

THE CONCEPT OF ACID AND BASE IN ORGANIC CHEMISTRY

V. V. MOSKVA

Conception of acid and base as one of the most fundamental question of chemistry is considered from the modern standpoint. The influence of structure on acid-basic properties of organic compounds and the concept of hard-soft acids and bases are discussed.

С современных позиций рассмотрен один из наиболее фундаментальных вопросов химии – понятие кислоты и основания. Обсуждаются влияние структуры на кислотно-основные свойства органических соединений и концепция жестких и мягких кислот и оснований.

ПОНЯТИЕ КИСЛОТЫ И ОСНОВАНИЯ В ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

В. В. МОСКВА

Казанский государственный технологический университет

ВВЕДЕНИЕ

Множество реакций органической химии может быть рассмотрено с позиций кислотно-основных взаимодействий. Такие вопросы, как трактовка механизмов реакций, кислотный и основной катализ, влияние различных факторов на ход процесса, в основном базируются на учете кислотно-основных взаимодействий. Эти вопросы относятся к числу фундаментальных, и важно на начальном этапе химического образования, еще в рамках школьной программы, привить учащимся четкие представления об их роли в понимании химии. Овладеть оценкой кислотно-основных взаимодействий – это значит понять сущность химической реакции и возможность управлять ею.

Рассмотрим кратко эволюцию взглядов на природу кислот и оснований. Термины “кислоты” и “основания” сформировались еще в XVII веке, однако их содержание неоднократно пересматривалось и уточнялось. Лишь в конце прошлого века после появления теории электролитической диссоциации (Аррениус, 1887 год) сформировалась первая научная ионная теория кислот и оснований (Оствальд, Аррениус, 1890 год). Согласно этой теории, кислоты – это водородсодержащие соединения, способные при электролитической диссоциации выступать в роли источника протонов (ионов H^+), а основания рассматривались как источник ионов гидроксила (OH^-).

Важной вехой в развитии взглядов на кислоты и основания явилось сформулированное А. Ганчем в 1917–1927 годах понятие об амфотерности – способности некоторых соединений проявлять как кислотные, так и основные свойства в зависимости от условий и природы реагентов, участвующих в кислотно-основном взаимодействии. И, как оказалось позже, таких соединений (проявляющих амфотерность) подавляющее большинство. В зависимости от природы партнера по взаимодействию явная кислота может выступать в роли основания, и наоборот.

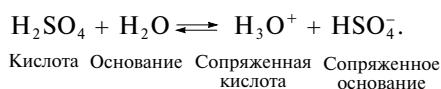
Доминирующие в настоящее время протонная (И. Бренстед и Т. Лоури) и электронная (Г. Льюис) теории кислот и оснований были предложены одновременно в 1923 году. Сущность этих теорий будет рассмотрена в отдельных разделах статьи.

Несмотря на то что была предпринята попытка (М. Усанович) объединить электронную и протонную теории, до настоящего времени они господствуют в органической химии как бы раздельно, взаимно дополняя друг друга. Существуют два общепринятых определения понятий кислоты и основания — определения Бренстеда и Льюиса.

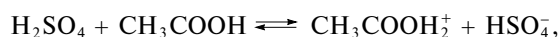
КИСЛОТНОСТЬ И ОСНОВНОСТЬ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ПО БРЕНСТЕДУ–ЛОУРИ

По Бренстеду–Лоури, кислоты представляют собой вещества, способные отдавать протон, а основания — вещества, присоединяющие протон. Такой подход известен как бренстедовская кислотность и основность органических соединений или протонная теория кислот и оснований (протолитическая теория): кислота \rightleftharpoons протон + основание.

