



**ОМСКАЯ ГОСУДАРСТВЕННАЯ МЕДИЦИНСКАЯ
АКАДЕМИЯ
КАФЕДРА ХИМИИ**

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Кислотность и основность органических соединений

План:

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

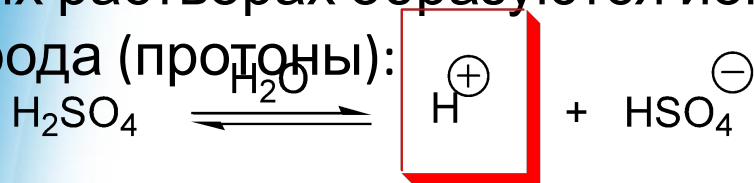
**Лектор: кандидат биологических наук, доцент
Атавина Ольга Васильевна**

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.

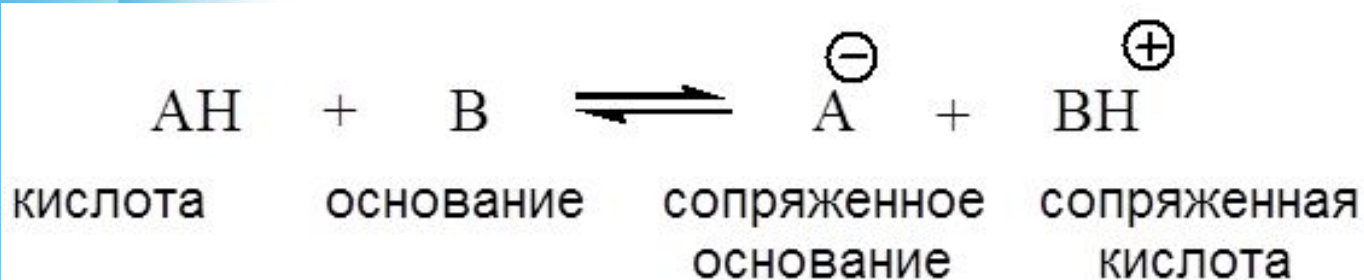
Основание - химическая частица (молекула, ион), способная принимать протон, т.е. акцептор протона.



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⁻**, а также основание **B** и сопряженная ему кислота **BH⁺**, 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⁻, а слабой кислоте CH₃COOH – сильное сопряженное основание CH₃COO⁻ :



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-протолитов 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 $\text{p}K_a = -\lg K_a$

Чем меньше значение $\text{p}K_a$, тем сильнее кислота.

для соляной кислоты $\text{p}K_a = -3$;

для уксусной кислоты $\text{p}K_a = +4,76$.

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

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

Название	Формула	pK_a
Органические кислоты		
ОН-кислоты		
Муравьиная	HCOOH	3,75
Уксусная	CH_3COOH	4,76
Пропионовая	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$	4,87
Хлороуксусная	ClCH_2COOH	2,86
Трихлороуксусная	Cl_3CCOOH	0,66
Трифтороуксусная	F_3CCOOH	0,23
Щавелевая	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	CH_3OH	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
SH-кислоты		
Этантиол	C_2H_5SH	10,5
Тиофенол	C_6H_5SH	6,5
NH-кислоты		
	NH_3	33
Ацетамид	CH_3CONH_2	15,1
CH-кислоты		
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
Неорганические кислоты		
Иодоводородная	HI	-11
Бромоводородная	HBr	-9
Хлороводородная	HCl	-3
Хлорная	HClO ₄	-10
Серная	H ₂ SO ₄	-9*
Фосфорная	H ₃ PO ₄	2,1*
Угольная	H ₂ CO ₃	6,4*
Вода	H ₂ 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.

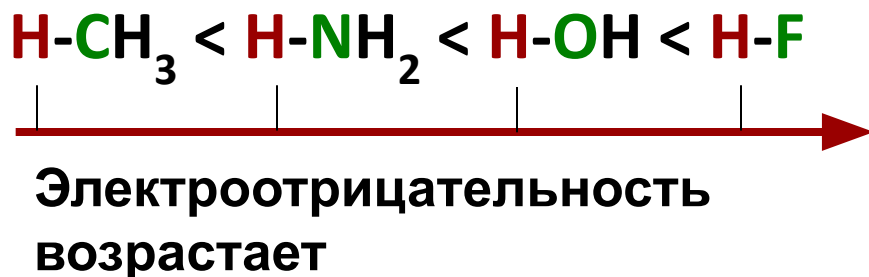
Стабильность аниона определяется степенью делокализации отрицательного заряда и в общем случае зависит от **4-х основных факторов**:

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:



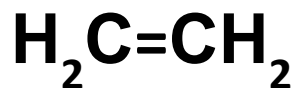
например:

Ацетилен



$$pK_a=25;$$

Этилен



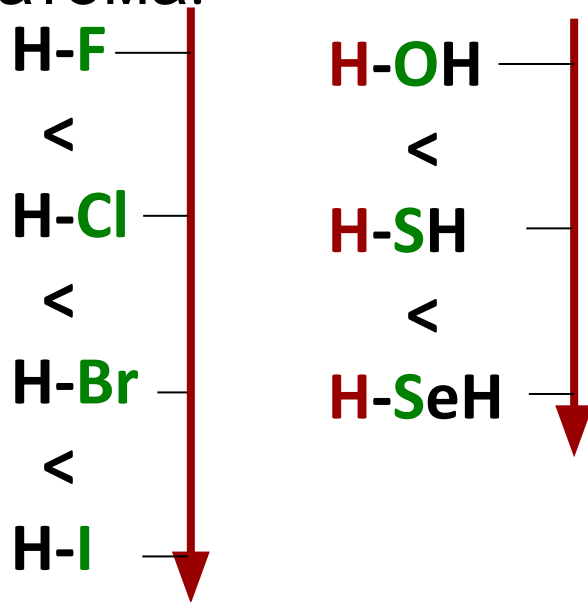
$$pK_a=36;$$

Этан



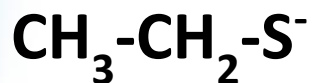
$$pK_a=42$$

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**

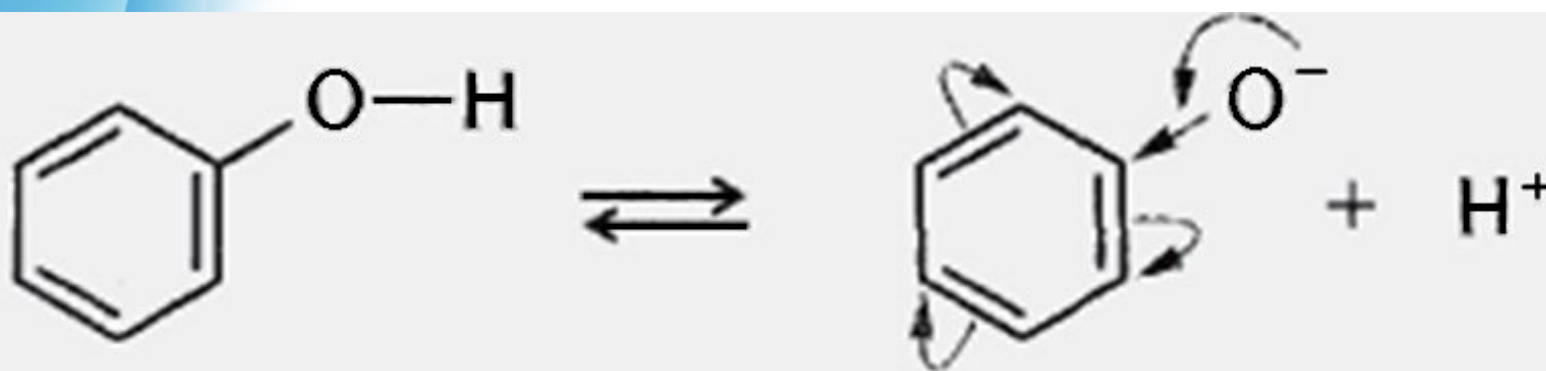
2) Стабилизация аниона за счет сопряжения:

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**.

