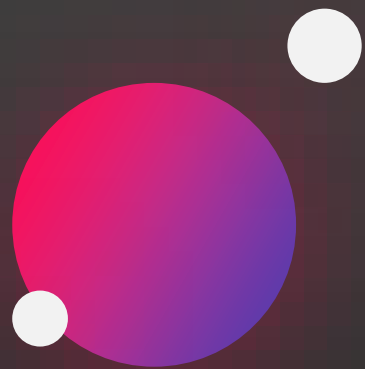
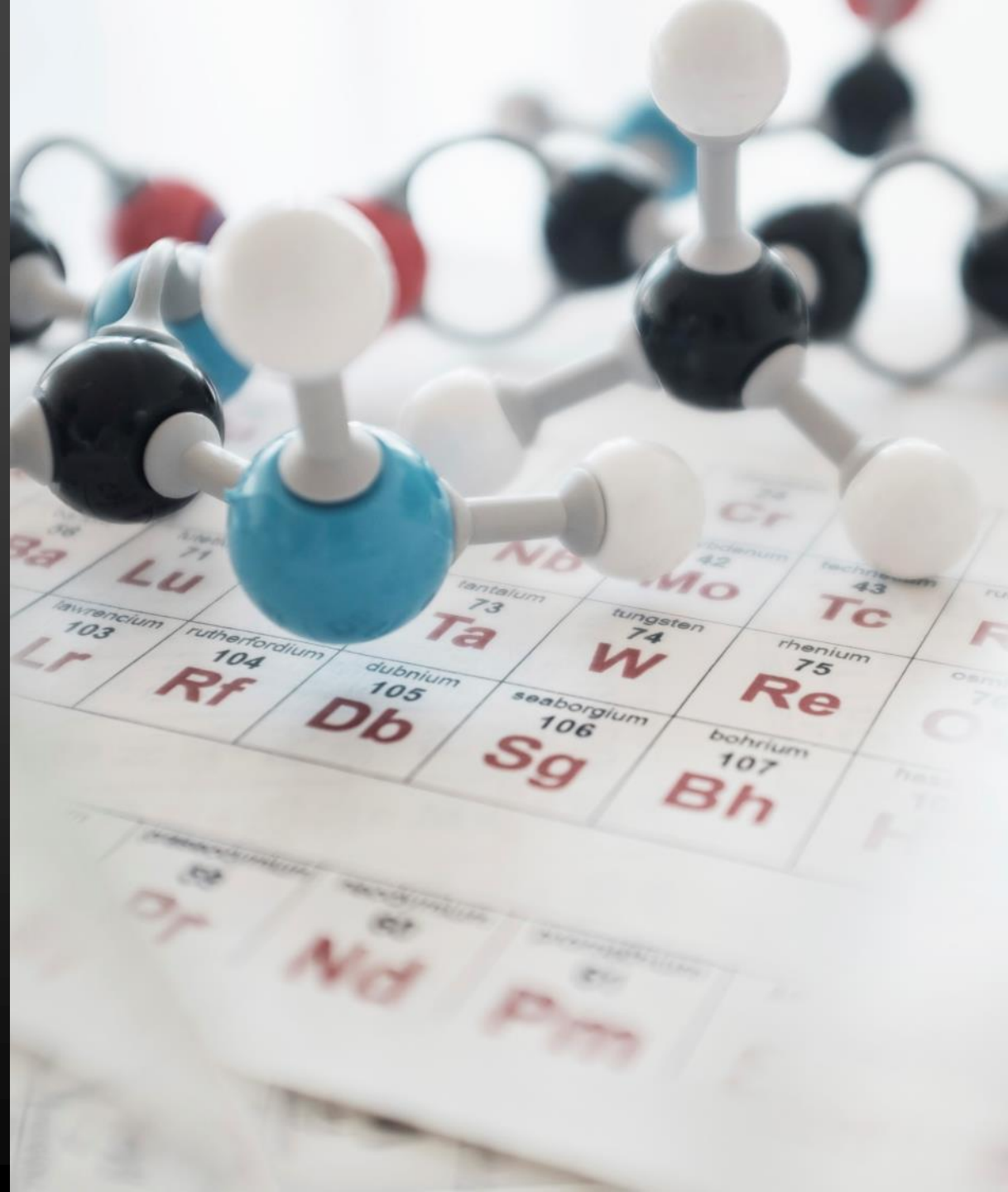




ОРГАНИЧЕСКИЕ КИСЛОТЫ И ОСНОВАНИЯ

Дисциплина Органическая химия





Протонная теория кислот и оснований Бренстеда



- **Кислоты Бренстеда** – это соединения, способные отдавать протон (доноры протона).
- **Основания Бренстеда** – это соединения, способные присоединять протон (акцепторы протона). Для взаимодействия с протоном основание должно иметь свободную пару электронов или электроны π -связи.



Кислоты и основания образуют сопряженные кислотно-основные пары, например:



В общем виде –



Сила кислот определяется константой равновесия их взаимодействия с водой как основанием, например:



Так как в разбавленных растворах $[\text{H}_2\text{O}] = \text{const}$, то ее можно внести в константу равновесия, которую называют **константой кислотности**:

$$K_a = K \cdot [\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}.$$

На практике чаще пользуются величинами $\text{p}K_a = -\lg K_a$. Чем меньше величина $\text{p}K_a$, тем сильнее кислота.



Сила оснований определяется константой равновесия взаимодействия их с водой как кислотой:



$$K_b = \frac{[\text{CH}_3\text{NH}_3^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{NH}_2]} - \text{константа основности.}$$



Для сопряженных кислоты и основания $K_a K_b = K_w$. Таким образом, в сопряженной кислотно-основной паре чем сильнее кислота, тем слабее основание и наоборот. Силу основания чаще выражают не константой основности, а константой кислотности сопряженной кислоты.

