

- Понятие о строении молекул

Наиболее важные значения электроотрицательностей

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

Дипольные моменты и поляризуемость некоторых молекул

(RKB)

Молекула	μ , Д	$\alpha \cdot 10^{24}$, см ³
CCl ₄ (четырёххлористый углерод)	0	10,5
CHCl ₃ (хлороформ)	1,01	8,50
CH ₂ Cl ₂ (дихлорметан)	1,57	6,80
CH ₃ Cl (хлорметан)	1,87	4,53
CH ₄ (метан)	0	2,60
CH ₃ OH (метанол)	1,71	3,23
CH ₃ CH ₂ OH (этанол)	1,69	
C ₆ H ₆ (бензол)	0	10,4
C ₆ H ₅ CH ₃ (толуол)	0,36	
<i>o</i> -(CH ₃) ₂ C ₆ H ₄ (<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 ^a	0.77
O=	1.50	0.55	C=	1.77 ^b	0.665
S-	1.80	1.01	C≡	1.78	0.60
Se	1.90	1.17	Si	2.1 ^b	1.17
Te-	2.06	1.37			

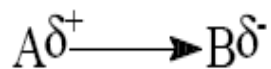
Длина кратных связей (см. примеч. к табл. 2.3)

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

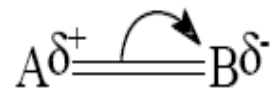
S Z Varsadze's lectures



смещение
σ-электронов

S Z

res



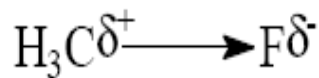
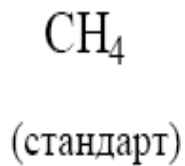
смещение
π-электронов

S Z

res

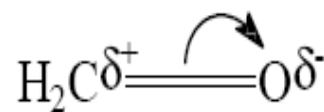
S Z Varsadze's lectures

S Z Varsadze's lectures



фторметан

S Z Varsadze's lectures



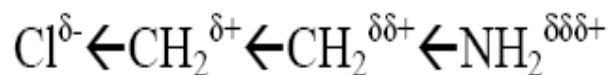
формальдегид

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-хлорэтиламине



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

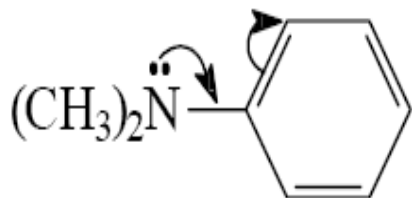
tures

tures

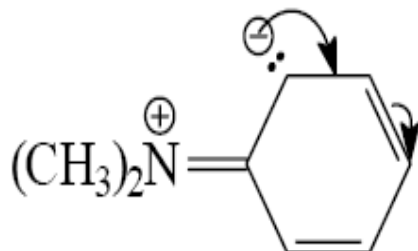
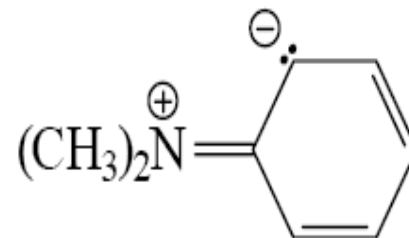
tures

tures

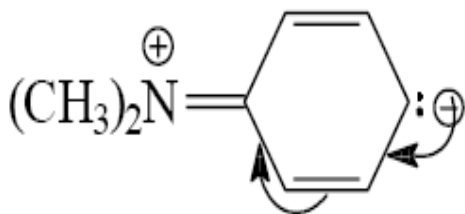
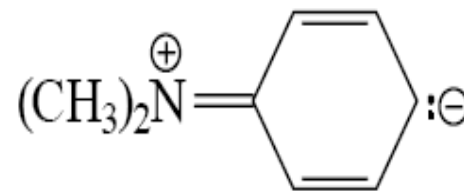
- Понятие об электронных эффектах



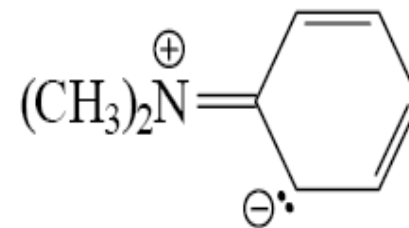
при полном смещении:

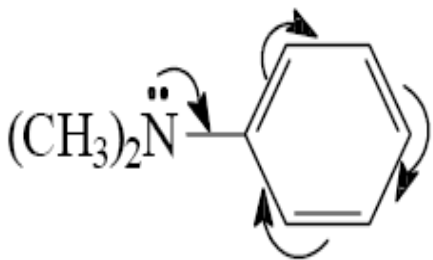


при полном смещении:

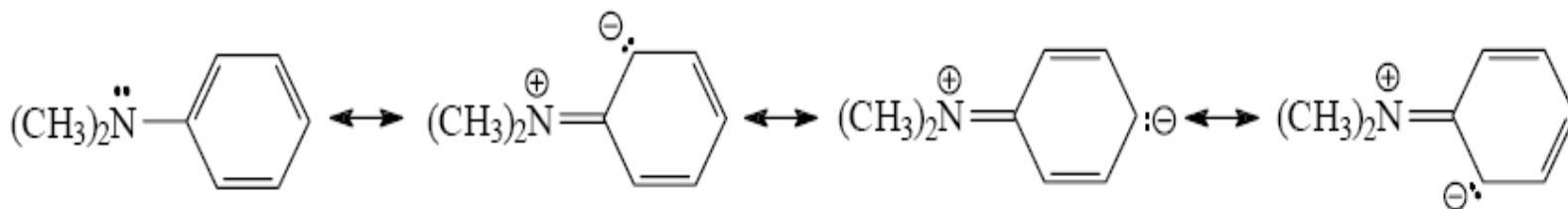


при полном смещении:

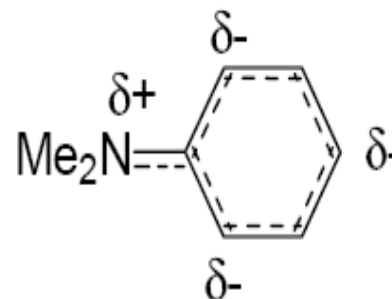


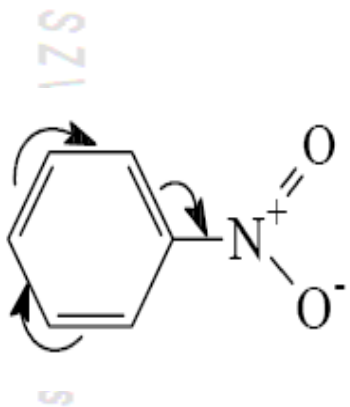


Три способа наглядного изображения мезомерного эффекта (эффект сопряжения) на примере диметиланилина

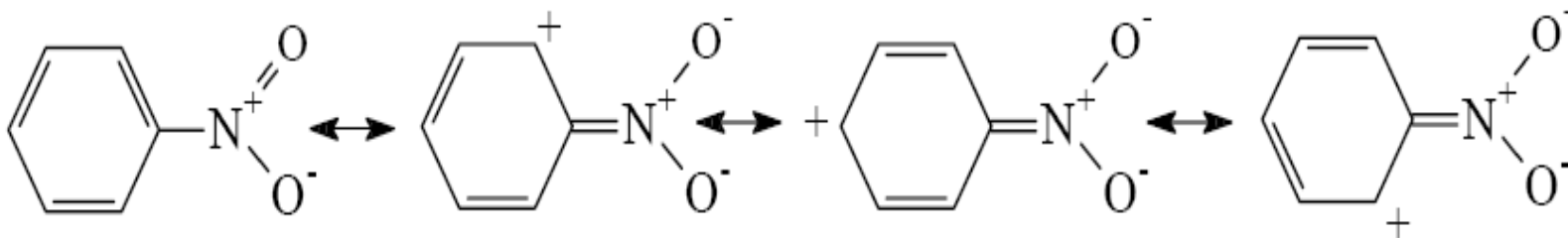


Также существует молекулярно-орбитальное описание этих эффектов, не столь наглядное, увы...