Процесс отрыва протона и его присоединение другим партнером по взаимодействию проиллюстрируем простейшим примером. Рассмотрим химизм процесса растворения серной кислоты в воде. Серная кислота отдает протон основанию, роль которого выполняет вода, при этом образуются новая кислота (ион гидроксония H_3O^+) и новое основание (бисульфат-анион HSO_4^-). Последние еще называются соответственно сопряженной кислотой и сопряженным основанием. С переходом протона взаимодействующие соединения поменялись ролями — серная кислота превратилась в сопряженное основание HSO_4^- , а вода (основание) — в сопряженную кислоту H_3O^+ :



При смешении серной и уксусной кислот последняя играет роль основания. Образующаяся протонированная уксусная кислота и бисульфат-анион соответственно являются сопряженными кислотой и основанием:

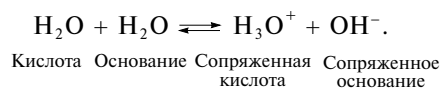


то есть, по Бренстеду–Лоури, кислотно-основное взаимодействие рассматривается как процесс передачи протона. Приведенные примеры показывают, что не может быть абсолютного деления веществ на кислоты и основания. Такое деление носит относительный характер. Вещества, потенциально способные быть кислотами, становятся таковыми только в присутствии основания, и наоборот.

Несмотря на относительный характер, деление веществ на кислоты и основания существует, и в основу такого деления положены кислотно-основные

взаимодействия в воде¹. То есть вода принята за своеобразный стандарт для оценки кислотно-основных свойств веществ — стандарт нейтральной среды. Если в аналогичных условиях рассматриваемое вещество способно отдавать водород в виде протона легче, чем вода, то его следует отнести к группе кислот. Если вещество по способности присоединять (связывать) протон превосходит воду — это основание (основность выше, чем у воды). Отнесение веществ к кислотам или основаниям не мешает рассматривать их кислотно-основные свойства во всем диапазоне кислотно-основных взаимодействий, то есть кислоту в роли основания и наоборот.

Почему все-таки воде досталась роль своеобразного стандарта в делении веществ на кислоты и основания? Вода — одно из самых распространенных на Земле соединений. Ее кислотно-основные свойства определяют естественный фон (атмосфера, почва, моря и океаны). Вода хорошо растворяет многие полярные и диссоциирующие на ионы вещества. По физическим характеристикам вода хорошо сольватирует² как недиссоциированные молекулы, так и свободные ионы. Кроме того, молекулы воды способны к автопротолизу — передаче протона между молекулами одного и того же вещества:



Кислотность соединений количественно оценивается долей ионизированной формы вещества в растворе (воде) или константой равновесия (K_a) реакции переноса протона от кислоты к воде как основанию. Так, для уксусной кислоты (вода взята в значительном избытке, и ее концентрация практически не меняется) константа кислотности K_a (где a — начальная буква от англ. acid — кислота) выводится из выражения

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

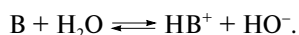
Чем больше K_a (соответственно чем выше доля ионизированной формы вещества), тем сильнее кислота. Для уксусной кислоты K_a равна $1,75 \cdot 10^{-5}$. Такими очень малыми величинами неудобно пользоваться, поэтому используют отрицательный логарифм $-\lg K_a = pK_a$. Для уксусной кислоты значение

¹ Природа растворителя может существенно повлиять на состояние кислотно-основного взаимодействия. Однако автор не имеет возможности уделить внимание этим вопросам.

² Сольватация — образование дробных донорно-акцепторных связей между молекулами растворенного вещества и растворителя, способствующих стабилизации растворенных частиц.

$pK_a = 4,75$. Надо иметь в виду, что, чем меньше величина pK_a , тем сильнее кислота.

При растворении в воде оснований В вода выполняет роль кислоты. В результате переноса протона от воды к основанию образуются сопряженная кислота HB^+ и сопряженное основание HO^- :



Константа основности K_b (b – начальная буква от англ. basic – основной) основания В в воде определяется выражением

$$K_b = \frac{[HB^+][HO^-]}{[B]}.$$

В рассмотренных примерах кислотно-основных взаимодействий образуются сопряженные кислотно-основные пары. Между силой кислоты и сопряженного с ней основания существует следующая зависимость: чем слабее кислота, тем больше сила сопряженного с ней основания, и наоборот. Так, вода как слабая кислота и слабое основание, теряя или присоединяя протон, превращается в сопряженное сильное основание (HO^-) или сопряженную сильную кислоту (H_3O^+). Кислотно-основные равновесия смещены в направлении образования более слабой кислоты и более слабого основания. Поэтому в схеме автопротолиза воды равновесие практически полностью смещено в сторону неионизированной формы. Если расположить кислоты в порядке уменьшения их силы, то сила соответствующих (сопряженных) оснований будет изменяться в обратном порядке:

сила кислот: $H_2SO_4 > H_3O^+ > NH_4^+ > H_2O$,

Cl

сила оснований: $HSO_4^- < H_2O < NH_3 < HO^-$.