Например, для основания CH_3NH_2 величина K_{BH^+} – это константа кислотности сопряженной кислоты CH_3NH_3^+ :



$$K_a(\text{CH}_3\text{NH}_3^+) = \frac{[\text{CH}_3\text{NH}_2] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{NH}_3^+]} = K_{\text{BH}^+}(\text{CH}_3\text{NH}_2)$$

На практике чаще пользуются величиной $\text{p}K_{\text{BH}^+} = -\lg K_{\text{BH}^+}$. Чем больше величина $\text{p}K_{\text{BH}^+}$, тем сильнее основание.





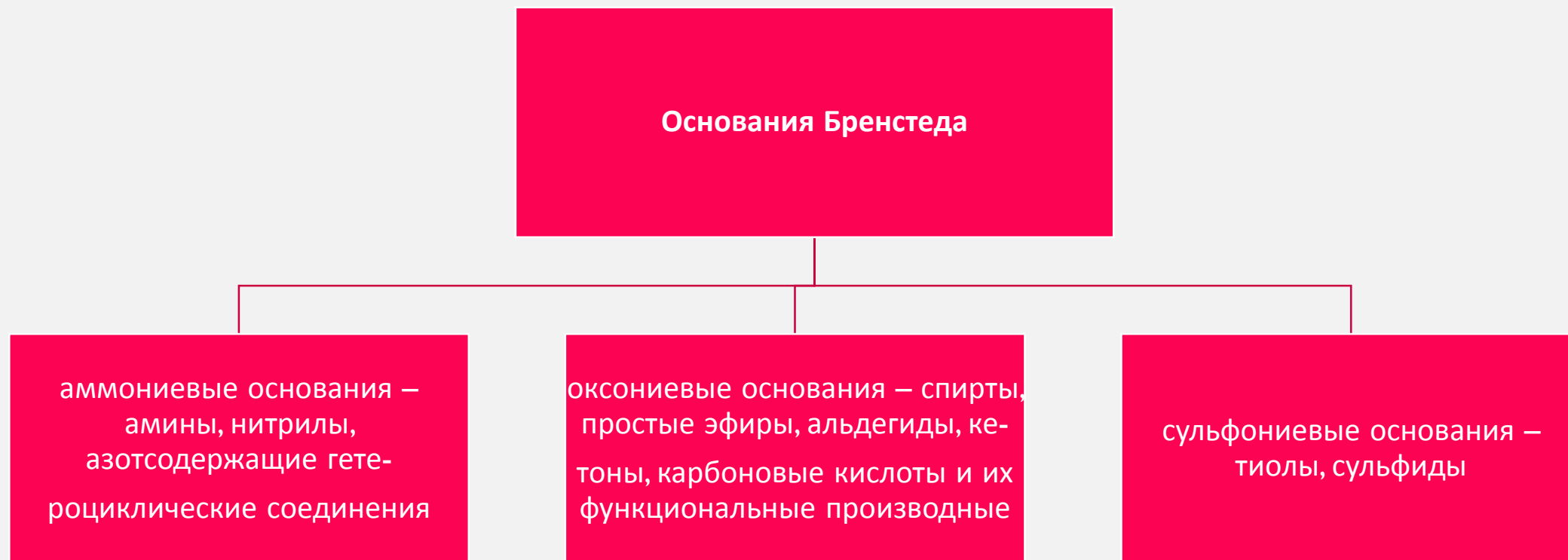
Классификация органических кислот и оснований



В зависимости от природы элемента, с которым связан протон, различают четыре основных типа органических кислот Бренстеда:



В зависимости от природы атома, к неподеленной паре электронов которого присоединяется протон, органические основания Бренстеда делят на три основных типа:



Особый тип оснований Бренстеда представляют π -основания, в которых центром основности являются электроны π -связи (алкены, арены).





Влияние строения на силу кислот и оснований



Кислоты Бренстеда

- Для оценки относительной силы кислот важны такие характеристики атома при кислотном центре, как его электроотрицательность и поляризуемость.
- При прочих равных условиях для элементов одного периода с ростом электроотрицательности атома кислотность соединений увеличивается, т.к. высокая электроотрицательность атома при кислотном центре стабилизирует образующийся при отщеплении протона анион. Так, кислотность уменьшается в ряду

ОН-кислоты > NH-кислоты > СН-кислоты

	$\text{CH}_3\text{O}-\text{H}$	$\text{CH}_3\text{NH}-\text{H}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{H}$
pK_a	16	30	40



Кислоты Бренстеда

- Электроотрицательность атома зависит не только от его природы, но и от типа гибридизации и возрастает по мере увеличения s-характера гибридных орбиталей. Параллельно возрастает кислотность соединений:

	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-H}$	$\text{CH}_2=\text{CH-H}$	$\text{CH}\equiv\text{C-H}$
pK_a	40	36	25

- Для элементов одной подгруппы с возрастанием заряда ядра кислотность соединений увеличивается:

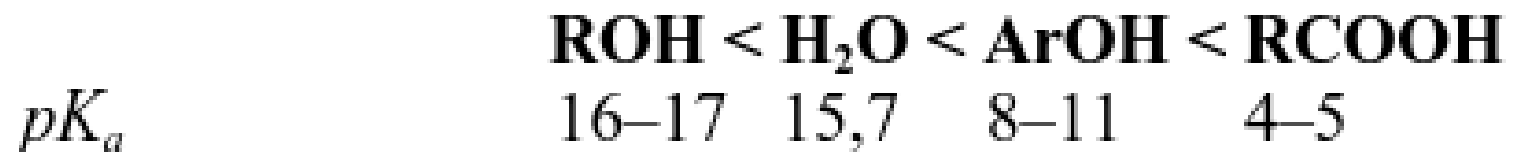
ОН-кислоты < SH-кислоты

	$\text{CH}_3\text{O-H}$	$\text{CH}_3\text{S-H}$
pK_a	16,0	10,5

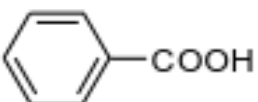
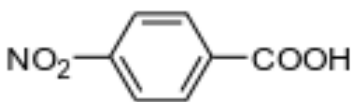


Кислоты Бренстеда

- В результате по силе органические ОН-кислоты и вода могут быть расположены в следующий ряд:



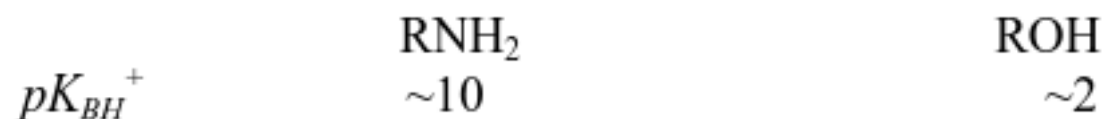
- Электроноакцепторные заместители увеличивают силу алифатических и ароматических карбоновых кислот, электронодонорные заместители действуют в противоположном направлении:

Кислота	Cl-CH ₂ -COOH	H-COOH	CH ₃ -COOH
<i>pK_a</i>	2,8	3,7	4,7
Кислота	 <i>+M > -I</i>		 <i>-M и -I</i>
<i>pK_a</i>	4,47	4,2	3,43

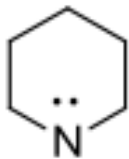
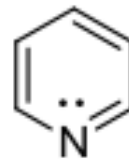
Основания Бренстеда

- При одинаковом структурном окружении для элементов одного периода с ростом электроотрицательности атома при основном центре основность соединений уменьшается:

аммониевые основания > оксониевые основания



- Увеличение s-характера гибридных орбиталей приводит к снижению основности:

Амин			$H_3C-C\equiv N:$
pK_{BH}^+	11,2	5,2	4,3

Основания Бренстеда

- Для элементов одной подгруппы с возрастанием заряда ядра основность уменьшается:

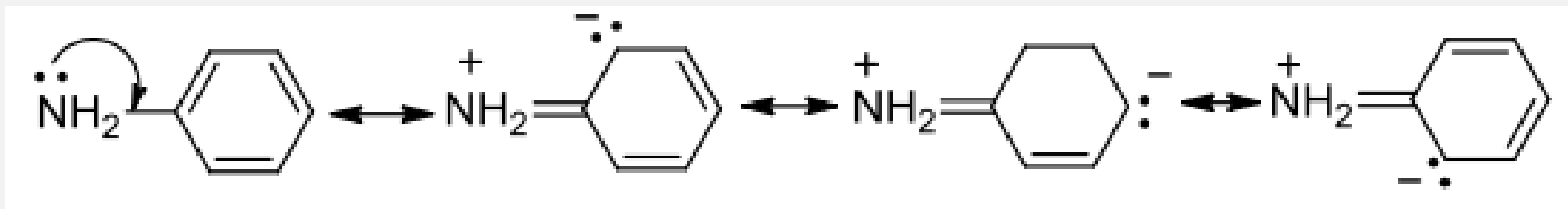
оксониевые основания > сульфониевые основания

- Введение электронодонорных заместителей увеличивает, а введение электроакцепторных – понижает основность.

Амин	$\text{CF}_3 \leftarrow \ddot{\text{N}}\text{H}_2$	$\ddot{\text{N}}\text{H}_3$	$\text{CH}_3 \rightarrow \ddot{\text{N}}\text{H}_2$
pK_{BH}^+	9,2	10,6	10,7

Основания Бренстеда

- Если свободная пара электронов азота находится в сопряжении с двойной связью или ароматическим кольцом, основность снижается.

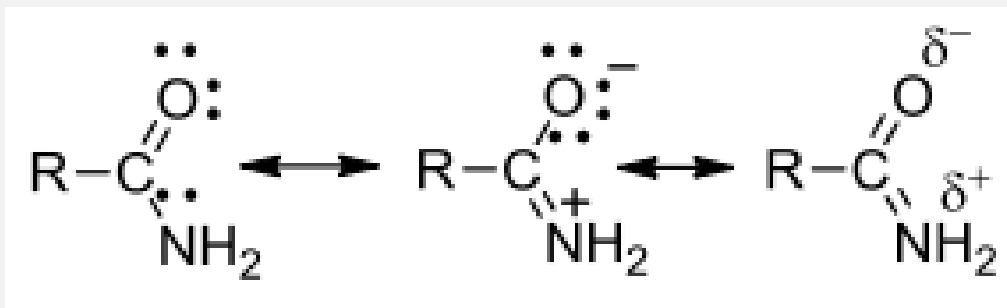


- Протонирование анилина приводит к нарушению сопряжения и энергетически менее выгодно, чем протонирование алифатических аминов.

