

# Теоретические основы органической ХИМИИ

## Принцип ЖМКО

Лекция 14  
(электронно-лекционный курс)

Проф. Бородкин Г.И.

# Кислотные и основные свойства органических соединений

**Бренстед:**

Кислота – соединение, способное отдавать протон, основание – принимать протон

**Льюис:**

Кислота – соединение, способное принимать пару электронов, основание – отдавать пару электронов

# Концепция Пирсона

Химические соединения

Кислоты Льюиса

жестк

ое

мягко

е

Основания  
Льюиса

жестк

ое

мягко

е

# Ralph Pearson

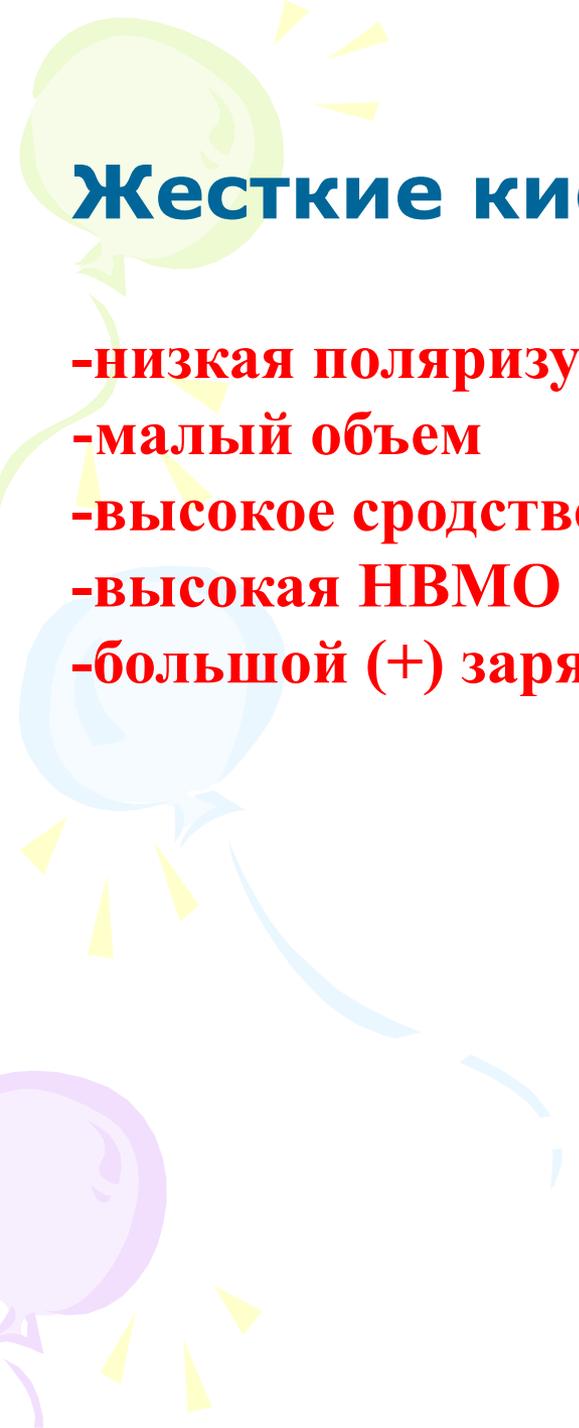
- 1919, Chicago
- 1946, Ph.D, [Northwestern University](#)
- 1946-1976, [University of California at Santa Barbara](#)
- 1963г., концепция ЖМКО
- 1974, [National Academy of Science](#)
- 1983 г., абсолютная жесткость (R. Parr)

Peter C. Ford, Coordination Chemistry Reviews v.187, p.2-15 (1999)  
"Interview with Ralph G. Pearson"

# Концепция Пирсона

**Жесткие кислоты более легко и с образованием более прочных связей реагируют с жесткими основаниями, а мягкие кислоты - с мягкими основаниями**





## Жесткие кислоты

- низкая поляризуемость
- малый объем
- высокое сродство к (e)
- высокая НВМО
- большой (+) заряд

## Жесткие основания

- низкая поляризуемость
- малый объем
- высокий потенциал  $I_p$
- низкая ВЗМО
- малый (-) заряд

## Мягкие кислоты

- высокая поляризуемость
- большой объем
- низкая НВМО
- малое сродство к (e)
- малый (+) заряд

