

- Понятие о строении молекул

Наиболее важные значения электроотрицательностей

		<b>H</b>				
		2,2				
<b>Li</b>		<b>B</b>	<b>C</b>	<b>N</b>	<b>O</b>	<b>F</b>
0,98		2,04	2,55	3,04	3,44	3,98
	<b>Mg</b>	<b>Al</b>	<b>Si</b>	<b>P</b>	<b>S</b>	<b>Cl</b>
	1,31	1,61	1,9	2,19	2,58	3,16
						<b>Br</b>
						2,96
						<b>I</b>
						2,66

- Понятие о строении молекул

Дипольные моменты и поляризуемость некоторых молекул

(RKB)

Молекула	$\mu$ , Д	$\alpha \cdot 10^{24}$ , см <sup>3</sup>
CCl <sub>4</sub> (четырёххлористый углерод)	0	10,5
CHCl <sub>3</sub> (хлороформ)	1,01	8,50
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (дихлорметан)	1,57	6,80
CH <sub>3</sub> Cl (хлорметан)	1,87	4,53
CH <sub>4</sub> (метан)	0	2,60
CH <sub>3</sub> OH (метанол)	1,71	3,23
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH (этанол)	1,69	
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (бензол)	0	10,4
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub> (толуол)	0,36	
<i>o</i> -(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ( <i>орто</i> -ксилол)	0,62	
He	0	0,20
Ar	0	1,66

Ван-дер-ваальсовы ( $R_{\text{ВДВ}}$ ) и ковалентные ( $R_{\text{КОВ}}$ ) радиусы (в Å)

АТОМ	$R_{\text{ВДВ}}$	$R_{\text{КОВ}}$	АТОМ	$R_{\text{ВДВ}}$	$R_{\text{КОВ}}$
H-	1.20	0.30	N-	1.55	0.70
F-	1.47	0.64	N=	1.55	0.60
Cl	1.75	0.99	N≡	1.60	0.55
Br-	1.85	1.14	P-	1.80	1.10
I-	1.98	1.33	As-	1.85	1.21
O-	1.52	0.66	C-	1.70 <sup>a</sup>	0.77
O=	1.50	0.55	C=	1.77 <sup>b</sup>	0.665
S-	1.80	1.01	C≡	1.78	0.60
Se	1.90	1.17	Si	2.1 <sup>b</sup>	1.17
Te-	2.06	1.37			



- Понятие о строении молекул

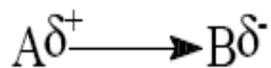
Длина кратных связей (см. примеч. к табл. 2.3)

Связь	Длина (Å)	Связь	Длина (Å)
$sp^2$ -C=C- $sp^2$	1.34	$sp^2$ -C=N	1.30
$sp^2$ -C=C- $sp$	1.34	$sp$ -C=N	1.21
$sp$ -C=C- $sp$	1.28	C≡N	1.16
C≡C	1.20	$sp^2$ -C=S	1.70
$sp^2$ -C=O	1.22	$sp$ -C=S	.56
$sp$ -C=O	1.16	N=N	1.25
		N=O	1.17

• Понятие об электронных эффектах

2. Кислотность и основность

S Z Varsadze's lectures



смещение  
 $\sigma$ -электронов

S Z

res



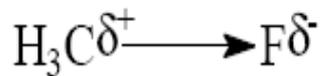
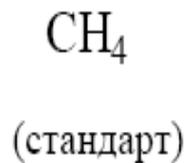
смещение  
 $\pi$ -электронов

S Z

res

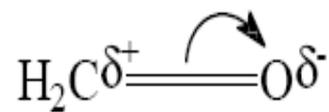
S Z Varsadze's lectures

S Z Varsadze's lectures



фторметан

S Z Varsadze's lectures



формальдегид

S Z Varsadze's lectures

S Z Varsadze's lectures

- Понятие об электронных эффектах

Представление об индуктивном эффекте объясняет, почему происходит изменение констант скоростей и равновесий при введении в молекулу какого-либо полярного заместителя. Например, индуктивный эффект хлора в 2-хлорэтилаmine



...продолжите фразу

**Полярный эффект = индуктивный эффект + эффект поля**

S Z Varsa

S Z Varsa

S Z Varsa

S Z Varsa

Индуктивные эффекты групп

Отталкивание электронов (+I)	Притяжение электронов (-I)
$-B(OH)_2 > -CH_3$ H нулевой эффект (по определению)	$-NH_2 < -OH < -F$ $-NH_2 < NHCOCH_3 < -NHCOCF_3 < -N(CF_3)_2$ $< NO_2 < -N^+(CH_3)_3 < -N^+ \equiv N$
$-B(OH)_3 > -COO^- > B(OH)_2 > CH_3$	$-OH < -OCH_3 < -OCF_3$
$-Se^- > -S^- > -O^-$	$-I^- < -Br^- < -Cl^- < -F^-$
$-C(CH_3)_3 > -CH(CH_3)_2 > -CH_2CH_3 > -CH_3$	$-CH(CF_3)_2 \approx -COOC_2H_5 < -C \equiv N$

tures

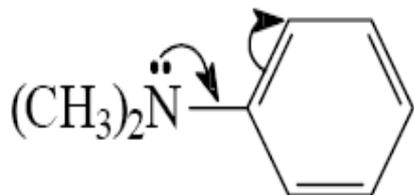
tures

tures

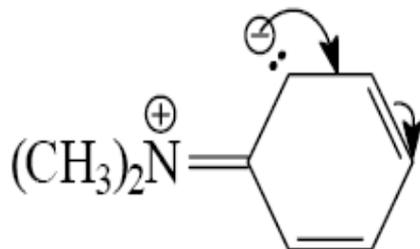
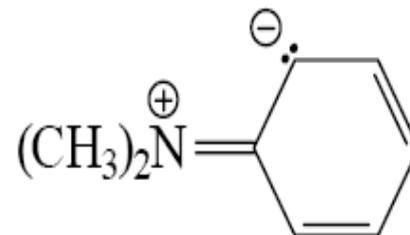
tures