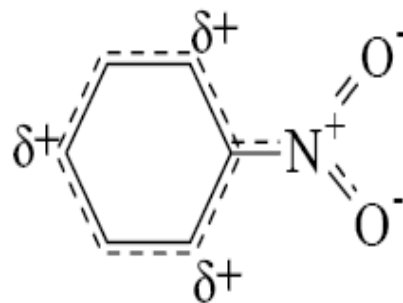




Три способа наглядного изображения мезомерного эффекта (эффект сопряжения) на примере нитробензола

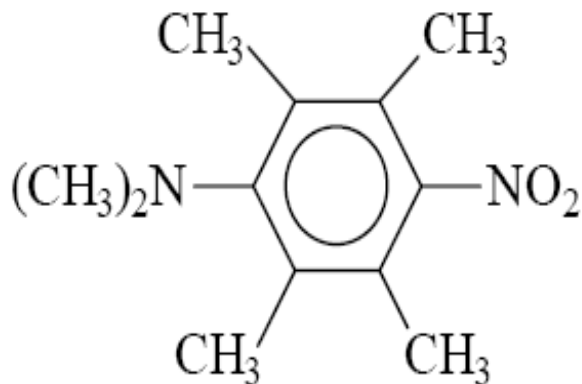


Сопряжение - это взаимодействие локальных π -связей молекулы, и на языке теории молекулярных орбиталей эквивалентно образованию делокализованных π -орбиталей.

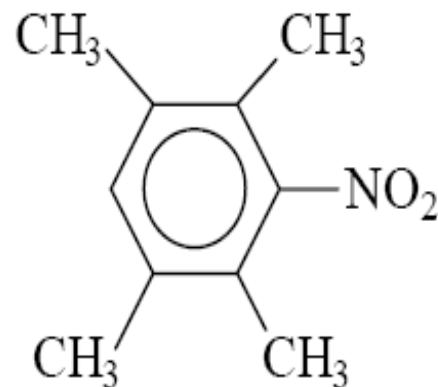


- Понятие об электронных эффектах

2. Кислотность и основность



диметиламинонитродурол $\mu=4,11$ Д

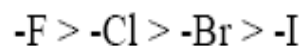
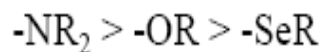
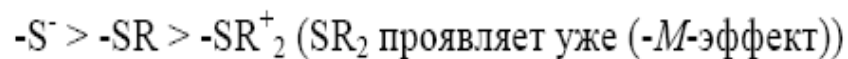
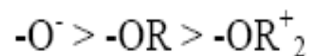


нитродурол $\mu=3,62$ Д

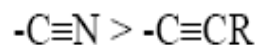
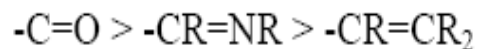
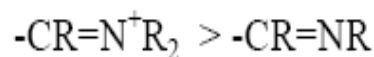
Мезомерный эффект заместителя обычно гораздо сильнее, чем индуктивный эффект, и *сильно зависит от природы остальной части молекулы*; по этой причине его практически нельзя унифицировать, т.е. построить единую шкалу мезомерных «констант заместителей» для всех молекулярных систем.

Мезомерные эффекты некоторых групп

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

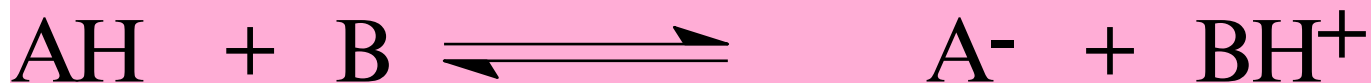


Притяжение электронов (-M-эффект), π-акцепторные группы



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

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

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

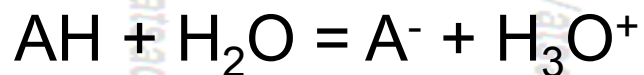
$$\text{pH} = -\lg[\text{H}_3\text{O}^+]$$

Кроме того, напомним также, что

- значение pH (но не $\text{p}K_a$!) чистой воды при 25°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)

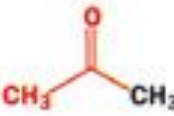
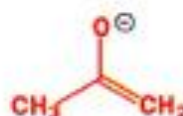


