ЗАНЯТИЕ №12
«ВЗАИМНОЕ ВЛИЯНИЕ АТОМОВ В МОЛЕКУЛЕ.
КИСЛОТНОСТЬ И ОСНОВНОСТЬ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ»

Вопросы к занятию

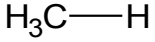
1. Индуктивный эффект
2. Мезомерный эффект (эффект сопряжения)
3. Сверхсопряжение (гиперконъюгация)
4. Теории кислот и оснований в органической химии
5. **Химические свойства органических кислот и оснований (**реакционная способность и качественные реакции)

§1. Индуктивный эффект

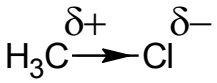
Одним из свойств ковалентной связи является некоторая подвижность электронной плотности. Она способна смещаться в сторону одного из атомов.

Если ковалентной связью связаны два совершенно тождественных атома, то электронная плотность будет равномерно распределена между этими атомами и связь будет неполярной. Атомы, связанные неполярной ковалентной связью, не несут зарядов, они электронейтральны, например в молекуле этана $CH_3 – CH_3$.

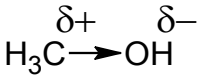
Если один из атомов более электроотрицателен, чем его партнер по связи, то электронная плотность будет смещена в сторону этого атома и связь будет полярной. Атомы, связанные полярной связью, несут частичные заряды, обозначаемые греческой буквой "дельта" (δ). Атом, оттягивающий электронную плотность σ-связи в свою сторону, приобретает частичный отрицательный заряд δ–. При рассмотрении пары атомов, связанных ковалентной связью, более электроотрицательный атом называют электроноакцептором. Его партнер по σ-связи соответственно будет иметь равный по величине дефицит электронной плотности, т.е. частичный положительный заряд δ+, и будет называться электронодонором. Например, если в неполярную молекулу метана CH_4 ввести электроноакцепторные заместители, то их связь с атомом углерода будет полярной. Смещение электронной плотности полярной σ-связи обозначается прямой стрелкой, совпадающей с валентной черточкой.



Метан
Связь С-Н малополярна



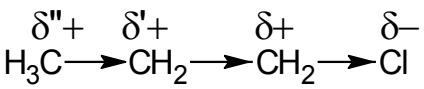
Хлорметан
Связь С-Cl полярна

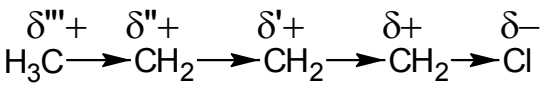


Метанол
Связь С-О полярна

Наличие полярной связи в молекуле сказывается на состоянии соседних связей. Они испытывают влияние полярной связи, и их электронная плотность также смещается в сторону электроотрицательного элемента, т.е. происходит передача электронного эффекта.

Смещение электронной плотности по цепи s-связей называется **индуктивным эффектом** и обозначается буквой I. Индуктивный эффект передается по цепи с затуханием. Направление смещения электронной плотности всех s-связей также обозначают прямыми стрелками. Индуктивный эффект передается по цепи с затуханием. Направление смещения электронной плотности всех s-связей также обозначают прямыми стрелками.



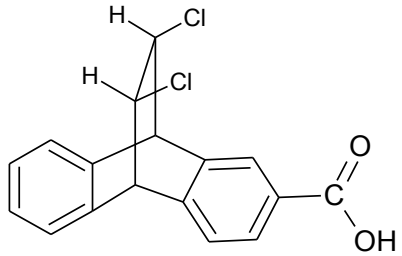


δ"+ > δ'+ > δ+

δ'''+ > δ"+ > δ'+ > δ+

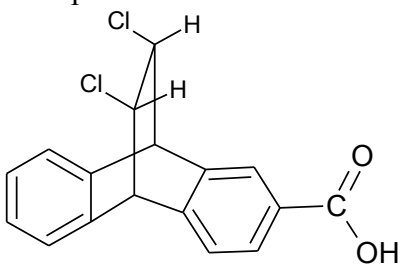
Другой эффект действует не через связи, а непосредственно через пространство или молекулы растворителя; его называют эффектом поля. Часто очень трудно разделить эти два эффекта, но во многих случаях это было сделано; при этом, как правило, исходили из того факта, что эффект поля зависит от геометрии молекулы, а индуктивный эффект зависит только от природы связей.

изомер 1



pK_a=5.67

изомер 2



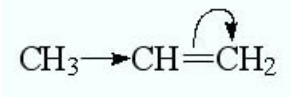
pK_a=6.07

Например, в показанных выше изомерах 1 и 2 индуктивные эффекты атомов хлора, влияющие на положение электронов в группе COOH (а следовательно, и на кислотность, одинаковы, поскольку между C1 и COOH находятся одни и те же связи, а эффекты поля различны, так как пространственное расположение в изомере 1 таково, что атомы хлора находятся ближе к группе COOH, чем в изомере 2. Сравнение кислотности изомеров 1 и 2 должно показать, действительно ли имеют место эффекты поля. Полученные экспериментальные данные подтвердили, что во многих случаях эффекты поля гораздо более важны, чем индуктивные эффекты. Чаще всего оба типа эффектов рассматривают вместе. Функциональные группы можно классифицировать на электроноакцепторные (–I группы) и электронодонорные (+I-группы) по отношению к водороду.