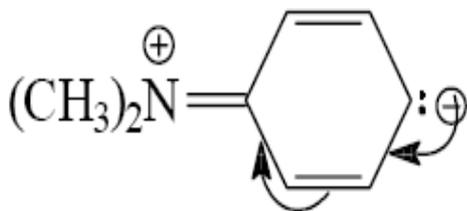
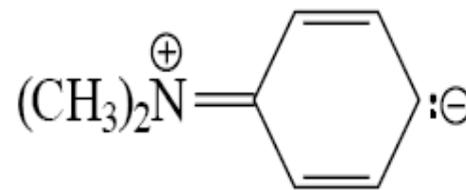
- Понятие об электронных эффектах



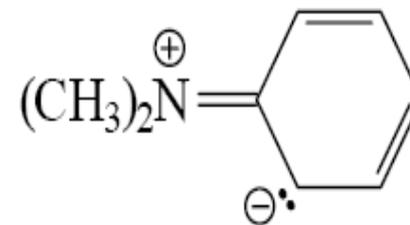
при полном смещении:

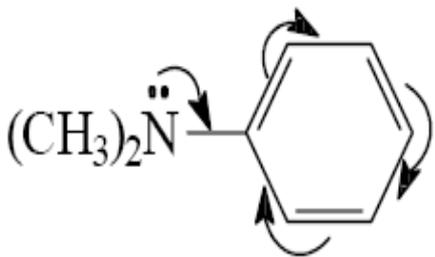


при полном смещении:

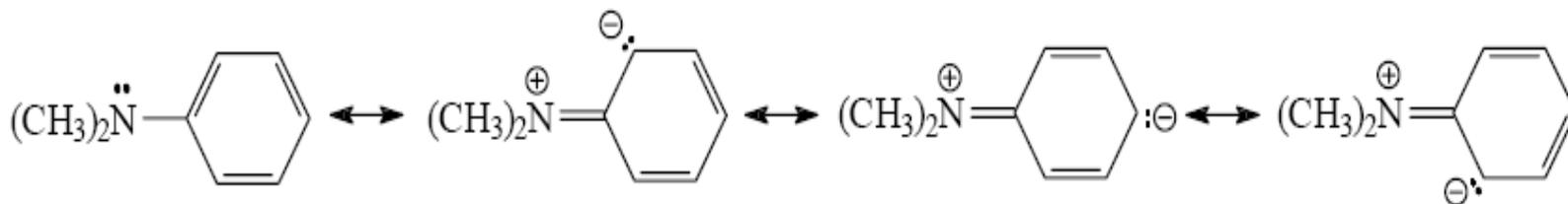


при полном смещении:

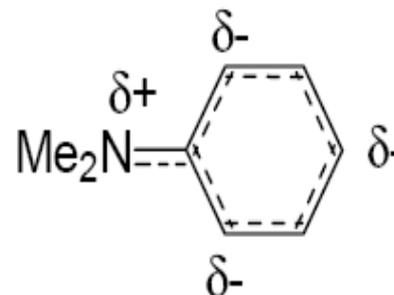


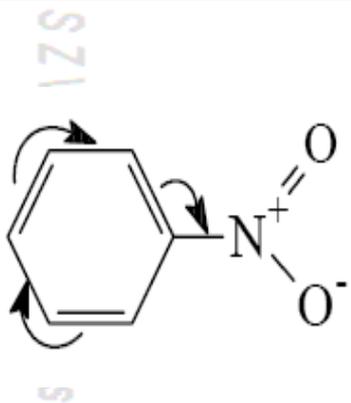


Три способа наглядного изображения мезомерного эффекта (эффект сопряжения) на примере диметиланилина

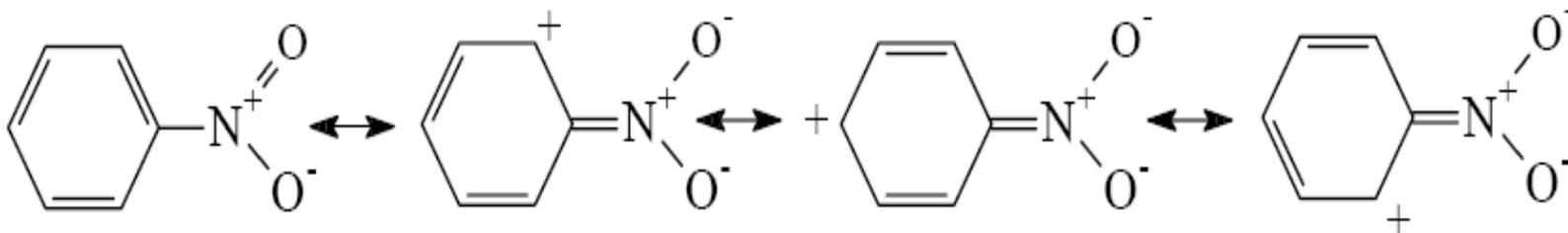


Также существует молекулярно-орбитальное описание этих эффектов, не столь наглядное, увы...

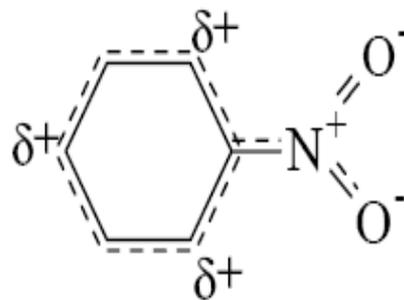




Три способа наглядного изображения мезомерного эффекта (эффект сопряжения) на примере нитробензола

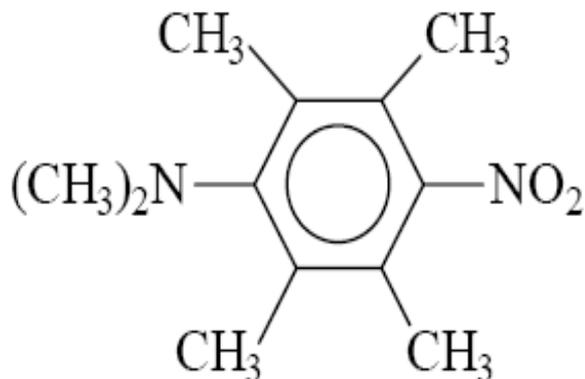


Сопряжение - это взаимодействие локальных  $\pi$ -связей молекулы, и на языке теории молекулярных орбиталей эквивалентно образованию делокализованных  $\pi$ -орбиталей.

