



**ОМСКАЯ ГОСУДАРСТВЕННАЯ МЕДИЦИНСКАЯ  
АКАДЕМИЯ  
КАФЕДРА ХИМИИ**

# **ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**

## **Кислотность и основность органических соединений**

### **План:**

- 1. Протолитическая (протонная) теория Бренстеда-Лоури*
- 2. Теория Льюиса*

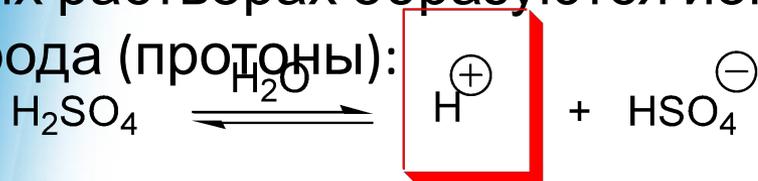
**Лектор: кандидат биологических наук, доцент  
Атавина Ольга Васильевна**

# Цели лекции:

1. **Обучающая** - Сформировать знания о кислотных и основных свойствах органических соединений.
2. **Развивающая** – Расширить кругозор обучающихся на основе интеграции знаний; развивать логическое мышление.
3. **Воспитательная** – Содействовать формированию у обучающихся устойчивого интереса к изучению дисциплины «Органическая химия»

# Теория электролитической диссоциации Аррениуса (1890г.)

Согласно теории Аррениуса кислотами являются электролиты, при диссоциации которых в водных растворах образуются ионы водорода (протоны):



Основаниями Аррениуса являются электролиты, при диссоциации которых в водных растворах образуются гидроксид-ионы



Эта теория плохо приспособлена для органической химии, где в основном применяют неводные растворы. Поэтому химики-органики чаще пользуются более современными теориями кислот и оснований.



**Сванте-Август Аррениус**  
1902.1859 - 1927

Для оценки кислотных и основных свойств органических соединений наибольшее значение имеют две теории:

- Протолитическая (протонная) теория Бренстеда-Лоури.
- Электронная теория Льюиса.

## I. Кислотность и основность по Бренстеду-Лоури

**Кислота** – химическая частица (молекула, ион), способная отдавать протон, т.е. донор протона.

**Основание** - химическая частица (молекула, ион), способная принимать протон, т.е. акцептор протона.



Йоханнес-  
Николаус

Брønстед  
22.02.1879 - 17.12.1947

Реакцию между кислотой и основанием в общем виде можно представить:



Кислота **A-H** и сопряженное ей основание **A<sup>-</sup>**, а также основание **B** и сопряженная ему кислота **BH<sup>+</sup>**, связанные процессами отщепления и присоединения протона, образуют кислотно-основные пары, в которых чем сильнее кислота, тем слабее сопряженное ей основание и наоборот.

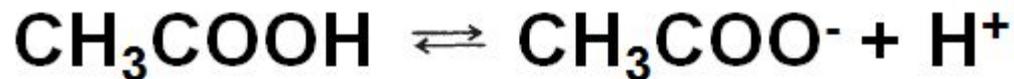
Например:

Сильной кислоте HCl будет соответствовать слабое сопряженное основание Cl<sup>-</sup>, а слабой кислоте CH<sub>3</sub>COOH – сильное сопряженное основание CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> :



сильная кислота

слабое основание



слабая кислота

сильное основание

Большинство органических соединений можно рассматривать как потенциальные кислоты, поскольку в них содержатся атомы водорода, связанные с различными элементами (O,S,N,C).

Элемент и связанный с ним атом водорода называется ***кислотным центром***.

В зависимости от **природы кислотного центра** различают:

**OH**-кислоты (карбоновые кислоты, фенолы, спирты).

**SH**-кислоты (тиолы, тиофенолы).

**NH**-кислоты (амины, амиды, имиды кислот).

**CH**-кислоты (углеводороды и их производные).

Количественно сила кислот-протолизов характеризуется вероятностью переноса протона от кислоты к воде как основанию и оценивается константой кислотности ( $K_a$ ).

Чем больше величина  $K_a$ , тем сильнее кислота.

Например:  $K_a(\text{HCl}) = 10^3$

$$K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,75 \cdot 10^{-5}$$

На практике используют показатель константы  $pK_a = -\lg K_a$

Чем меньше значение  $pK_a$ , тем сильнее кислота.

для соляной кислоты  $pK_a = -3$ ;

для уксусной кислоты  $pK_a = +4,76$ .

Условно кислоты делят на "сильные"  $pK_a < 0$  и "слабые"  $pK_a \approx 2-15.7$

Кислота	HI	HBr	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	HF	CH <sub>3</sub> COOH	H <sub>2</sub> O	ROH	NH <sub>3</sub>
pK <sub>a</sub>	-11	-9	-9	3.4	4.75	15.7	16-18	30

Название	Формула	$pK_a$
<b>Органические кислоты</b>		
<b>ОН-кислоты</b>		
Муравьиная	$\text{HCOOH}$	3,75
Уксусная	$\text{CH}_3\text{COOH}$	4,76
Пропионовая	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$	4,87
Хлороуксусная	$\text{ClCH}_2\text{COOH}$	2,86
Трихлороуксусная	$\text{Cl}_3\text{CCOOH}$	0,66
Трифтороуксусная	$\text{F}_3\text{CCOOH}$	0,23
Щавелевая	$\text{HOOC—COOH}$	1,23*
Бензойная	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$	4,19
Фенол	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	10,0
Метиловый спирт	$\text{CH}_3\text{OH}$	15,5
Этиловый спирт	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	16,0
<i>трет</i> -Бутиловый спирт	$(\text{CH}_3)_3\text{COH}$	18,0