Cl

Основность соединений оценивают по величине pK_a сопряженных с ними кислот. Чем больше величина pK_a сопряженной кислоты, тем больше основность соединения. Для этих же целей можно воспользоваться известной зависимостью: произведение константы кислотности кислоты и константы основности сопряженного с ней основания в любом растворителе равно константе автопротолиза этого растворителя: $pK_a + pK_b = pK_{авто}$, тогда $pK_b = pK_{авто} - pK_a$. Подставляя известные значения $pK_{авто} = 14$, pK_a уксусной кислоты равно 4,75, определяем pK_b – основность сопряженного основания (ацетат-иона CH_3COO^-): $14 - 4,75 = 9,25$. В табл. 1 приведены pK_a для различных типов бренстедовских кислот.

Для удобства оценки кислотности растворов или смесей введено выражение рН (водородный показатель, $pH = -\lg[H^+]$). Для нейтральной среды (дистиллированная вода) значение рН равно 7. Увеличение значения рН с 7 до 14 характеризует увеличение основности среды. Область рН от 7 до 1 характерна для кислотной среды, и чем меньше значение рН, тем выше кислотность. Количественно кислотность и основность определяются методами аналитической химии. Значение рН можно определить экспресс-методами с помощью специальных индикаторов.

Согласно Бренстеду–Лоури, для того чтобы быть кислотой, соединение должно иметь водород. За редким исключением почти все органические соединения отвечают этому условию. Поэтому все они являются потенциальными бренстедовскими кислотами. А вот сила этих кислот определяется конкретной структурой соединений. Степень кислотности определяется главным образом характером атома, с которым связан водород. Элемент и связанный с ним атом водорода называют кислотным центром. Кислотность соединения будет определяться как характером связи в кислотном центре (элемент–водород) (статический фактор), так и способностью атома удерживать электронную пару после ухода иона водорода (динамический фактор). Способность удерживать электронную пару зависит от различных факторов, в том числе от электроотрицательности атомов и их размера. Таким образом, в периодах таблицы Менделеева кислотность возрастает с увеличением электроотрицательности.

Кислотность: $H - CH_3 < H - NH_2 < H - OH < H - F$,
 $H - SH < H - Cl$.

В группах кислотность возрастает с увеличением размеров атома.

Кислотность: $H - F < H - Cl < H - Br < H - J$,
 $H - OH < H - SH < H - SeH$.

Проанализировав количественные характеристики (pK_a) указанных кислот (табл. 1), убеждаемся в достоверности приведенных рядов. Рост электроотрицательности атома в кислотном центре или его поляризуемости² (с увеличением размеров атома) способствует делокализации отрицательного

¹ Количественная характеристика способности атомов поляризовать образуемые ими ковалентные связи. В органической химии пользуются рядом относительных электроотрицательностей: $F > O > Cl, N > Br > C > H$ (шкала Полинга).

² Поляризуемость (атома) – способность внешнего электронного облака атома претерпевать деформацию. Большей поляризуемостью обладают атомы, размер которых больше, так как в этом случае внешние электроны находятся на большем расстоянии от положительно заряженного ядра.