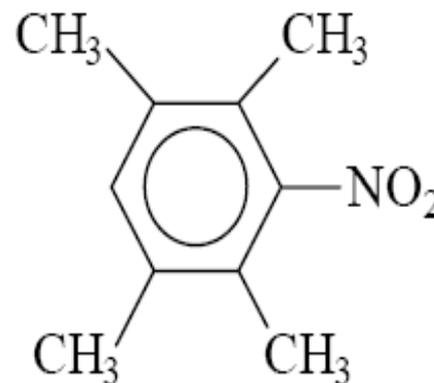


- Понятие об электронных эффектах

## 2. Кислотность и основность



диметиламинонитродурол  $\mu=4,11$  Д

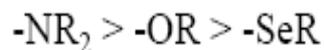
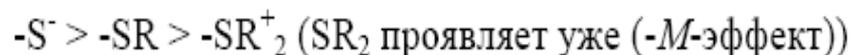


нитродурол  $\mu=3,62$  Д

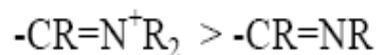
Мезомерный эффект заместителя обычно гораздо сильнее, чем индуктивный эффект, и *сильно зависит от природы остальной части молекулы*; по этой причине его практически нельзя унифицировать, т.е. построить единую шкалу мезомерных «констант заместителей» для всех молекулярных систем.

Мезомерные эффекты некоторых групп

Отталкивание электронов (+M-эффект), π-донорные группы



Притяжение электронов (-M-эффект), π-акцепторные группы



## ***Кислотность, основность и рКа.***

- Кислоты и основания Бренстеда
- Вода и газовая фаза
- Основность
- СН-Кислотность
- Кислоты и основания Льюиса
- Принцип ЖМКО



Кислота Бренстеда (AH) – соединение, которое может выступать в качестве донора протонов.

Основание Бренстеда (B) – соединение, которое может выступать в качестве акцептора протонов

Самоионизация воды



$K_a^0$

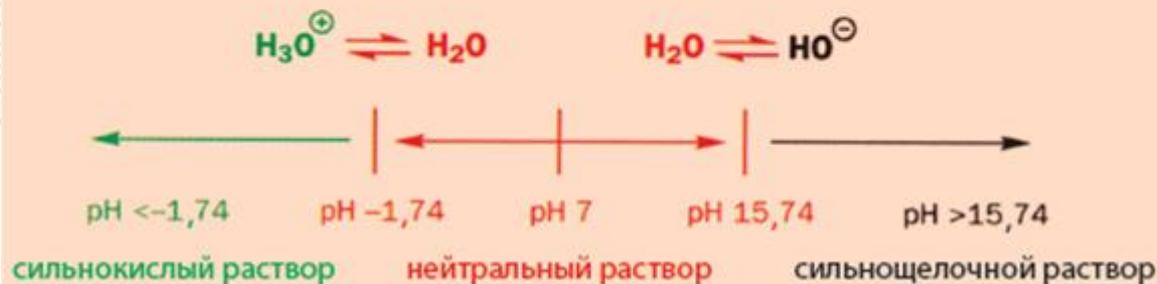
$$K_{\text{авто}} = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14} \text{ моль}^2/\text{л}^2$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ при } 25^\circ\text{C}$$

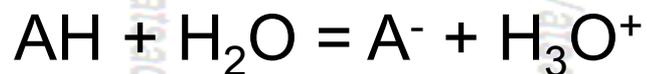
$$\text{pH} = -\lg[\text{H}_3\text{O}^+]$$

Кроме того, напомним также, что

- значение pH (но не  $\text{p}K_a$ !) чистой воды при  $25^\circ\text{C}$  равно 7,00
- значение  $\text{p}K_a \text{H}_2\text{O}$  равно 15,74
- значение  $\text{p}K_a \text{H}_3\text{O}^+$  равно -1,74



Константа  
кислотности



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

$$pK_a(AH) = pH - \lg \frac{[A^-]}{[AH]}$$

Константа  
основности:  
нужна ли?



$$K_a(BH^+) = \frac{[H_3O^+][B]}{[BH^+]}$$

(CGWW)

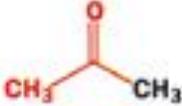
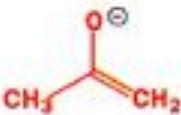
- Кислоты и основания Бренстеда