Электроноакцепторные заместители, т.е. атом или группа атомов, смещающие электронную плотность σ-связи от атома углерода, проявляют отрицательный индуктивный эффект (–I-эффект). Электронодонорные заместители, т. е. атом или группа атомов, смещающие электронную плотность к атому углерода, проявляют положительный индуктивный эффект (+I-эффект).

Электронодонорные заместители, т.е. атом или группа атомов, смещающие электронную плотность к атому углерода, проявляют положительный индуктивный эффект (+I-эффект). +I-Эффект проявляют алифатические углеводородные радикалы, т.е. алкильные радикалы (метил, этил и т.д.). Большинство функциональных групп проявляют –I-эффект: галогены, аминогруппа, гидроксильная, карбонильная, карбоксильная группы.

Индуктивный эффект проявляется и в случае, когда связанные атомы углерода различны по состоянию гибридизации. Например, в молекуле пропена метильная группа проявляет +I-эффект, поскольку атом углерода в ней находится в sp^3-гибридном состоянии, а sp^2-гибридизованный атом (при двойной связи) выступает в роли электроноакцептора, так как имеет более высокую электроотрицательность.



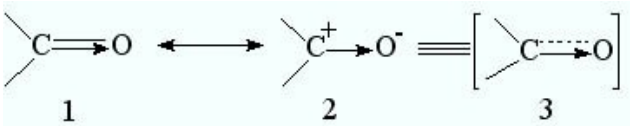
пропен

При передаче индуктивного эффекта метильной группы на двойную связь в первую очередь ее влияние испытывает подвижная π-связь. Смещение ее электронной плотности принято обозначать изогнутой стрелкой, идущей к тому атому, в сторону которого она смещается.

§ 2. Мезомерный эффект (эффект сопряжения)

Другой разновидностью электронных эффектов является мезомерный эффект.

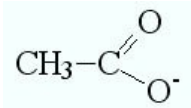
Мезомерный эффект также является результатом перераспределения электронов, которое происходит в ненасыщенных и, особенно, в сопряженных системах с участием их π-орбиталей. Например, свойства карбонильной группы полностью не описываются ни классической формулой (1), ни граничной структурой (2), получаемой путем сдвига π-электронов:

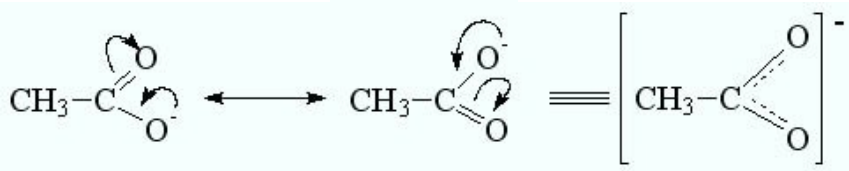


1 2 3

Действительная структура представляет собой нечто промежуточное, т. е. гибрид (3), для которого структура (1) и (2) являются каноническими формами. Здесь также возможен индуктивный эффект, как это показано в структуре (1, 2), но он гораздо меньше, чем мезомерный эффект, поскольку σ-электроны намного меньше поляризуются и поэтому менее подвижны, чем π-электроны.

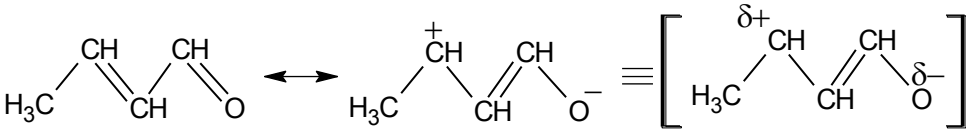
Многие соединения можно адекватно описать структурной формулой, однако для целого ряда других соединений этого недостаточно. Речь идет о соединениях, в которых одна или более связывающих орбиталей принадлежат не только паре атомов, но охватывают три ядра или даже большее число ядер. Такого рода связь называют *делокализованной.* Поэтому используемый, обычно, химиками способ изображения связей между атомами в виде одной, двух или трех черточек, обозначающих участие в этих связях соответственно двух, четырех или шести электронов, совершенно неудовлетворителен. В действительности в образовании некоторых связей участвуют другие и даже дробные числа электронов. Это можно видеть на примере этаноат-аниона (ацетат-анион), в котором, по данным рентгеноструктурного анализа, атомы кислорода неразличимы, а обе углерод-кислородные связи имеют одинаковые межатомные расстояния, т.е. содержат одинаковое число электронов





Эти трудности привели к тому, что молекулы, структуры которых не могут быть описаны в виде одной классической формулы, стали изображать комбинацией двух или большего числа классических структур, так называемых *канонических структур*, связанных стрелками с двумя остриями. Путь, по которому одна из этих структур может переходить в другую, часто указывают с помощью изогнутой стрелки, "хвост" которой показывает, откуда движется электронная пара, а ее острие – куда она движется.