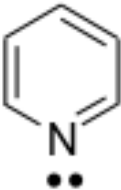
АМИН	$\text{CH}_3 \longrightarrow \ddot{\text{N}}\text{H}_2$	$\ddot{\text{N}}\text{H}_2 - \text{C}_6\text{H}_5$	$\text{C}_6\text{H}_5 - \text{NH}^+ - \text{C}_6\text{H}_5$
pK_{BH}^+	10,7	4,6	0,9

Основания Бренстеда

- Амиды карбоновых кислот являются очень слабыми основаниями из-за сопряжения пары электронов азота с карбонильной группой.



- Высокой основностью обладают насыщенные азотсодержащие гетероциклы, в которых атом азота находится в состоянии sp^3 -гибридизации. Основность пиридиниевого атома азота (sp^2 -гибридизация) – ниже.

Амин			
pK_{BH}^+	11,27	5,2	-0,3

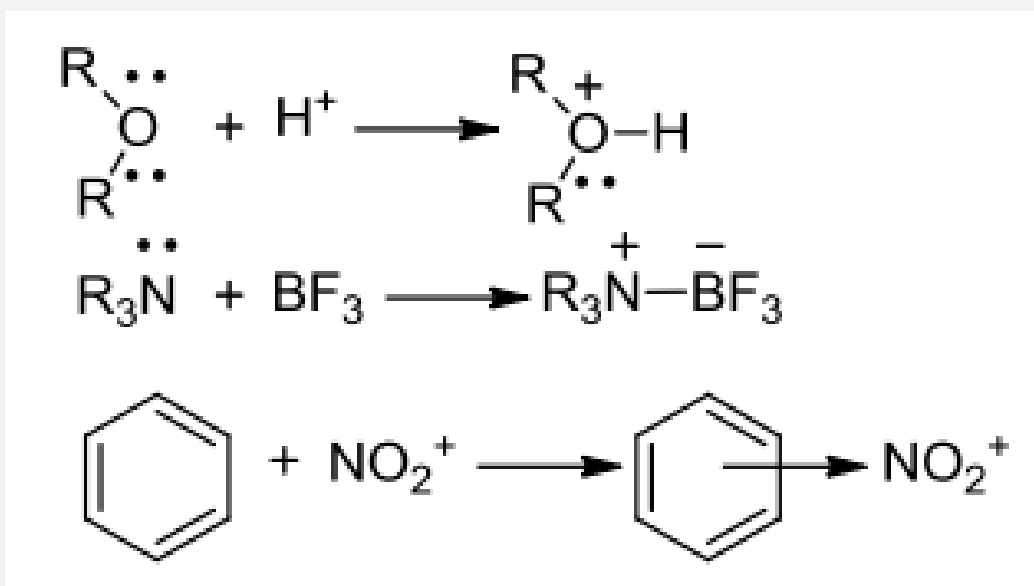


Кислоты и основания Льюиса

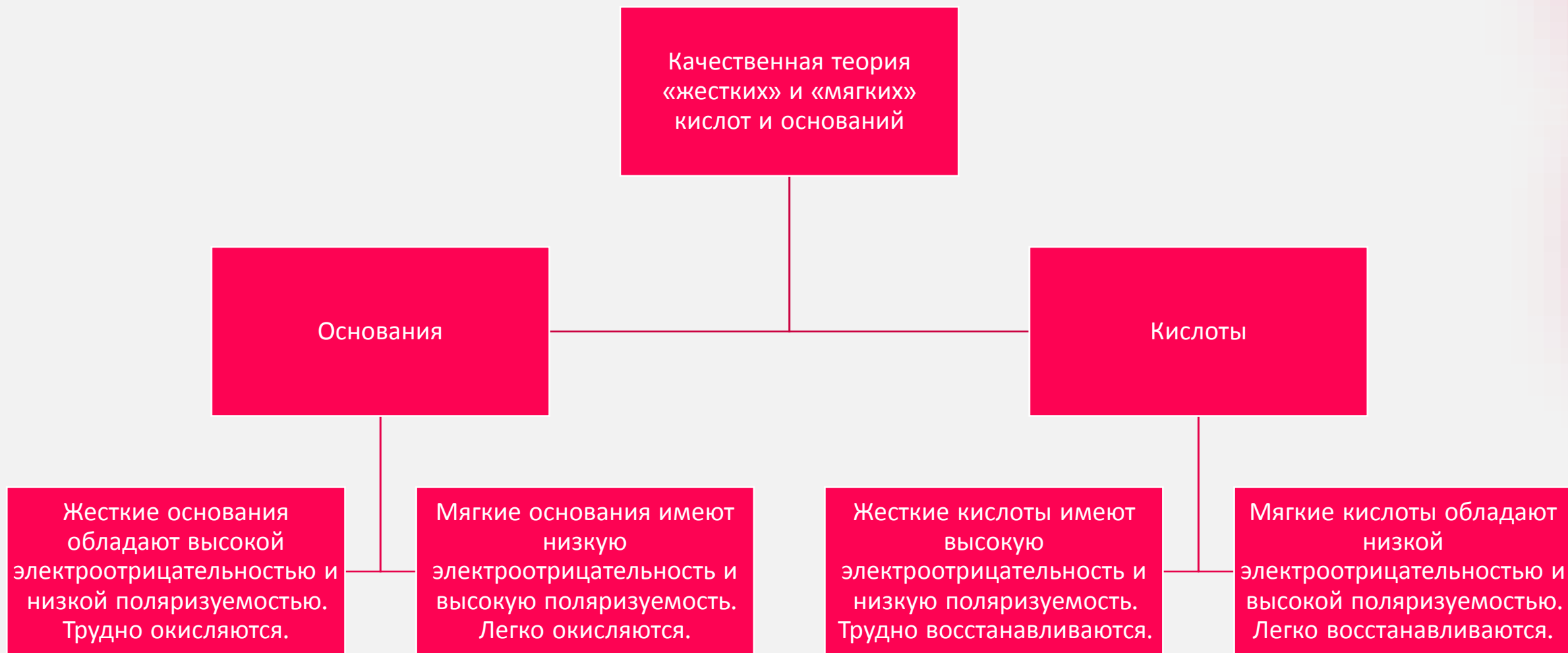
Основания Льюиса – это доноры пары электронов (спирты, алкоholes-анионы, простые эфиры, амины и т.д.).

