



Типы химических реакций

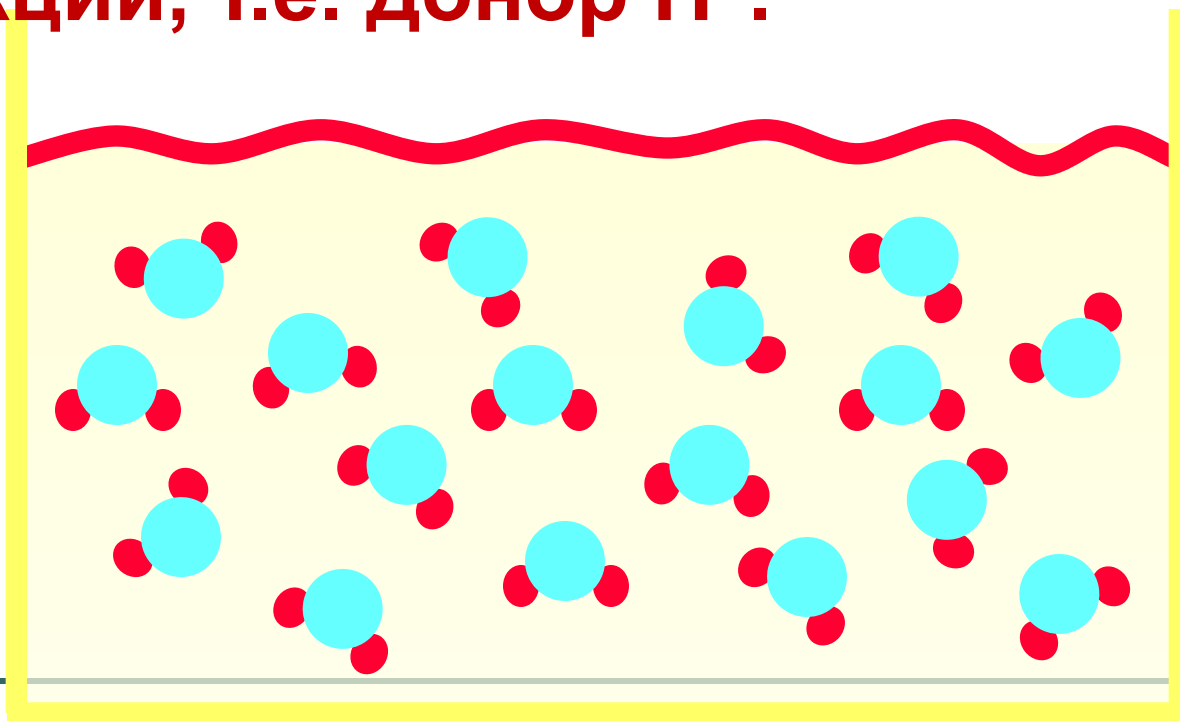
3. Кислотность органических соединений

3. Кислотность органических соединений

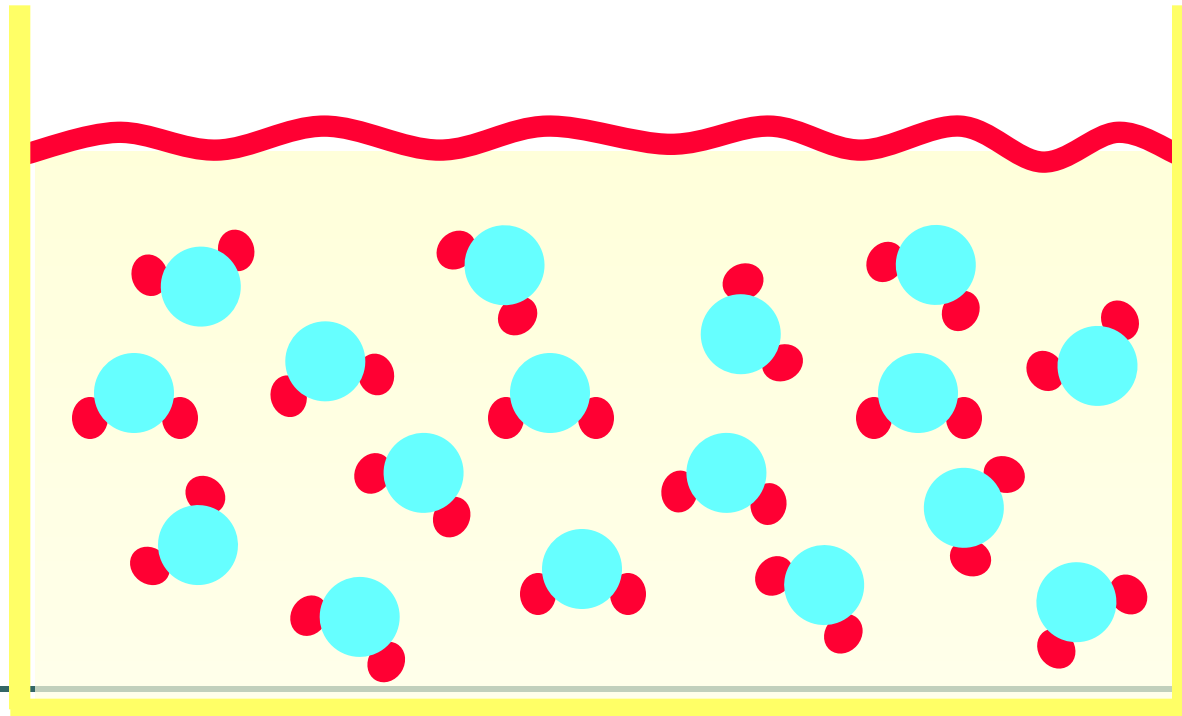
Кислотно-основные свойства органических веществ рассматривают, основываясь на положениях протонной теории кислот и оснований (Бренстед-Лоури, 1913 г.).

Основные положения теории:

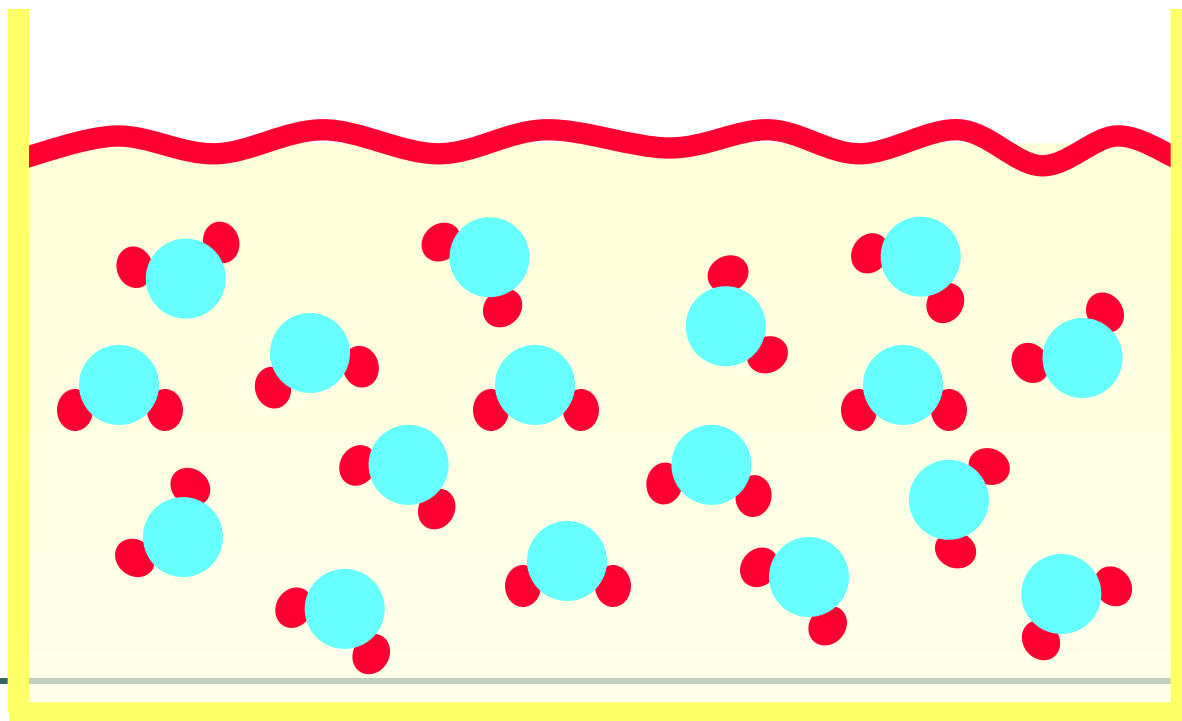
1. Кислота – частица (молекула или ион), отдающая протон в данной реакции, т.е. донор H^+ .