Таблица 1. Значения pK_a для различных типов бренстедовских кислот в воде

Кислота	Сопряженное основание	pK_a	Кислота	Сопряженное основание	pK_a
Неорганические кислоты			Органические кислоты		
Сильные кислоты			ОН-кислоты		
HJ	J ⁻	-11	ROH	RO ⁻	16–18
HBr	Br ⁻	-9	ArOH	ArO ⁻	8–11
HCl	Cl ⁻	-7	HCOOH	HCOO ⁻	3,7
H ₂ SO ₄	HSO ₄ ⁻	-9	CH ₃ COOH	CH ₃ COO ⁻	4,7
Слабые кислоты			RCOOH	RCOO ⁻	4,7–4,9
H ₃ PO ₄	H ₂ PO ₄ ⁻	2,1	ArCOOH	ArCOO ⁻	3,5–4,5
HF	F ⁻	3,4	ClCH ₂ COOH	ClCH ₂ COO ⁻	2,8
H ₂ S	HS ⁻	7,0	Cl ₂ CHCOOH	Cl ₂ CHCOO ⁻	1,3
H ₂ CO ₃	HCO ₃ ⁻	6,4	Cl ₃ CCOOH	Cl ₃ CCOO ⁻	0,6
H ₂ O	HO ⁻	15,7	NH-кислоты		
Органические кислоты			NH ₃	NH ₂ ⁻	30
SH-кислоты			C ₆ H ₅ NH ₂	C ₆ H ₅ NH ⁻	27
RSH	RS ⁻	10–11	СН-кислоты		
C ₆ H ₅ SH	C ₆ H ₅ S ⁻	6,5	CH ₃ NO ₂	O ₂ NCH ₂ ⁻	11
CH ₃ C(O)SH	CH ₃ C(O)S ⁻	3,4	Cl ₃ CH	Cl ₃ C ⁻	15,7
			CH ₃ COCH ₃	CH ₃ COCH ₂ ⁻	20
			HC≡CH	CH≡C ⁻	25
			C ₆ H ₅ CH ₃	C ₆ H ₅ CH ₂ ⁻	35
			CH ₄	CH ₃ ⁻	40

заряда, образующегося после отрыва водорода в виде протона, что приводит к повышению кислотности.

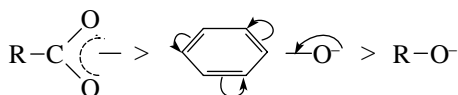
Наибольшую кислотность иодистоводородной кислоты в ряду галогеноводородных кислот можно связать с высокой поляризуемостью иодид-аниона по сравнению с другими галогенид-ионами, хотя электроотрицательность изменяется в обратном порядке. По природе кислотного центра большинство бренстедовских кислот может быть представлено четырьмя типами: ОН-кислоты (карбоновые кислоты, фенолы, спирты), SH-кислоты (тиолы), NH-кислоты (амины, амиды, имиды), СН-кислоты (углеводороды и их производные).

В соответствии с приведенной выше оценкой роли природы атома в кислотном центре можно было бы ожидать, что кислотность будет снижаться при переходе от SH- к ОН-, NH- и СН-кислотам. Если примыкающие к кислотным центрам радикалы одинаковы или близки по природе (например, алкильные группы), то такая закономерность действительно соблюдается. Если с кислотными центрами связаны разные по природе заместители, то однозначную оценку кислотности соединений разных типов сделать трудно. Влияние примыкающего

к кислотному центру радикала может стать более существенным, чем природа центрального атома в кислотном центре. Например, нитрометан (СН-кислота) по кислотности находится на уровне тиолов (SH-кислоты) и превосходит ряд ОН- и NH-кислот (см. табл. 1).

Относительную кислотность соединений, в том числе относящихся к кислотам различного типа, можно определить пользуясь известным правилом: более сильные кислоты вытесняют более слабые из их солей. Так, для определения относительной кислотности воды, аммиака и ацетилена (соответственно ОН-, NH- и СН-кислоты) можно использовать тот факт, что ацетилен разрушает амид натрия с образованием ацетиленида, а последний разлагается водой. Таким образом, ацетилен по кислотности находится между водой и аммиаком: H₂O > HC≡CH > NH₃, что согласуется с данными табл. 1. Общим подходом к оценке тех или иных свойств органических веществ является бутлеровский тезис: структура определяет свойства. Структура предопределяет взаимное влияние атомов в молекулах, что в конечном итоге реализуется в конкретных свойствах.