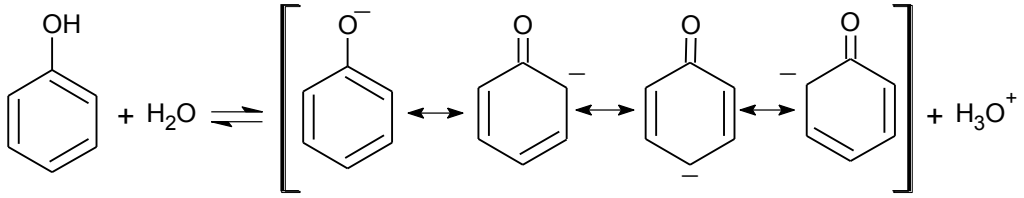
Если группа >C=O сопряжена со связью >C=C<, поляризация может передаваться дальше посредством π-электронов, как, например, для 2-бутеналь:



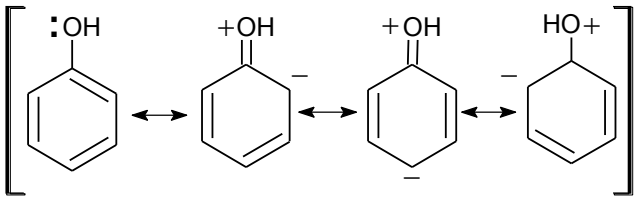
При этом происходит делокализация заряда, что приводит к нехватке электронов на атомах С-3 и С-1, как в простом карбонильном соединении. Различие между такой передачей через сопряженную систему и индуктивным эффектом в насыщенной системе состоит в том, что в данном случае при передаче по цепи эффект ослабляется в гораздо меньшей степени, а полярность соседних атомов углерода чередуется.

Стабилизация вследствие делокализации положительного или отрицательного заряда в ионе с участием его π-орбиталей может явиться основным фактором,

обусловливающим образование соответствующего иона. Например, стабилизация феноксид-иона вследствие делокализации его заряда с участием делокализованных p-орбиталей ароматического кольца в значительной степени ответственна за кислотные свойства фенола:



Внешне сходная делокализация имеет место и в недиссоциированном феноле с участием неподеленной пары электронов атома кислорода:

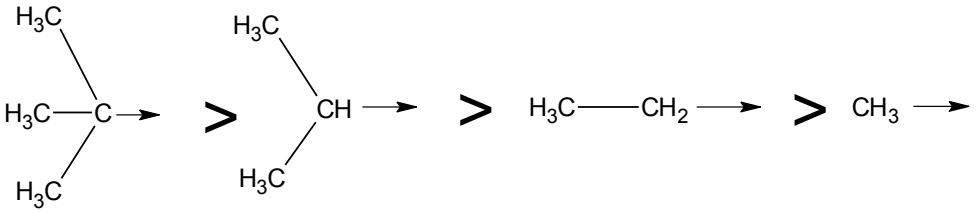


Но в этом случае происходит разделение заряда, вследствие чего такая делокализация будет соответственно менее эффективной, чем при стабилизации феноксид-иона.

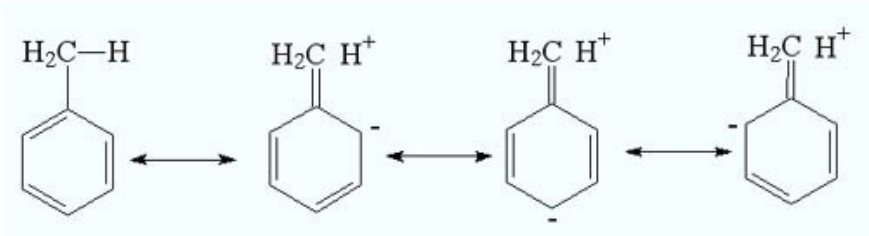
Мезомерные эффекты, подобно индуктивным, вызывают поляризацию молекул в их основных состояниях и поэтому сказываются на физических свойствах соединений. Существенное различие между индуктивными и мезомерными эффектами состоит в том, что если индуктивные эффекты могут действовать как в насыщенных, так и в ненасыщенных соединениях, то мезомерные эффекты могут действовать только в ненасыщенных и, особенно, в сопряженных соединениях. Индуктивные эффекты связаны с электронами (σ-связей, а мезомерные-с электронами π-связей и p-орбиталей. Индуктивные эффекты передаются только на сравнительно короткие расстояния в насыщенной цепи, в то время как мезомерные эффекты могут передаваться от одного конца сравнительно больших молекул к другому при условии наличия сопряжения (т. е. делокализованных π-орбиталей).