Протолитическая (протонная) теория Бренстеда-Лоури

Название	Формула	$pK_a$
<b>SH-кислоты</b>		
Этантиол	$C_2H_5SH$	10,5
Тиофенол	$C_6H_5SH$	6,5
<b>NH-кислоты</b>		
	$NH_3$	33
Ацетамид	$CH_3CONH_2$	15,1
<b>СН-кислоты</b>		
Метан	$CH_4$	48
Бензол	$C_6H_6$	43
Ацетилен	$C_2H_2$	25
Ацетон	$CH_3COCH_3$	20
Хлороформ	$CHCl_3$	15,7
Нитрометан	$CH_3NO_2$	10,6

Название	Формула	$pK_a$
<b>Неорганические кислоты</b>		
Иодоводородная	HI	-11
Бромоводородная	HBr	-9
Хлороводородная	HCl	-3
Хлорная	HClO <sub>4</sub>	-10
Серная	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-9*
Фосфорная	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	2,1*
Угольная	H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	6,4*
Вода	H <sub>2</sub> O	15,7

\* Приведена первая константа диссоциации.

## **Факторы, влияющие на кислотность**

Сила кислоты определяется **стабильностью аниона**, образовавшегося при диссоциации этой кислоты. Чем стабильнее анион, тем сильнее кислота.

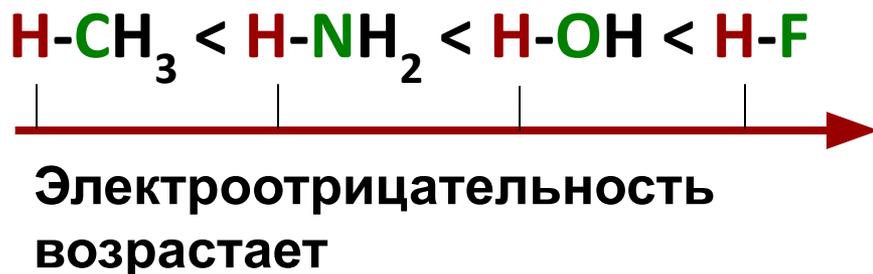
**Стабильность аниона** определяется степенью делокализации отрицательного заряда и в общем случае зависит от **4-х основных факторов**:

**1) Природа атома в кислотном центре (электроотрицательность и поляризуемость).**

**Чем больше электроотрицательность и поляризуемость, тем выше кислотность**

Для кислот Бренстеда с атомами **одного периода** в центре кислотности главным фактором стабилизации аниона является электроотрицательность (т.к. поляризуемость в периоде меняется мало).

Электроотрицательность  $O > N > C$ , поэтому **ОН**- кислота всегда сильнее, чем **NH**-кислота, а **NH**- кислота сильнее, чем **CH**-кислота.



На электроотрицательность атома углерода влияет состояние его гибридизации:



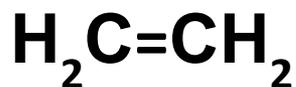
например:

**Ацетилен**



$$pK_a=25;$$

**Этилен**



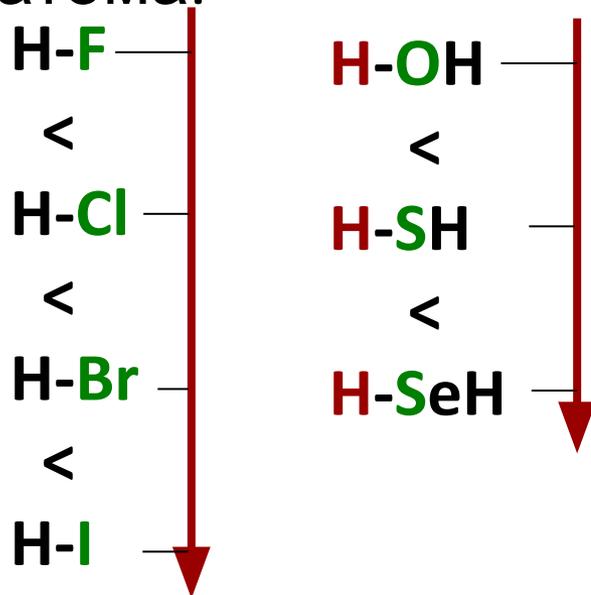
$$pK_a=36;$$

**Этан**



$$pK_a=42$$

**В пределах группы** электроотрицательность сверху вниз уменьшается, зато увеличивается **поляризуемость**, т.е. возможность делокализации внешнего электронного облака за счет большего радиуса атома.



Сравним, например, кислотность **этанола** ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) и **эантиола** ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$ ).