Рассмотрим несколько примеров, как структура (природа радикала у кислотного центра) влияет на кислотность органических соединений. Известно, что в ряду ОН-кислот кислотные свойства убывают в следующем порядке: карбоновые кислоты > фенолы > спирты. В этом ряду радикалами у кислотных центров соответственно являются ацил с ярко выраженным акцепторным характером, арил, относящийся к акцепторным заместителям, но уступающий ацилам, и алкил, характеризующийся хотя и слабым, но электронодонорным эффектом. Указанные радикалы до разрыва связи О–Н будут различным образом влиять на ее поляризацию: чем выше акцепторность радикала, тем выше полярность связи (статический фактор). Однако более существенное влияние заместителей будет проявляться после разрыва О–Н-связи: чем выше степень делокализации заряда аниона, тем выше его устойчивость (динамический фактор). А чем стабильнее частица (в нашем случае кислородцентрированный анион), тем ниже энергетические барьеры на пути ее образования. В рассматриваемых примерах устойчивость анионов будет уменьшаться в следующем порядке: ацилат-анион > феноксид-анион > алкоксид-анион:

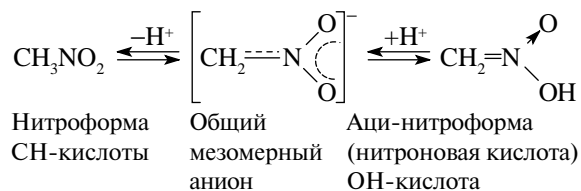


В первом случае делокализация заряда достигается за счет его распределения между двумя эквивалентными атомами кислорода. В феноксид-анионе делокализация заряда достигается за счет сопряжения электронных пар атома кислорода с π-системой ароматического ядра, в результате чего часть электронной плотности с атома кислорода переносится на ароматическое ядро (отрицательный заряд на атоме кислорода снижается). Высокая степень локализации заряда на атоме кислорода в алкоксид-анионе делает его наименее стабильным и соответственно наиболее трудно образующимся.

Легко понять, что введение в радикал у кислотного центра электроноакцепторных заместителей будет способствовать повышению кислотности всех типов кислот. Особенно резкое повышение кислотности СН-кислот наступает в случае, если введение такого заместителя придает соединению возможность существовать в нескольких таутомерных¹ формах. Сравните кислотность двух СН-кислот: хлороформа и нитрометана (см. табл. 1). Из таблицы видно, что кислотность последнего почти на пять порядков выше. Столь значительная разница в кислотности двух указанных соединений обуслов-

¹ Таутометрия — явление, заключающееся в возникновении подвижного равновесия между взаимопревращающимися структурными изомерами. Динамическое равновесие, осуществляемое за счет миграции протона, называется прототропной таутомерией.

лена тем, что нитрометан может существовать в двух таутомерных формах с общим мезомерным² анионом.



Аналогичный подход можно использовать для объяснения подвижности α-водородных атомов в карбонильных соединениях.

Кратко остановимся на влиянии электронных факторов на основность органических соединений. В качестве оснований могут выступать анионы или нейтральные молекулы, содержащие атомы с неподеленными электронными парами. В роли последних чаще всего выступают азот- и кислородсодержащие соединения. Сила оснований будет определяться концентрацией электронной плотности на основных центрах (центрах протонирования). Влияние электронных факторов на основность органических соединений будет прямо противоположным тому, что выше было рассмотрено для кислот: электронодонорные заместители у основных центров будут усиливать основность, акцепторные — ее понижать.

Кроме оснований, понимаемых в рамках широкой трактовки этого термина, существует более узкая трактовка — органические основания. Это органические соединения, используемые на практике в качестве акцепторов протонов. К ним относятся нейтральные основания (третичные амины, амидины) и анионные основания (алкоголяты и амиды щелочных металлов, металлоорганические соединения). В препаративных синтезах эту роль чаще всего выполняют третичные амины — триэтиламин, диметиланилин, пиридин. Используя рассмотренные выше подходы в оценке кислотно-основных свойств органических соединений, можно на качественном уровне дать характеристику любому органическому соединению.

КИСЛОТНОСТЬ И ОСНОВНОСТЬ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ПО ЛЬЮИСУ

По Льюису, кислотные и основные свойства органических соединений оцениваются по способности принимать или предоставлять электронную пару с последующим образованием связи. Атом,

² Мезомерный ион — ион с глубокой делокализацией заряда. Истинное распределение электронной плотности является промежуточным между распределением, представленным несколькими классическими формулами, называемыми “предельными структурами”.

принимаящий электронную пару, является акцептором электронов, а соединение, содержащее такой атом, следует отнести к кислотам. Атом, предоставляющий электронную пару, является донором электронов, а соединение, содержащее такой атом, — основанием.