2. Основание – частица (молекула или ион), присоединяющая протон в данной реакции, т.е. акцептор H^+ .



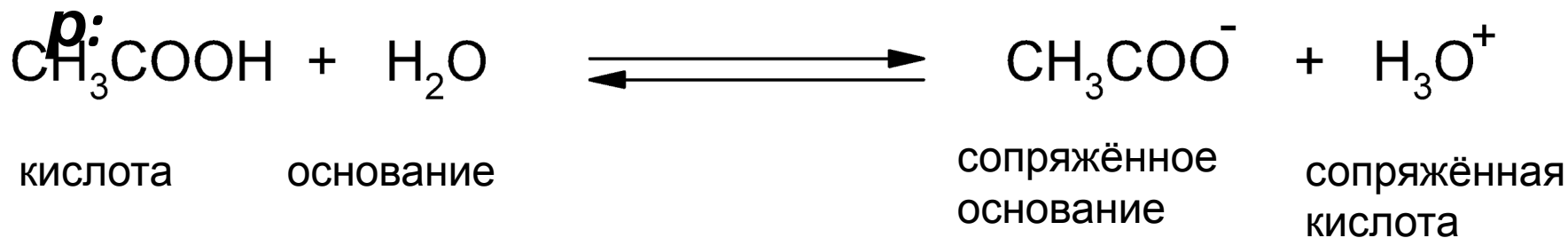
Основание – частица (молекула или ион),
присоединяющая протон в данной
реакции, т.е. акцептор H^+ .



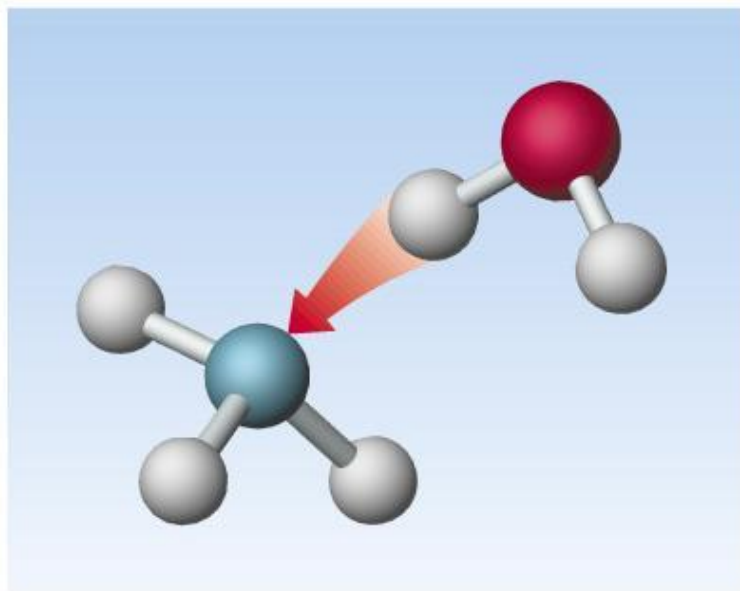
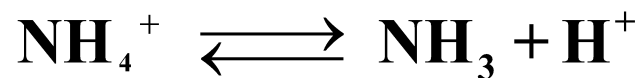
3. Кислота и основание связаны в сопряженную пару протолитов, частицы которой отличаются по составу на один передаваемый протон (H^+):