Атом серы S-H кислотного центра имеет меньшую электроотрицательность, чем кислород, но большую поляризуемость, что приводит к большей стабильности **меркаптид-иона**



по сравнению с **алкоксид-ионом**



Поэтому **тиолы** проявляют более выраженные кислотные свойства, чем **спирты**:

$$pK_a(\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}) = 10.5 \quad pK_a(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 16$$

**Таким образом,** в зависимости от природы кислотного центра органические кислоты с одинаковыми радикалами можно расположить в ряд:

**SH-кислота > OH-кислота >  
> NH-кислота > CH-кислота**

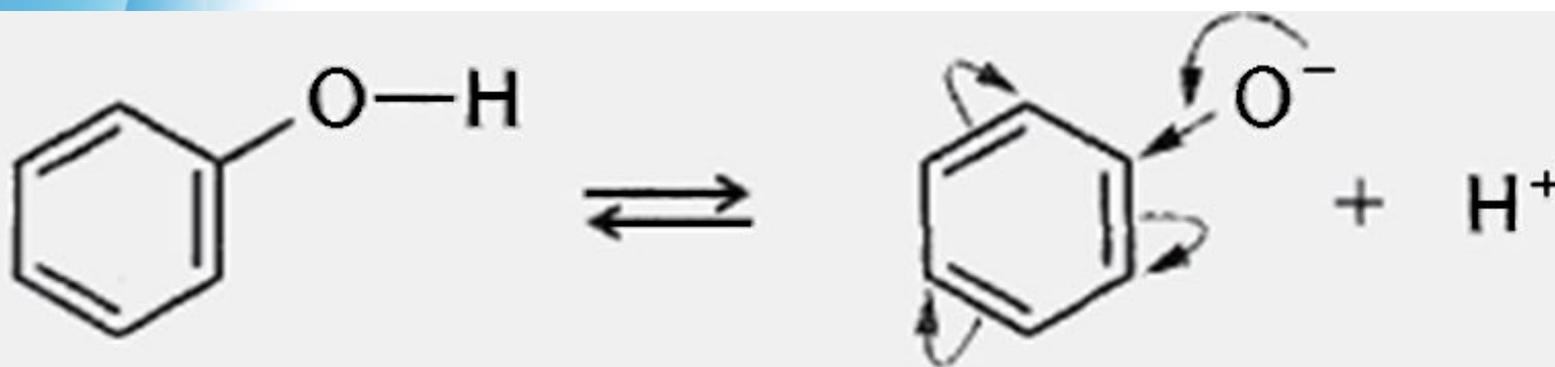
## **2) Стабилизация аниона за счет сопряжения:**

Сравним, например, кислотность алифатических спиртов, фенолов, карбоновых кислот.

За счет делокализации отрицательного заряда вследствие сопряжения **феноксид – анион** более стабилен, чем **алкоксид – анион**, что приводит к увеличению **кислотности фенолов** по сравнению с **алифатическими спиртами**.

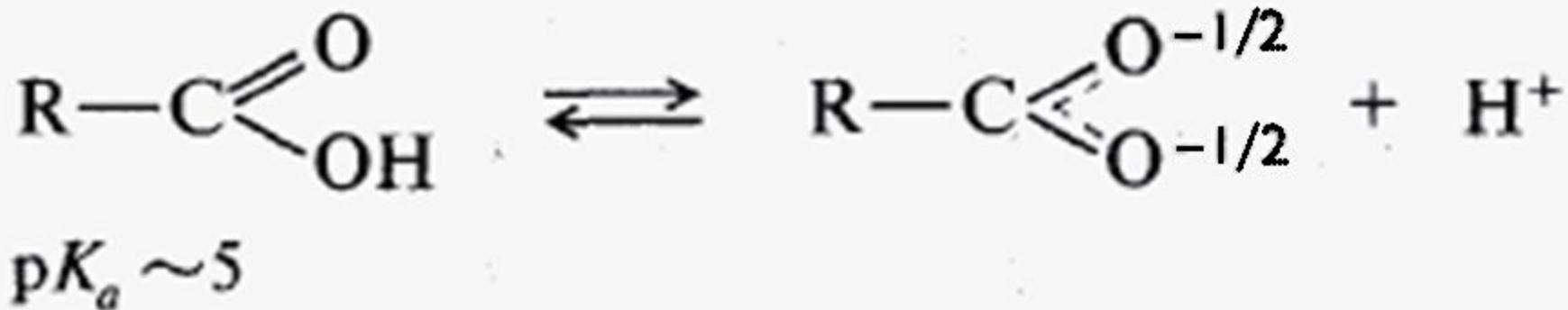


$\text{p}K_a$  16–18



$\text{p}K_a$  10,0

Повышенная по сравнению с фенолами кислотность карбоновых кислот обусловлена стабилизацией **ацилат – ионов**, в которых отрицательный заряд за счет р,π-сопряжения распределен поровну между двумя атомами кислорода:



### **3) Влияние электронных эффектов заместителей, связанных с кислотным центром.**

**Электроноакцепторные заместители** способствуют делокализации отрицательного заряда, стабилизируют анион и, следовательно, увеличивают кислотность.

**Электронодонорные заместители**, наоборот, понижают кислотность.

Рассмотрим кислотность в ароматическом ряду на примере замещенных фенолов.



