

Задача:

Вы наверняка обратили внимание на необычность расстановки по силе замещенных бензойных кислот в задаче отборочного тура. Несколько измененная задача на ту же тему: в каком порядке по уменьшению кислотности можно было бы расположить бензойную, 2-метилбензойную, 2,6-диметилбензойную, 2-хлорбензойную, 4-фторбензойную, 4-хлорбензойную кислоты. Какие факторы влияют на такую расстановку соединений? Приведите рассуждения, необходимые и достаточные для понимания Вашего решения.

Решение:

Давая задачу, так похожую на задачу отборочного тура, мы рассчитывали, что решающие ее посмотрят в таблицы (которых множество в интернете) констант диссоциации замещенных бензойных кислот и удивятся необычно высокой кислотности любых орто-замещенных производных бензойной кислоты, будь то метильная группа или хлор. Прочитают про орто-эффект при этом (откуда название, понятно). Но, к сожалению, 4-5 человек, давшие правильный (или почти правильный) ответ здесь, не привели внятного объяснения такой аномалии. В результате основной балл в данной задаче ставился за любые разумные мысли, высказанные для обоснования выстроенной последовательности (пусть и неверной) кислотности замещенных бензойных кислот. Суть задачи в том, чтоб сообразить, какие факторы влияют на диссоциацию кислоты с разными заместителями в разных положениях. Их, как написано в рекомендуемых книжках по органической химии, всего три: мезомерный эффект (сопряжение, +M или -M в зависимости от направления сдвига электронной плотности) компонентов структуры – карбоксильной группы, бензольного кольца и заместителя; индуктивный эффект (+I или -I, аналогично, подача или оттягивание электронной плотности); и стерические (геометрические) эффекты взаимодействия групп, непосредственно между собой не связанных. Незамещенные или паразамещенные бензойные кислоты вполне укладываются в рамки первых двух эффектов (цифры pKa (константа кислотности, чем ниже – тем более сильная кислота) даны только для сведения, их на очном туре никто приводить не обязан): 4-хлор (3.98, только +M и -I), 4-фтор (4.14, только -I) и бензойная (4.18). Хлорбензойные сильнее, чем фтор- за счет +M стабилизации кольца и карбоксила, эта пара была в отборочном туре. С бензойной тоже все понятно, нет ни оттягивания электронов от карбоксила, ни +M заместителя. Заместители (любые) в орто-положении выводят из плоскости бензольного кольца (а, значит, и из сопряжения с ним) карбоксильную группу кислоты. Такая самостоятельная карбоксильная группа легко отдает протон, и в результате получается, что самая сильная кислота из приведенных в условии – 2,6-диметилбензойная (3.56, два орто-заместителя выкручивают карбоксил из плоскости кольца в перпендикулярную плоскость лучше, чем один). За ней по силе – 2-метил (3.91, аналогично, один орто-заместитель); и примерно равная ей 2-хлор (атом хлора меньше метильной группы,

сопряжения чуть выше, и все это чуть сглаживает стерические препятствия). А уже потом идут вышеперечисленные 4-хлор-, 4-фтор- и незамещенная бензойные кислоты.