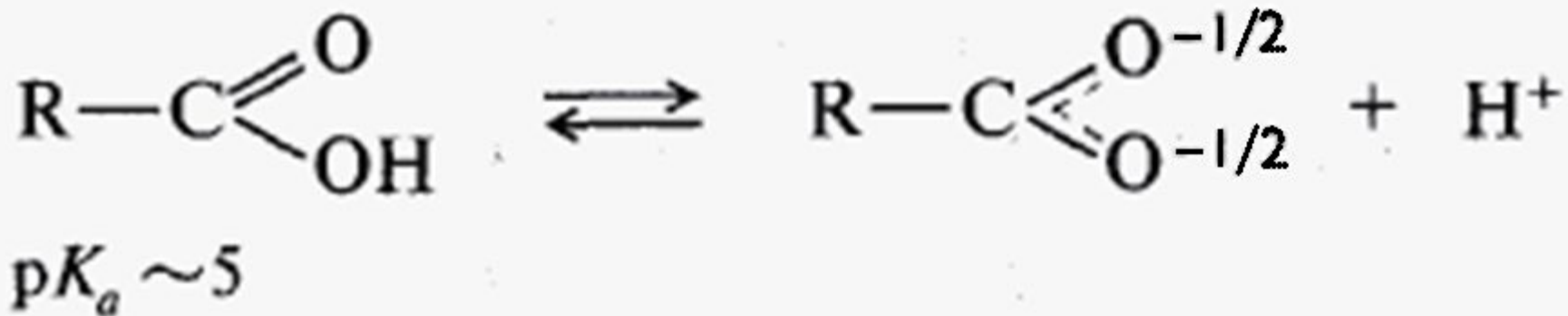


$\text{p}K_a$ 16–18



$\text{p}K_a$ 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	CH_3COOH	$\text{pK}_a = 4.76$
Монохлоруксусная кислота	CH_2ClCOOH	$\text{pK}_a = 2.86$
Дихлоруксусная кислота	CHCl_2COOH	$\text{pK}_a = 1.29$
Трихлоруксусная кислота	CCl_3COOH	$\text{pK}_a = 0.65$

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:

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

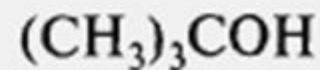
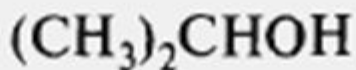
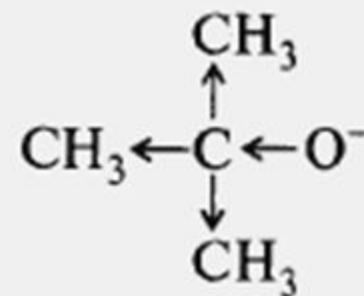
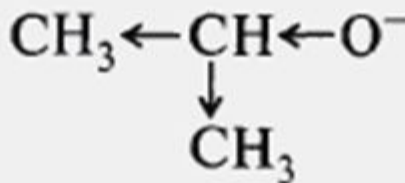
CH_3COOH $\text{pK}_a = 4,76$

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

Формиат-ион HCOO^- за счет малого размера более гидратирован и стабилен по сравнению с ацетат-ионом CH_3COO^- 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.

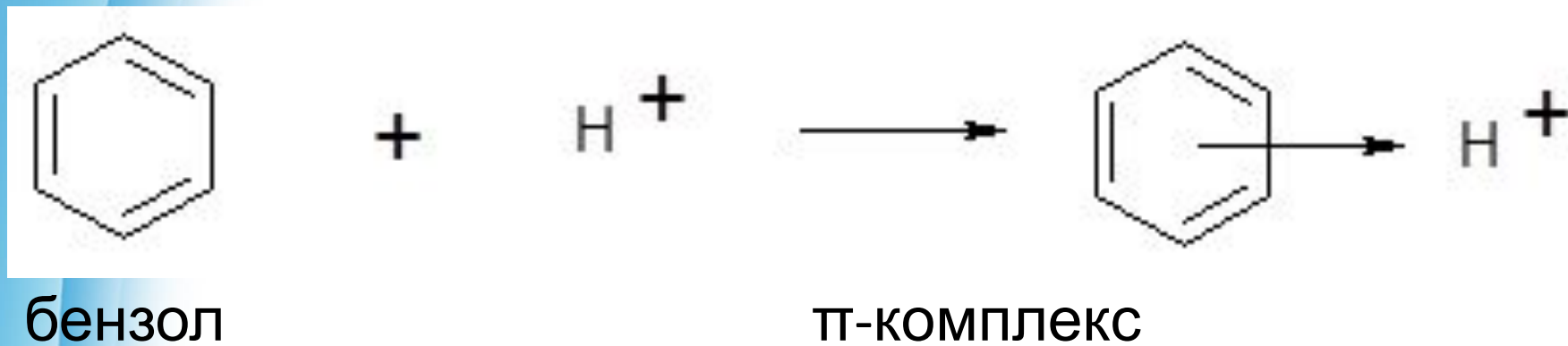
Основным центром является атом, несущий неподеленную пару электронов или электроны π -связей.

