мягкие кислоты и основания (принцип ЖМКО):

Мягкие основания. Атомы-доноры имеют низкую электроотрицательность и высокую поляризуемость. Они легко окисляются, валентные электроны в них сравнительно слабо удерживаются (низкие потенциалы ионизации).

Жесткие основания. Атомы-доноры имеют высокую электроотрицательность и низкую поляризуемость; окисляются с трудом; валентные электроны удерживаются прочно (высокие потенциалы ионизации).

Мягкие кислоты. Атомы-акцепторы имеют крупные размеры, несут низкий положительный заряд; на валентных оболочках имеют неподделенные электронные пары (p или d). Обладают высокой поляризуемостью и низкой электроотрицательностью.

Жесткие кислоты. Атомы-акцепторы маленькие, несут высокий положительный заряд; на валентных оболочках не имеется неподделенных электронных пар. Обладают низкой поляризуемостью и высокой электроотрицательностью.

По жесткости и мягкости кислоты и основания можно расположить в определенном порядке (приблизительно); например, мягкость оснований убывает в ряду $I^- > Br^- > Cl^- > F^-$ и в ряду $CH_3^- > NH_2^- > OH^- > F^-$. Однако, поскольку это свойство не имеет точного количественного выражения, целесообразней разделить их на три группы: жесткие, мягкие и промежуточные

Жесткие основания	Мягкие основания	Промежуточные основания
H_2O , OH^- , F^- , MeCOO^- , SO_4^{2-} , Cl^- , CO_3^{2-} , NO_3^- , ROH , RO^- , R_2O , NH_3 , RNH_2	R_2S , RSH , RS^- , I^- , R_3P , $(\text{RO})_3\text{P}$, CN^- , RCN , CO , C_2H_4 , C_6H_6 , H^- , R_3C^-	ArNH_2 , $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, N_3^- , Br^- , NO_2^-
Жесткие кислоты	Мягкие кислоты	Промежуточные кислоты
H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg_2^+ , Ca^{2+} , Al^{3+} , Cr^{2+} , Fe^{3+} , BF_3 , $\text{B}(\text{OR})_3$, AlMe_3 , AlCl_3 , AlH_3 , SO_3 , RCO^+ , CO_2 , F_2 , HX (молекулы с водородными связями)	Cu^+ , Ag^+ , Pd^{2+} , Pt^{2+} , Hg^{2+} , BH_3 , GaCl_3 , I_2 , Br_2 , карбены	Fe^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Sn^{2+} , Sb^{3+} , Bi^{3+} , BMe_3 , SO_2 , NO^+ , C_6H_5^+

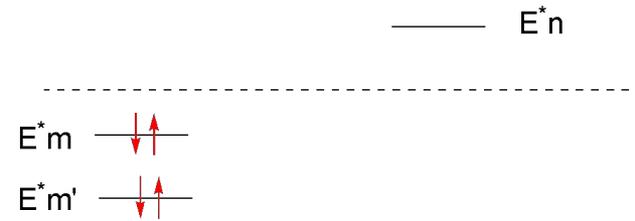
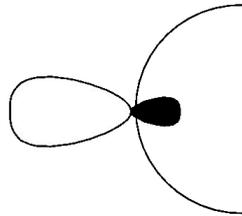
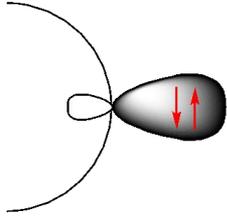
Разделив кислоты и основания по указанным группам, можно руководствоваться простым правилом: **жесткие кислоты** преимущественно взаимодействуют с **жесткими основаниями**, а **мягкие кислоты** – с **мягкими основаниями** (принцип ЖМКО). Это правило не касается силы кислот или оснований, а говорит только о том, что комплекс А-В будет обладать дополнительной устойчивостью, если А и В относятся к оба к одной группе.

Один из примеров применения этого правила относится к комплексам алкенов или ароматических соединений с ионами металлов. Являясь мягкими основаниями, алкены и ароматические циклы должны преимущественно образовывать комплексы с мягкими кислотами, поэтому часто встречаются комплексы с Ag^+ , Pt^{2+} , или Hg^{2+} , но очень редко с Na^+ , Mg^{2+} или Al^{3+} .

Донорно-акцепторные взаимодействия и теория возмущений МО

s-atom (donor)

t-atom (acceptor)



$$\Delta E \text{ summ.} = -\frac{q_s q_t}{R \epsilon} + 2 \sum_{\substack{\text{занятые} \\ \text{орбитали} \\ m \text{ молек.} \\ S}} \sum_{\substack{\text{свободные} \\ \text{орбитали} \\ n \\ \text{молекулы} \\ T}} \frac{(C_s^m C_t^n \delta \beta_{st})^2}{E_m^* - E_n} \quad (1)$$