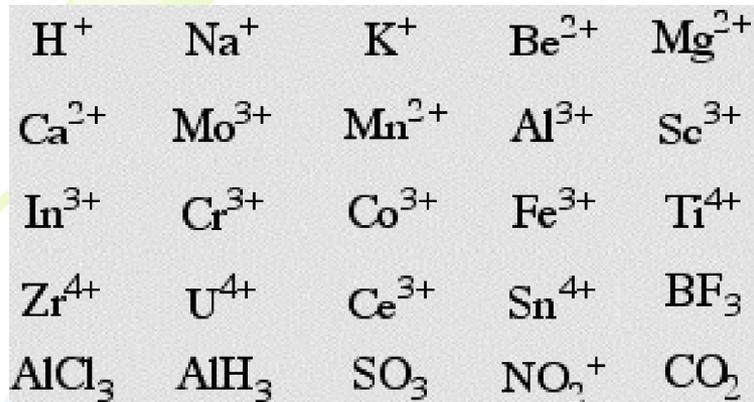
## Мягкие основания

- высокая поляризуемость
- большой объем
- высокая ВЗМО
- малый  $I_p$
- большой (-) заряд

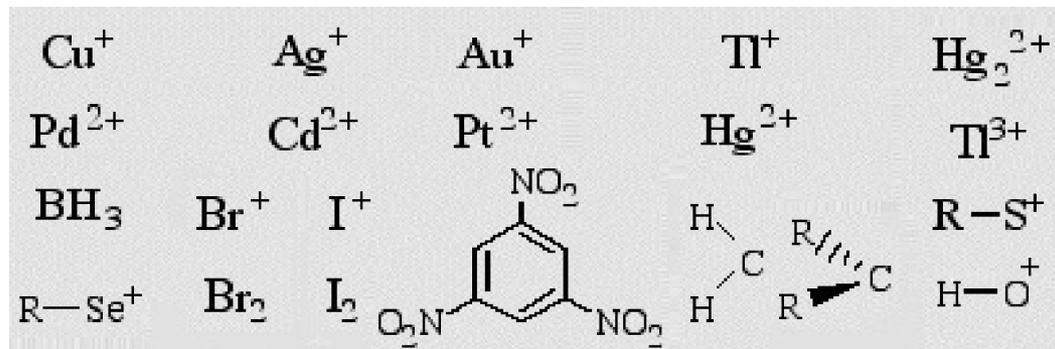
**Поляризуемость мягких кислот и оснований:**

в большом атоме (или ионе с малым эффективным зарядом ядра) относительно легко «искажается» электронное облако (частица поляризуется)