§3. Сверхсопряжение (гиперконъюгация)

Индуктивный эффект алкильных групп, как и следовало ожидать, уменьшается в ряду:

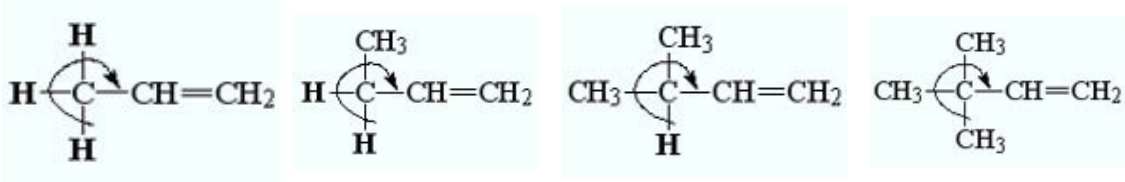


Однако, если алкильные группы связаны с ненасыщенной системой, например с двойной связью или бензольным кольцом, этот порядок нарушается и в случае некоторых сопряженных систем изменяется на обратный. Таким образом, по-видимому, алкильные группы способны при некоторых обстоятельствах вызывать смещение электронов с помощью механизма, отличного от индуктивного эффекта. Это удалось объяснить, расширив понятие сопряжения или мезомерного эффекта и предположив, что делокализация электронов происходит с участием электронов соседних σ-связей:

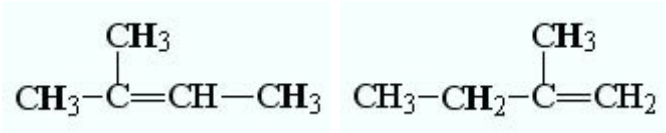


Этот эффект получил название *сверхсопряжения (гиперконъюгации)*, с его помощью удалось объяснить ряд непонятных ранее явлений. Следует подчеркнуть, что в действительности не происходит отщепление протона или, поскольку, если он переместится из первоначального положения, то одно из условий, необходимых для делокализации, будет нарушено.

Обращение ожидаемого (индуктивного) ряда электронодонорных свойств (CH_3 > $MeCH_2$ > Me_2CH > Me_3C) можно объяснить тем, что эффект гиперконъюгации зависит от наличия атомов водорода, связанных с σ-углеродным атомом ненасыщенной системы. Ясно, что эффект гиперконъюгации должен быть максимальным у CH_3-группы и отсутствовать у Me_3C-группы:



Эффект гиперконъюгации был использован для объяснения большей термодинамической устойчивости таких алкенов, у которых двойная связь не является концевой, например в 2-метилбутене-2, по сравнению с изомерными соединениями с концевой двойной связью, например 2-метилбутене-1; в 2-метилбутене-2 имеется девять водородных атомов, способных участвовать в гиперконъюгации, а в 2-метилбутене-1-только пять:



2-метилбутен-2 2-метилбутен-1

В результате этого преимущественно образуются алкены с неконцевой двойной связью в реакциях, в которых возможно также образование соответствующих изомеров с концевой двойной связью, а также наблюдается очень быстрая изомеризация менее стабильного соединения в более стабильное (2-метилбутен-1 в 2-метилбутен-2).

§4. Теории кислот и оснований в органической химии

Существуют два общепринятых способа определения понятий кислота и основание – определения Бренстеда и Льюиса.

Бренстедовская кислотность и основность органических соединений

По Бренстеду *кислоты* – это соединения, способные к отдаче протона, а *основания* – соединения, способные принимать протон.

Любое вещество может рассматриваться как потенциальная кислота, с отщеплением протона превращающаяся в сопряженное данной кислоте основание.

Точно так же любое вещество может рассматриваться и как основание, после присоединения протона превращающееся в сопряженную данному основанию кислоту:

$$AH + B \leftrightarrow A^- + HB^+$$

кислота основание основание кислота

Кислота АН и основание A^-, так же как и HB^+ и В, являются сопряженными кислотно-основными парами.

$$\underset{\text{муравьинаякислота}}{\overset{\text{кислота}}{HCOOH}} \leftrightarrow H^{+} + \underset{\text{формиат анион}}{\overset{\text{основание}}{HCOO^{-}}}$$

Для диссоциации слабых электролитов в разбавленных водных растворах мерой кислотности является положение равновесия в реакции:

$$AH \leftrightarrow H^{+} + A^{-}$$

Константа равновесия (диссоциации) для этой реакции:

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

Эта величина, как правило, много меньше единицы (даже для CH_3COOH $K_a=1{,}76\cdot10^{-5}=10^{-4{,}7}$). Для большего удобства вводят понятие величины pK_a:

$$pK_a = -\lg K_a$$

Чем меньше pK_a, тем больше кислотность соединения по Бренстеду. Например: е метана pK_a= 40, у метанола 16, у воды 14, у фенола 9,8, у уксусной кислоты 4,7, у соляной кислоты меньше 1.