По сравнению с протонной теорией Бренстеда теория Льюиса носит более общий характер и охватывает более широкий круг соединений. С учетом энергетических характеристик участвующих в кислотно-основных взаимодействиях орбиталей кислотой Льюиса является молекула с низкой по энергии свободной молекулярной орбиталью, а основанием Льюиса — молекула, предоставляющая для межмолекулярного взаимодействия высокую по энергии заполненную молекулярную орбиталь. Конкретно кислотами Льюиса могут быть атом, молекула или катион: протон, галогениды элементов второй и третьей групп Периодической системы, галогениды переходных металлов — BF_3 , ZnCl_2 , AlCl_3 , FeCl_3 , FeBr_3 , TiCl_4 , SnCl_4 , SbCl_5 , катионы металлов, серный ангидрид — SO_3 , карбокатион. К основаниям Льюиса относятся амины (RNH_2 , R_2NH , R_3N), спирты ROH , простые эфиры ROR , тиолы RSH , тиозфиры RSR , анионы, соединения, содержащие π -связи (в том числе ароматические и гетероциклические соединения), особенно если их донорная способность усилена электронодонорными заместителями.

Теперь попытаемся сопоставить два подхода (Бренстеда и Льюиса) к определению кислот и оснований. Как видно из определений, основания Льюиса тождественны основаниям Бренстеда: те и другие являются донорами пары электронов. Разница лишь в том, куда расходится эта электронная пара. Основания Бренстеда предоставляют ее для связи с протоном и поэтому являются частным случаем оснований Льюиса, которые предоставляют электронную пару любой частице с вакантной орбиталью. Более существенные различия отмечаются в трактовке кислот. Теория Бренстеда охватывает лишь протонные кислоты, тогда как кислоты Льюиса — это любые соединения со свободной орбиталью. Протонные кислоты рассматриваются в теории Льюиса не как кислоты, а как продукты нейтрализации протона основаниями. Например, серная кислота — продукт нейтрализации кислоты H^+ основанием HSO_4^- , соляная кислота — продукт нейтрализации H^+ основанием Cl^- .

При взаимодействии кислот и оснований Льюиса образуются донорно-акцепторные (кислотно-основные) комплексы самой различной природы. Ниже приведены примеры таких взаимодействий.



Органическая химия богата примерами подобных взаимодействий, в которых ковалентная связь образуется в результате взаимодействия частицы, имеющей заполненную орбиталь, с частицей, имеющей вакантную орбиталь. Эти процессы могут рассматриваться как кислотно-основные реакции Льюиса. Более широкий охват конкретных объектов, характерный для теории Льюиса, более существенные различия в природе соединений приводят к тому, что ряд относительной силы кислот и оснований Льюиса не носит столь универсального характера, как для кислот и оснований Бренстеда. Для кислот Льюиса невозможно составить таблицу со строгими количественными характеристиками кислотности, как это сделано для кислот Бренстеда (см. табл. 1). Для них имеется лишь качественная приближительная последовательность кислотности. Так, для кислот Льюиса типа галогенидов металлов кислотность падает в ряду: $\text{BX}_3 > \text{AlX}_3 > \text{FeX}_3 > \text{SbX}_5 > \text{SnX}_4 > \text{ZnX}_2$.

Суммируя изложенное, отметим, что в настоящее время в оценке кислотно-основных свойств органических соединений есть две теории. Можно ли сказать, что одна из них имеет существенные преимущества перед другой. Однозначного ответа на подобный вопрос не может быть. Да, теория Льюиса имеет более общий характер и охватывает более широкий круг конкретных объектов. Теория Бренстеда—Лоури характеризуется более строгим учетом количественных характеристик кислотности и основности. Предпочтение той или другой теории можно дать лишь с учетом конкретного содержания обсуждаемого вопроса. Если обсуждаются процессы, протекающие с участием водородсодержащих веществ, в которых важную роль играют реакции переноса протона и существенное влияние оказывают водородные связи, видимо, в этих случаях предпочтение надо отдать теории Бренстеда—Лоури. Важным достоинством теории Льюиса является то, что любое органическое соединение может быть представлено как кислотно-основный комплекс. При обсуждении гетеролитических реакций, в которых кислоты Льюиса участвуют как электрофильные реагенты, а основания Льюиса — как нуклеофилы, предпочтение должно быть отдано теории

Льюиса. Химики научились умело использовать достоинства каждой из названных теорий.