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

π - и n -основания.

В π -основаниях центром основности является электроны π -связей. К π -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.


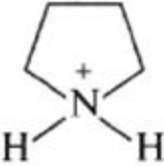
n-Основания-анионы по основности превосходят нейтральные молекулы.

Так, **амид-ион NH_2^- , гидроксид-ион OH^- и алкоксид-ион RO^-** по основности превосходят **аммиак NH_3 , воду H_2O и спирт ROH** соответственно.

Для количественной силы основности используют величину **$\text{pK}_{\text{ВН}^+}$** (pK_a для кислоты 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_{BH^+}
N-основания			
Аммиак	NH_3	NH_4^+	9,25
Метиламин	CH_3NH_2	CH_3NH_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	$\text{NH}_2-\text{C}(\text{NH})-\text{NH}_2$	$[\text{NH}_2-\text{C}(\text{NH}_2)-\text{NH}_2]^+$	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^+}
О-основания			
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:

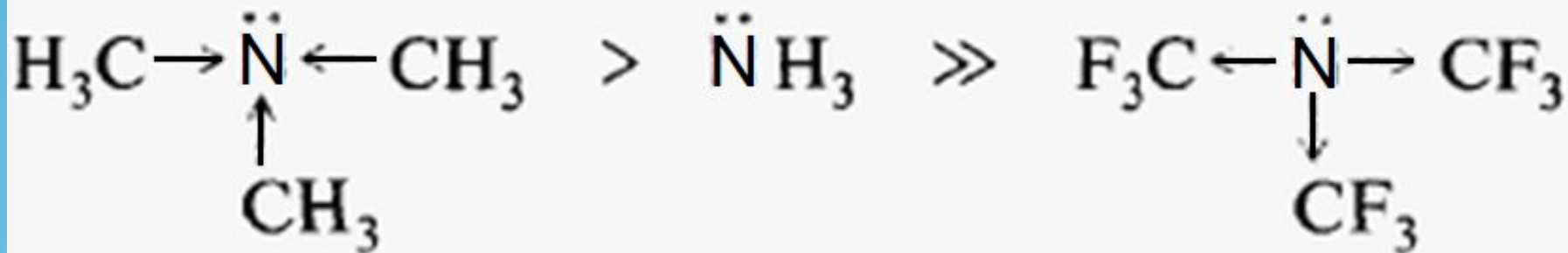
**π-основания < сульфониевые <
< оксониевые < аммониевые.**

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.