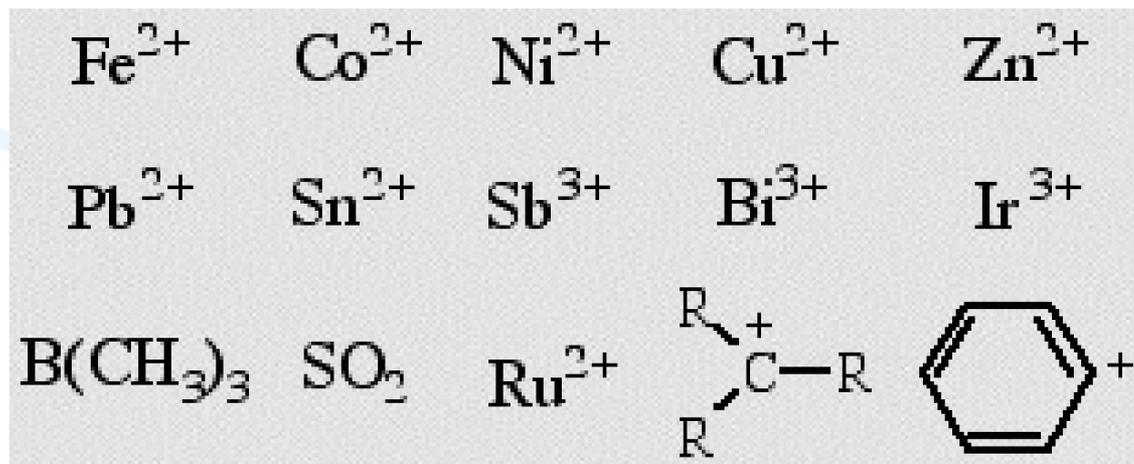
## Жесткие кислоты



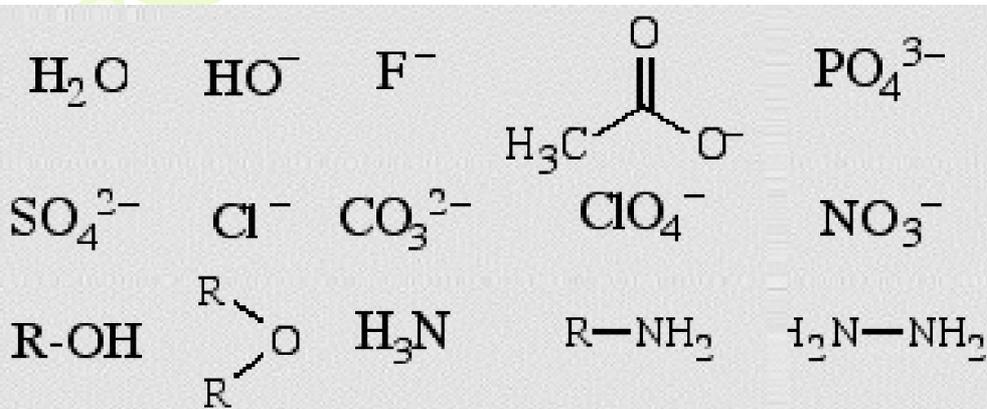
## Мягкие кислоты



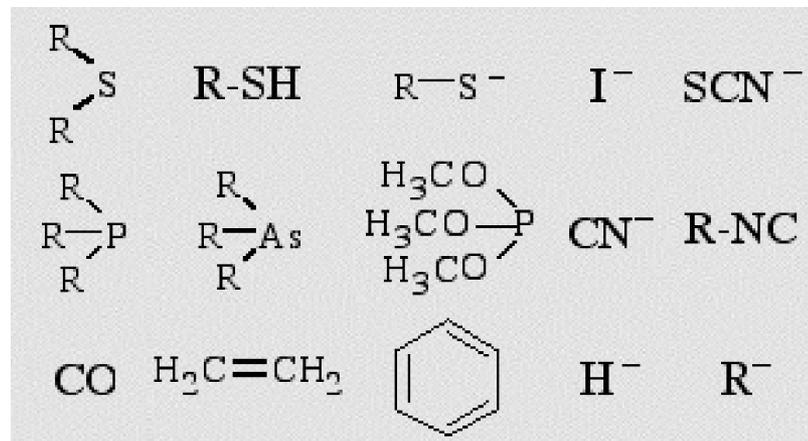
## Пограничные кислоты



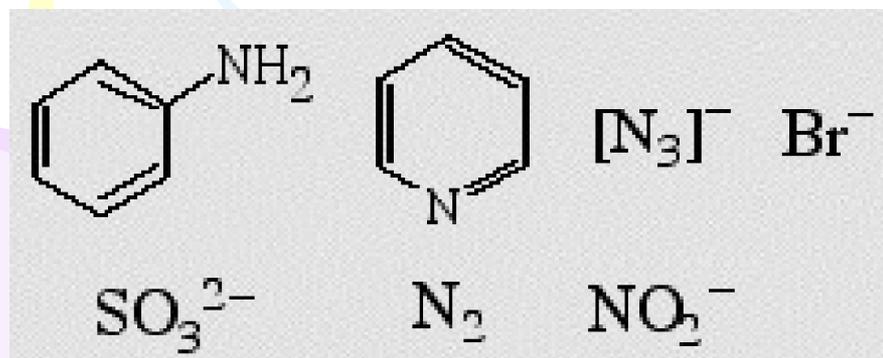
## Жесткие основания



## Мягкие основания



## Пограничные основания

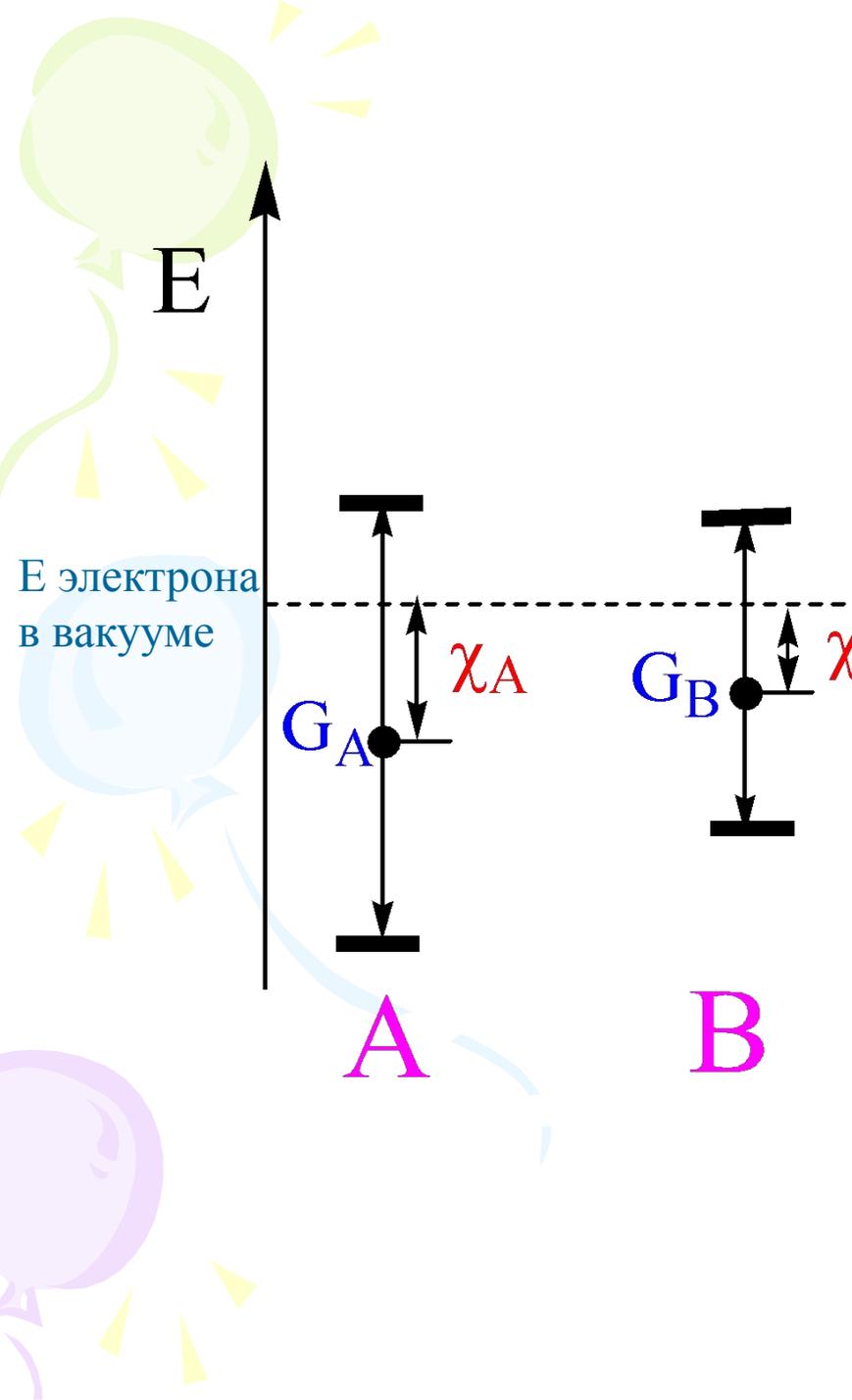


**Жесткость =**  
 $\eta = 1/2(\text{I}p - \text{EA})$

**Мягкость =**  
 $S = 1/\eta \sim 2(\text{I}p - \text{EA})$

# Жесткость атомов или групп

Атом	$\eta$	Катион	$\eta$	Анион	$\eta$
H	6.4	H <sup>+</sup>		H <sup>-</sup>	6.8
Li	2.4	Li <sup>+</sup>	35.1	F <sup>-</sup>	7.0
C	5.0	Mg <sup>+</sup>	32.5	Cl <sup>-</sup>	4.7
N	7.3	Na <sup>+</sup>	21.1	Br <sup>-</sup>	4.2
O	6.1	Ca <sup>++</sup>	19.7	I <sup>-</sup>	3.7
F	7.0	Al <sup>3+</sup>	45.8	Me <sup>-</sup>	4.0
Na	2.3	Cu <sup>+</sup>	6.3	NH <sub>2</sub> <sup>-</sup>	5.3
Si	3.4	Cu <sup>2+</sup>	8.3	OH <sup>-</sup>	5.6
P	4.9	Fe <sup>2+</sup>	7.3	SH <sup>-</sup>	4.1
S	4.1	Fe <sup>3+</sup>	13.1	CN <sup>-</sup>	5.3