Кислоты Льюиса – это акцепторы пары электронов, т.е. соединения, имеющие вакантную орбиталь (ион водорода и катионы металлов: H^+ , Ag^+ , Na^+ , Fe^{2+} ; галогениды элементов второго и третьего периодов BF_3 , $AlCl_3$, $FeCl_3$, $ZnCl_2$; галогены; соединения олова и серы: $SnCl_4$, SO_3).

Кисотно-основное взаимодействие по Льюису есть донорно-акцепторное взаимодействие, и любую гетеролитическую реакцию можно представить как взаимодействие кислоты и основания Льюиса:



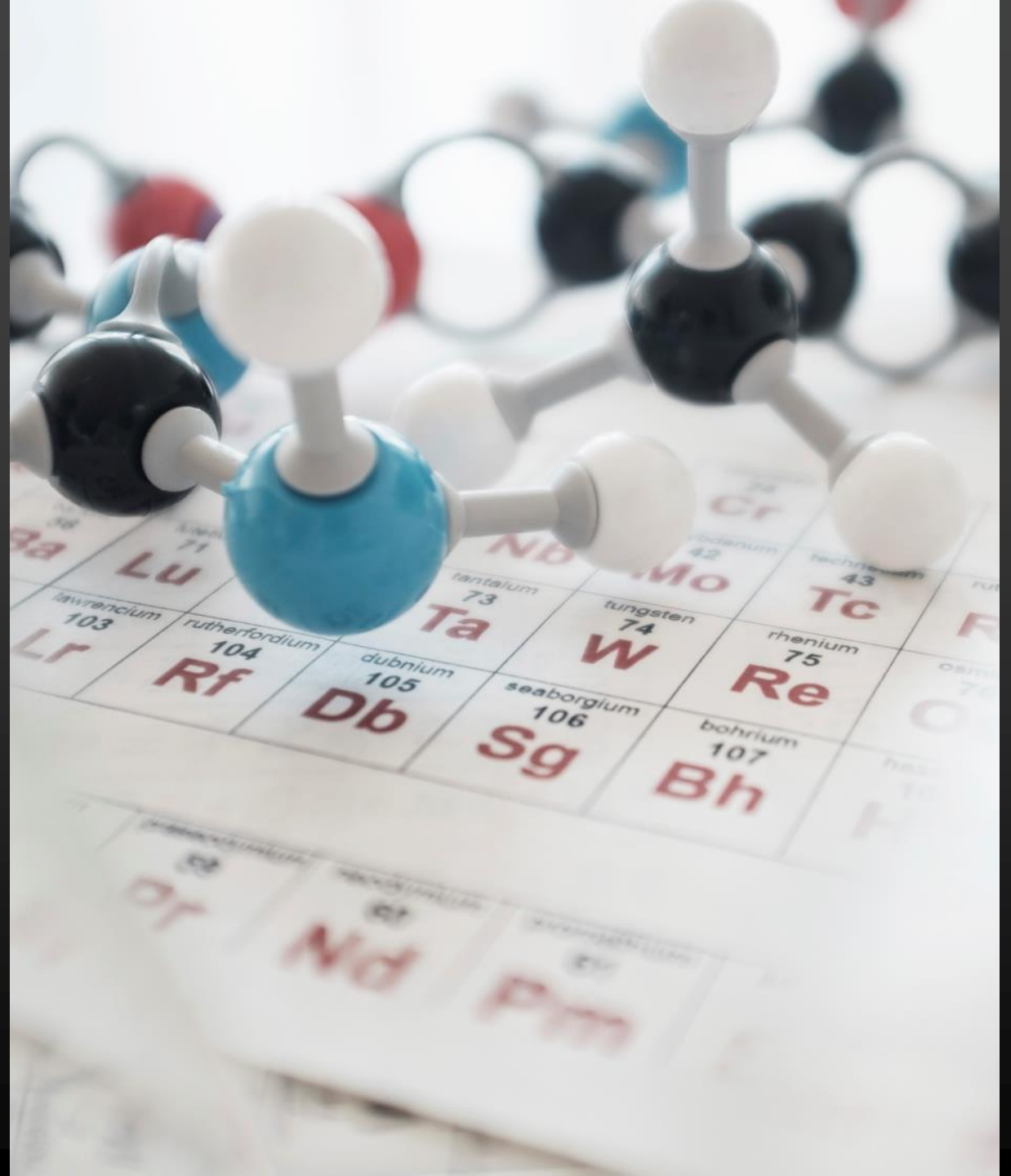
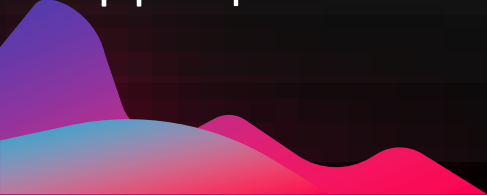
Для оценки легкости протекания кислотно-основного взаимодействия по Льюису Р. Пирсоном была предложена качественная теория «жестких» и «мягких» кислот и оснований.





КЛАССИФИКАЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ И РЕАГЕНТОВ

Дисциплина Органическая химия



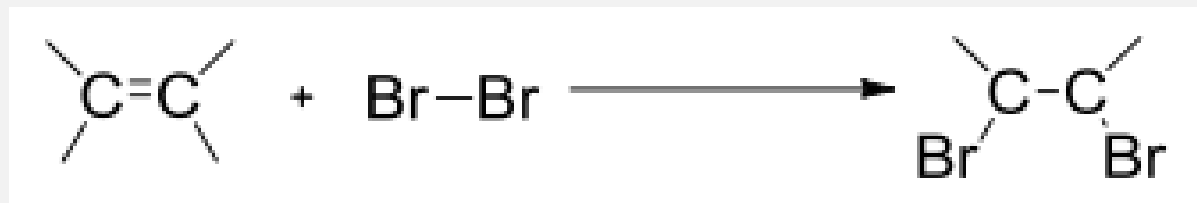


Классификация органических реакций по конечному результату

Классификация по конечному результату

По стехиометрическому результату различают:

➤ **реакции присоединения** – символ A или Ad (от англ. addition – присоединение). К ним относятся реакции присоединения различных реагентов к кратным связям. Например:



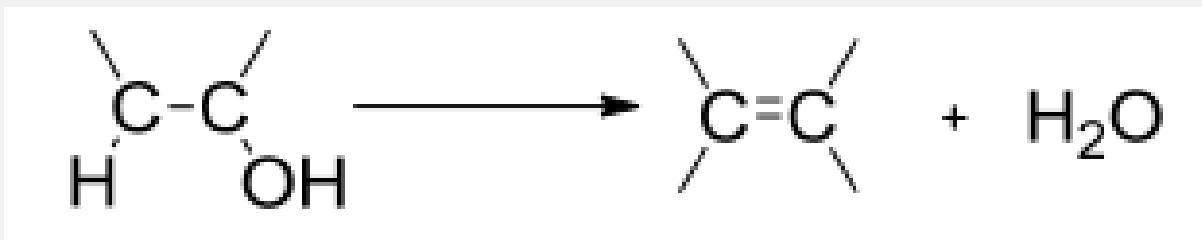
➤ **реакции замещения** – символ S (от англ. substitution – замещение), например:



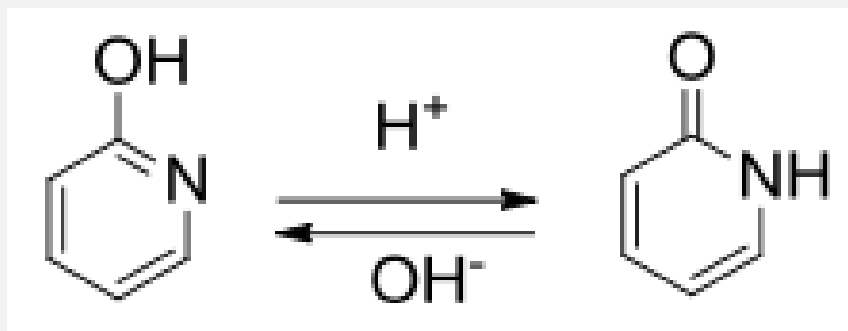
Классификация по конечному результату

По стехиометрическому результату различают:

- **реакции элиминирования** – символ E (от англ. elimination – отщепление). Эти реакции приводят к образованию соединений с кратными связями – двойными и тройными, например:



- **перегруппировки или изомеризации**. Эти реакции чрезвычайно характерны для органических соединений, при них изменяется порядок связывания атомов в молекулах, но сохраняется их число. Эти реакции, как правило, обратимы, например:



Классификация по типу разрыва связей и типу реагента

- **Гетеролитические реакции** – реакции, в которых разрыв связи происходит несимметрично, так что пара электронов связи остается у одного из образующихся фрагментов.



- В ходе таких реакций часто образуются ионные интермедиаты (промежуточные частицы) – карбокатионы и карбанионы. Например:



карбокатион



карбанион

Классификация по типу разрыва связей и типу реагента

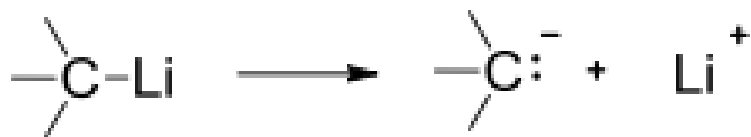
- **Гетеролитические реакции** – реакции, в которых разрыв связи происходит несимметрично, так что пара электронов связи остается у одного из образующихся фрагментов.



- В ходе таких реакций часто образуются ионные интермедиаты (промежуточные частицы) – карбокатионы и карбанионы. Например:



карбокатион



карбанион

Карбокатионы представляют собой положительно заряженные частицы с тремя заместителями при центральном атоме углерода, имеющем одну вакантную несвязывающую орбиталь.

Карбанионы – отрицательно заряженные частицы с тремя заместителями при центральном атоме углерода, имеющем несвязывающую орбиталь с парой электронов.