КОНЦЕПЦИЯ ЖЕСТКИХ И МЯГКИХ КИСЛОТ И ОСНОВАНИЙ (принцип ЖМКО, принцип Пирсона)

Как уже отмечалось, кислотно-основные отношения можно охарактеризовать как взаимодействие частиц, содержащих заполненную и вакантную орбитали. Легкость протекания кислотно-основных реакций зависит не только от силы кислоты и основания, но и от другого свойства, учитывающего соответствие друг другу взаимодействующих (граничных) орбиталей. Учет этого свойства позволил Пирсону конкретизировать свойства льюисовских кислот и оснований, введя представление о жестких и мягких кислотах и основаниях (принцип ЖМКО или принцип Пирсона). Общий подход деления кислот и оснований на жесткие и мягкие может быть охарактеризован следующим образом.

Жесткие кислоты – кислоты Льюиса, в которых акцепторные атомы малы по размеру, обладают большим положительным зарядом, большой электроотрицательностью и низкой поляризуемостью. Молекулярная орбиталь жестких кислот, на которую переходят электроны донора, имеет низкий уровень энергии.

Мягкие кислоты – кислоты Льюиса, содержащие акцепторные атомы большого размера с малым положительным зарядом, с небольшой электроотрицательностью и высокой поляризуемостью. Молекулярная орбиталь мягких кислот, принимающая электроны донора, имеет высокий уровень энергии.

Жесткие основания – донорные частицы, в которых атомы-доноры имеют высокую электроотрицательность и низкую поляризуемость. Валентные электроны удерживаются прочно, продукт окисляется с трудом. Орбиталь, пара электронов которой передается акцептору, имеет низкий уровень энергии. Донорными атомами в жестких основаниях могут быть кислород, азот, фтор, хлор.

Мягкие основания – донорные частицы, в которых атомы-доноры имеют низкую электроотрицательность и высокую поляризуемость, они легко окисляются; валентные электроны удерживаются слабо. Орбиталь, пара электронов которой передается акцептору, обладает высоким уровнем энергии. Донорными атомами в мягких основаниях выступают атомы углерода, серы, йода.

Так как свойства атомов меняются плавно и учитывая взаимное влияние атомов в молекулах, значительная группа кислот и оснований Льюиса по приведенным выше характеристикам занимает промежуточное положение. Их принято называть промежуточными. Классификация кислот и оснований по Пирсону приведена в табл. 2.

Таблица 2. Жесткие и мягкие кислоты и основания

Кислоты		Основания	
Жесткие	Мягкие	Жесткие	Мягкие
H ⁺ , Li ⁺ , Na ⁺ , K ⁺ , Mg ²⁺ , Ca ²⁺ , Al ³⁺ , Cr ³⁺ , Fe ³⁺ , BF ₃ , B(OR) ₃ , AlR ₃ , AlCl ₃ , SO ₃ , RC ⁺ O, CO ₂ , RSO ₂ ⁺	Ag ⁺ , Cu ⁺ , Hg ²⁺ , RS ⁺ , J ⁺ , Br ⁺ , Pt ²⁺ , BH ₃ , карбены	HO ⁻ , RO ⁻ , F ⁻ , Cl ⁻ , RCOO ⁻ , NO ₃ ⁻ , NH ₃ , RNH ₂ , H ₂ O, ROH, SO ₄ ²⁻ , CO ₃ ²⁻ , R ₂ O, NR ₂ , NH ₂ ⁻	RS ⁻ , RSH, R ₂ S, J ⁻ , H ⁻ , R ₃ C ⁻ , R ₂ C=CR ₂ , C ₆ H ₆ , R ₃ P, (RO) ₃ P
Промежуточные			
Cu ²⁺ , Fe ²⁺ , Zn ²⁺ , SO ₂ , R ₃ C ⁺ , C ₆ H ₅ ⁺ , NO ⁺		Br ⁻ , C ₆ H ₅ NH ₂ , NO ₂ ⁻ , C ₅ H ₅ N	

Строгой количественной оценки “жесткости” и “мягкости” кислот и оснований пока не существует. Их можно лишь приблизительно расположить в ряды. Например, мягкость оснований убывает в ряду: J⁻ > Br⁻ > Cl⁻ > F⁻ и в ряду CH₃⁻ > NH₂⁻ > OH⁻ > F⁻. Объяснить отмеченное (в пределах узких рядов) можно изменением электроотрицательности элементов и их поляризуемости.