- Кислоты и основания Бренстеда



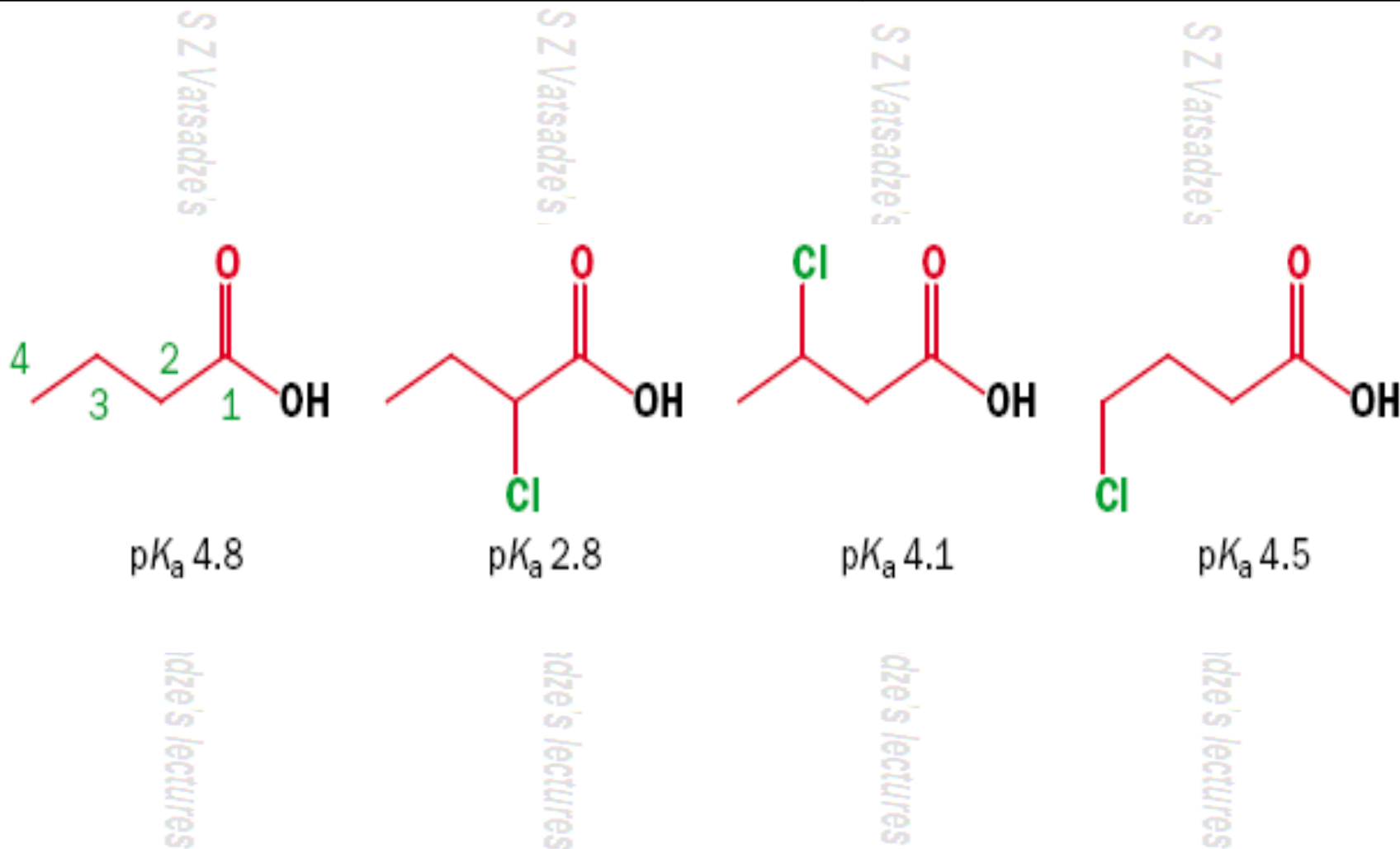
Анализ данных табл. 8.1 позволяет выделить несколько интересных моментов.

- 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	~ -10	I ⁻
HCl	~ -7	Cl ⁻
H ₂ SO ₄	~ -3	HSO ₄ ⁻
HSO ₄ ⁻	2,0	SO ₄ ²⁻
CH ₃ COOH	4,8	CH ₃ COO ⁻
H ₂ S	7,0	HS ⁻
NH ₄ ⁺	9,2	NH ₃
C ₆ H ₅ OH	10,0	C ₆ H ₅ O ⁻
CH ₃ OH	15,5	CH ₃ O ⁻
	20,0	
	25	
NH ₃	33	NH ₂ ⁻
C ₆ H ₆	~ 43	C ₆ H ₅ ⁻
CH ₄	~ 48	CH ₃ ⁻