Электроноакцепторная нитро-группа дополнительно стабилизирует образующийся анион, что приводит к увеличению кислотности ***п*-нитрофенола ( $pK_a$  7.1)** по сравнению с **незамещенным фенолом ( $pK_a$  10)**. Наличие в бензольном кольце трех нитро-групп приводит к тому, что **2,4,6-тринитрофенол** (пикриновая кислота) становится уже очень сильной кислотой ( **$pK_a$  0.8**), сравнимой с минеральными кислотами. Электронодонорные метильная и аминогруппы дестабилизируют феноксид-ионы и уменьшают кислотность ***п*-метилфенола ( $pK_a$  10.1)** и ***п*-аминофенола ( $pK_a$  10.5)**.

Последовательное введение в молекулу нескольких электроноакцепторных заместителей повышает ее кислотность, например:

Уксусная кислота	$\text{CH}_3\text{COOH}$	$\text{pK}_a = 4.76$
Монохлоруксусная кислота	$\text{CH}_2\text{ClCOOH}$	$\text{pK}_a = 2.86$
Дихлоруксусная кислота	$\text{CHCl}_2\text{COOH}$	$\text{pK}_a = 1.29$
Трихлоруксусная кислота	$\text{CCl}_3\text{COOH}$	$\text{pK}_a = 0.65$

#### 4) Эффект сольватации.

В водных растворах анионы гидратированы, что повышает их стабильность и усиливает кислотные свойства вещества. Чем меньше размер аниона, тем он более гидратирован и стабилен.

Сравним, например, кислотные свойства муравьиной, уксусной и пропионовой кислот:

**$\text{HCOOH}$                        $\text{pK}_a = 3,7$**

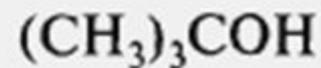
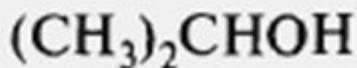
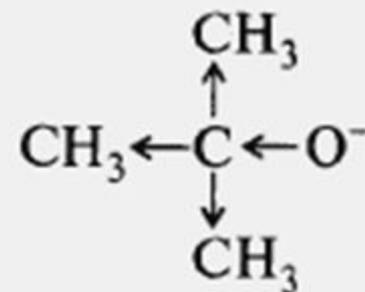
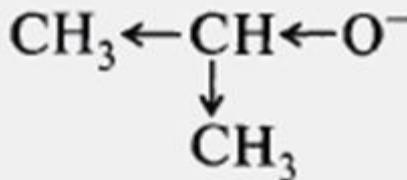
**$\text{CH}_3\text{COOH}$                        $\text{pK}_a = 4,76$**

**$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$                        $\text{pK}_a = 4,9$**

Формиат-ион  $\text{HCOO}^-$  за счет малого размера более гидратирован и стабилен по сравнению с ацетат-ионом  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  и пропионат-ионом  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}^-$ . Поэтому муравьиная кислота проявляет более выраженные кислотные свойства.

В газовой фазе для некоторых классов соединений порядок изменения кислотных свойств может меняться на противоположный. Например, **в газовой фазе спирты – более сильные кислоты, чем вода; в водном растворе – более слабые кислоты, чем**

Увеличение стабильности анионов в газовой фазе



Увеличение кислотности в водном растворе

## Основания Бренстеда

В роли оснований могут выступать органические соединения, способные принимать протон.

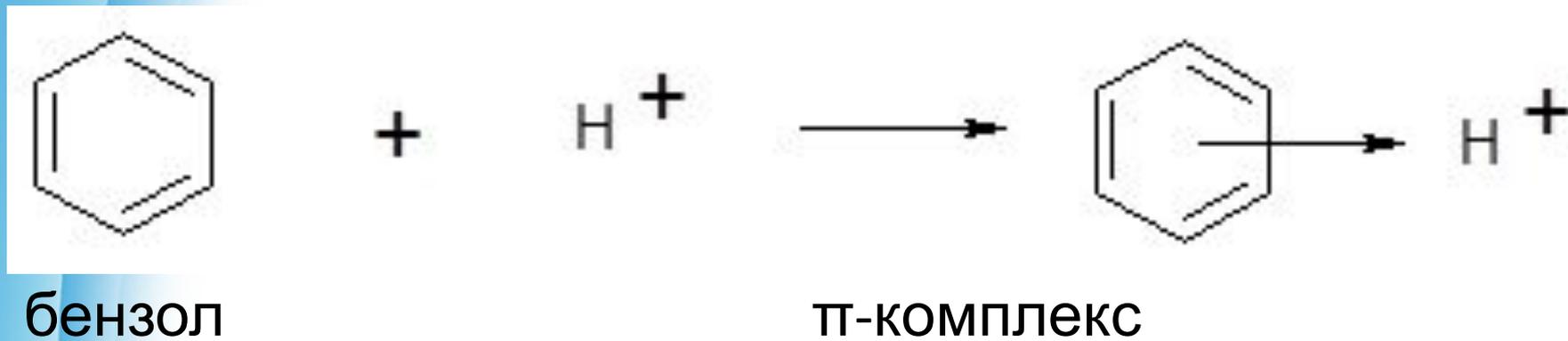
**Основным центром** является атом, несущий неподеленную пару электронов или электроны  $\pi$ -связей.

В зависимости от природы основного центра органические основания делят на две группы:

**$\pi$ - и  $n$ -основания.**

**В  $\pi$ -основаниях** центром основности является электроны  $\pi$ -связей. К  $\pi$ -основаниям относят алкены, алкадиены, арены. Это очень слабые основания.