Таблица 1

Значение рK_a некоторых органических соединений

Кислота	рK_a
Хлорная Азотная Соляная Серная Бензолсульфокислота Тринитрометан	<0 Сильные кислоты
Пикриновая	0,4
Трихлоруксусная	0,7
Щавелевая	1,2
Сернистая	1,8
Фосфорная	2,1
Хлоруксусная	2,9
Азотистая	3,3
Бензойная	4,2
Уксусная	4,7
Пиридиний-катион	5,2
Лимонная	5,4
Сероводородная	7,2
Борная	9,2
Аммоний-ион	9,2
Фенол	9,9
Нитрометан	11,0
Этилмеркаптан	12,0
Вода	14,0
Этиловый спирт	18,0
Ацетон	20,0
Анилин	27,0
Аммиак	30,0
Толуол	35,0
Метан	40,0

Основность соединений оценивают по величине pK_a сопряженных с ними кислот. Чем больше pK_a, сопряженной кислоты, тем больше основность.

Например: Для метиламина CH_3NH_2, оценивают pK_a сопряженной с ним кислоты:

$$CH_3NH_3 \leftrightarrow CH_3NH_2 + H^+$$

Для оценки основности иногда используют и величину pK_b:

$$pK_b = pK_{ион} - pK_a \text{ , где } pK_{ион} = 14$$

Например: для уксусной кислоты pK_a = 4,7, значит pK_b = 14 – 4,4 = 9,3 (основность сопряженного основания, т.е. ацетат-иона).

Если изменяется атом, по связи которого с атомом водорода происходит ионизация, то чем больше прочность этой связи, тем меньше должна быть константа диссоциации. Такое соответствие действительно имеет место при сопоставлении кислот HX с атомами X, относящимися к элементам одной и той же группы.

Таблица 2

pK_a некоторых соединений

Связь	O–H	S–H	N–H	P–H
$E_{св}$,кДж/моль	459,8	365,7	349,9	263,3
pK_a	16(H_2O)	7 (H_2S)	35 (NH_3)	27(PH_3)

При сравнении же pK_a, соединений HX, имеющих атомы X, которые относятся к элементам разных групп, но одного и того же периода, видно, что такое рассмотрение является упрощенным, так как природа атома X имеет существенное значение. Элементы одного периода имеют тем большее сродство к электрону, чем больше аффективный заряд ядра, и этот фактор является определяющим. В результате H_2O и H_2S – более сильные кислоты, чем NH_3 и PH_3 соответственно, хотя энергии разрыва связей в первых соединениях больше, чем в последних.

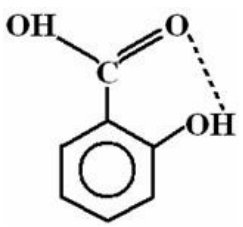
Для определения влияния заместителей на константы диссоциации органических кислот берут серию кислот, в которых остается неизменным скелет молекулы и меняется лишь заместитель. Обычно оценивается влияние заместителей на изменение K_a замещенных кислот по сравнению с K_a незамещенной кислоты (водные растворы, 25°С).

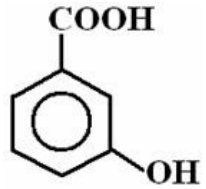
При рассмотрении влияния заместителей можно вначале, не учитывая участия растворителя, проанализировать влияние заместителей на K_a соответственно замещенной кислоты в газовой фазе и, используя представления об электронных эффектах заместителей и о механизме передачи этих эффектов к реакционному центру, представить себе внутреннюю для данной молекулы причину изменения K_a, при смене заместителей.

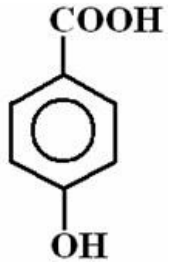
Рассмотрим влияние заместителей на изменение K_a, в серии замещенных уксусных кислот. Большие константы ионизации хлор- и бромуксусной кислот по сравнению с фторуксусной объясняются тем, что в газовой фазе (в отсутствие растворителя) стабилизация аниона осуществляется внутримолекулярно и, чем больше поляризуемость примыкающего к анионному центру остатка (Br > Cl > F), тем стабильнее анион.

Сильное влияние на константы диссоциации может оказывать заместитель, если он способен к непосредственному взаимодействию с карбоксильной группой с образованием псевдоциклических соединений. Одним из таких хорошо изученных взаимодействий является образование водородной связи. Последняя может образовываться в зависимости от природы заместителя либо при участии кислородного атома карбоксильной группы, либо за счет водородного атома той же группы. Первое взаимодействие приводит к увеличению K_a, второе – к уменьшению K_a, по сравнению с соединением, не имеющим заместителя.