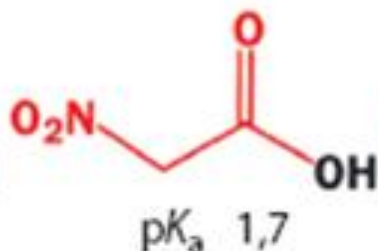
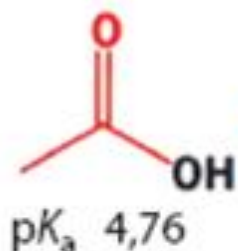
• Кислоты и основания Бренстеда



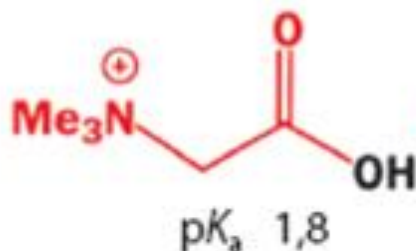
- Кислоты и основания Бренстеда

S Z Varsa

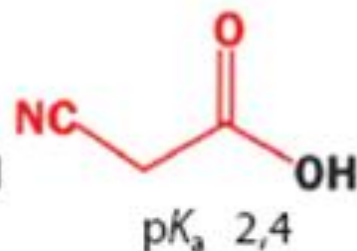
Электроноакцепторные группы понижают значение pK_a карбоновых кислот



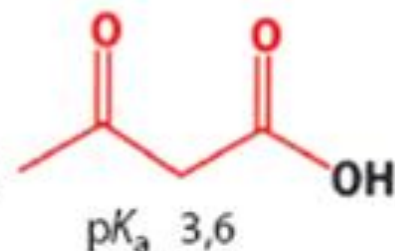
S Z Varsa



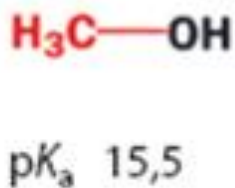
S Z Varsa



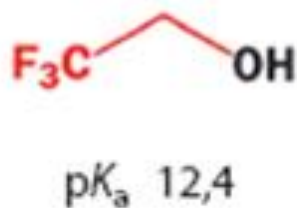
S Z Varsa



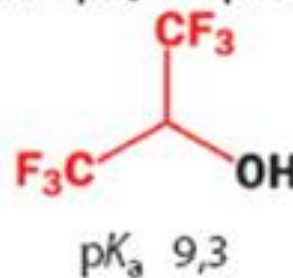
Электроноакцепторные группы понижают значение pK_a спиртов



pictures



pictures



pictures



pictures

• 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 ΔG°

ΔG° , kJ mol ⁻¹	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**

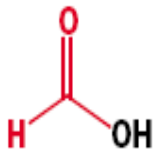
Кислота	pK_a	ΔH° , ккал/м	ΔS° , кал/ К.м	$-T\Delta S^\circ$, ккал/м	ΔG° , ккал/м
Карбоновые кислоты					
Триметилуксусная, (CH ₃) ₃ COOH	5,03	-0,7	-25,3	7,6	6,9
Уксусная, CH ₃ COOH	4,76	-0,2	-21,9	6,5	6,3
Бензойная, C ₆ H ₅ COOH	4,20	0,1	-18,7	5,6	5,7
Муравьиная, HCOOH	3,75	-0,1	-17,4	5,2	5,1
Циануксусная,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

Сродство к протону некоторых нейтральных молекул и анионов

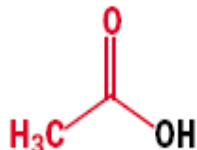
Органические основания

CH_3O^-	379	$\text{H}_2\text{C}=\text{O}$	168
CH_3OH	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
CH_3COOH	188	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	205
CF_3COOH	167	Циклопропан	179
HCCH	152	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	159
Бензол	178	Толуол	187
CH_3CH_3	147		