В процессе взаимодействия протона с π-основаниями происходит частичное перекрывание S-орбитали протона со связывающей π-молекулярной орбиталью основания. В результате образуется π-



**В n-основаниях** центром основности является атом с неподеленной парой электронов, чаще всего **O, N, S, Hal**.

В зависимости от природы основного центра, n-основания делят на группы:

- 1) **Аммониевые основания** (за счет неподеленной пары атома азота), например, амины, нитрилы, гетероциклические азотсодержащие соединения.
- 2) **Оксониевые основания** (за счет неподеленной пары атома кислорода), например, спирты, простые эфиры, альдегиды, кетоны, сложные эфиры.
- 3) **Сульфониевые основания** (за счет неподеленной пары атома серы), например, тиолы, тиоэфиры.

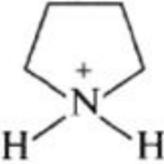
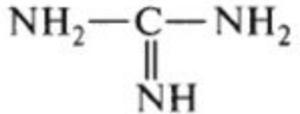
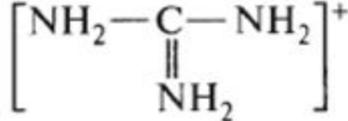
**n-Основания-анионы** по основности превосходят нейтральные молекулы.

Так, **амид-ион  $\text{NH}_2^-$** , **гидроксид-ион  $\text{OH}^-$**  и **алкоксид-ион  $\text{RO}^-$**  по основности превосходят **аммиак  $\text{NH}_3$** , **воду  $\text{H}_2\text{O}$**  и **спирт  $\text{ROH}$**  соответственно.

Для количественной силы основности используют величину  **$\text{pK}_{\text{ВН}^+}$**   
( $\text{pK}_a$  для кислоты  $\text{ВН}^+$ , сопряженной основанию В)  
(от англ. Base-основание).

**Чем больше  $\text{pK}_{\text{ВН}^+}$ , тем сильнее основание.**

Протолитическая (протонная) теория Бренстеда-Лоури

Название	Формула	Сопряженная кислота	$pK_{\text{BH}^+}$
<b>N-основания</b>			
Аммиак	$\text{NH}_3$	$\text{NH}_4^+$	9,25
Метиламин	$\text{CH}_3\text{NH}_2$	$\text{CH}_3\text{NH}_3^+$	10,6
Этиламин	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+$	10,7
Диметиламин	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+$	10,7
Диэтиламин	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2^+$	10,9
Пирролидин			11,3
Триметиламин	$(\text{CH}_3)_3\text{N}$	$(\text{CH}_3)_3\text{NH}^+$	9,8
Гуанидин			13,5
Анилин	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+$	4,6

Протолитическая (протонная) теория Бренстеда-Лоури

Название	Формула	Сопряженная кислота	$pK_{BH^+}$
<b>О-основания</b>			
Вода	$H_2O$	$H_3O^+$	-1,7
Метанол	$CH_3OH$	$CH_3OH_2^+$	-2
Фенол	$C_6H_5OH$	$C_6H_5OH_2^+$	-6
Диэтиловый эфир	$C_2H_5OC_2H_5$	$(C_2H_5)_2OH^+$	-5
Уксусная кислота	$CH_3-C \begin{matrix} \nearrow O \\ \searrow OH \end{matrix}$	$CH_3-C \begin{matrix} \nearrow OH^+ \\ \searrow OH \end{matrix}$	-6
Этилацетат	$CH_3-C \begin{matrix} \nearrow O \\ \searrow OC_2H_5 \end{matrix}$	$CH_3-C \begin{matrix} \nearrow OH^+ \\ \searrow OC_2H_5 \end{matrix}$	-6,5
Ацетон	$CH_3-C \begin{matrix} \parallel O \\ \text{---} CH_3 \end{matrix}$	$CH_3-C \begin{matrix} \parallel OH^+ \\ \text{---} CH_3 \end{matrix}$	-7

По аналогии с кислотами, **сила оснований зависит от природы основного центра, электронных эффектов заместителей, сольватации.**

***1) Природа основного центра.***

Для оснований Бренстеда с одинаковыми радикалами **в пределах одного периода** с увеличением электроотрицательности атома неподеленная пара удерживается прочнее, следовательно основность уменьшается. **В пределах группы** с увеличением поляризуемости усиливается делокализация неподеленной пары электронов, основность уменьшается. Поэтому:



Еще более слабыми основаниями являются π-основания, в которых пара электронов, присоединяющая протон, не свободна.