Наприме



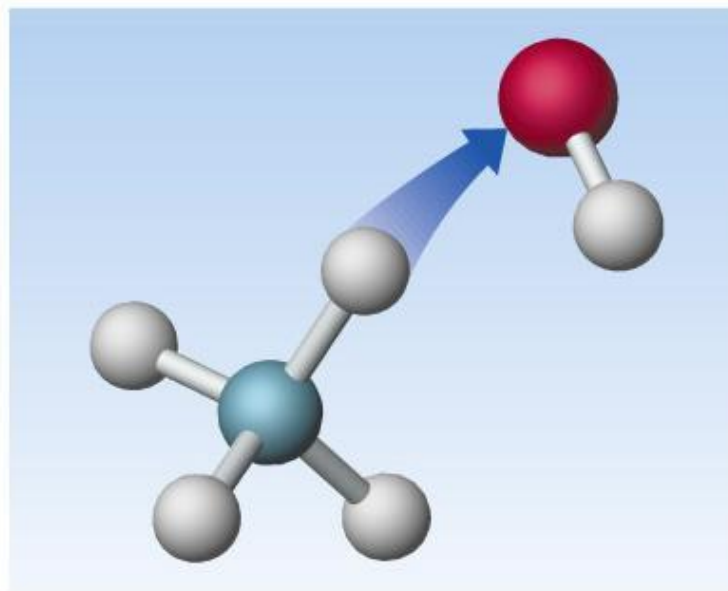
Например:



NH_3

+

H_2O



NH_4^+

+

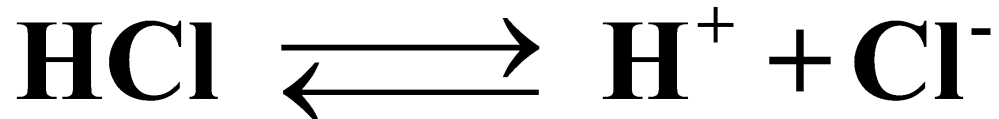
OH^-

Основание (1) Кислота (2)

Кислота (1)

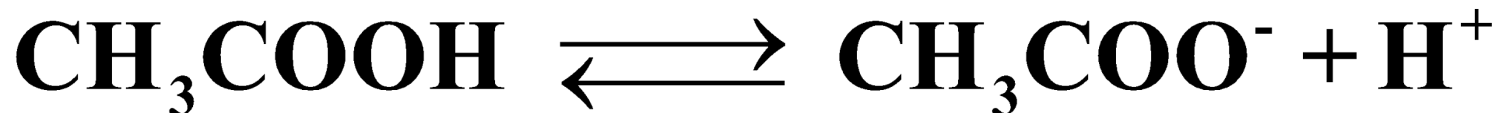
Основание (2)

**4. Сильной сопряженной кислоте
соответствует слабое сопряженной
основание и наоборот:**



сильная к-та

слабое осн-е

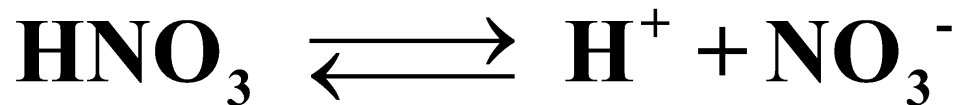


слабая к-та

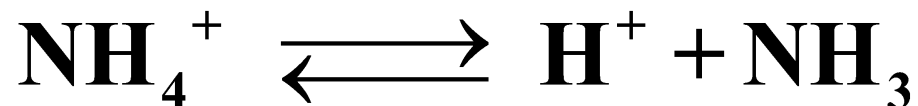
сильное основание

5. Кислоты-протолиты делят на 3 класса:

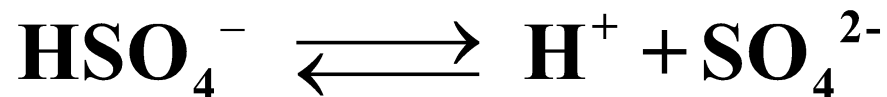
А) нейтральные



В) катионные

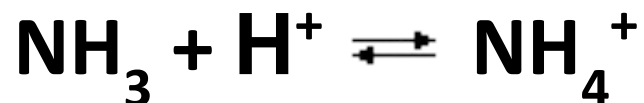


С) анионные



Основания-протолиты также делятся на 3 класса:

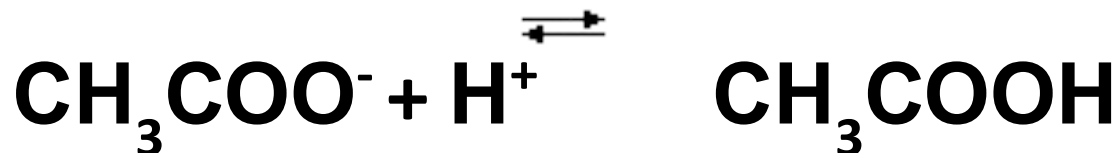
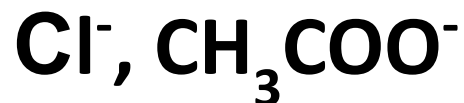
А) Нейтральные



В) Катионные



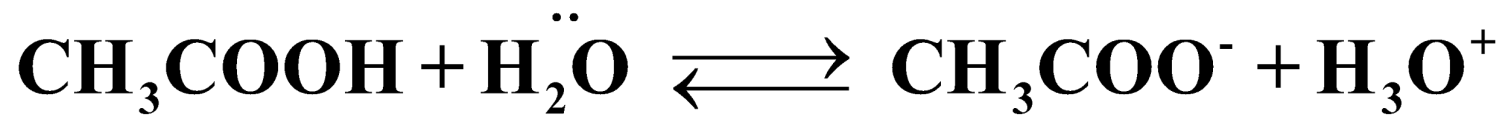
С) Анионные



7. Количественно сила кислот-протолитов оценивается величиной константы кислотности (K_a).

K_a характеризует момент химического равновесия в процессе переноса протона и определяется на основании закона действующих масс.

Пример:



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

$$K_a = K_{равн} \cdot [H_2O]$$

Таким образом, чем выше концентрация сопряженных частиц продуктов протонного переноса, тем больше значение K_a , а значит тем сильнее кислота-протолит.

**На практике используют
показатель константы кислотности
(pK_a):**

$$pK_a = -\lg K_a$$

**Чем меньше значение pK_a , тем
сильнее кислота.**

Кислотным центром называется элемент (C, S, O, N) и связанный с ним атом водорода.

Органические кислоты соответственно классифицируются по кислотному центру на O-H; S-H; N-H; C-H кислоты.

Формулы и названия веществ

pKa

18	C_2H_5OH	этанол
10,5	C_2H_5SH	этантиол
30	$C_2H_5NH_2$	этанамиин
9,9	C_6H_5OH	фенол

Чем больше значение pKa, тем слабее кислота.

На стабильность аниона оказывают влияние следующие факторы:

1. Природа элемента в кислотном центре.

а) электроотрицательность элемента

Сравним кислотные свойства веществ с одинаковыми радикалами:



**кислород более электроотрицательный элемент
связь O-H более полярна, чем N-H,
что способствует более легкой
отщепляемости в O-H кислотном
центре по сравнению с N-H центром.**

Амины более слабые кислоты, чем спирты.

б) поляризуемость элемента в кислотном центре.

Сравним кислотные свойства веществ с одинаковыми радикалами:



Благодаря большему радиусу и более высокой поляризуемости атома серы, отрицательный заряд в анионе $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-S}^-$ (меркаптид-ион) делокализован в большем объёме, чем в алкоксид-ионе $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O}^-$.

Это обуславливает более высокую стабильность меркаптид-иона по сравнению с алкоксид-ионом.

Этантиол является более сильной кислотой, чем этанол.

2. Влияние сопряжения на стабильность аниона.