• Вода и газовая фаза



formic (methanoic) acid
pK_a 3.7



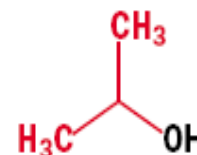
acetic (ethanoic) acid
pK_a 4.8



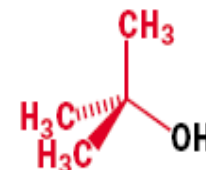
methanol
pK_a 15.5



ethanol
pK_a 16.0



isopropyl alcohol
pK_a 17.1



tert-butyl alcohol
pK_a 19.2

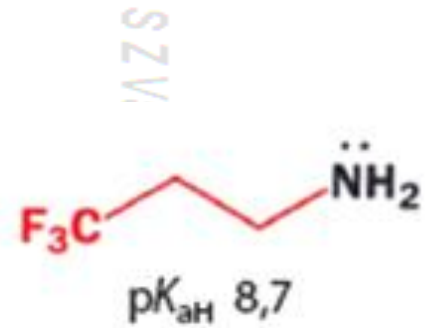
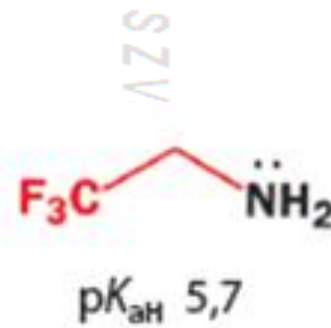
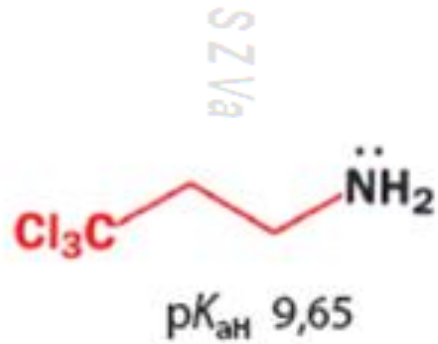
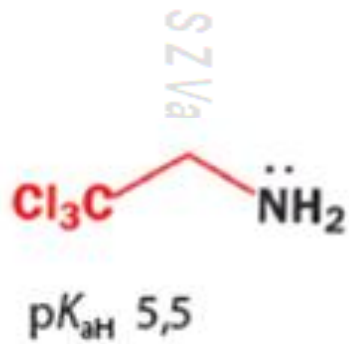


pK_a (вода) 15,5 15,7 15,9 17 18



pK_a (газ) 268 269 271 273 281

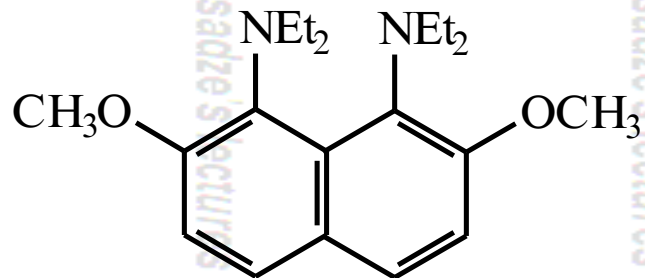
• ОСНОВНОСТЬ



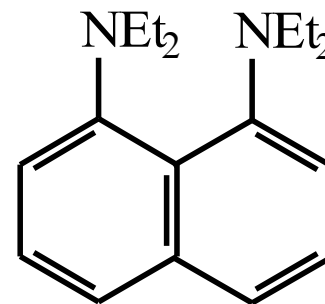
R	RNH ₂	R ₂ NH	R ₃ N
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	10,7	11,0	10,3
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-$	9,5	9,3	8,3
$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-$	8,2	6,1	3,1