Таким образом, основания Бренстеда по возрастанию основных свойств располагаются в ряд:

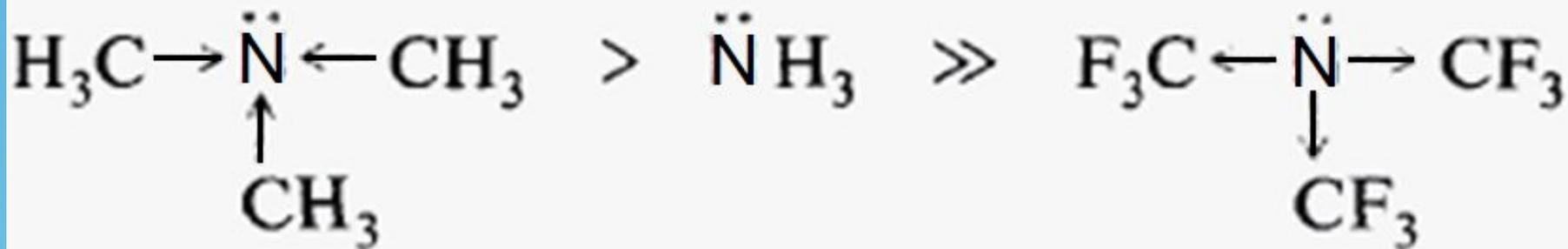
**π-основания < сульфониевые <  
< оксониевые < аммониевые.**

## 2) Влияние заместителей.

Электронодонорные заместители повышают электронную плотность в основном центре и повышают основные свойства, электроноакцепторные - понижают электронную плотность в основном центре, что приводит к



Алифатические амины, содержащие электронодонорные алкильные группы у атома азота, более сильные основания, чем аммиак, и наоборот, из-за наличия сильных электроноакцепторных трифторометильных групп перфторотриметиламин практически не проявляет основных свойств:



### 3) Влияние растворителя.

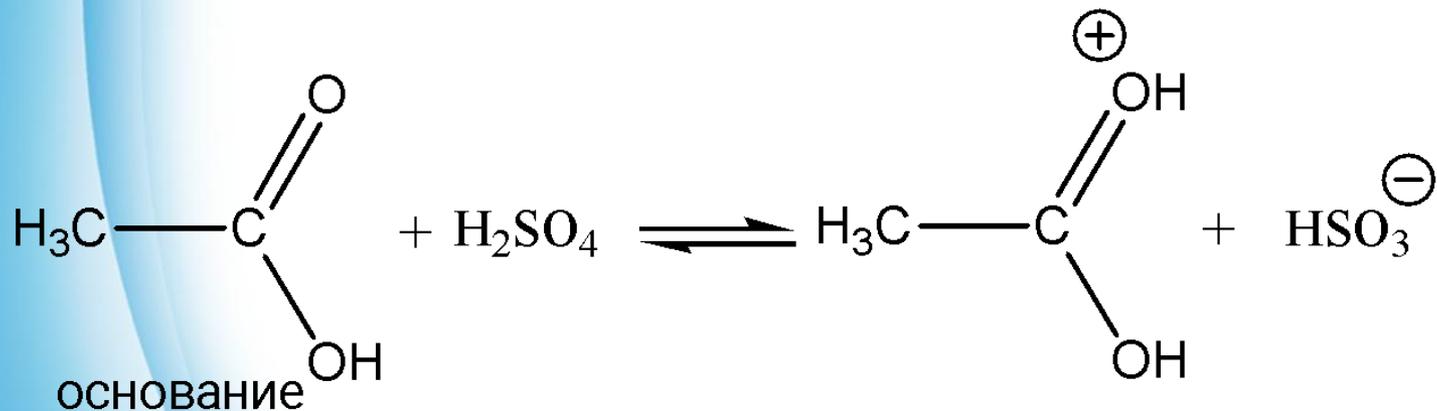
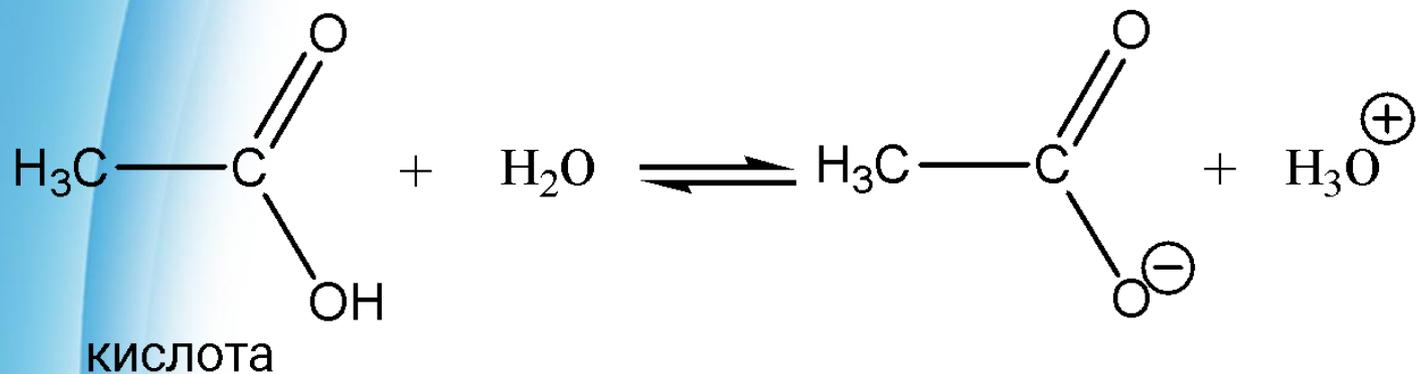
Сольватация может оказывать сильное воздействие на собственную основность алифатических аминов.

Так, например, в водном растворе ряд основности аминов изменяется по сравнению с газовой фазой. За счет стерических (пространственных) эффектов, катион триметиламмония  $[(\text{CH}_3)_3\text{NH}]^+$  наименее гидратирован, поэтому основность триметиламина снижается.