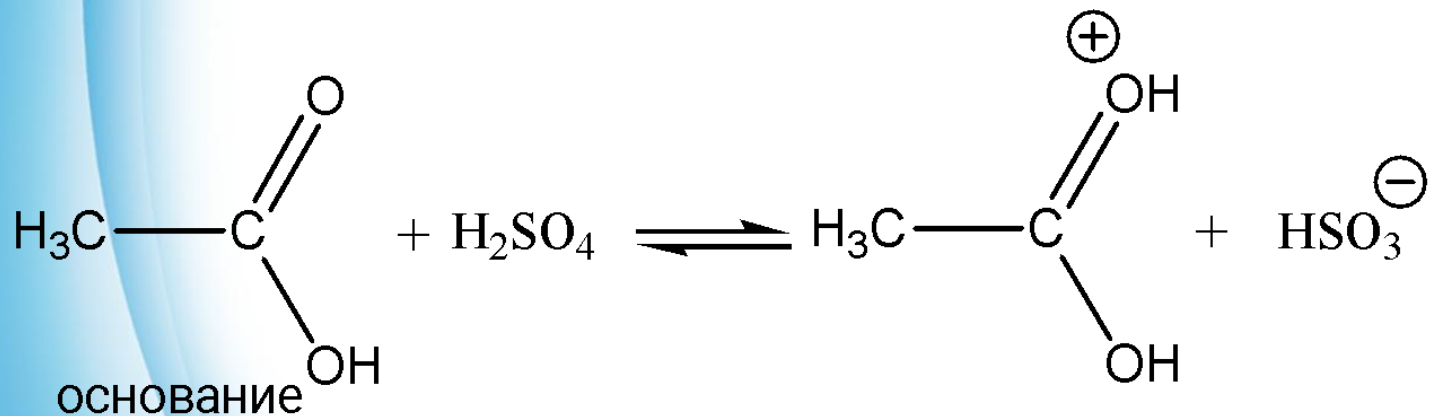
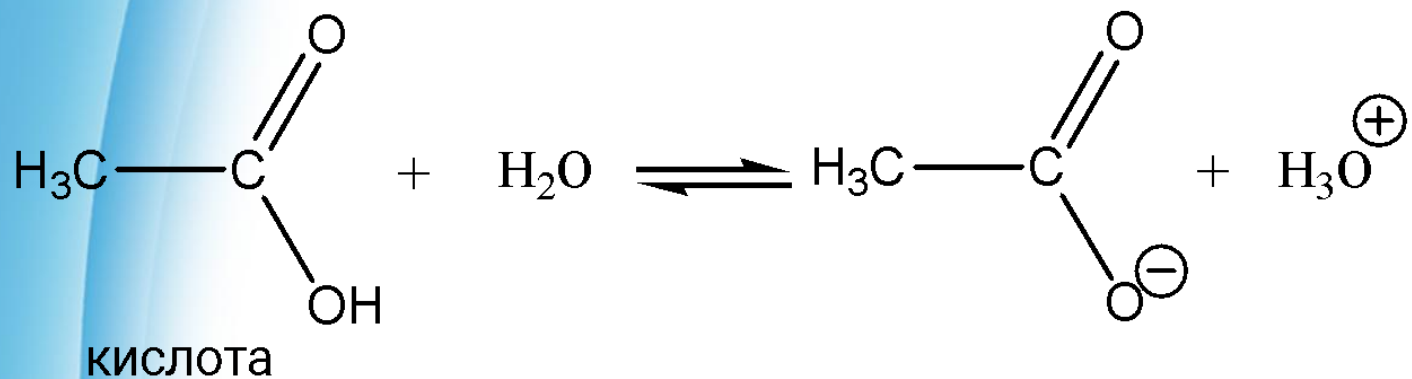
Сольватация может оказывать сильное воздействие на собственную основность алифатических аминов.

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 OH^- , OR^- , CH_3COO^- , NH_2^-** и т.д. и **нейтральные соединения, имеющие неподеленные электронные пары** (амины **RNH_2** , спирты **RON** , простые эфиры **R-O-R** , тиолы **RSH** , тиоэфиры **R-S-R**) или соединения, имеющие **π -связи** или **систему сопряженных π -связей**, особенно если их донорность усилена электронодонорными заместителями (**RCH=O , RCH=CH_2 , $\text{R-C}_6\text{H}_5$** и др).