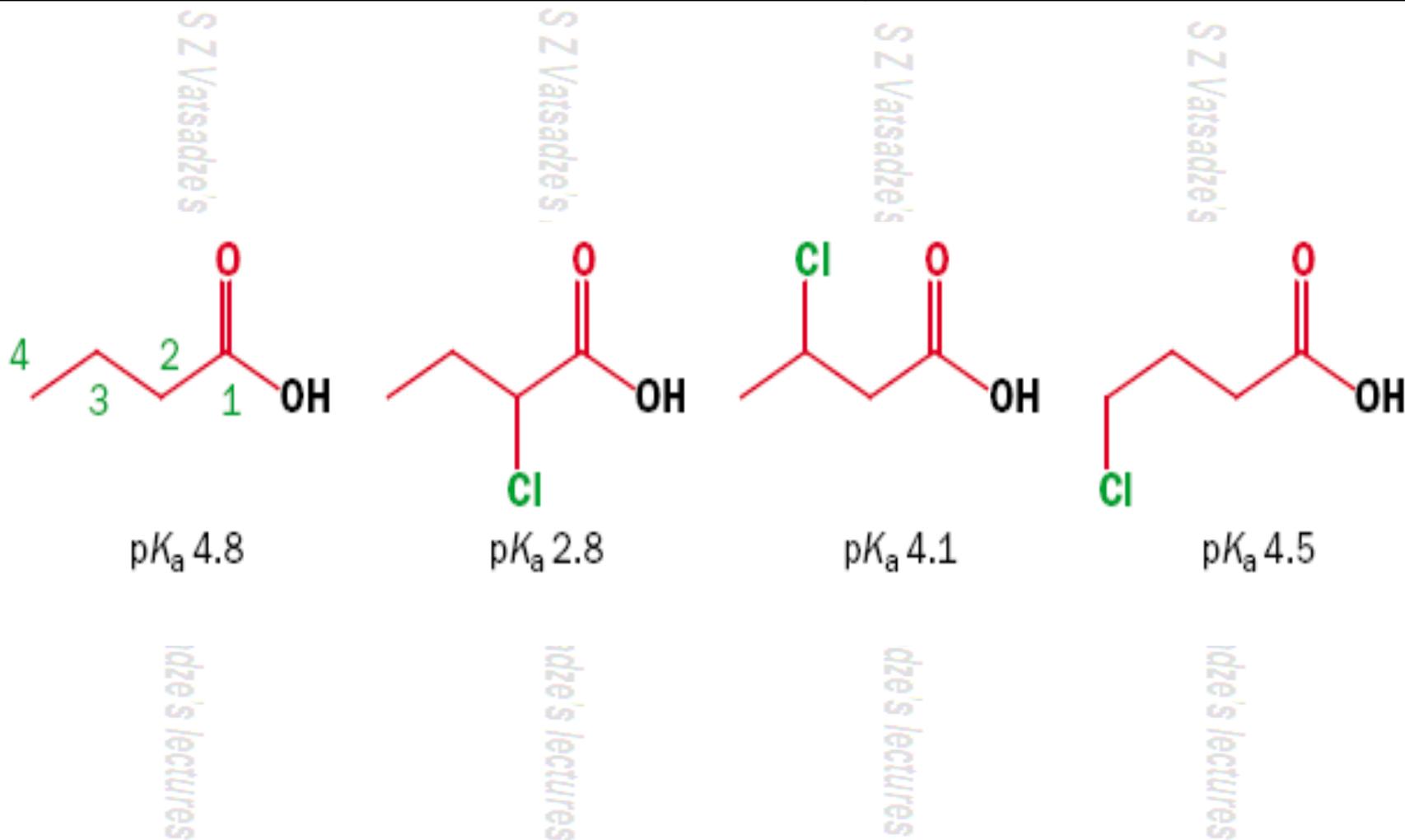
Анализ данных табл. 8.1 позволяет выделить несколько интересных моментов.

- Посмотрите на кислоты: они могут быть нейтральными молекулами, катионами и даже анионами.
- Отрицательный заряд в молекулах сопряженного основания может находиться на атомах самых разных типов: на атоме иода, хлора, кислорода, серы, азота и углерода, а также на многих других атомах.
- Наиболее важно, что величины  $pK_a$  изменяются в очень широком интервале: от примерно  $-10$  до  $50$ . Такой интервал соответствует разнице в константах равновесия в  $10^{60}$ , но и эта огромная величина ни в коем случае не предел! Другие соединения или интермедиаты могут иметь значения  $pK_a$  даже больше или меньше, чем приведенные в этой таблице.

**Таблица 8.1. Значения  $pK_a$  некоторых широко известных соединений.**

Кислота	$pK_a$	Сопряженное основание
HI	$\sim -10$	I <sup>-</sup>
HCl	$\sim -7$	Cl <sup>-</sup>
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	$\sim -3$	HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>
HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	2,0	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
CH <sub>3</sub> COOH	4,8	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>
H <sub>2</sub> S	7,0	HS <sup>-</sup>
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	9,2	NH <sub>3</sub>
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH	10,0	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sup>-</sup>
CH <sub>3</sub> OH	15,5	CH <sub>3</sub> O <sup>-</sup>
	20,0	
	25	
NH <sub>3</sub>	33	NH <sub>2</sub> <sup>-</sup>
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	$\sim 43$	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> <sup>-</sup>
CH <sub>4</sub>	$\sim 48$	CH <sub>3</sub> <sup>-</sup>

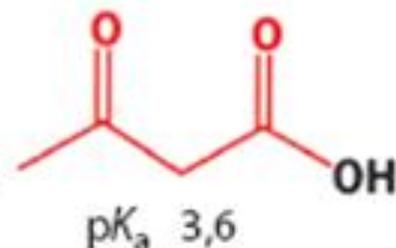
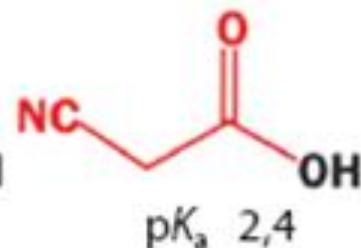
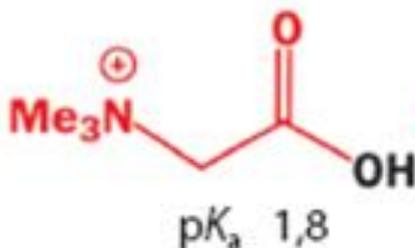
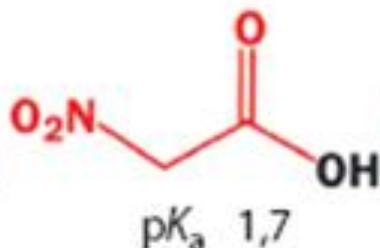
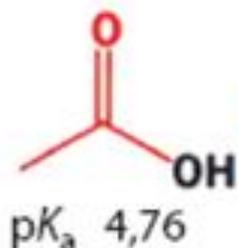
## • Кислоты и основания Бренстеда