Абсолютная жесткость:

$$G = -[E_{\text{ВЗМО}} - E_{\text{НСМО}}]$$

Абсолютная электроотрицательность:

$$\chi = -\frac{[E_{\text{ВЗМО}} + E_{\text{НСМО}}]}{2}$$

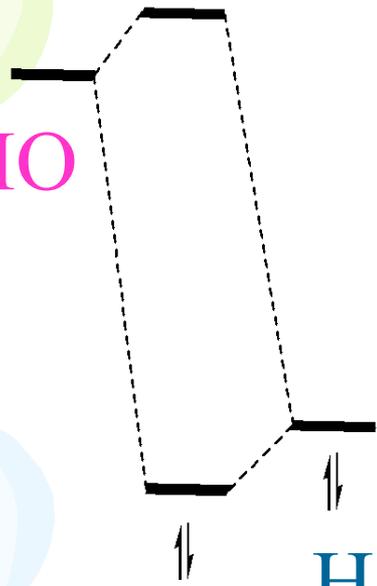
Степень переноса заряда:

$$\Delta N = \frac{\chi_A - \chi_B}{G_A - G_B}$$

← Движущая сила переноса заряда  
← Сопротивление переносу заряда через валентные оболочки

# Зарядовый контроль

ВВМО



НЗМО

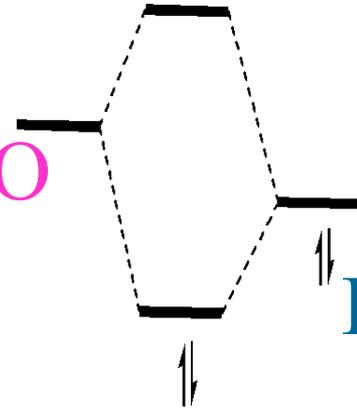
Ж кислота

Ж основание

$$\Delta E = \frac{q_D q_A}{r D_\epsilon}$$

# Орбитальный контроль

НВМО



ВЗМО

М кислота

М основание

$$\Delta E = \frac{2 \sum \sum (c_B c_A \beta)^2}{E_A - E_B}$$

# Подход Клопмана

## Кислоты

$$E_n^* = -(3I_p + EA)/4 + \frac{14.39(q-0.5x)x}{R_{\text{ион}} + 0.82} (1 - 1/\epsilon)$$

## Основания

$$E_m^* = -(I_p + 3EA)/4 + \frac{14.39(q+0.5)}{R_{\text{ион}}} (1 - 1/\epsilon)$$

$I_p$  - потенциал ионизации

$EA$  – сродство к электрону

$q$  – первоначальный заряд иона

$\epsilon$  – диэлектрическая проницаемость

$x$  – параметр, учитывающий изменение величины иона при окислении

$$x = q - (q-1) \sqrt{0.75}$$

# Орбитальные электроотрицательности КИСЛОТ В ВОДЕ

(эВ)	$I_p$	EA	$E_{\text{орбит.}}$	$r+0.82$	$E_{\text{десольв.}}$	$E_n^*$
$Al^{3+}$	28.4	18.8	26.0	1.33	32.0	6.0
$Ti^{4+}$	43.2	28.1	39.5	1.50	43.8	4.4
$Mg^{2+}$	15.0	7.6	13.2	1.48	15.6	2.4
$Fe^{3+}$	30.6	16	27.0	1.46	29.2	2.2
$H^+$	13.6	0.8	10.4	-	10.8	0.4
$Cu^+$	7.7	2.0	14.9	1.8	12.9	-2.4
$Ag^+$	7.6	2.2	6.2	2.08	3.4	-2.8
$Hg^{2+}$	18.8	10.4	16.7	1.92	12.0	-4.6

# Орбитальные электроотрицательности оснований в воде (эВ)

	$I_p$	$E_A$	$E_{\text{орбит.}}$	$R$	$E_{\text{десольв.}}$	$E_m^*$
$F^-$	17.4	3.5	7.0	1.36	5.2	-12.2
$H_2O$	25.4	12.6	15.8	(1.4)	(-5.1)	(-10.7)
$OH^-$	13.1	2.8	5.4	1.40	5.1	-10.4
$Cl^-$	13.0	3.7	6.0	1.81	3.9	-9.9
$Br^-$	11.8	3.5	5.6	1.95	3.6	-9.2
$CN^-$	14.6	3.2	6.0	2.60	2.7	-8.8
$I^-$	10.4	3.2	5.0	2.2	3.3	-8.3
$H^-$	13.6	0.7	4.0	2.1	3.4	-7.4

