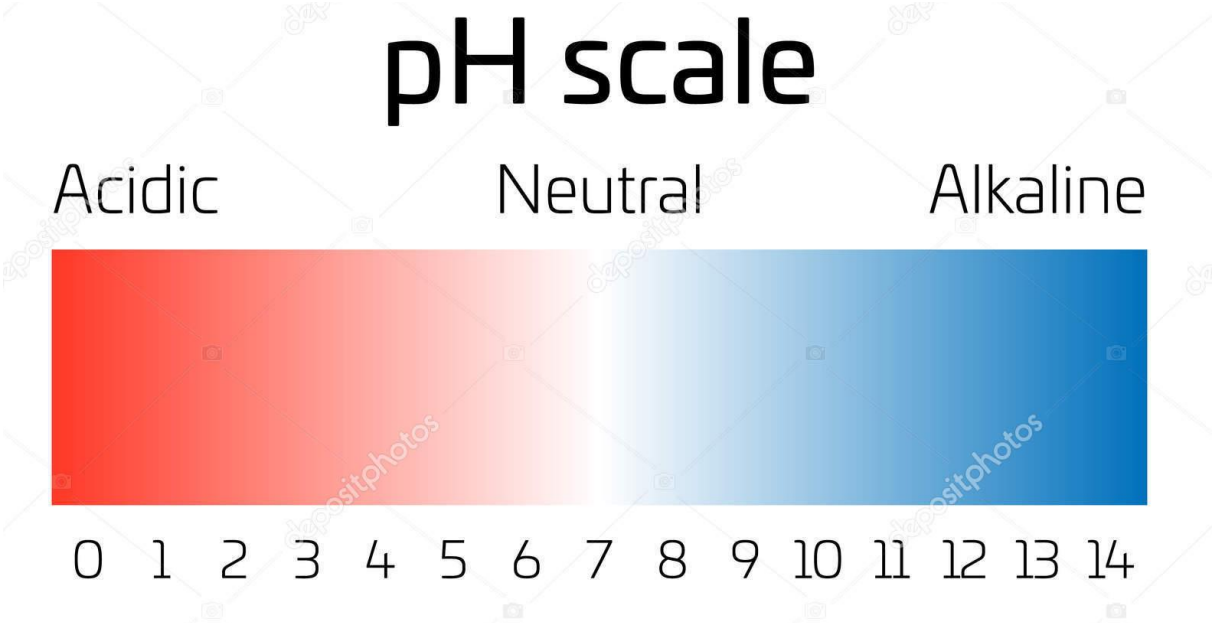
Кислотность и основность органических соединений



Теории кислот и оснований

1. Теория Аррениуса:

Кислота **– электролит, который диссоциирует в растворах с образованием протона.**

Основание **– с образованием гидроксид-ионов.**

Амфолит **– и того, и того ($Zn(OH)_2$, $Al(OH)_3$, $Cr(OH)_3$).**

Недостатки теории: **NH_3, CO_2, HCl безводный реагирует с безводными основаниями, уксусная кислота в воде – слабая кислота, а в жидком водородфториде – основание.**

Сванте Август Аррениус (1859-1927) - шведский физико-химик, лоуреат Нобелевской премии по хим[illegible]да

2. Теория Льюиса

Кислота – вещество, принимающее электронные пары, т. е. любая частица с вакантной орбиталью (все галогениды 2-й и 3-й групп ПС: BF_3, $AlCl_3$, FeB_3 и др, катионы металлов: Na^+, Mg^{2+} = апротонные кислоты, и протонные кислоты).

Основание – отдающее.

OH^-:(основание) + H^+(кислота) = HO:H

Силу кислот и оснований определить трудно (определяют энергии взаимодействия различных соединений в строго определенных условиях со стандартом, являющимся кислотой или основанием Льюиса).