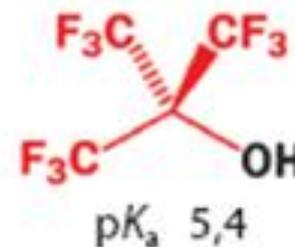
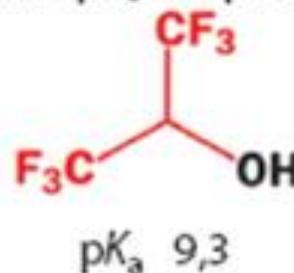
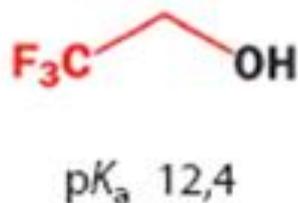
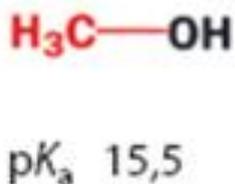
- Кислоты и основания Бренстеда

S Z Varsa

Электроноакцепторные группы понижают значение  $pK_a$  карбоновых кислот



Электроноакцепторные группы понижают значение  $pK_a$  спиртов



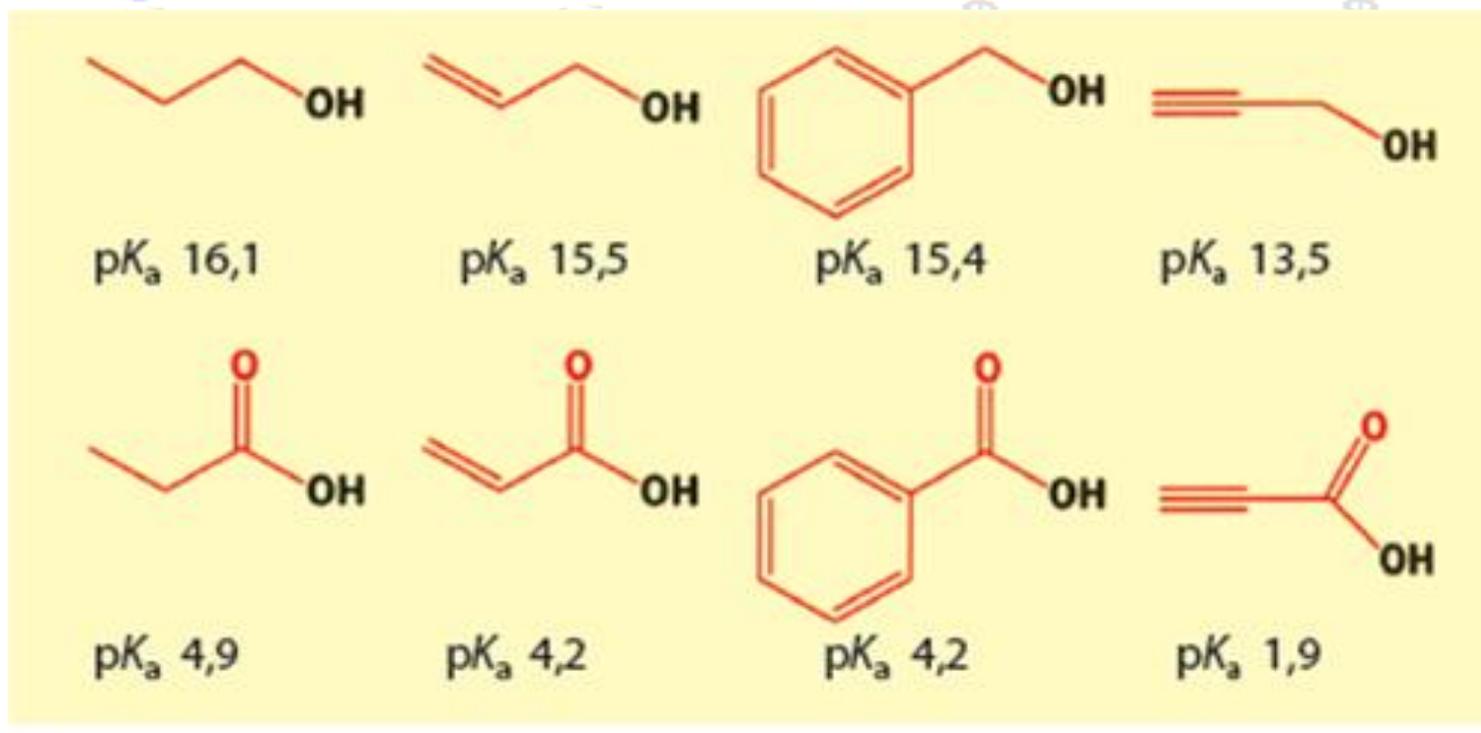
lectures

lectures

lectures

lectures

## • Кислоты и основания Бренстеда



- Кислотность

$$2,3 RT \cdot pK_a = -2,3 RT \cdot \lg K_a = G^\circ_T$$

$$\Delta G^\circ_{298} = 1,36 \cdot pK_a \text{ (ккал/моль)}$$

**Главное уравнение  
термодинамики:**

$$\Delta G^\circ_T = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

**Table 13.1** Variation of  $K_{eq}$  with  $\Delta G^\circ$

$\Delta G^\circ$ , kJ mol <sup>-1</sup>	$K_{eq}$	% of more stable state at equilibrium
0	1.0	50
1	1.5	60
2	2.2	69
3	3.5	77
4	5.0	83
5	7.5	88
10	57	98
15	430	99.8
20	3 200	99.97
50	580 000 000	99.9999998

**Термодинамические параметры для диссоциации  
некоторых органических кислот в воде при 25°C**

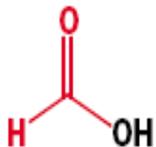
Кислота	$pK_a$	$\Delta H^\circ$ , ккал/м	$\Delta S^\circ$ , кал/ К.м	$-T\Delta S^\circ$ , ккал/м	$\Delta G^\circ$ , ккал/м
Карбоновые кислоты					
Триметилуксусная, (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> COOH	5,03	-0,7	-25,3	7,6	6,9
Уксусная, CH <sub>3</sub> COOH	4,76	-0,2	-21,9	6,5	6,3
Бензойная, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COOH	4,20	0,1	-18,7	5,6	5,7
Муравьиная, HCOOH	3,75	-0,1	-17,4	5,2	5,1
Циануксусная, CNCH <sub>2</sub> COOH	2,47	-0,9	-14,3	4,2	3,3
Дихлоруксусная, CHCl <sub>2</sub> COOH	1,26	-0,1	-6,0	1,8	1,7
Трифторуксусная, CF <sub>3</sub> COOH	0,23	0	-1,0	0,3	0,3