# Уравнение Эдварса (1954 г.)

$$\lg K/K_0 = aP + bN$$

$K$  – константа равновесия реакции  
основания  $B$  с кислотой  $A$

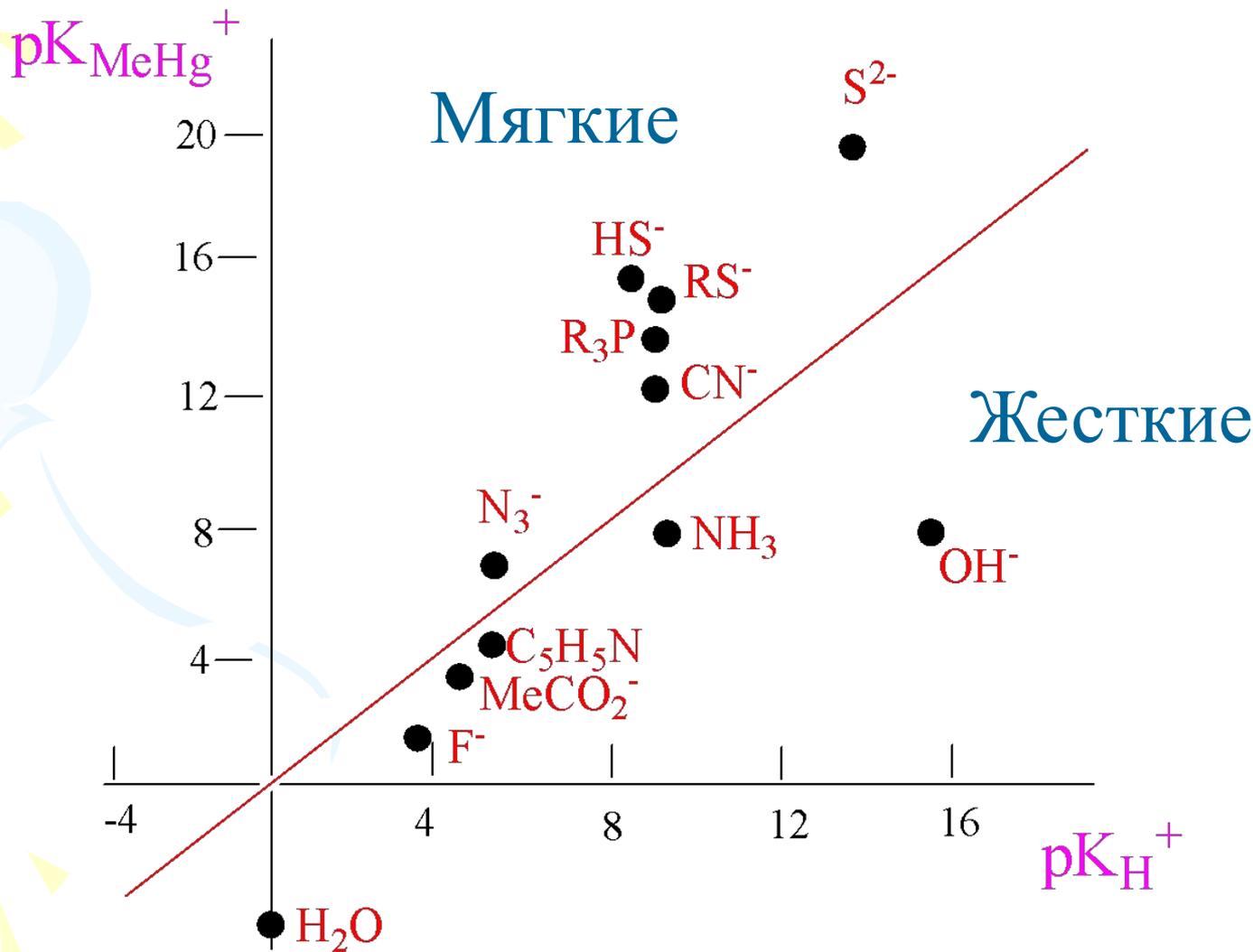
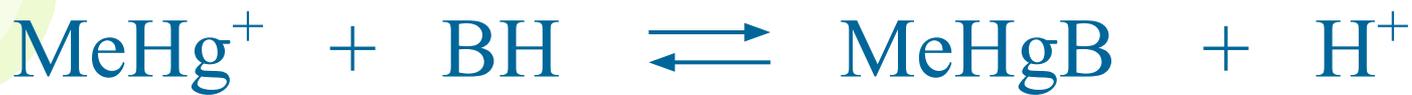
$K_0$  – константа равновесия  $H_2O$  с кислотой  $A$