Гилберт Ньютон Льюис (1875-1946) американский физико-химик, лоуреат Нобелевской премии по химии 1903 года

3. Теория Бренстеда и Лоури (1923)

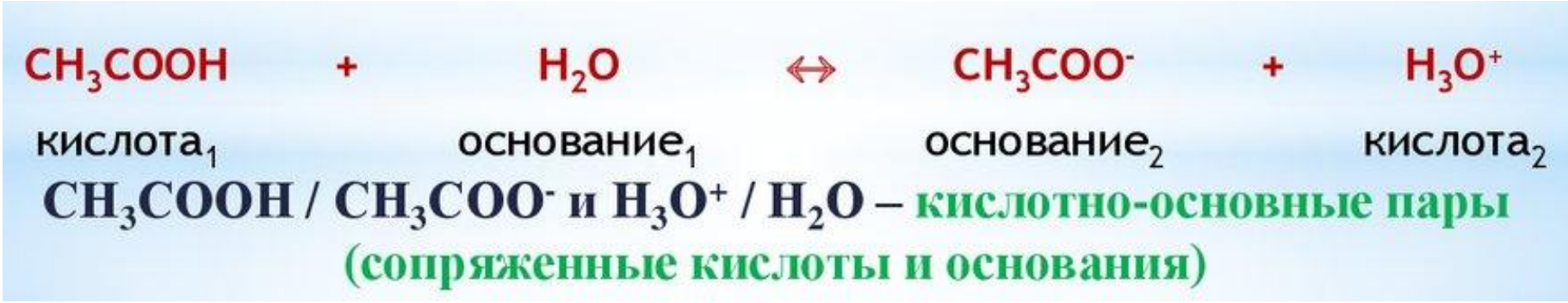
Кислота **- вещество, отдающее протон,**

Основание **- вещество, принимающее протон.**

Кислотные свойства проявляются только в присутствии основания и наоборот, таким образом, формируется сопряженная кислотно-основная пара.

Johannes N. Bronsted
1879-1947. Dutch

Thomas M. Lowry
1874-1936. UK



Кислоты Бренстеда

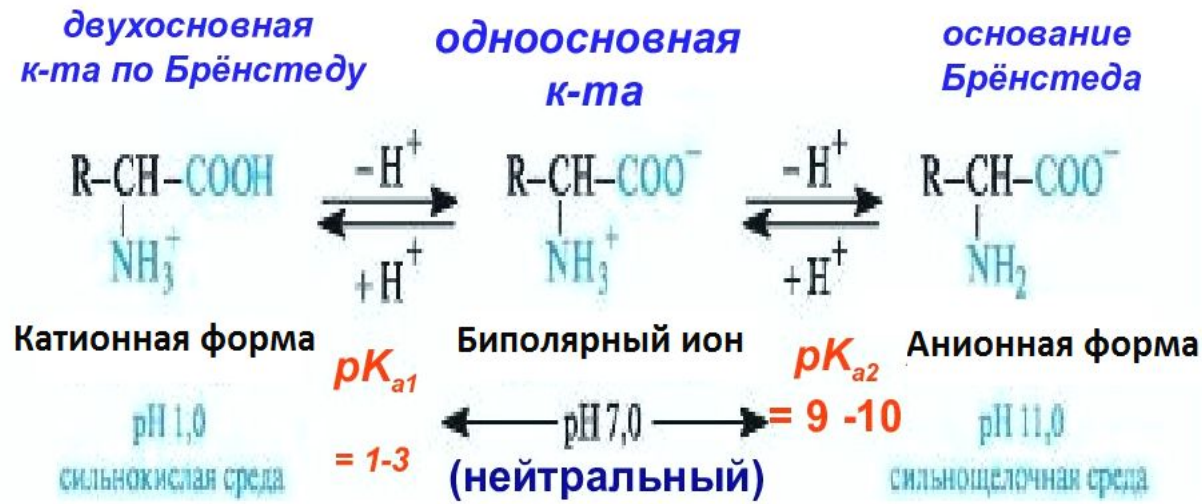
По типу кислотного центра:

- OH
- SH
- NH
- CH

По структуре:

- нейтральные
- заряженные
- биполярные ионы

Кислотно-основное равновесие для аминокислоты:

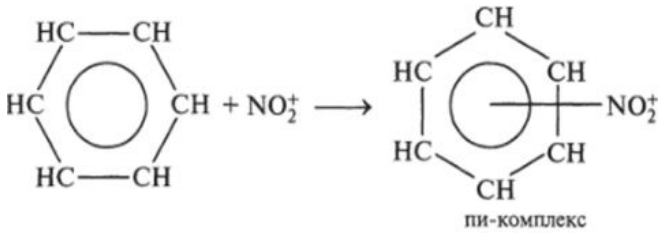


равновесная смесь

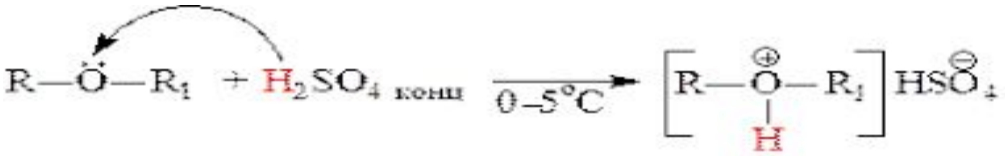
Основания Бренстеда:

1. ***n-основания*** **(связь с протоном осуществляется за счет неподеленной пары электронов гетероатома с образованием ониевого катиона).**

π-основания **- короткоживущие π-комплексы (связь с протоном образуется за счет электронов локализованной π-связи или π-электронного облака сопряженной системы). Пи-основания образуют с протоном короткоживущий комплексы:**



В результате присоединения протонов к нейтральным основаниям образуются ониевые соединения (аммониевые, оксониевые, сульфониевые):



Сила кислоты

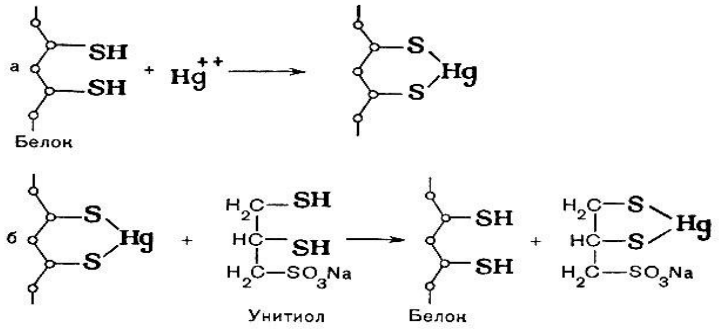
Количественно характеризуется константой кислотности (константой равновесия реакции $AH + H_2O = A^- + H_3O^+$, или pKa: чем она меньше – тем сильнее кислота) или стабильностью сопряженного основания (pKb: чем она меньше – тем слабее кислота).

Стабильнось сопряженного основнания зависит от:

1. ***ЭО и поляризуемости элемента, отдающего протон:***

CH(2,5)<NH(3,0)<OH(3,5)<SH (сначала по ЭО, т.е. способности нести на себе отрицательный заряд, но для серы фактор поляризуемости превалирует - атом большого размера, легко поляризуется и отрицательный заряд делокализуется).

Тиолы легко реагируют с солями тяжелых металлов с формированием очень прочных связей, что используется при лечении их отравлений:



Спирты реагируют только с щелочными металлами, амидами металлов и магний и литийорганическими соединениями:

$R\text{-}OH + NaNH_2 = R\text{-}ONa + NH_3$

$R\text{-}OH + C_2H_5MgBr$ (этилмагний бромид) $= R\text{-}OMgBr + C_2H_6$

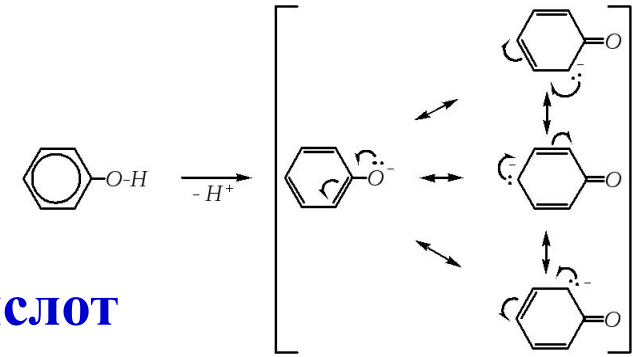
Амиды реагируют с литийорганическими соединениями:

$R\text{-}C(O)NH_2 + C_4H_9Li$ (бутиллитий) $= R\text{-}C(O)NHLi + C_4H_{10}$

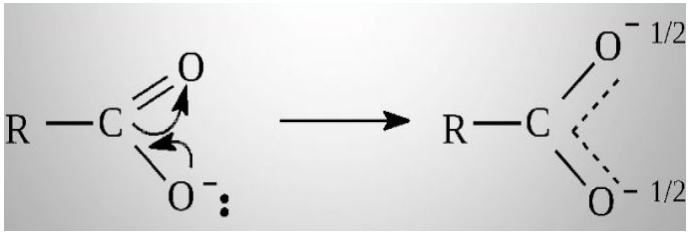
2. степени делокализации отрицательного заряда в анионе:

а) за счет сопряжения:

в фенолят-анионе

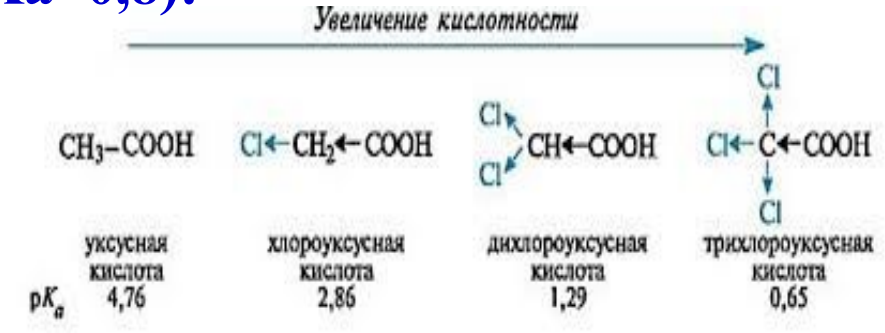


в ацилат-ионе карбоновых кислот

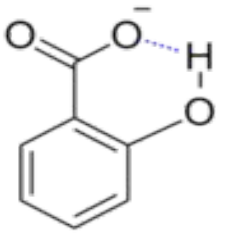


в амидах - за счет n,π-сопряжения отрицательного заряда между двумя гетероатомами

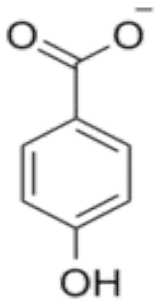
б) за счет электронного влияния заместителей: ЭД заместители понижают кислотность и наоборот (этановая pKa=4,8; дихлорэтановая pKa=1,8; трихлорэтановая pKa=0,7); (фенол pKa=10, пикриновая кислота pKa=0,8):



НО! **В ароматических кислотах ЛЮБОЙ заместитель в орто-положении повышает кислотность, в пара- и мета – подчиняются общим правилам! (п-гидроксибензойная кислота pKa=4,6, бензойная кислота pKa=4,2, м-гидроксибензойная кислота pKa=3,0):**

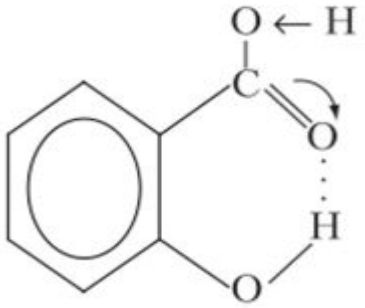


орто-



пара-

Внутримолекулярная водородная связь также повышает кислотность (салициловая кислота)



3. *способности аниона к сольватации*

чем меньше размер аниона и чем больше его заряд, тем легче он сольватируется

Например, в газовой фазе (истинная кислотность) константы кислотности уксусной кислоты и фенола близки, а в водной фазе за счет сольватации отличается на 5 порядков (сопряжение в фенолят-ионе мешает образовывать ему водородные связи с молекулами воды);
алифатические спирты в газовой фазе проявляют тем более сильные кислотные свойства, чем длиннее УВ-радикал за счет его электронодонорного эффекта.