### Сродство к протону некоторых нейтральных молекул и анионов

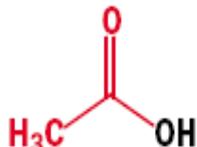
#### Органические основания

$\text{CH}_3\text{O}^-$	379	$\text{H}_2\text{C}=\text{O}$	168
$\text{CH}_3\text{OH}$	182	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{O}$	202
$\text{C}_5\text{H}_5\text{OH}$	187	$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$	205
$\text{CH}_3\text{COOH}$	188	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	205
$\text{CF}_3\text{COOH}$	167	Циклопропан	179
$\text{HCCH}$	152	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	159
Бензол	178	Толуол	187
$\text{CH}_3\text{CH}_3$	147		

## • Вода и газовая фаза



formic (methanoic) acid  
pK<sub>a</sub> 3.7



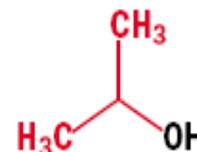
acetic (ethanoic) acid  
pK<sub>a</sub> 4.8



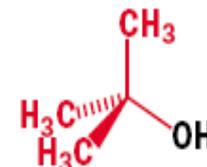
methanol  
pK<sub>a</sub> 15.5



ethanol  
pK<sub>a</sub> 16.0



isopropyl alcohol  
pK<sub>a</sub> 17.1



tert-butyl alcohol  
pK<sub>a</sub> 19.2

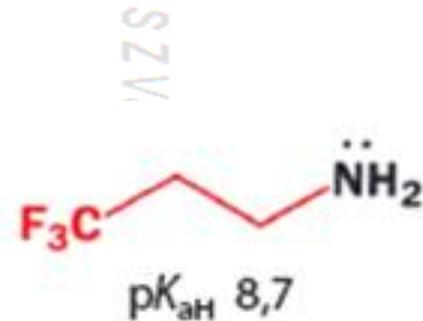
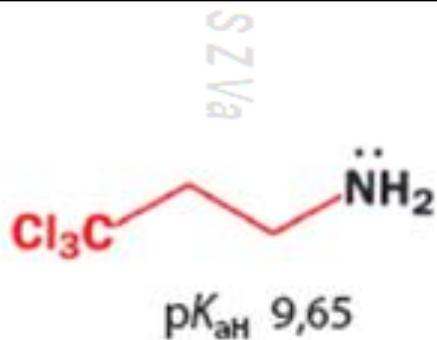


pK<sub>a</sub> (вода) 15,5    15,7    15,9    17    18



pK<sub>a</sub> (газ) 268    269    271    273    281

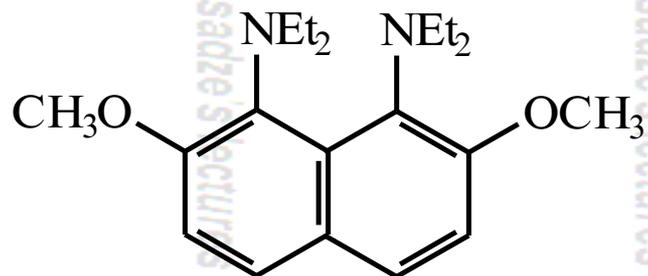
## • ОСНОВНОСТЬ



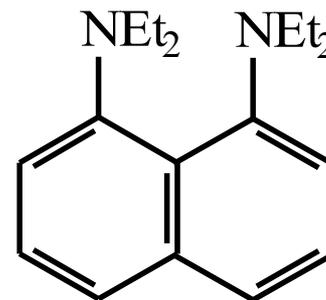
R	RNH <sub>2</sub>	R <sub>2</sub> NH	R <sub>3</sub> N
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	10,7	11,0	10,3
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-$	9,5	9,3	8,3
$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-$	8,2	6,1	3,1

## • Основность

Протонные губки



16,3



12,1

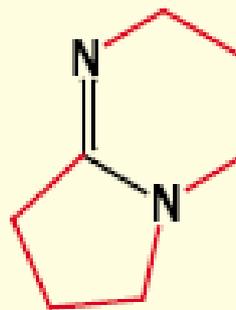
Амидиновые и гуанидиновые основания



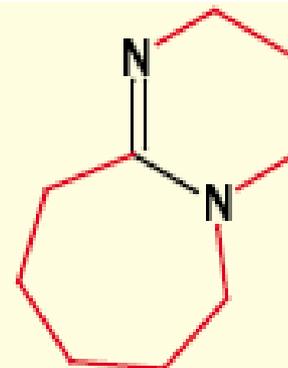
13,6



12,4



DBN



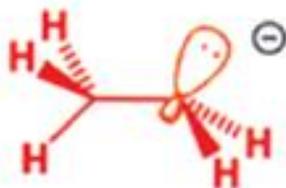
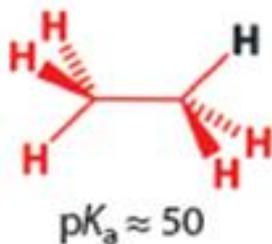
DBU

~12



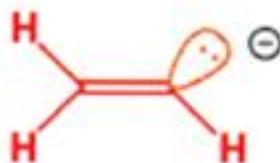
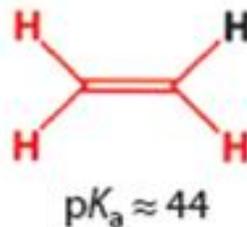
## • СН-Кислотность

S Z Varsadze



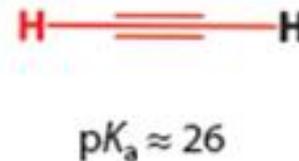
неподеленная пара электронов в анионе  $\text{CH}_3\text{CH}_2^-$  находится на  $sp^3$ -орбитали