• Основность

Протонные губки

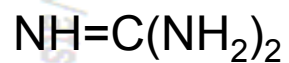


16,3

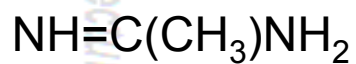


12,1

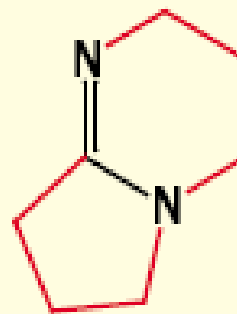
Амидиновые и гуанидиновые основания



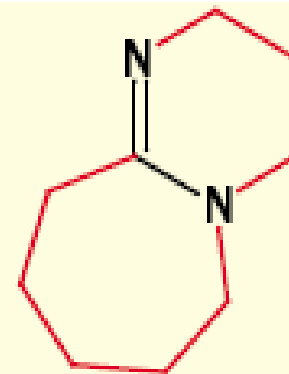
13,6



12,4



DBN

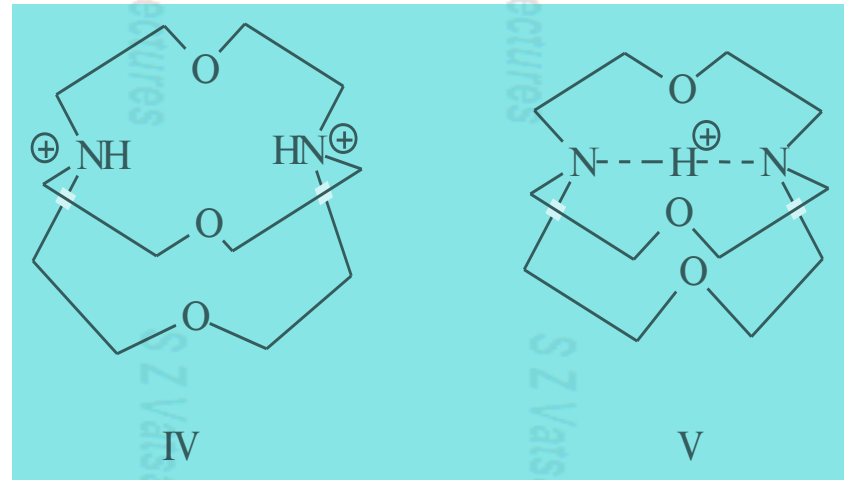
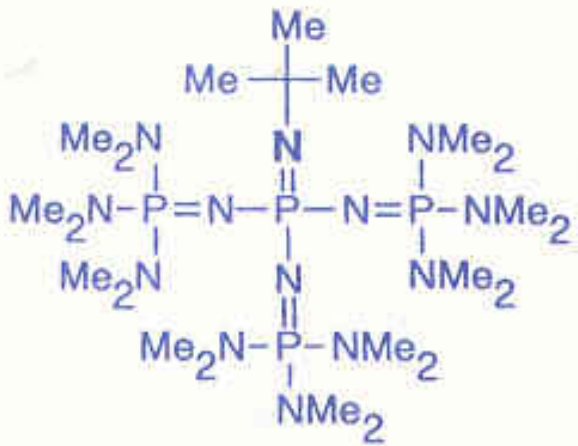


DBU

~12

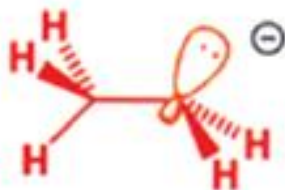
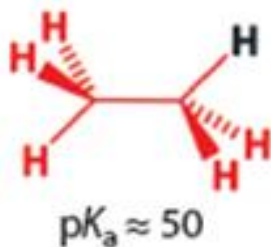
- Основность

2. Кислотность и основность



• СН-Кислотность

S Z Varsadze



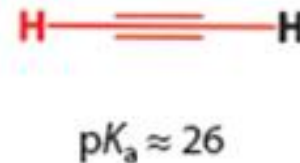
неподеленная пара электронов в анионе CH_3CH_2^- находится на sp^3 -орбитали

S Z Varsadze



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


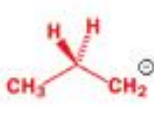
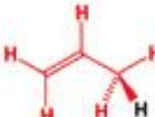
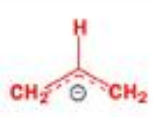
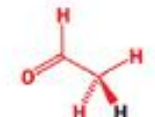
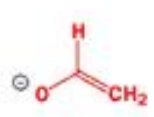
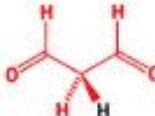

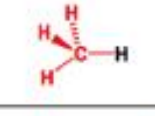
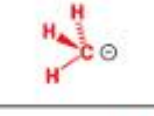
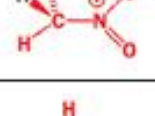
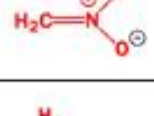
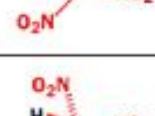
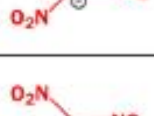


S Z Varsadze



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

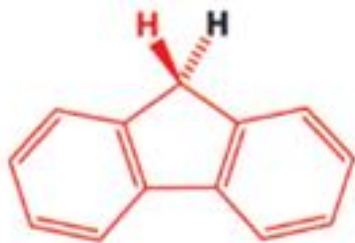
S Z Varsadze

• 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 π -системе. Это лучше, но все еще не слишком хорошо
		13.5	Заряд делокализован по π -системе, но в основном он будет находиться на электроотрицательном атоме кислорода. Эта ситуация намного лучше
		5	Заряд делокализован по π -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