занятые
орбитали
 m молек.
 S

свободные
орбитали n
молекулы T

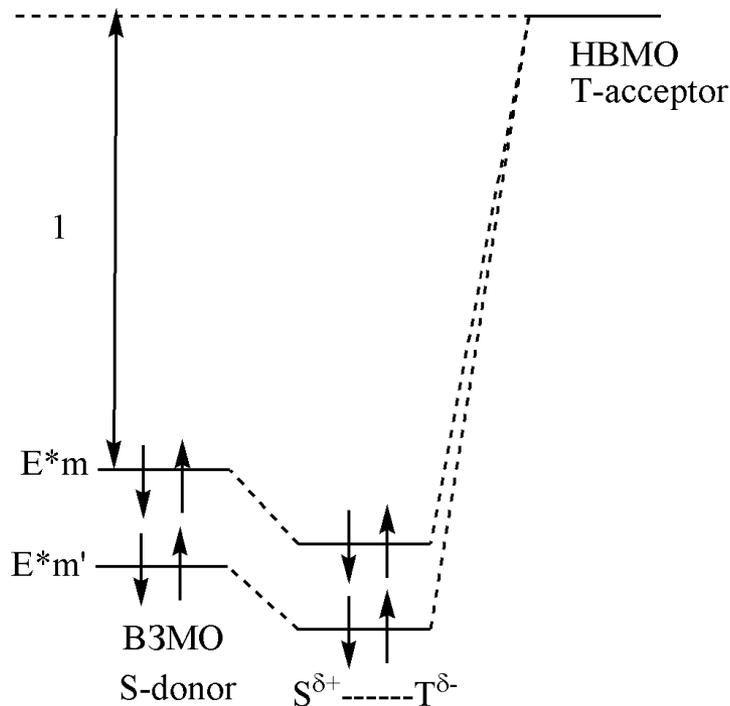
$\Delta E \text{ summ.}$ – изменение полной энергии при частичном образовании связи между атомом s электронодонорной молекулы S и атомом t акцепторной молекулы T в растворителе с диэлектр. конст. ϵ ; q_s и q_t – полные заряды атомов в изолированных молекулах; R – расстояние между двумя атомами s и t ; C_s^m – коэфф. АО атома s в различных МО m молекулы S ; C_t^n – коэфф. АО атома t в различных МО n молекулы T ; $\delta \beta_{st}$ – изменение резонансного интеграла при взаимодействии орбиталей атомов s и t на расстоянии R ; E_m^* E_n^* – энергии различных МО m и n в изолированных молекулах S и T

$$\Delta E \text{ summ.} = -\frac{q_s q_t}{R st^\epsilon} + \underbrace{\frac{2(C_s^m C_t^n \delta\beta st)^2}{E_m^* - E_n^*} + \frac{2(C_s^{m'} C_t^n \delta\beta st)^2}{E_{m'}^* - E_n^*}}_{(2)}$$

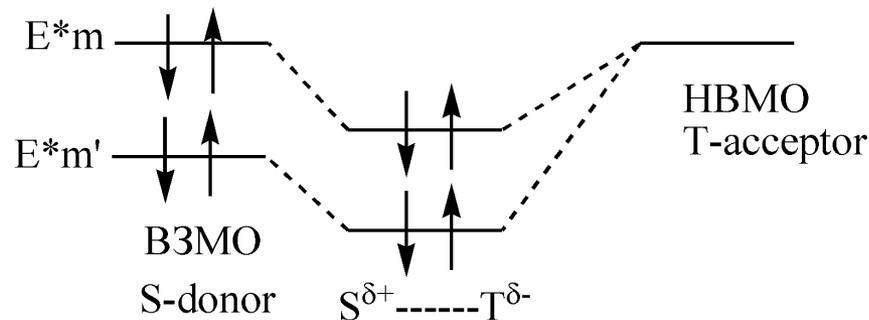
электростатический
член

ковалентные члены

Если разница между E_m^* и E_n^* велика (энергии ВЗМО и НВМО), то вклад ковалентного члена в энергию связывания становится малым, и им можно пренебречь. **Реакция контролируется зарядом.** Если разница между E_m^* и E_n^* маленькая, то это случай **орбитально-контролируемой** реакции



Зарядовый контроль



Орбитальный контроль

Типичные реакции, контролируемые зарядом, это реакции анионов (нуклеофилов) с высокой электроотрицательностью, т.е. низколежащими ВЗМО (F^- , OH^- , H_2O , NH_3). В растворах эта тенденция усугубляется тем, что малые ионы сильно сольватируются, т.е. имеют низкую энергию.

Для акцепторов, участвующих в контролируемых зарядом реакциях, характерно наличие НВМО с высокой энергией (малое сродство к электрону) – H^+ , Na^+ , Al^{3+} , Mg^{2+} («жесткое-жесткое» взаимодействие)

Для реагентов, участвующих в орбитально-контролируемых реакциях, эти закономерности обратны. Доноры (нуклеофилы) должны иметь высоколежащие ВЗМО, относительно низкую электроотрицательность и большой ионный радиус – I^- , RS^- . Акцепторы должны иметь низколежащие НВМО, относительно легко восстанавливаться, иметь большое сродство к электрону – Hg^{2+} , Ag^+ , Pt^+ («мягкое-мягкое» взаимодействие) Теория возмущений МО предсказывает, что наиболее энергетически выгодными будут взаимодействия с однотипными реагентами, т.е. имеющими тенденцию реагировать по зарядовому или орбитальному типу.

Вопрос: Почему HI и H₂S более сильные кислоты, чем HF и H₂O ?

Мерой энергий ВЗМО и НВМО являются потенциал ионизации (ПИ) и сродство к электрону (СЭ) соответственно.

Мерой энергий ВЗМО и НВМО являются потенциал ионизации (ПИ) и сродство к электрону (СЭ) соответственно.



E – потенциал ионизации, эВ.
 Для органических соединений чаще определяют методом фотоэлектронной спектроскопии (ФЭС) или рентгенофотоэлектронной спектроскопии (РФЭС)