S Z Varsadze



неподеленная пара электронов в анионе  $\text{CH}_2=\text{CH}^-$  находится на  $sp_2$ -орбитали

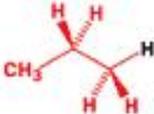
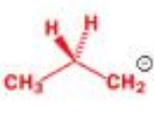
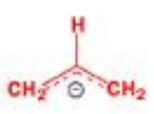
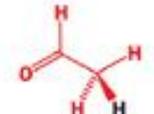
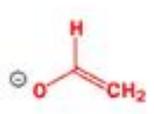
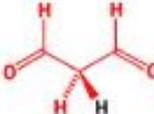
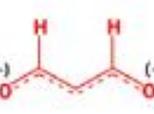
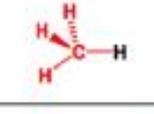
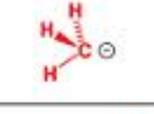
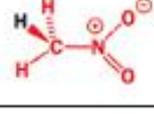
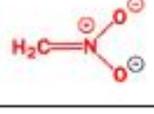
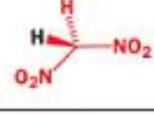
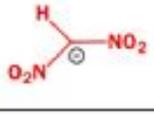
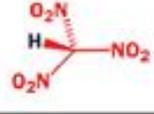
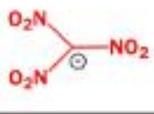
S Z Varsadze



неподеленная пара электронов в анионе  $\text{HC}\equiv\text{C}^-$  находится на  $sp$ -орбитали

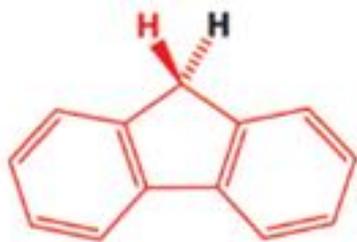
S Z Varsadze

## • СН-Кислотность

Кислота	Сопряженное основание	$pK_a$	Примечания
		~50	Заряд локализован на одном атоме углерода. Депротонирование протекает с трудом, поскольку атом углерода имеет низкую электроотрицательность
		~43	Заряд делокализован по $\pi$ -системе. Это лучше, но все еще не слишком хорошо
		13.5	Заряд делокализован по $\pi$ -системе, но в основном он будет находиться на электроотрицательном атоме кислорода. Эта ситуация намного лучше
		5	Заряд делокализован по $\pi$ -системе, но в основном находится на двух атомах кислорода. Еще лучше
		~48	Заряд локализован на одном атоме углерода. Снова очень неудачная ситуация
		10	Заряд делокализован, но в основном на атомах кислорода нитрогруппы
		4	Заряд может быть делокализован по двум нитрогруппам. Анион более стабилен.
		0	Заряд может быть делокализован по трем нитрогруппам. Очень стабильный анион

- СН-Кислотность

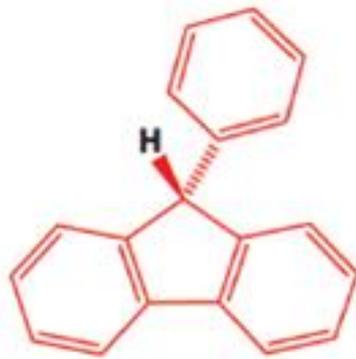
S Z Vatsadze's



флуорен,  $pK_a = 22,8$   
при образовании  
аниона все атомы  
системы находятся  
в одной плоскости

tures

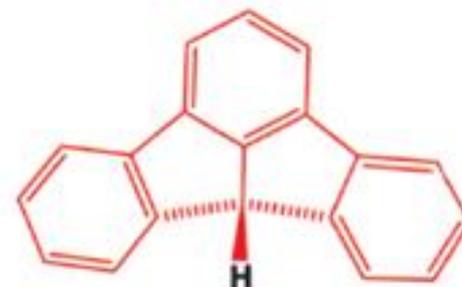
S Z Vatsadze's



9-фенилфлуорен,  $pK_a = 18,5$   
в анионной форме этой молекулы  
в одной плоскости могут  
находиться только два аннелиро-  
ванных цикла

tures

S Z Vatsadze's



флуораден,  $pK_a = 11$   
в анионной форме молекулы  
все атомы лежат в одной  
плоскости

tures

Кислотность СН-связей в ДМСО и газовой фазе (подчеркнуты наиболее кислые протоны)

Кислота		рKa в ДМСО	И (газ), ккал/моль
1		2	3
Дицианфенилметан	$C_6H_5C\underline{H}(CN)_2$	4,2	-
Бензойная кислота (-ОН)	$C_6H_5COO\underline{H}$	11,4	339
Дицианметан (малонитрил)	$C\underline{H}_2(CN)_2$	11,1	336
1,1-Дицианэтан	$CH_3C\underline{H}(CN)_2$	12,4	-
Цианистый водород	$HCN$	12,9	353
Хлористый водород	$HCl$	13,0	333
Ацетилацетон	$(CH_3CO)_2C\underline{H}_2$	13,3	344
<i>трет</i> -Нонафторбутанол (-ОН)	$(CF_3)_3CO\underline{H}$	13,8	-

Какая из СН-кислот является самой сильной?

- СН-Кислотность

## 2. Кислотность и основность

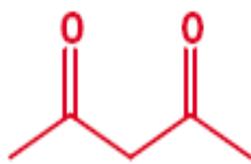
Влияние последовательного введения одного, двух и трех (-M)-заместителей на кислотность СН-связи

СН-кислота	$pK_a$		СН-кислота	$pK_a$	
	в H <sub>2</sub> O	в ДМСО		в H <sub>2</sub> O	в ДМСО
CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>	11	17,2	CH <sub>3</sub> CN	(25)	31,3
CH <sub>2</sub> (NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	4	6,6	CH <sub>2</sub> (CN) <sub>2</sub>	12	11,1
CH(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0	<-1	CH(CN) <sub>3</sub>	(-5)	(-7) (ДМФА)
CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	(20)	26,5			
CH <sub>2</sub> (COCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	9	13,3			
CH(COCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	6	8,9 (ДМФА)			

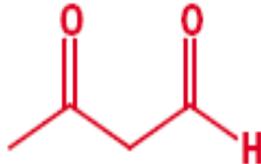
• СН-Кислотность

2. Кислотность и основность

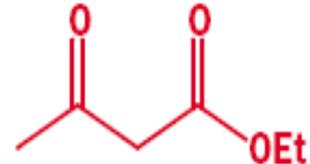
SZ Varsadze's lectures



pK<sub>a</sub> 9

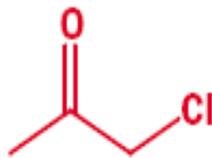


pK<sub>a</sub> 5.9

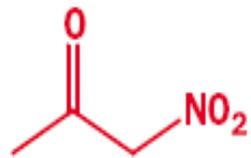


pK<sub>a</sub> 10.7

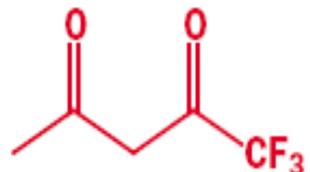
SZ Varsadze's lectures



pK<sub>a</sub> 16.5



pK<sub>a</sub> 5.1



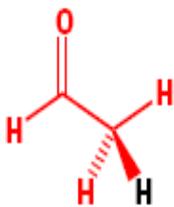
pK<sub>a</sub> 4.7

SZ

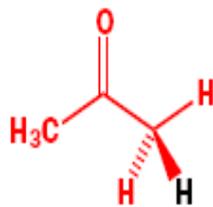
SZ

SZ

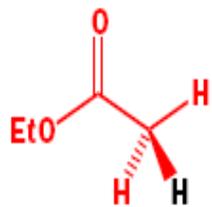
SZ



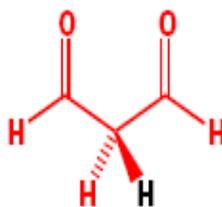
acetaldehyde  
(ethanal)  
pK<sub>a</sub> 13.5



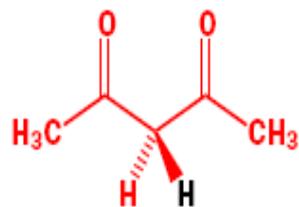
acetone  
(propanone)  
pK<sub>a</sub> 20



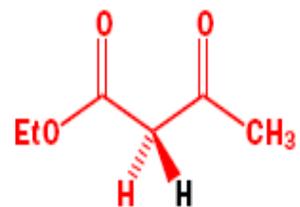
ethyl acetate  
(ethyl ethanoate)  
pK<sub>a</sub> 25



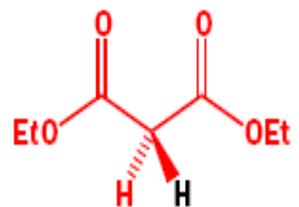
propandial  
pK<sub>a</sub> ca. 5



acetylacetone  
(2,4-pentanedione)  
pK<sub>a</sub> 8.9



ethyl acetoacetate  
(ethyl 3-oxobutanoate)  
pK<sub>a</sub> 10.6



diethyl malonate  
(diethyl propanedioate)  
pK<sub>a</sub> 12.9

Основание Льюиса – молекула (анион), которая является донором электронной пары.

Кислота Льюиса – молекула (катион), которая является акцептором электронной пары



$$K = \frac{[AB]}{[A][B]}$$

- Принцип ЖМКО

Качественное деление на жесткие, промежуточные и мягкие кислоты и основания

Кислоты	Основания
<b>Жесткие</b>	
$H^+$ , $Li^+$ , $Na^+$ , $K^+$ , $Mg^{2+}$ , $Ca^{2+}$ , $Al^{3+}$ , $Cr^{3+}$ , $Fe^{3+}$ , $BF_3$ , $Me_3Al$ , $AlCl_3$ , $SO_3$ , $RCO^+$ , $CO_2$	$H_2O$ , $OH^-$ , $F^-$ , $Cl^-$ , $RCOO^-$ , $PO_4^{3-}$ , $SO_4^{2-}$ , $ClO_4^-$ , $NO_3^-$ , $ROH$ , $R_2O$ , $RO^-$ , $NH_3$ , $RNH_2$ , $N_2H_4$
<b>Промежуточные</b>	
$Fe^{2+}$ , $Cu^{2+}$ , $Zn^{2+}$ , $SO_2$ , $R_3C^+$ , $BR_3$ , $NO^+$	$PhNH_2$ , $N_3^-$ , $Br^-$ , $SO_3^{2-}$ , пиридин
<b>Мягкие</b>	
$RHal$ , $ROTs$ , $CH_3^+$ , $RCH_2^+$ , $Cu^+$ , $Ag^+$ , $Hg^{2+}$ , $CH_3Hg^{2+}$ , $BH_3$ , хиноны, металлы (0)	$RSH$ , $R_2S$ , $RS^-$ , $HS^-$ , $S^{2-}$ , $I^-$ , $SCN^-$ , $CN^-$ , $S_2O_3^{2-}$ , $R_3P$ , $CH_2=CH_2$ , бензол, $R^-$ , $H^-$

Абсолютная жесткость ( $G$ ) – величина энергетической щели между граничными МО молекул:

$$G = - [\varepsilon(\text{HOMO}) - \varepsilon(\text{LUMO})]$$

Абсолютная электроотрицательность ( $\chi$ ) – положение средней точки между уровнями HOMO и LUMO:

$$\chi = - [e(\text{HOMO}) + e(\text{LUMO})]/2$$

В общем случае образование аддукта между кислотой и основанием Льюиса зависит от:

- орбитального взаимодействия
- кулоновского взаимодействия
- пространственных препятствий
- сольватации

• Схема кислотно-основных отношений

2. Кислотность и основность

S Z Varsadze's lectures

S Z Varsadze's lectures

S Z Varsadze's lectures

S Z Varsadze's lectures

Таблица кислот и оснований