Например: Вследствие образования водородной связи K_a салициловой кислоты много больше, чем K_a изомерных ей м- и п-оксибензойных кислот:



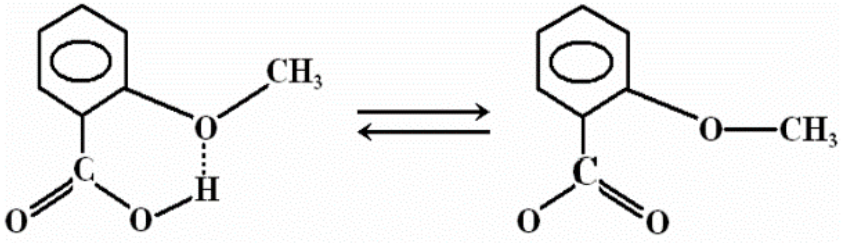




pK_a= 2.98 pK_a= 4.06 pK_a= 4.48

Увеличение константы диссоциации обуславливается большей энергией образования водородной связи в анионе салициловой кислоты, чем в недиссоциированной молекуле. Таким образом, водородная связь больше стабилизирует конечное состояние, чем исходное.

Если образование внутримолекулярной водородной связи происходит при участии водорода карбоксильной группы, как это имеет место в о-метоксибензойной кислоте (I), то, наоборот, стабилизируется исходное состояние и вследствие этого константа диссоциации уменьшается *(pK_a* =4,02); при этом возможно, что наблюдаемое значение *pK_a,* в основном обусловлено существованием в равновесии открытой формы (II):



(I) (II)

Если в молекуле имеется две карбоксильные группы, то кислота характеризуется двумя константами диссоциации K_1 и K_2. K_1 т.е. константа диссоциации молекулы всегда больше, чем константа диссоциации образовавшегося иона.

Например: **COOH** pK_1 **=1,23**
|
COOH pK_2 **=4,19**

Кроме электронного влияния, передаваемого в основном по линии ковалентных связей, заместитель может оказывать влияние на константы ионизации органических кислот при введении объемистых заместителей, особенно на близком расстоянии от карбоксильной группы, так как заместители будут создавать препятствия для сольватации как кислоты, так и в большей степени соответствующего аниона. Это должно дестабилизировать конечное состояние больше, чем исходное. В результате это приводит к снижению константы диссоциации, что и наблюдается в алифатическом ряду при увеличении разветвления цепи.

Спирты диссоциированы в водных растворах значительно меньше, чем кислоты, что связано с меньшей делокализацией отрицательного заряда.

Фенолы диссоциированы на ионы в водном растворе в значительно меньшей степени, но влияние заместителей проявляется сильнее, особенно когда последние являются элекгроноакцепторами и характеризуются большим –М-эффектом. Многие соединения с этих позиций являются амфотерными.

Кислотность и основность по Бренстеду является частным случаем более широкого представления о кислотах и основаниях, данного Льюисом.

В отличие от Бренстеда, положившего в основу характеристики кислотно-основных взаимодействий перенос протона от кислоты к основанию, Льюис предложил оценивать кислотные и основные свойства органических соединений по способности

принимать или предоставлять электронную пару с последующим образованием ковалентной связи.

Атом, принимающий электронную пару, является акцептором, электронов и соединение, имеющее такой атом, функционирует как *кислота.*

Атом, предоставляющий неподеленную электронную пару, является донором электронов и соединение, имеющее такой атом, является *основанием.*

Более общая формулировка Льюиса позволяет рассматривать большое число органических реакций, в которых участвуют кислоты Льюиса – электрофильные реагенты или основания Льюиса – нуклеофильные реагенты с единой позиции кислотно-основных взаимодействий.

В результате взаимодействия кислоты и основания Льюиса на атоме-акцепторе электронов возникает отрицательный заряд, а на атоме-доноре электронов положительный заряд, и образуется либо соединение, содержащее координационную связь, либо комплексы, называемые, в соответствии с механизмом их образования, электронодонорно-акцепторными или просто донорно-акцепторными.

Кислотами Льюиса являются частицы, содержащие низкие по энергии вакантные орбитали (H^+, BF_3, $AlCl_3$ катионы и галогениды переходных металлов Ag^+,$SnCl_4$), а также соединения, содержащие π-связи, сопряженные с заместителями с большим –М-эффектом.

Основаниями Льюиса являются соединения, содержащие атомы с неподеленными электронными парами или π-связи (в том числе ароматические и гетероциклические соединения), донорная способность которых увеличена заместителями, проявляющими +М-эффект.

Кислоты Льюиса ($AlBr_3$, $ZnCl_2$, BF_3) реагируют с основаниями Льюиса (Br^-, Cl^-, R_2O).

Льюисовские кислотность и основность органических соединений могут быть оценены лишь относительно – путем определения энергии взаимодействия различных соединений с одним и тем же стандартным соединением, являющимся соответственно основанием или кислотой Льюиса. Все остальные факторы (в частности, растворитель, температура) должны быть одинаковыми.

Ряд относительности кислот и оснований Льюиса не носит столь универсального характера, как для кислот и оснований Бренстеда. Относительная основность оснований Льюиса может существенно зависеть от того, какая кислота принята за стандарт.