$P$  – поляризуемость

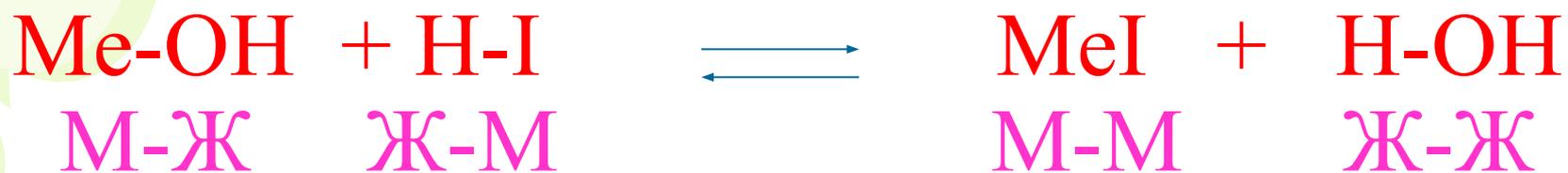
$N$  – относительная протонная  
основность основания  $B$

$a, b$  - const

# Подход Яцимирского (химическая шкала)



1. В газовой фазе:



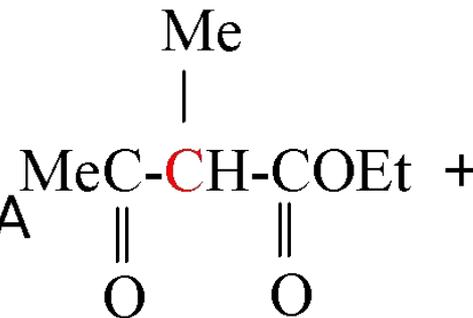
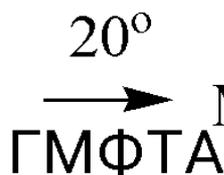
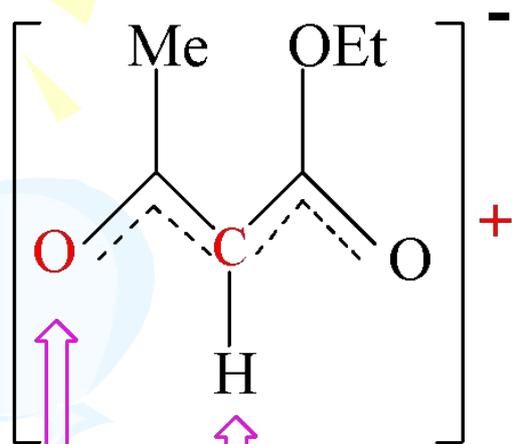
$$K_p = \frac{[\text{H}_2\text{O}] [\text{MeI}]}{[\text{HI}] [\text{MeOH}]} \quad K_p > 10^9$$

2. Симбиоз

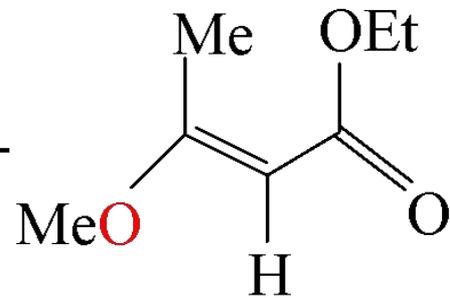
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{F}]^{2+}$  более стабилен, чем  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{I}]^{2+}$

$[\text{Co}(\text{CN})_5\text{I}]^{2+}$  более стабилен, чем  $[\text{Co}(\text{CN})_5\text{F}]^{2+}$

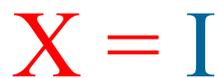
### 3. Алкилирование енолят-ионов



C-изомер



O-изомер



97%

3%



3%

97%

жесткий

мягкий