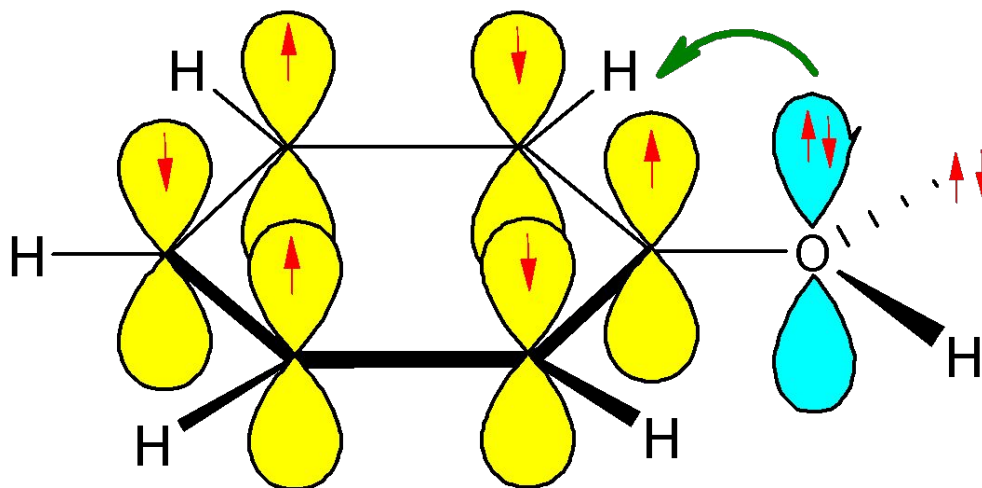
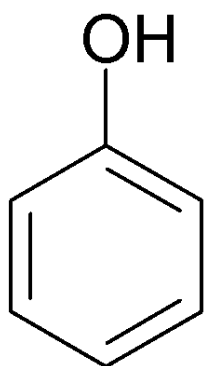
Пример:

Этанол $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$ $\text{pK}_a=18$

Фенол $\text{C}_6\text{H}_5\text{-OH}$ $\text{pK}_a=9,9$

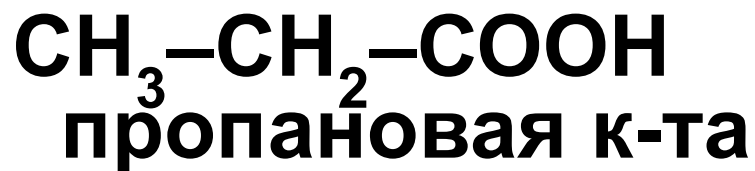
В молекуле фенола под влиянием ЭД-заместителя электронная плотность смещена от заместителя и делокализована по ароматическому кольцу.

Образующийся при отщеплении иона H^+ феноксид-ион $\text{C}_6\text{H}_5\text{-O}^-$, является p, π -сопряжённой системой и обладает высокой стабильностью.

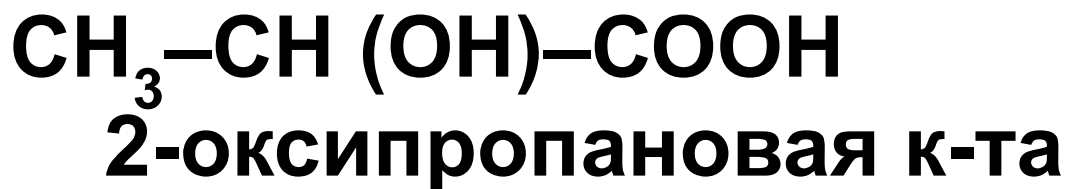


**Фенол проявляет более
выраженные кислотные свойства,
чем одноатомные спирты.**

3. Влияние заместителей на стабильность аниона.



$\text{pK}_a=4,9$



$\text{pK}_a=3,83$

Наличие в радикале кислоты ЭА заместителя –ОН-группы способствует делокализации отрицательного заряда в лактат-анионе, что повышает его стабильность по сравнению с пропионат-анионом.

ЭА-заместители усиливают кислотность, а ЭД - снижают.

4. Влияние растворителя на стабильность аниона.

Чем меньше радикал аниона, тем он более гидратирован и стабилен.

Муравьиная кислота $pK_a=3,7$

Уксусная кислота $pK_a=4,76$

Пропионовая кислота $pK_a=4,90$

Так как формиат-ион имеет малые размеры, он наиболее гидратирован и стабилен, по сравнению с ацетат-ионом и пропионат-ионом.

**Спасибо за
внимание!**