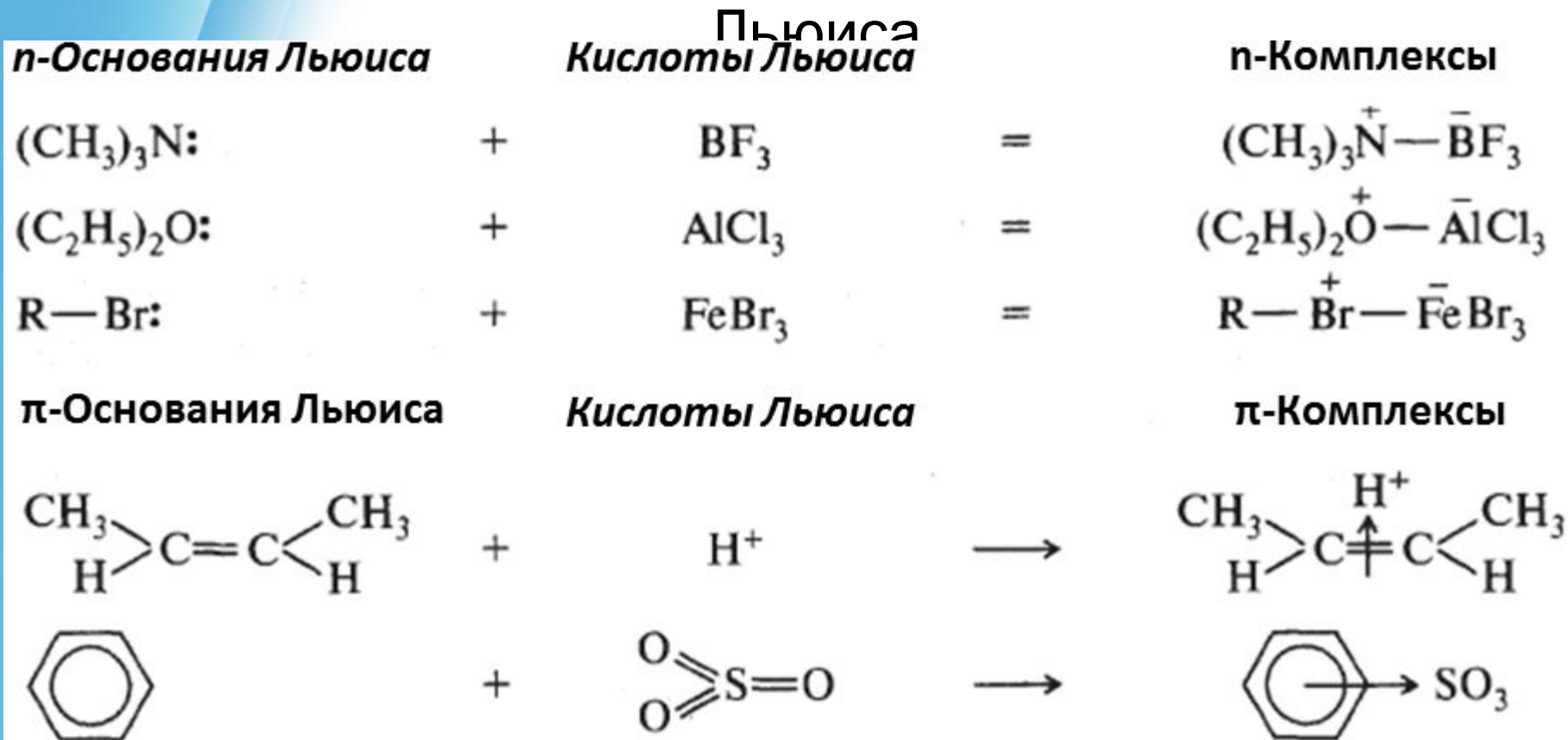
Взаимодействие между кислотой и основанием сводится к донорно-акцепторному характеру, т.е. любое органическое соединение можно представить как кислотно-основной комплекс.

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

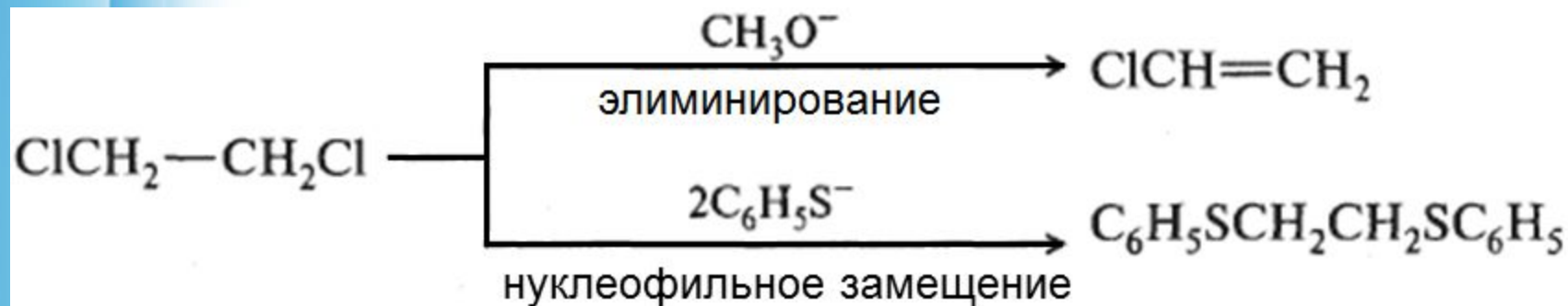
H_2O , HO^- , F^- , Cl^- ,
 ROH , RO^- , ROR ,
 NH_3 , RNH_2 , NH_2^- ,
 RNH^- , $RCOO^-$

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!**