## Амфотерность органических соединений

Характерной чертой органических соединений является амфотерность, т.е. способность выступать как кислотой, так и основанием при смене среды:



## **II. Теория Льюиса**

В 1923 году Льюис предложил более общую (электронную) теорию кислот и оснований, позволяющую объяснить кислотно-основные свойства даже тех веществ, которые не могут ни отдать, ни принять протон, однако обладают свойствами протонных кислот и оснований, например, изменяю



**Джилберт Ньютон Льюис**

23 октября 1875 г. – 23 марта 1946 г.

**Кислоты Льюиса** - частицы, имеющие свободные орбитали и способные к присоединению электронной пары, т.е. **акцепторы электронов**. К ним относят  **$H^+$** , **катионы металлов**, другие **электрофильные частицы**.

**Основания Льюиса** - частицы, имеющие свободные электронные пары и способные к их отдаче, т.е. доноры электронных пар. К ним относят **все анионы  $\text{OH}^-$ ,  $\text{OR}^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ,  $\text{NH}_2^-$**  и т.д. и **нейтральные соединения, имеющие неподеленные электронные пары** ( амины  **$\text{RNH}_2$** , спирты  **$\text{RON}$** , простые эфиры  **$\text{R-O-R}$** , тиолы  **$\text{RSH}$** , тиоэфиры  **$\text{R-S-R}$**  ) или соединения, имеющие  **$\pi$ -связи** или **систему сопряженных  $\pi$ -связей**, особенно если их донорность усилена электронодонорными заместителями ( **$\text{RCH=O}$ ,  $\text{RCH=CH}_2$ ,  $\text{R-C}_6\text{H}_5$**  и др ).

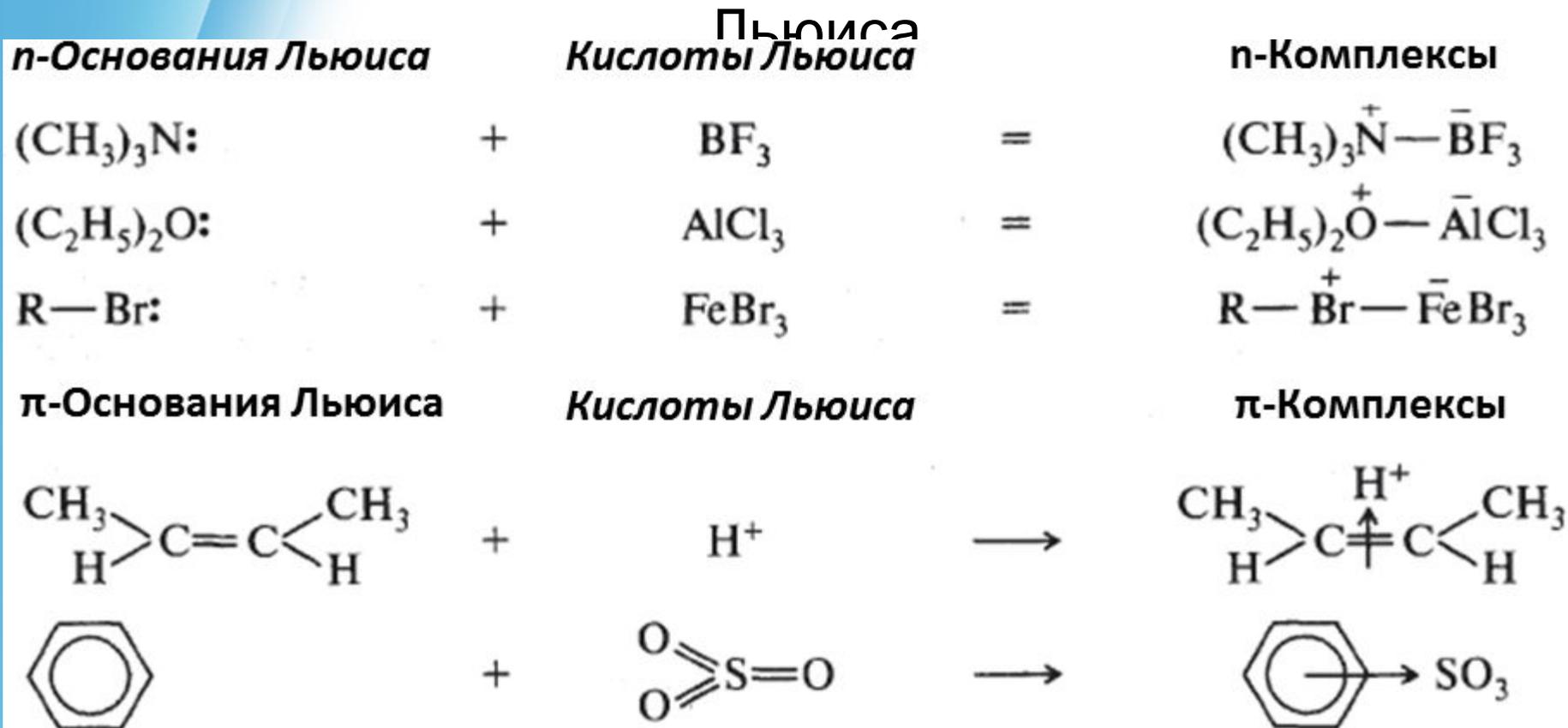
**Взаимодействие между кислотой и основанием сводится к донорно-акцепторному характеру, т.е. любое органическое соединение можно представить как кислотно-основной комплекс.**

Например, **этилиодид  $C_2H_5I$**  можно рассматривать как комплекс, состоящий из

**этил-катиона  $C_2H_5^+$**  (кислота Льюиса) и **иодид-иона  $I^-$**  (основание Льюиса).

Отсюда большинство реакций с этилиодидом можно классифицировать как обмен иодид-иона на другие основания Льюиса ( $HO^-$ ,  $CN^-$ ,  $RO^-$ ,  $NH^-$ ) или как обмен этил-катиона на другие кислоты Льюиса ( $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $H^+$ ).