Сила основания

Количественно характеризуется константой основности (константой равновесия реакции $B + H_3O^+ = BH^+ + H_2O$, или pKb: чем она больше, тем слабее основание) или константой кислотность сопряженной кислоты – pK_{BH+} (чем она больше, тем сильнее основание).

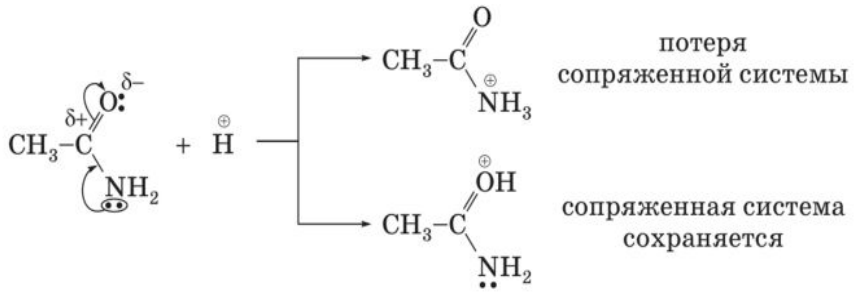
Сила оснований определяется:

- **доступностью пары электронов (анионы сильнее по сравнению с нейтральными основаниями)**
- **стабильностью образующихся катионов (ЭО, поляризуемость атома, степень делокализации положительного заряда, заместители: ЭД повышают основность, способность сольватироваться). Зависимость обратная по сравнению с кислотами.**

Примеры:

N-основания сильнее O-оснований из-за ЭО (соли анилиния не гидролизуются, а оксониевые – значительно), но S-основания слабее O-оснований из-за поляризуемости. Ароматические амины слабее алифатических из-за сопряжения.

В амидах O-основный центр сильнее, чем N-основный из-за сопряжения (протонируется кислород):



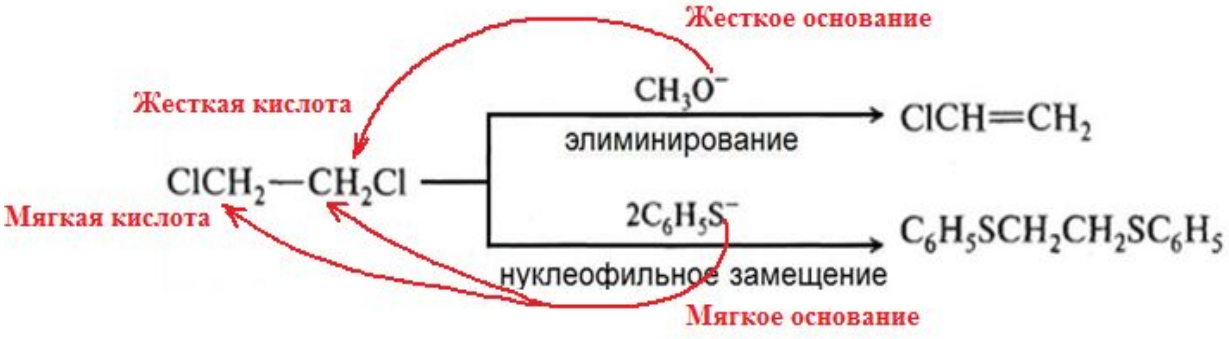
Принцип жестких и мягких кислот и оснований (принцип Пирсона)

Жесткие кислоты **- кислоты Льюиса, в которых акцепторные атомы малы по размеру, обладают большим положительным зарядом, большой ЭО и низкой поляризуемостью (ЖК - протон, МК - молекула йода). Низшая свободная молекулярная орбиталь обладает низкой энергией.**

Жесткие основания - донорные частицы с высокой ЭО, низкой поляризуемостью, трудно окисляющиеся (атомы в ЖО - азот, кислород, фтор, хлор; в МО - углерод, сера, фосфор, иод). Высшая занятая молекулярная орбиталь обладает низкой энергией.

Принцип:

ЖО лучше реагируют с ЖК за счет близости энергий взаимодействующих орбиталей:



Благодарю за внимание