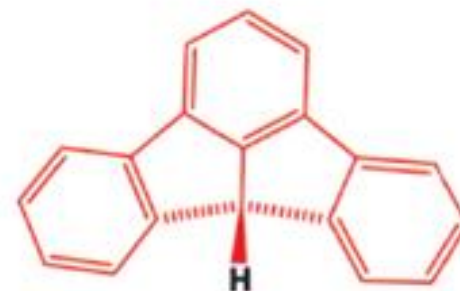
S Z Vatsadze's



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	<i>Π</i> (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

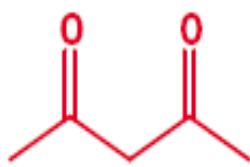
Влияние последовательного введения одного, двух и трех (-M)-заместителей на кислотность СН-связи

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

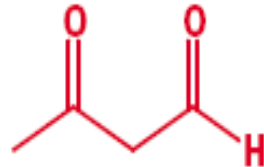
• СН-Кислотность

2. Кислотность и основность

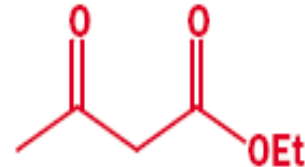
SZ Varsadze's lectures



pK_a 9

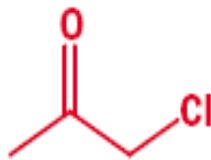


pK_a 5.9

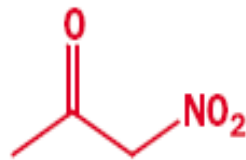


pK_a 10.7

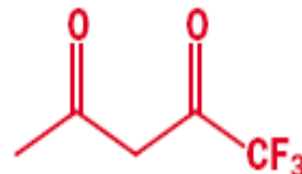
SZ Varsadze's lectures



pK_a 16.5



pK_a 5.1



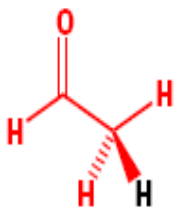
pK_a 4.7

SZ

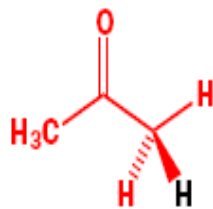
SZ

SZ

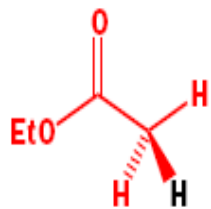
SZ



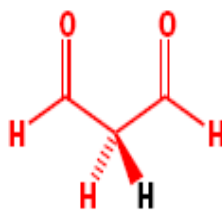
acetaldehyde
(ethanal)
 pK_a 13.5



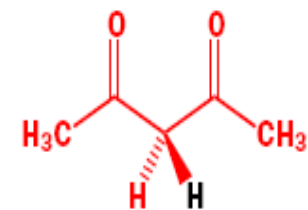
acetone
(propanone)
 pK_a 20



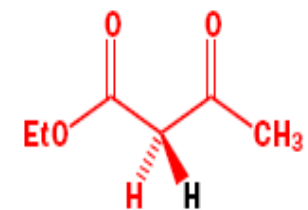
ethyl acetate
(ethyl ethanoate)
 pK_a 25



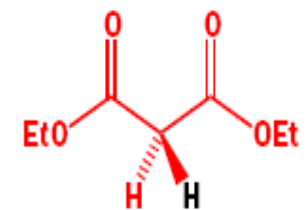
propandial
 pK_a ca. 5



acetylacetone
(2,4-pentanedione)
 pK_a 8.9



ethyl acetoacetate
(ethyl 3-oxobutanoate)
 pK_a 10.6



diethyl malonate
(diethyl propanedioate)
 pK_a 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
Жесткие	
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
Промежуточные	
Fe^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , SO_2 , R_3C^+ , BR_3 , NO^+	PhNH_2 , N_3^- , Br^- , SO_3^{2-} , пиридин
Мягкие	
RHal , $\text{ROT}s$, CH_3^+ , RCH_2^+ , Cu^+ , Ag^+ , Hg^{2+} , $\text{CH}_3\text{Hg}^{2+}$, BH_3 , хиноны, металлы (0)	RSH , R_2S , RS^- , HS^- , S^{2-} , I^- , SCN^- , CN^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, R_3P $\text{CH}_2=\text{CH}_2$, бензол, R^- , H^-

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

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

Абсолютная электроотрицательность (χ) – 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