Следует заметить, что кислотность и основность сильно зависят от растворителя. Обычно в растворителе, кислотность которого выше кислотности воды, сила кислот уменьшается, а сила оснований возрастает. В растворителе с более высокой по сравнению с водой основностью сила кислот возрастает, а сила оснований уменьшается.

Льюисовские кислоты и основания согласно Пирсону, могут быть подразделены на два типа: жесткие и мягкие.

Донорные атомы *жестких оснований* характеризуются высокой электроотрицательностью, низкой поляризуемостью, они с трудом теряют свои электроны и поэтому трудно окисляются.

Донорные атомы *мягких оснований* имеют малую электроотрицательность, большую поляризуемость, легко окисляются.

На основании этих характеристик Пирсон предложил следующую *классификацию оснований:*

Таблица 3

Классификация оснований по Пирсону

Жесткие		Пограничные	Мягкие	
H_2O	PO_4^{3-}	$C_6H_5NH_2$	R_2S	CN^-
HO^-	ClO_4^-	C_5H_5N	RCN	CO

CH_3COO^-	Cl^-	N_3^-	R_2S^-	H^+
RO^-	ROH	Br^-	I^-	R^+
R_2O	NH_3		SCN^-	C_2H_4
RNH_2	F^-		R_3P	C_6H_6
N_2H_4				

Жесткие основания легко образуют водородные связи.

Аналогично кислоты Льюиса могут быть подразделены на жесткие и мягкие.

Акцепторные атомы *жестких кислот* обладают большим положительным зарядом, имеют малый объем, низкую поляризуемость, высокую электроотрицательность.

Мягкие кислоты имеют акцепторный атом большего объема с малой электроотрицательностью, высокую поляризуемость.

Самой жесткой кислотой является протон, самые мягкие кислоты – катионы переходных металлов.

На основании этих характеристик Пирсон предложил следующую *классификацию кислот:*

Таблица 4

Классификация кислот по Пирсону

Жесткие	Пограничные	Мягкие
H^+	Zn^{2+}	Cu^{2+}
Li^+	Sn^{2+}	Ag^+
Na^+	$B(CH_3)_3$	Hg^+
K^+	R_3C^+	Pd^{2+}
Mg^{2+}	SO_2	CH_3Hg^+
Ca^{2+}		I_2
Al^{3+}		Br_2
BF_3		ICN
$AlCl_3$		Карбены
		Тринитробензол
R – C = O		Хиноны

Жесткие кислоты более энергично и с образованием более прочных соединений реагируют с жесткими основаниями, а мягкие кислоты – с мягкими (принцип жестких и мягких кислот и оснований – ЖМКО). Это правило было установлено при измерении относительной устойчивости комплексных соединений. Образование более устойчивых комплексов при взаимодействии кислот и оснований одинакового характера было названо «симбиозом».

Относительная мягкость или жесткость кислот и оснований зависит от растворителя. Растворители, хорошо сольватирующие жесткие анионы, т.е. анионы малого размера, уменьшают их активность и делают менее жесткими.

Мягкие основания сольватируются теми же растворителями значительно меньше и вследствие этого различия в жесткости и мягкости растворителей такого типа становятся менее выраженными.

Изложенные представления широко используются в неорганической химии, а также при рассмотрении процессов сольватации. В последнее время теорию ЖМКО стали применять и для интерпретации данных по равновесным органическим процессам.

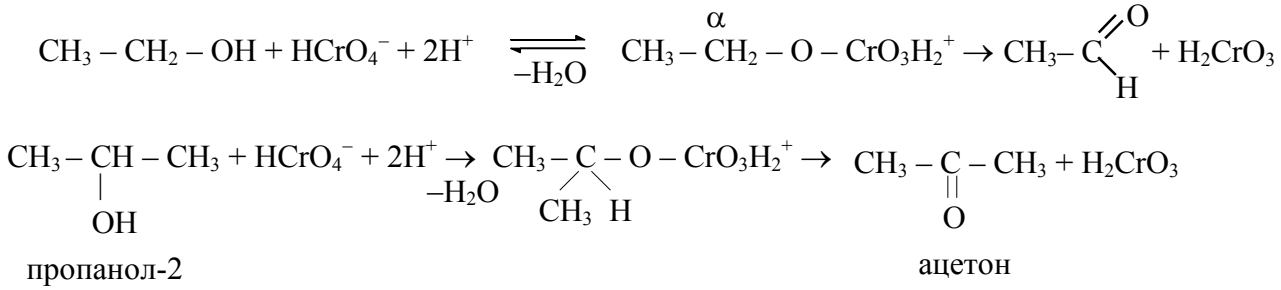
§5. Химические свойства органических кислот и оснований (реакционная способность и качественные реакции)

Химические реакции, характерные для гидроксилсодержащих соединений.

Гидроксилсодержащие соединения имеют в своем составе одну или несколько гидроксильных групп; к ним относятся одно- и многоатомные спирты, фенолы и др.