# Примеры взаимодействия кислот и оснований



Таким образом, теория кислот и оснований Бренстеда есть

частный случай теории кислот и оснований Льюиса. Если в результате реакции происходит передача протона – речь идет о кислотно-основных взаимодействии по Бренстеду:



Если в результате реакции происходит передача электронной пары – речь идет о кислотно-основном взаимодействии по Льюису:



## **Жесткие и мягкие кислоты и основания**

Развитие теории Льюиса привело к созданию принципа жестких и мягких кислот и оснований (**принцип ЖМКО, принцип Пирсона**). В соответствии с принципом ЖМКО кислоты и основания Льюиса делятся на **жесткие и мягкие**.

К **жестким основаниям** относятся донорные частицы, обладающие высокой электроотрицательностью, низкой поляризуемостью, трудно окисляющиеся.

К **мягким основаниям** относятся донорные частицы с низкой электроотрицательностью, высокой поляризуемостью, довольно легко окисляющиеся. Они слабо удерживают свои валентные электроны. В качестве доноров электронов выступают атомы углерода, серы, иода.

**Жесткие кислоты** имеют малые по размеру атомы, тем самым обладают большим положительным зарядом, и низкой поляризуемостью.

**Мягкие кислоты** содержат атомы больших размеров, с малым положительным зарядом, небольшой электроотрицательностью, высокой поляризуемостью.

Жесткие

Промежуточные

Мягкие

Кислоты

$H^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  
 $Ca^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  
 $Fe^{3+}$ ,  $BF_3$ ,  $AlCl_3$ ,  
 $CO_2$ ,  $RC^+=O$

$Cu^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  
 $R_3C^+$ ,  $C_6H_5^+$

$Ag^+$ ,  $Cu^+$ ,  $Hg^{2+}$ ,  $Br^+$ ,  
 $I^+$ ,  $Br_2$ ,  $I_2$ ,  $Rhal$ ,  
 $RCH_2$

Основания

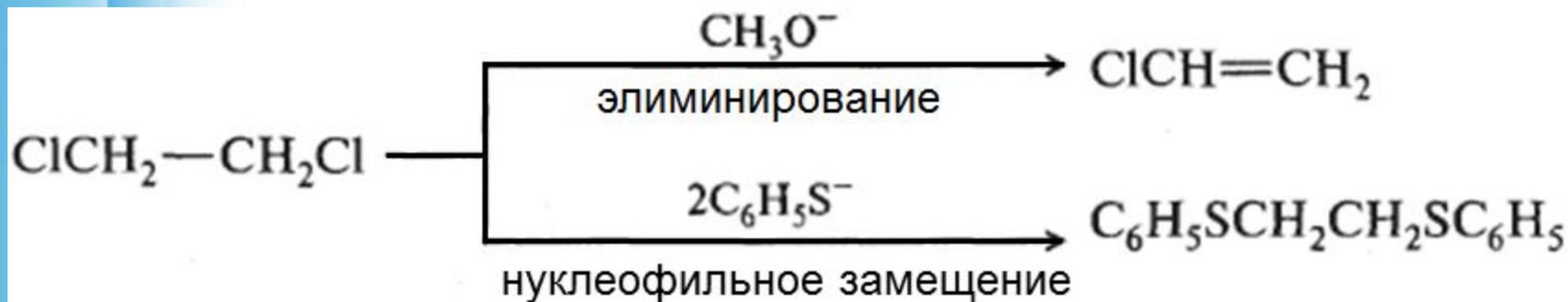
$H_2O$ ,  $HO^-$ ,  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  
 $ROH$ ,  $RO^-$ ,  $ROR$ ,  
 $NH_3$ ,  $RNH_2$ ,  $NH_2^-$ ,  
 $RNH^-$ ,  $RCOO^-$

$Br^-$ ,  $C_5H_5NH_2$ ,  
 пиридин

$RSH$ ,  $RSR$ ,  $RS^-$ ,  $HS^-$ ,  
 $N\equiv C^-$ ,  $H^-$ ,  $I^-$ ,  $R^-$ ,  
 $R_2C=CR_2$ , бензол

*Жесткие основания* преимущественно будут реагировать с жесткими кислотами, а мягкие - с мягкими.

Например, при взаимодействии 1,2-дихлорэтана с жестким основанием метоксид-ионом вследствие атаки реагента на жесткую кислоту – протон преимущественно происходит реакция элиминирования. Мягкое основание – тиофеноксид-ион – предпочтительно реагирует с более мягкой





**Спасибо  
за  
Ваше внимание!**