Понятия жесткие и мягкие кислоты и основания неравноценны понятиям сильные и слабые кислоты и основания. Это две независимые характеристики кислот и оснований. Например, слабое основание – вода и сильное основание – алкоксид-анион оба попадают в группу жестких оснований, а сильные основания RO⁻ и R₃C⁻ надо отнести соответственно к жестким и мягким основаниям. Деление кислот и оснований на жесткие и мягкие позволяет руководствоваться простым правилом: жесткие кислоты преимущественно взаимодействуют с жесткими основаниями, а мягкие кислоты – с мягкими основаниями (принцип ЖМКО). Правило не имеет строгой теоретической основы (хотя принцип орбитального соответствия можно считать весомым обоснованием), а является обобщением, выдвинутым из экспериментальных данных, то есть носит эмпирический характер. Последнее явилось причиной того, что принцип ЖМКО химиками принимался неоднозначно, подвергался критике. Тем не менее принцип ЖМКО помогает не только объяснить конкретные экспериментальные результаты из области кислотно-основных взаимодействий, но и в значительной степени обладает предсказательным характером. Так, если в молекуле имеются несколько реакционных центров, то в зависимости от характеристики реагента (его жесткости или мягкости) можно прогнозировать направление реакции. Концепция ЖМКО как сравнительно молодая

теория (ей всего 30 лет) в настоящее время пополняется новым экспериментальным материалом, идет теоретическое осмысление эмпирических данных, в том числе поиск количественных характеристик жесткости и мягкости кислот и оснований.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В статье затронута лишь часть, но наиболее важных вопросов, связанных с учетом кислотно-основных свойств органических соединений. В основном обсуждена лишь роль электронных факторов (статических и динамических) на кислотность или основность. Изложенный материал является базовым для понимания той роли, которая отводится кислотно-основным взаимодействиям в трактовке органических реакций. Объем статьи не позволил остановиться на роли стерических факторов, водородных связей, кислотно-основного катализа, природы растворителя. Учет этих факторов — тема отдельного обсуждения.

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Всеобщая история химии. Становление химии как науки. М.: Наука, 1983.
2. *Быков Г.В.* История органической химии. М.: Химия, 1976.
3. Химическая энциклопедия. М.: Сов. энциклопедия, 1990. Т. 2.
4. *Ингольд К.* Теоретические основы органической химии. М.: Мир, 1973.
5. *Кери Ф., Сандберг Р.* Углубленный курс органической химии: В 2 т. М.: Химия, 1981.

6. *Беккер Г.* Введение в электронную теорию органических реакций. М.: Мир, 1977.

7. *Марч Дж.* Органическая химия. М.: Мир, 1987. Т. 1.

8. *Пальм В.А.* Основы количественной теории органических реакций. Л.: Химия, 1977.

9. *Днепровский А.С., Темникова Т.И.* Теоретические основы органической химии. Л.: Химия, 1991.

10. *Моррисон Р., Бойд Р.* Органическая химия. М.: Мир, 1974.

11. *Нейланд О.Я.* Органическая химия. М.: Высш. шк., 1990.

12. *Тюкавкина Н.А., Бауков Ю.И.* Биоорганическая химия. М.: Медицина, 1991.

13. *Грандберг И.И.* Органическая химия. М.: Высш. шк., 1987.

14. *Белл Р.Д.* Протон в химии. М.: Мир, 1977.

15. *Полинг Л., Полинг П.* Химия. М.: Мир, 1978.

* * *

Виктор Владимирович Москва, доктор химических наук, профессор, зав. кафедрой органической химии Казанского государственного технологического университета, заслуженный деятель науки Российской Федерации, заслуженный химик Республики Татарстан. Автор около 400 научных работ. Область научных интересов: органическая химия и химия фосфорорганических соединений.