Классификация по типу разрыва связей и типу реагента

- **Гомолитические реакции** – реакции, в которых разрыв связи происходит симметрично, так что каждому из образующихся фрагментов отходит по одному электрону:



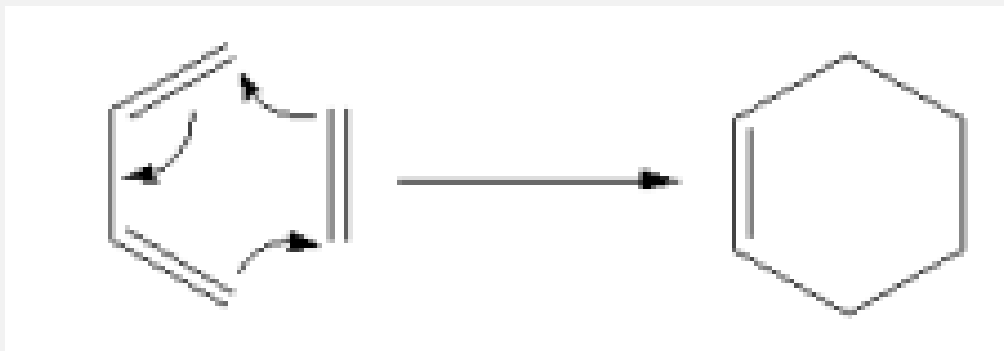
- В ходе гомолитических реакций в качестве интермедиатов образуются свободные радикалы – частицы, содержащие неспаренный электрон, например:



Свободные радикалы

Классификация по типу разрыва связей и типу реагента

- **Синхронные реакции** – это особый тип реакций, в которых разрыв старых и образование новых связей происходят одновременно за счет согласованного перемещения электронов в циклическом комплексе. Это реакции, в которых две или несколько ненасыщенных молекул соединяются с образованием одного циклического продукта и происходит общее уменьшение кратности связей. Примером таких реакций может служить реакция Дильса – Альдера:



Классификация по типу разрыва связей и типу реагента

Взаимодействующие в органической реакции вещества подразделяют на **реагент** и **субстрат**. При этом считается, что реагент атакует субстрат.

Субстратом, как правило, считают молекулу, которая предоставляет атом углерода для новой связи.



По типу реагента
реакции делятся на

электрофильные
(E)

нуклеофильные
(N)

радикальные
(R)



Классификация по типу разрыва связей и типу реагента

В **нуклеофильных реакциях** реагент (нуклеофил) имеет на одном из атомов свободную пару электронов и является нейтральной молекулой (H_2O , ROH , NH_3 , RNH_2) или анионом (Hal^- , OH^- , RO^- , RS^- , RCOO^- , R^- , CN^- и др.). Все нуклеофилы – основания Льюиса.

Примером нуклеофильной реакции может служить нуклеофильное замещение (символ S_N) у насыщенного атома углерода:



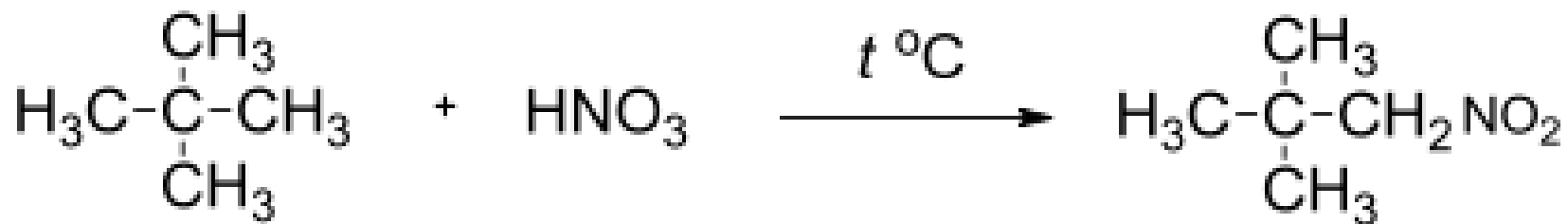
Классификация по типу разрыва связей и типу реагента

В *электрофильных реакциях* атакующий реагент (электрофил) имеет вакантную орбиталь и является нейтральной молекулой с полярными или легко поляризуемыми связями (SO_3 , BF_3 , Cl_2) или катионом (H^+ , Br^+ , CH_3^+ , NO_2^+ и др.). Все электрофилы – кислоты Льюиса. Электрофил атакует в субстрате атом с наибольшей электронной плотностью, причем старая связь претерпевает гетеролитический распад, а образование новой связи происходит за счет пары электронов субстрата. Пример электрофильной реакции – электрофильное присоединение (символ Ad_E) к $C=C$ связи:



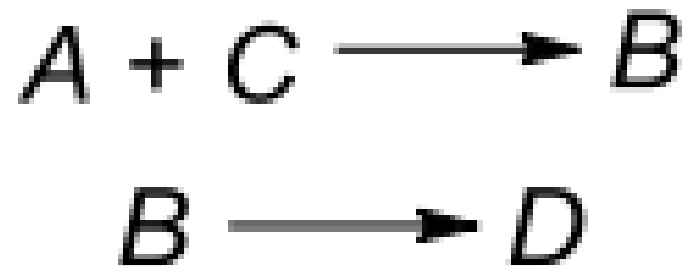
Классификация по типу разрыва связей и типу реагента

В **радикальных реакциях** реагент имеет неспаренный электрон и является свободным радикалом ($\text{Cl}^\cdot$, $^\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ и др.). В ходе радикальных реакций связь в субстрате разрывается гомолитически, а новая связь образуется за счет неспаренного электрона свободного радикала и одного из электронов старой связи. Примером радикальных реакций может служить радикальное замещение (символ SR) в алканах:



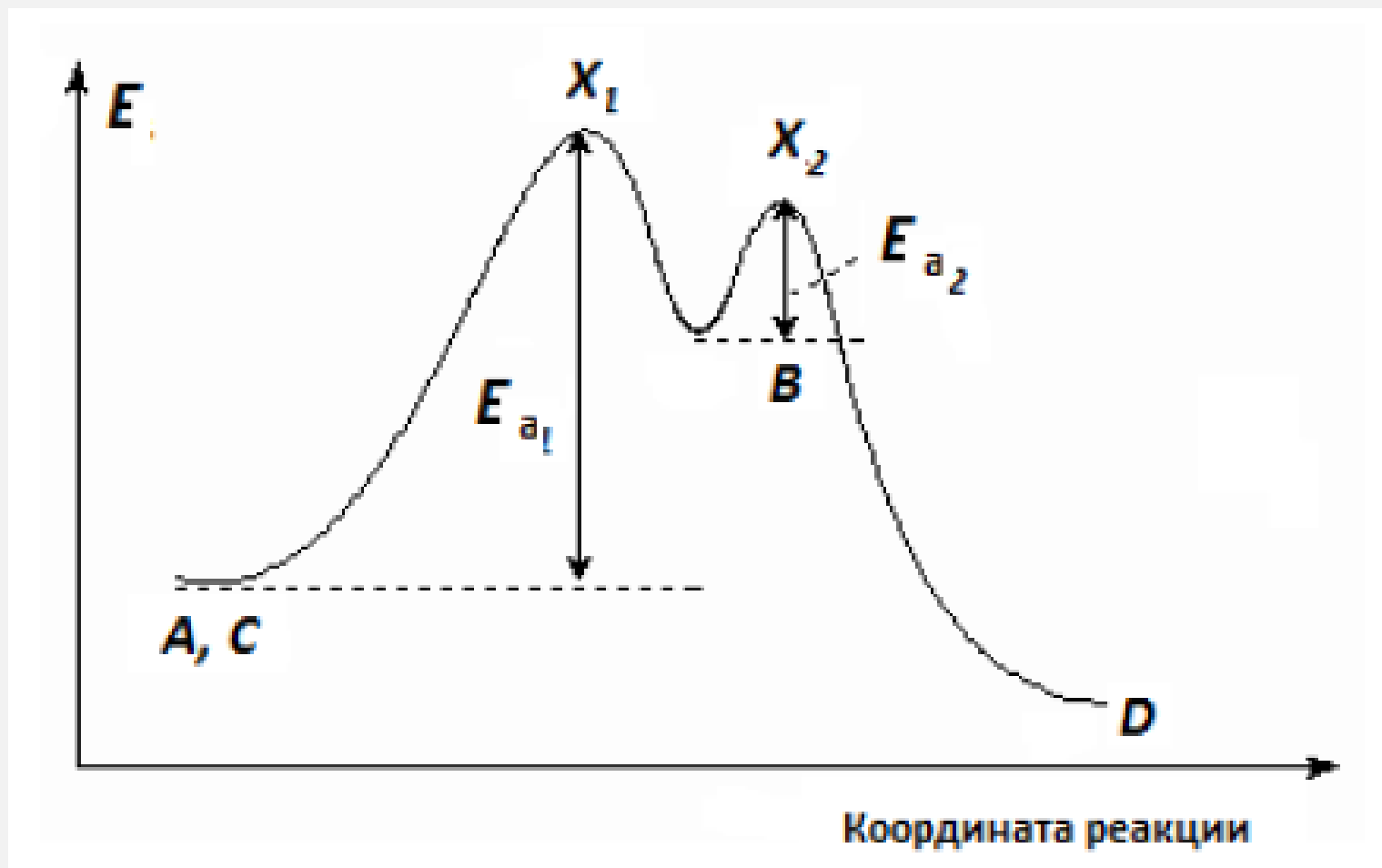
Последовательные реакции

В последовательных реакциях продукт одной элементарной реакции является исходным веществом для другой, например:



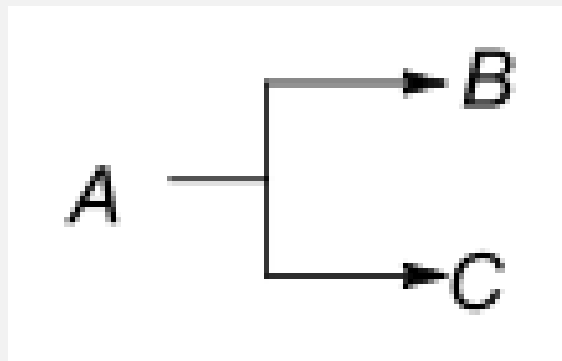
В ходе таких реакций образуются промежуточные соединения (интермедиаты), которые не входят в суммарное уравнение. В приведенной реакции таким интермедиатом является В. Интермедиаты в органических реакциях – это, как правило, высокореакционноспособные частицы – карбокатионы, карбанионы, свободные радикалы.

Энергетическая диаграмма реакции, протекающей через образование интермедиата



Параллельные реакции.

В параллельных (конкурирующих) реакциях из одних и тех же реагентов образуются разные продукты.



Энергетическая диаграмма в параллельных (конкурирующих) реакциях



Кинетический и термодинамический контроль

Состав продуктов конкурирующих реакций может зависеть от относительных скоростей их образования (кинетический контроль) или от их относительной термодинамической стабильности (термодинамический контроль).

Если обе конкурирующие реакции необратимы, то состав продуктов определяется относительной скоростью их образования (кинетический контроль). Тогда в рассмотренной выше реакции будет преобладать продукт С, т.к. его образованию предшествует переходное состояние с меньшей энергией.

Если хотя бы одна из конкурирующих реакций обратима, то соотношение продуктов может быть иным. Если остановить реакцию задолго до достижения равновесия, то реакция будет подчиняться кинетическому контролю и основным ее продуктом будет вещество С. Если же довести процесс до состояния равновесия, то в реакционной смеси будет преобладать термодинамически более устойчивый продукт – В.

В этом случае реакция подчиняется термодинамическому контролю.





**Спасибо
за внимание!**