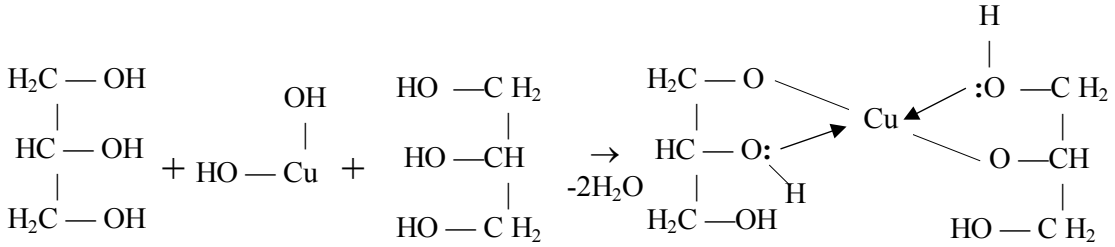
а) Окисление спиртов осуществляется в достаточно жестких условиях (t°, кислая среда): первичные спирты окисляются до альдегидов, вторичные — до кетонов, третичные — не окисляются (в стандартных условиях)

$$2K_2Cr_2O_7 + 2H_2SO_4 + H_2O \rightarrow 2K_2SO_4 + 2H_2CrO_4 + H_2Cr_2O_7$$

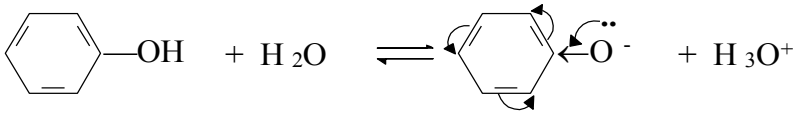


пропанол-2 ацетон

б) Качественная реакция на многоатомные спирты (глицерин) связана с тем, что в растворе многоатомного спирта диссоциирует, как правило, одна гидроксильная группа, а остальные недиссоциированные гидроксильные группы увеличивают стабильность аниона многоатомного спирта. В связи с этим атом водорода в -OH-кислотном центре многоатомного спирта способен замещаться на атом меди при взаимодействии с гидроксидом меди (II), давая растворимый окрашенный комплекс.



в) Кислотность фенолов значительно выше, чем у спиртов, т. к. стабильность аниона значительно повышается за счет делокализации отрицательного заряда по системе сопряженных связей ароматического ядра.



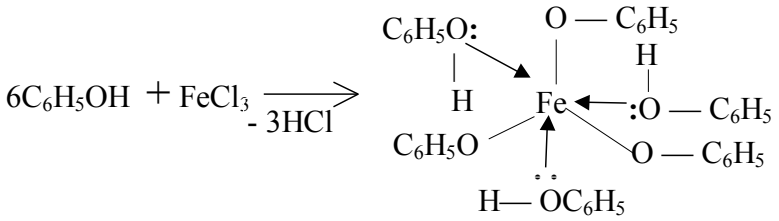
Фенол, являясь более сильной кислотой, чем алифатические спирты (этанол, в частности), но слабее минеральных кислот, способен реагировать с гидроксидом натрия, образуя растворимый в воде фенолят натрия.

$$C_6H_5OH + NaOH \rightarrow C_6H_5ONa + H_2O$$

Но при добавлении разбавленной H_2SO_4 вновь выделяется фенол (образуется эмульсия).

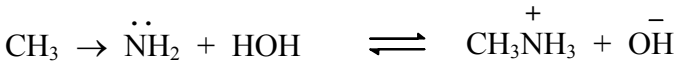
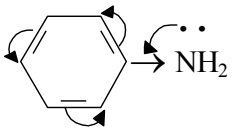
$$C_6H_5ONa + H_2SO_4 \rightarrow C_6H_5OH + NaHSO_4$$

г) Качественная реакция на фенол — качественная реакция на гидроксил, связанный с ненасыщенным атомом углерода обусловлена тем, что водород в ОН-кислотном центре фенола способен замещаться на атом железа, так как фенолы — более сильные кислоты, чем спирты. Соответствующий феноксид — анион стабилизируется за счет р-π-π-π-сопряжения. При образовании фенолята железа d-орбитали иона Fe3+ вступают в сопряжение с системой сопряжения в феноксид-анионе, что приводит к удлинению системы сопряжения, в результате соединение становится окрашенным, т. к. поглощает свет в видимой области



Химические реакции аминопроизводных алифатического и ароматического рядов.

Алифатические радикалы, обладая положительным индуктивным эффектом +I, увеличивают электронную плотность на атоме азота и, соответственно, способность аминогруппы связывать протон (H+), поэтому алифатические амины более сильные основания, чем аммиак NH3.



В ароматических аминах, в анилине, в частности, неподеленная электронная пара атома азота находится в сопряжении с π-электронной системой ароматического ядра, она менее доступна для образования связи с протоном, поэтому анилин — более слабое основание, чем аммиак и, тем более, чем алифатический амин — метиламин.