

Кислотность и основность органических соединений

План лекции

1. Исторический период развития понятий о кислотах и основаниях.
2. Протонная теория Бренстеда и Лоури.
3. Электронная теория Льюиса.
4. Принцип жестких и мягких кислот и оснований (ЖКМО) Пирсона.
5. Современная классификация кислот и оснований

1. Исторический период развития понятий о кислотах и основаниях

1778 г. - А.В. Лавуазье

кислоты - отдельный класс соединений, кислоты - вещества, содержащие кислород.


1810 г. - Г.Деви и 1814 г. - Ж.Л.Гей-Люссак
кислотными свойствами обладают растворы синильной и галогенводородных кислот.

1833 г. - Ю.Либих

кислотность связана с водородом, способным замещаться на металл с образованием солей

1812-1819 гг. - И.Берцелиус

объяснил кислотно-основные свойства веществ их электрической природой



1880-1890 гг. - С. Аррениус и В. Оствальд
кислоты – это водородсодержащие соединения, при
элетролитической диссоциации которых в воде
образуются ионы водорода H^+ ;
основания – соединения, диссоциирующие с
отщеплением ионов гидроксила.

Х.Кади, Х.Элсей, Е.Франклин
концепция сольвато-систем (сольватная теория)

1865 г. - Д.И.Менделеев
зложил основы современной физико-химической
теории растворов

1892-1892 гг. - Д.П.Коновалов
подчеркнул роль химического взаимодействия при
электролитической диссоциации



1917-1927 гг. - А.Ганч

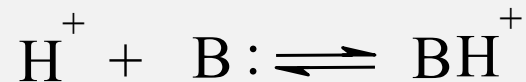
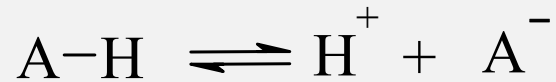
амфотерность – способность некоторых соединений проявлять как кислотные так и основные свойства в зависимости от условий и природы реагентов, участвующих в кислотно-основном взаимодействии.

В современной теории используются две теории кислот и оснований:

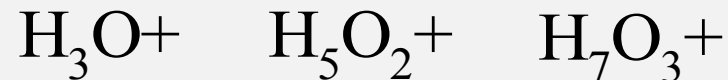
- протонная теория Дж.Бренстеда и Т.Лоури (1923 г.)
- электронная теория Дж.Льюиса (1923 г.).

2. Протонная теория Дж.Бренстеда и Т.Лоури

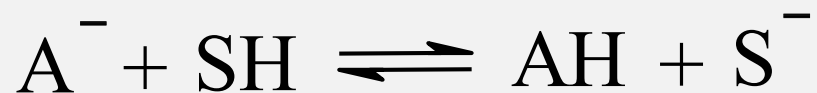
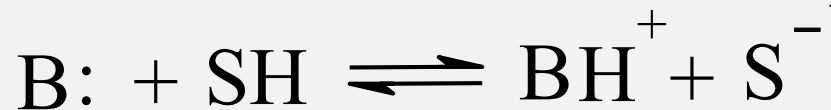
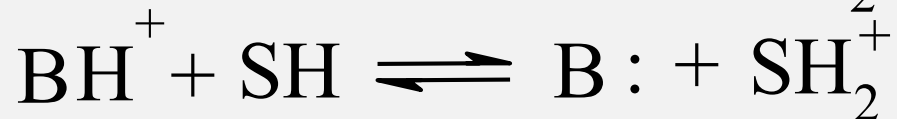
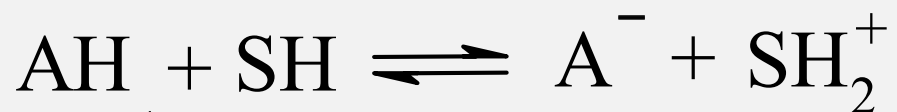
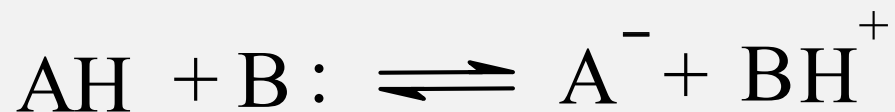
кислоты - вещества, способные поставлять (отдавать) протон,
основания – вещества, способные присоединять протон:



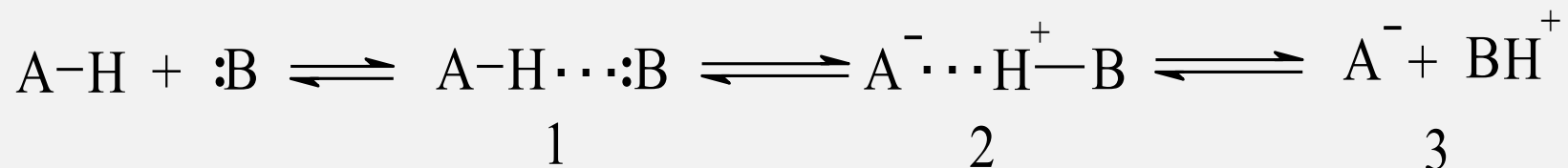
В растворе протон находится в сольватированном состоянии:



Кислотность и основность вещества в растворе зависит от основности (кислотности) растворителя (SH):



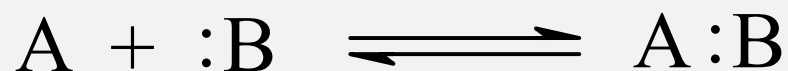
Кислотно-основное (протолитическое) равновесие можно представить схемой:



где, 1- комплекс с водородной связью,
2- ионная пара (сольвато-разделенная ионная пара)
3- свободно сольватированные иона.

3. Электронная теория Льюиса (1923)

Кислоты - акцепторы электронных пар (АЭП),
основания – доноры электронных пар (ДЭП),
связанные следующим уравнением:




КОМПЛЕКС КИСЛОТЫ С ОСНОВАНИЕМ

По Льюису кислотами являются:

протон, BX_3 , AlX_3 , FeX_3 , SbX_5 , SnX_4 , ZnX_2 , SO_3 , C^+R_3 и др.

Кислотность MX_n снижается с возрастанием атомной массы металла в пределах групп периодической системы,

например: $B > Al > Ga > In > Tl$.



Основания Льюиса - соединения, имеющие неподделенные пары электронов энергетически наиболее высокой орбитали гетероатома:

- «классические» оксиды, например R_2O , R_2S , R_2Se , R_3N и т.д.;

- углеводороды с кратными (двойными и тройными);


- углеводороды с ароматическими связями.

4. Принцип жестких и мягких кислот и оснований (ЖКМО) Пирсона


для реакции:




Названия жесткость и мягкость отражает способность атомов кислот и оснований удерживать электроны.




Жесткие кислоты — кислоты, в которых атом акцептора пары электронов имеет низшую вакантную орбиталь (НСМО) с низкой энергией, положительно заряжен, имеет небольшой размер, мало способный к поляризации и не обладает легко возбудимыми внешними электронами.



Жесткие основания – основания, в которых атом донора пары электронов имеет высшие занятые орбитали (ВЗМО) с низкой энергией, низкую поляризуемость, высокую электроотрицательность и трудно окисляется.



Мягкие кислоты - кислоты, в которых атом акцептора пары электронов имеет низшую вакантную орбиталь (НСМО) с высокой энергией, малый положительный заряд, большой размер и легко возбудимые внешние электроны.



Мягкие основания - основания, в которых атом донора пары электронов имеет высшие занятые орбитали (ВЗМО) с высокой энергией, обладает большой поляризуемостью, низкой электроотрицательностью и легко окисляется.

Принцип ЖМКО

**жесткие кислоты предпочитают
связываются с жесткими основаниями,
а мягкие кислоты – с мягкими основаниями.**

5. Современная классификация кислот и оснований

кислоты (акцепторы): σ -, ν - , π - типы,
основания (доноры) : n -, σ - , π - типы.

В σ -кислотах акцепторы - гидроксилсодержащие соединения, галогены и интергалогены (OH^- , I_2 , Br_2 , ICl , IBr и др.), металл-хелаты.

В ν - кислотах акцепторы - классические кислоты Льюиса MX_n), ионы металлов и металлоорганические соединения ($\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$)

К π -кислотам относят ненасыщенные (дв. и тр. связи) и ароматические соединения, содержащие электроноакцепторные заместители.

В n -основаниях донор – «классические» ониевые соединения (простые эфиры, тиоэфиры, амины и т.д.), пиридины, полифункциональные соединения, металл-хелаты, имеющие координационно-ненасыщенные гетероатомы.

В σ -основаниях донор - σ -орбиталь галогенов в алкилгалогенидах.

В π -основаниях донор - π -орбитали непредельных, ароматических и гетероароматических соединений.

Девять типов донорно-акцепторных комплексов:

